

Selbstorganisation bolapolyphiler Moleküle mit lateralen Carbosilaneinheiten

Dissertation

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

Der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herrn Matthias Wagner

1. Gutachter: Prof. Dr. C. Tschierske

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Weigand

Tag der Verteidigung: 27.05.2025

Abstract

In recent years, liquid crystalline materials have had a significant impact on our lives. These materials have found applications in the field of LC-displays, the development of new medications, and new approaches in the organic semiconductor industry. This field of chemistry provides insights into the organization of molecules. In recent years, particular attention has been given to the study of amphiphilic molecules that have the ability to form complex mesophase structures. These complex thermotropic LC phases are particularly found in bolapolyphiles, which have a rigid core, terminal polar head groups, and lateral alkyl chains.

In this work, new bolapolyphiles with different rigid cores, such as p-terphenyl or bis(phenylethynyl)benzene, and lateral carbosilane chains were synthesized. These lateral carbosilane units differ both in their overall chain volume and the distance from the rigid core to the effective chain volume. Linear and branched lateral alkyl chains on bolapolyphiles have already shown a variety of different complex mesophase types, including nematic, smectic, columnar, and various cubic LC phases. Depending on the length and volume of the lateral alkyl chain, different columnar phases in the form of honeycomb structures are formed.

Starting with p-terphenylene with a lateral carbosilane chain, honeycomb structures with different tessellations, such as square, pentagonal, or hexagonal honeycombs, were discovered. Furthermore, correlated layer structures and cubic phases of space groups $Ia\bar{3}d$ (double gyroid structure) and $Fd\bar{3}m$ (single diamond phase) were observed. Special attention is given to the new tetragonal mesophase with $I4_1/acd$ -symmetry, which represents a distorted form of the cubic $Ia\bar{3}d$ -phase.

By doubling the lateral volume (two carbosilane chains) and varying the rigid core, interesting mesophase types were found. These include cubic phases with space groups $Pn\bar{3}m$ (double diamond structure) and $Pm\bar{3}m$ (single primitive). Three-dimensional hexagonal phases with coaxial molecular bundles were also identified.

This work provides new insights into the formation of novel mesophase structures depending on the distance between the rigid core and the effective chain volume of the lateral unit. The characterization of the mesophases was carried out through polarizing microscopy, DSC, and X-ray diffraction experiments. The reconstruction of electron density maps and structural properties confirmed the mesophase structures.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Carsten TSCHERSKE gilt mein größter Dank für dieses sehr interessante Thema und die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Auch für die zahlreichen Diskussionen und die stetige Unterstützung während der Arbeit möchte ich meinen großen Dank aussprechen.

Für die Durchführung und Auswertung der Synchrotronaufnahmen und die gute Zusammenarbeit möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Feng LIU, *State Key for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University*, bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich auch sehr, welche durch die Finanzierung des Projektes, diese Arbeit erst möglich gemacht haben.

Röntgenographische Untersuchungen wurde am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg von Dr. Silvio POPPE und Dr. Mohamed ALAASAR durchgeführt. Dafür möchte ich auch meinen großen Dank aussprechen.

Dank gilt auch Herrn Dr. Dieter STRÖHL und seinem NMR-Team für die zahlreichen Aufnahmen von NMR-Spektren und die gute Zusammenarbeit.

Für die Aufnahmen der ESI-MS-Spektren möchte ich mich bei Frau Susanne TANNER rechtherzlich bedanken.

Die DSC-Aufnahmen wurden von Dr. Tino REPPE und Herrn Roy GYGER angefertigt, bei denen ich mich auch rechtherzlich bedanken möchte.

Vor allem möchte ich mich bei Herrn Roy GYGER bedanken für das angenehme Arbeitsklima und das stets offene Ohr ob beruflich oder privat. Auch meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für die tatkräftige Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit meinen großen Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	I
Danksagung.....	II
Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 Der flüssigkristalline Zustand.....	2
1.2 Aufbau polyphiler Moleküle	5
1.3 Vorarbeiten.....	7
1.4 Zielstellung.....	10
2 Synthese	13
2.1 Synthese der Boronsäuren und Boronate	13
2.2 Synthese der Phenylacetylene 8 und 11	14
2.3 Synthese des 2,5-Dibromphenols und dessen Derivate.....	15
2.4 Synthese der 3,6-Diodcatecholdiether 19.X und 23.X.....	16
2.5 Synthese der Alkylbromide mit Carbosilanverzweigungseinheit 25.X, 27.X, 30.X.....	17
2.6 Synthese der Bolapolyphile mit einer lateralen Carbosilaneinheit A,B.....	19
2.7 Synthese der Bolapolyphile mit zwei lateralen Ketten C-H.....	20
2.8 Aufarbeitung und chemische Strukturanalyse der Verbindungen A-H.....	21
3 Mesophasenverhalten der Bolapolyphile mit Carbosilanseitenketten.....	23
3.1 Bolapolyphile mit Butylen-Spacer und zwei linearen Ketten (A4.m)	24
3.2 Bolapolyphile mit verzweigten Ketten und Alicyclen (A4.R)	35
3.3 Bolapolyphile mit Hexyl-Spacer (A6.m).....	37
3.4 Bolapolyphile mit Undecylen-Spacer (A11.m)	41
3.5 Bolapolyphile mit Dreifachverzweigungen (Bn.m).....	49
3.6 Der Effekt der Kernfluorierung (BF4.6).....	61
3.7 Vergleich der Bolapolyphile Bn.m.....	64
3.8 Bolapolyphile mit 3 verzweigten Ketten oder 3 cyclischen Substituenten am Silizium (B4.R)....	65
3.9 <i>p</i> -Terphenylderivate mit zwei verzweigten lateralen Ketten am Silizium (Cn.m)	67
3.10 <i>p</i> -Terphenylderivate mit zwei dreifachverzweigten lateralen Ketten am Silizium (Dn.m/p)	77
3.11 Bistolanderivate mit zwei verzweigten Ketten am Silizium (En.m).....	79
3.12 Bistolanderivate mit zwei dreifach verzweigten Ketten (Fn.m/p)	83
3.13 Kernfluorierte Bistolanderivate mit einfachen Verzweigungen (Gn.m).....	87

3.14 Kernfluorierte Bistolanderivate mit dreifachen Verzweigungen (Hn.m/p)	93
4 Zusammenfassung	97
5 Experimenteller Teil	104
5.1 Charakterisierungsmethoden	104
5.1.1 Polarisationsmikroskopie	104
5.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	104
5.1.3 Röntgenbeugungsexperimente	104
5.1.4 Erstellung der Elektronendichtekarte	105
5.1.5 Abschätzung des Volumens eines gebundenen Siliziumatoms	105
5.2 Allgemeine Betrachtungen	106
5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften	106
5.4 Verwendete Chemikalien	110
5.5 Zielverbindungen	111
5.6 Zwischenstufen	162
Anhang	242
Literaturverzeichnis	263
Lebenslauf	267
Eidesstattliche Erklärung	269

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen für Chemikalien

Et ₃ N	Triethylamin	DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
THF	Tetrahydrofuran	TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TIPSCI	Triisopropylsilylchlorid	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TMSA	Trimethylsilylacetylen	MeOH	Methanol
TMEDA	Tetramethylethyldiamin	TMSCI	Trimethylsilylchlorid
EtOH	Ethanol	Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat	Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester		

Abkürzungen für Mesophasen

LC	Flüssigkristall, flüssigkristallin	Col _{hex}	hexagonal kolumnare Phase
HT-Phase	Hochtemperaturphase	3D _{hex}	dreidimensional hexagonale Phase
TT-Phase	Tieftemperaturphase	Tet	tetragonale Phase
Cr	kristalline Phase	M	strukturell unbekannte Mesophase
N	nematische Phase	Lam	lamellare Phase
Sm	smektische Phase	Cub	kubische Phase
Col _{rec}	rechtwinklig kolumnare Phase	Iso	isotrope Phase
Col _{squ}	quadratisch kolumnare Phase		
Col _{hex,g}	hexagonal kolumnare Phase mit Sechseck- und Fünfeckwabenstruktur		

Abkürzungen für strukturelle Parameter

L_{mol}	Länge der bolapolyphilen Einheit	V_{mol}	Molekülvolumen
L_{Kette}	effektive Länge der lateralen Kette	V_{Zelle}	Volumen der Einheitszelle
Σ_{Kette}	Summe der lateralen Kettenatome	n_{Zelle}	Anzahl Moleküle pro Einheitszelle
φ_{R}	Volumenanteil der lateralen Ketten	a, b, c	Gitterparameter
h	Höhe der Einheitszelle		
n_{Wand}	Anzahl Moleküle im Querschnitt der Wabenwand		
$n_{\text{Bündel}}$	Anzahl Moleküle pro Bündelstruktur		

Abkürzungen für NMR-Spektren

δ	chemische Verschiebung
s	singulett
d	dublett
dd	dublett von dubletts
t	triplett
m	multiplett
ppm	parts per million

Abkürzungen für Atomgruppen

Tos	<i>p</i> -Toluensulfonyl
TMS	Trimethylsilyl
Ac	Acetyl

Abkürzungen für verwendete Methoden

POM	Polarisationsmikroskopie
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
XRD	Röntgenbeugung (<i>X-ray diffraction</i>)
SAXS	Kleinwinkelstreuung (<i>small angle X-ray scattering</i>)
WAXS	Weitwinkelstreuung (<i>wide angle X-ray scattering</i>)

sonstige Abkürzungen

Δn	Doppelbrechung	d. Th.	der Theorie
abs.	absolut	gef.	gefunden
ED	Elektronendichte	ber.	berechnet
Ref.	Referenz	Smp.	Schmelzpunkt

1 Einleitung

„In jederlei Kunstwerk bildet die augenscheinliche oder verborgene Symmetrie den sichtbaren oder geheimen Grund des Vergnügens, das wir empfinden. Alles Zusammengesetzte bedarf irgendeiner Wiederholung in seinen Teilen, um verstanden zu werden, um im Gedächtnis haften zu bleiben und uns als ein Ganzes zu erscheinen.“

(Joseph Joubert)

Dieses Zitat stammt von dem französischen Moralisten und Essayisten Joseph Joubert (*17. Mai 1754 in Montignac, †4. Mai 1824 in Paris) und zeigt uns, dass die visuelle Aufnahme eines Kunstwerkes nicht einfach zu beschreiben ist. Er schlussfolgert eine proportionale Abhängigkeit zwischen Symmetrie und visuellem Wohlbefinden eines Beobachters.

Nicht nur in den Künsten ist die Symmetrie oder eine gewisse Ordnung ein wichtiger Aspekt. Auch in der Physik und Mathematik sind Symmetriebetrachtungen fundamental. Die Verknüpfung geometrischer Eigenschaften mit elementaren physikalischen Größen beschreibt das Noether Theorem^[1,2]. Symmetrie ist dabei eine Transformation (z.B. Drehung, Verschiebung), welche keine Veränderung (Invarianz) des physikalischen Systems bewirkt, woraus die Erhaltungssätze resultieren. Auch in der Chemie sind Symmetrie und Ordnung wichtige Aspekte. Die höchste Ordnung besitzen Kristalle, welche anhand ihrer Symmetrieeigenschaften klassifiziert werden können^[3,4]. Symmetrie und Ordnung sind für die Selbstorganisation organischer Moleküle fundamentale Prozesse, welche unter anderem in der Natur überhaupt das Leben erst ermöglicht^[5]. Die sogenannte supramolekulare Chemie beschäftigt sich mit diesen Phänomenen, wie sich Moleküle über nicht kovalente Bindungen zusammen organisieren und unter anderem Überstrukturen bilden, welche Symmetrie und Ordnung aufweisen^[6]. Zu diesen intermolekularen Wechselwirkungen zählen z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen oder π - π -Wechselwirkungen^[7,8]. Um Naturphänomene besser zu verstehen, ist es möglich komplexe Systeme auf das nötigste zu beschränken und niedermolekulare Substanzen zu synthetisieren, welche ähnliche Eigenschaften und ein ähnliches physikalisches Verhalten aufweisen, um damit diese komplexen Verhaltensweisen von komplexen Molekülen, Oligomeren oder Polymeren zu verstehen. Aber auch pharmakologisch, industriell und in der Informationstechnologie hat dieses Teilgebiet der Chemie eine essentielle Rolle.^[9–11] Ein Zweig der supramolekularen Wissenschaft hat sich besonders herauskristallisiert. Hierbei handelt es sich um flüssigkristalline Systeme, welche in dieser Arbeit im Besonderen behandelt werden sollen.

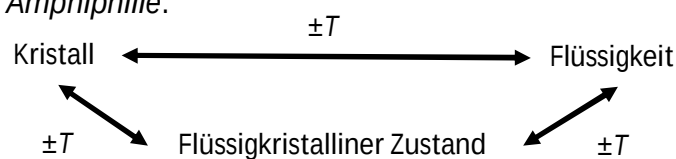
1.1 Der flüssigkristalline Zustand

Die wichtigsten klassischen Aggregatzustände, sind der kristalline, flüssige und gasförmige Zustand. Jedoch sind einige Stoffe ebenfalls in der Lage zwischen diesen Aggregaten sogenannte Mesophase (griech. *Mesos*, „mitten, zwischen“) auszubilden. Relevant für diese Arbeit sind die Mesophasen, welche sich zwischen dem kristallinen und flüssigen Zustand befinden.

Signifikant für den kristallinen Zustand ist eine, innerhalb eines Kristallgitters, regelmäßige Anordnung von Bausteinen. Daraus resultiert eine Richtungsabhängigkeit der physikalischen Größen (z.B. Doppelbrechung), welche als *Anisotropie* bezeichnet wird^[12,13]. Die Einschränkung der Beweglichkeit dieser Bausteine innerhalb des Kristallgitters bewirkt, dass diese lediglich um ihre Gleichgewichtslage schwingen können und somit eine *Fernordnung* vorliegt. Zudem ist die freie Rotation der Bausteine im kristallinen Zustand eingeschränkt, wodurch eine *Orientierungs-* und *Positionsfernordnung* vorhanden ist^[14].

Beim Schmelzprozess von den meisten Substanzen geht diese Orientierungs- und Positionsfernordnung verloren und der Stoff geht in den flüssigen Zustand über. Innerhalb dieses Aggregatzustandes sind die Teilchen willkürlich angeordnet, wodurch diese auch als *isotrope Flüssigkeit* bezeichnet wird^[15]. Im Gegensatz zur Anisotropie, bezeichnet die *Isotropie*, die Richtungsunabhängigkeit physikalischer Größen einer Flüssigkeit. Eine wichtige Eigenschaft einer Flüssigkeit ist die *Fluidität*^[16].

Einige Substanzen folgen jedoch diesem klassischen Prinzip der Fest-Flüssig-Phasenumwandlung nicht direkt. Bei diesen Stoffen kommt es zur Ausbildung eines flüssigkristallinen Zustandes. Dieser kombiniert die anisotropen Eigenschaften eines Kristalls mit der Fluidität einer Flüssigkeit^[17,18]. Solche chemischen Verbindungen, welche in der Lage sind einen flüssigkristallinen Bereich auszubilden, werden als *Mesogene* oder *anisotrope Fluide* bezeichnet. Zwei Konzepte sind für die Ausbildung von LC-Phasen essentiell, die *Anisometrie* und die *Amphiphilie*.



Schema1.1: Phasenübergang mit und ohne Ausbildung eines flüssigkristallinen Zustandes.

Anisometrische Moleküle weisen eine definierte Struktur mit rigiden Strukturelementen, deren molekulare Ausdehnung in mindestens zwei Raumrichtungen unterschiedlich ist, auf. Essentiell für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen bei anisometrischen Molekülen sind die anisotropen Dispersionswechselwirkungen und die sterischen Abstoßungskräfte^[19,20]. In engem Zusammenhang steht hier die Form der Mesogene und die Struktur der ausgebildeten LC-Phasen^[21–27]. Hauptsächlich bilden anisometrische Moleküle *thermotrope* Mesophasen aus.

Durch Kombination inkompatibler Segmente, welche durch kovalente Bindungen in einem Molekül miteinander verbunden werden, können ebenfalls flüssigkristalline Phasen erzeugt

werden. Solche chemischen Verbindungen werden als amphiphile Moleküle bezeichnet. Diese Kombination ist nicht nur auf hydrophile und hydrophobe Molekülsegmente beschränkt. Gängige Kombination sind auch polar/unpolar, flexibel/starr, aliphatisch/perfluoriert oder auch die Kombination rigider anisometrischer Molekülteile mit flexiblen Ketten, wie man sie typischerweise bei thermotropen Flüssigkristallen findet^[28–30]. Da diese Molekülsegmente über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind, kann eine makroskopische Entmischung nicht stattfinden. Das Separationsbestreben führt daher zur Ausbildung von Nanodomänen. Die Gestalt der ausgebildeten Mesophase ist von der Größe und der Geometrie der segregationsfähigen Fragmente abhängig^[31–33]. Im Gegensatz zu den anisometrischen Molekülen, können die amphiphilen Moleküle *lyotrope* und oft auch *thermotrope* Mesophasen ausbilden. Als *amphotrope* Mesogene werden Substanzen bezeichnet, welche in der Lage sind sowohl *thermotrope* als auch *lyotrope* LC-Phasen zu bilden.

Flüssigkristalle, welche lyotrope Mesophasen ausbilden, sind sowohl von der Temperatur als auch von der Amphiphilkonzentration in einem geeigneten Lösungsmittel abhängig. Wird eine amphiphile Substanz mit einem spezifischen Lösungsmittel, welches nur Interaktionen mit einem der inkompatiblen molekularen Komponenten eingehen kann, in Kontakt gebracht, können sich lyotrope Mesophasen ausbilden^[34]. Die Struktur dieser Phasen ist abhängig von der Struktur der Amphiphile und einer geeigneten Konzentration des Amphiphils in dem jeweiligen Lösungsmittel.

Dagegen zeigen thermotrope Flüssigkristalle lediglich eine Abhängigkeit von der Temperatur. Ein wichtiges Kriterium für die Ausbildung solcher Mesophasen ist eine geeignete Molekülgestalt, welche als *Formanisotropie* bezeichnet wird. Beispiele für solche formanisotropen Mesogene sind *kalamitisch* (stäbchenförmig)^[21], wobei diese Verzweigungen in terminaler und lateraler Position aufweisen können, *discotisch* (scheibenförmig)^[22–24], *sanidisch* (brettfförmig)^[25], *bent-core* (bananenförmig)^[26,27], usw. (siehe Abb. 1.1).

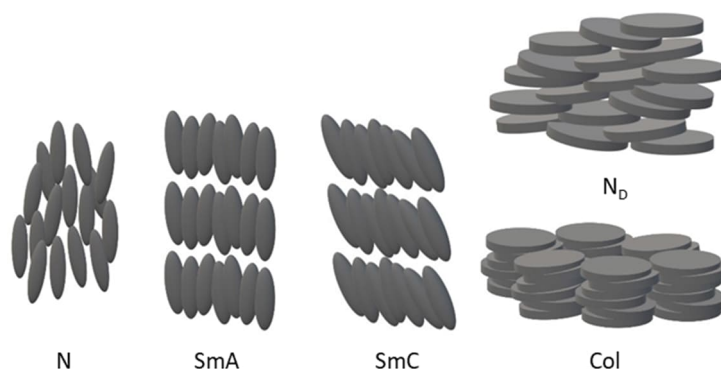


Abb.1.1: Anordnung von unterschiedlichen formanisotropen Mesogenen: N, N_D: uniaxiale nematische Phase, SmA/SmC: nichtgeneigte bzw. geneigte smektische Phase, Col: kolumnare Phase, nach Lit ^[30].

Die Ausrichtung der Moleküle in der nematischen Phase (N) sind weitgehend parallel zueinander. Die Moleküle besitzen lediglich eine Vorzugsorientierung der Moleküllängsachse und weisen keinerlei Positionsfernordnung auf. Als sogenannter *Direktor* wird die resultierende Vorzugsrichtung der Struktur bezeichnet.

Als smektisch (Sm) werden Mesophasen mit Schichtstruktur bezeichnet, in denen sich die Moleküle in den meisten Fällen ebenfalls im Mittel parallel zueinander anordnen, demzufolge eine Orientierungsfernordnung besitzen, jedoch zusätzlich einen gewissen Grad an Positionsfernordnung in einer Richtung aufweisen. Auskunft über den Typ dieser smektischen Phase gibt der Neigungswinkel der Moleküllängsachse zur Schichtebenen (SmA, SmC, SmC_a) und die Organisation der Moleküle in den Schichten (smektische, hexatische und kristalline smektische Phasen). Zusätzlich kann man zwischen Einzelschicht-, Doppelschichtstrukturen und interkalierten smektischen Phasen unterscheiden.

Durch Stapelung discotischer, kegelförmiger, polycatenarer, calamitischer, o. a. Mesogene in Säulen oder Zylindern können sich kolumnare Phasen (Col) ausbilden. In der kolumnaren Phase besitzen die Moleküle ebenfalls eine Orientierungsfernordnung, wobei eine Positionsfernordnung entlang der Säulen oder Zylinder auftreten kann. Zweidimensionale Packungen können durch parallele Anordnung der Säulen und Zylinder gebildet werden. Die Anordnung dieser Spalten in einem Gitter kann schiefwinklig (Col_{obl}), rechtwinklig (Col_{rec}), quadratisch (Col_{squ}) oder hexagonal (Col_{hex}) sein.^[30]

Ein Sonderfall der Mesophasen stellen die kubischen Phasen (Cub) dar, in denen sich die Mesogene in einem kubischen 3D-Gitter organisieren und somit sind diese Phasen optisch isotrop und nicht fluid. Der Aufbau bikontinuierlich kubischer Phasen kann durch zwei verflochtene, durch Minimalflächen voneinander separierte, Netzwerke beschrieben werden (Abb. 1.2a-c).^[35]

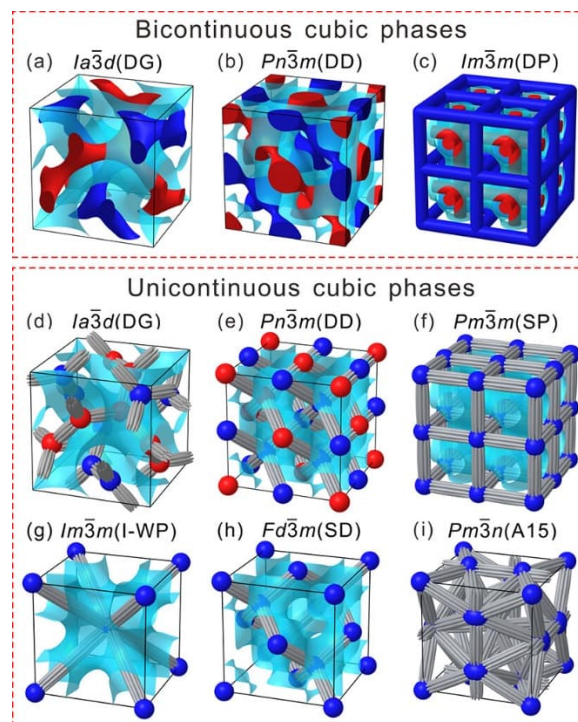


Abb.1.2: Bikontinuierlich kubische Phasen a) $Ia\bar{3}d$, b) $Pn\bar{3}m$, c) $Im\bar{3}m$, mizellar kubische Phasen d) $Ia\bar{3}d$, e) $Pn\bar{3}m$, f) $Pm\bar{3}m$, g) $Im\bar{3}m$, h) $Fd\bar{3}m$, i) $Pm\bar{3}n$. Verwendung mit freundlicher Genehmigung von Herrn Prof. C. TSCHIESKE.

Beim Übergang zwischen den smektischen und den kolumnaren Organisationsmodellen treten diese kubischen Phasen als Zwischenphasen auf (z.B. bei polycatenaren Molekülen)^[36]. Die Raumgruppen, welche für bikontinuierlich kubische Phasen bekannt sind, besitzen eine

$la\bar{3}d$ -, $Pn\bar{3}m$ - oder $Im\bar{3}m$ -Symmetrie (Abb. 1.2a-c). Sphärische Moleküle oder supermolekulare Aggregate, z.B. kegelförmige Mesogene, sind in der Lage, mizellare kubische Mesophasen auszubilden. Hierfür sind kubische Phasen mit $Pm\bar{3}n$ -, $Im\bar{3}m$ - und, für lyotrope Systeme, $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie die häufigsten Raumgruppen (Abb. 1.2g-i)^[37]. Smektisch → bikontinuierlich kubisch → kolumnar → mizellar kubisch ist eine Phasensequenz, welche sowohl bei thermotropen Mesogenen, abhängig von Molekülgestalt und Temperatur, als auch in lyotropen Systemen, abhängig von der Lösungsmittelkonzentration, Temperatur und der Amphiphilstruktur, bekannt ist^[36,38].

1.2 Aufbau polyphiler Moleküle

Sogenannte Polyphile mit mehr als zwei inkompatiblen Einheiten können durch Kombination mehrerer unverträglicher Gruppen, wie z.B. lipophile, fluorophile und hydrophile Gruppen, generiert werden. Bekannte Beispiele sind die polyphilen Tri- und Multiblockcopolymere und Flüssigkristalle bestehend aus aromatischen Segmenten, Alkylketten und Perfluoralkylgruppen. Ein weiterer Weg zu polyphilen Molekülen besteht in der Kombination der beiden Konzepte Formanisotropie und Amphiphilie. In Abbildung 1.3 ist die Kombinationsvielfalt eines klassischen Amphiphils mit einem calamitischen Mesogens dargestellt. Neue Organisationsformen thermotroper Mesophasen mit hoher Komplexität werden besonders bei den niedermolekularen Polyphilen mit facialen und/oder lateralen Substituenten beobachtet. Diese wurden im Arbeitskreis C. TSCHIRSKE entwickelt und auf ihr Mesophasenverhalten untersucht^[39]. Besonders T- und X-förmige Bolapolyphile, die einen rigiden Grundkörper, bestehend aus einem linearen polyaromatischen System, und flexiblen zueinander inkompatiblen lateralen und terminalen Segmenten besitzen, sind von großem Interesse.

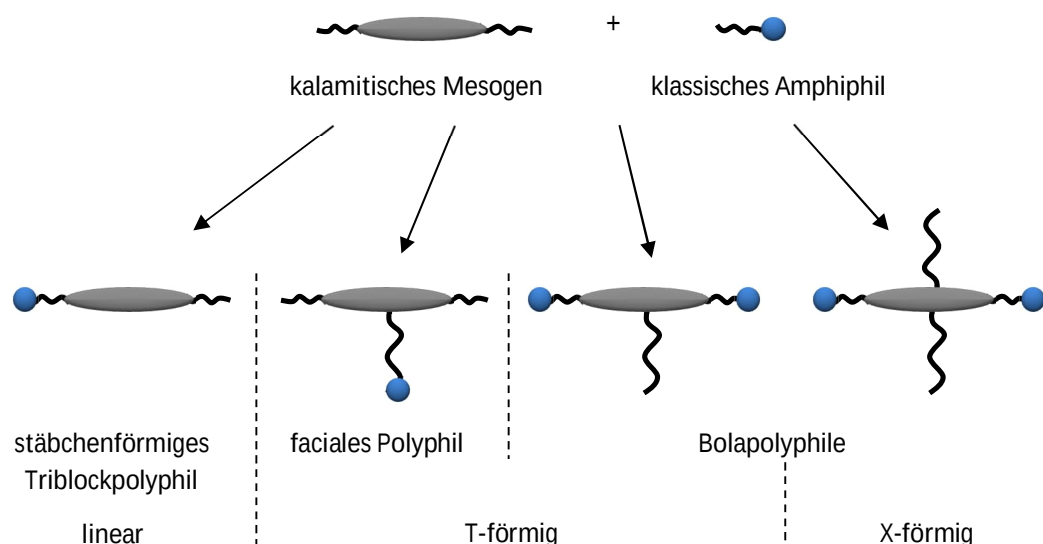


Abb.1.3: Kombinationsübersicht von klassischen Amphiphilen mit calamitischen Mesogenen.

Da in bisherigen Arbeiten eine Vielzahl von Bolapolyphilen synthetisiert wurden, konnte eine Übersicht der Phasensequenzen in Abhängigkeit der lateralen Substituenten erstellt werden (Abb. 1.4). Die Bolapolyphile mit kurzen Alkylsubstituenten zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den calamitschen Mesogenen, da hier lediglich die bereits bekannten smektischen Phasen (a,b) ausgebildet werden^[40]. Wird dieses flexible Segment verlängert, kommt es zum Übergang von den smektischen Phasen zu den kolumnaren Wabenstrukturen^[41]. Die rigiden aromatischen Segmente ordnen sich parallel zueinander und senkrecht zur Kolumnenlängsachse an. Somit bilden diese die Wände der Waben. Die terminalen Glyceroleinheiten erzeugen über Wasserstoffbrückenbindungen die Ecken der Waben. Der somit entstehende Raum innerhalb der Waben kann durch die lateralen Substituenten ausgefüllt werden. Somit findet eine Separation der rigiden, flexiblen und polaren Segmente in eigene Domänen statt. Das Volumen und die Länge des lateralen Substituenten ist ausschlaggebend für die Größe des Wabenquerschnittes. Die Variationsbreite dieser Querschnitte reicht von Dreiecken (c) über Vierecke (d,e) und pentagonalen Geometrien (f,g) bis hin zu hexagonalen Waben (h)^[29,39,42]. Steigt das Volumen/Länge der lateralen Substituenten weiter an, kommt es zur Ausbildung von Wabenstrukturen, welche aus zwei endverknüpften Molekülen aufgebaut sind (i-k)^[43]. Voluminöse Semiperfluoralkyl- oder verzweigte Alkylsubstituenten sind in der Lage lamellare Phasen (l-n) zu induzieren^[40,42,44,45]. Durch den Einbau sehr voluminöser und langer lateraler Substituenten, werden kubische (o) und hexagonale (p) Phasen, bei denen die aromatischen Segmente parallel zur Kolumnenlängsachse organisiert sind, beobachtet^[46,47]. Ein umgekehrter Verlauf der Phasensequenz wird durch Verlängerung der rigiden Einheit beobachtet.

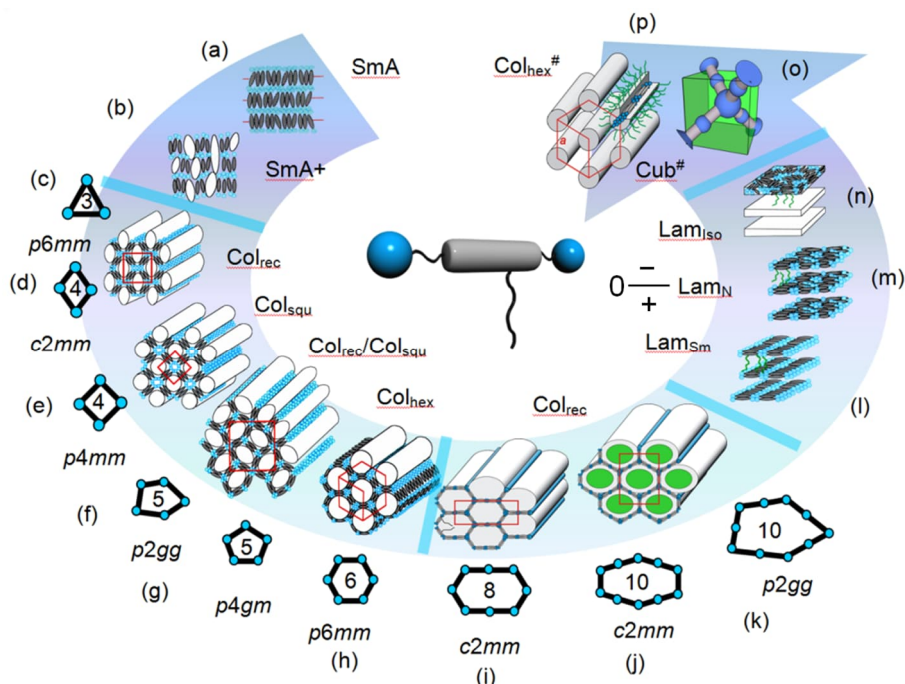


Abb.1.4: Phasenverhalten T-förmiger Bolapolyphile, abhängig vom Volumen des lateralen Substituentens und der Länge der rigiden Einheit. Übernommen aus Ref.: [45], mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. C. TSCHIRSKE.

Die, für dieses Übersicht synthetisierten, T-förmigen Bolapolyphile besitzen lateral lineare oder verzweigte Alkyl- oder Semiperfluoralkylketten. Die Verzweigungsstelle ist dabei nahe der aromatischen Segmente lokalisiert. Ein interessanter Ansatz für weitergehende Untersuchungen an diesen Systemen ist, dass der Abstand zwischen der Verzweigung und dem aromatischen Segment erhöht wird, sodass eine weitere Variation der Volumenverteilung in lateraler Position der Bolapolyphile in Bezug auf das Phasenverhalten möglich ist. Die Synthese ausschließlich kohlenstoffbasierter verzweigter Ketten ist relativ aufwändig. Eine Methode, welche die Synthesen erleichtert, ist die Nutzung eines Siliziumatoms als Verzweigungseinheit. In früheren Arbeiten von KIEFFER^[48,49] wurden Oligocarbosilane als nanosegregrierende Ketten eingesetzt, hier soll Silizium lediglich als Verzweigungseinheit für Alkylketten genutzt werden.

1.3 Vorarbeiten

Terphenylbasierte Bolapolyphile wurden bereits von LEHMANN^[50,51] und POPPE^[52,53] untersucht, zeigen eine Vielzahl von unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen und ein komplexes Phasenverhalten. Hierbei wurden sowohl lineare als auch verzweigte Alkylketten an das Terphenylgrundgerüst in lateraler Position angefügt. In Abbildung 1.5 und 1.6 sind die Phasensequenzen dieser Terphenylderivate dargestellt.

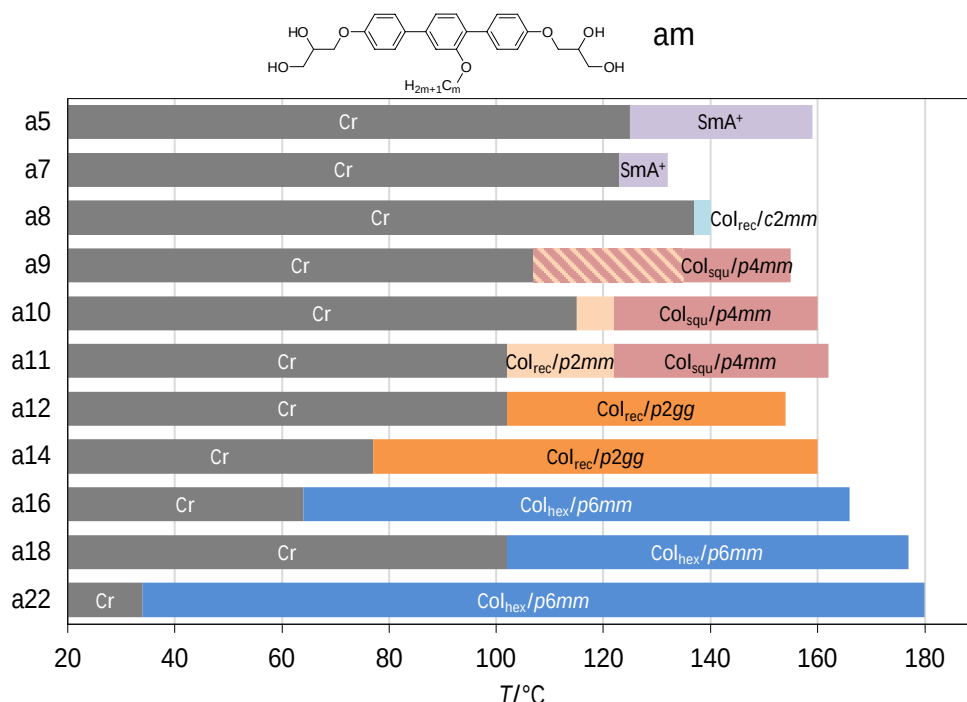


Abb.1.5: Strukturformel und Phasensequenz der T-förmigen Bolapolyphile mit linearem Alkylsubstituenten am^[50,51], SmA⁺ = smektische Phase des Typs A⁺ (Schichtstruktur), Col_{rec}/c2mm = Wabenstruktur aus rhombischen Waben mit kristallographischer Ebenengruppe c2mm, Col_{rec}/p2mm = Wabenstruktur aus rechteckigen Waben mit kristallographischer Ebenengruppe p2mm, Col_{squ}/p4mm = Wabenstruktur aus quadratischen Waben mit kristallographischer Ebenengruppe p4mm, Col_{rec}/p2gg = Wabenstruktur aus pentagonalen Waben mit kristallographischer Ebenengruppe p2gg, Col_{hex}/p6mm = Wabenstruktur aus hexagonalen Waben mit kristallographischer Ebenengruppe p6mm.

Die Terphenylderivate am mit linearen Alkylsubstituenten zeigen in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge eine Phasensequenz smektisch $\rightarrow$ Viereckwaben $\rightarrow$ pentagonale Wabenstruktur $\rightarrow$ Sechseckwaben (siehe Abb. 1.5)^[51]. Bis zu einer Kettenlänge von 7 Kohlenstoffatomen ist der Einfluss des lateralen Substituentens nicht signifikant unterschiedlich zu den kalamitischen Mesogenen, da diese in der Lage sind nematische oder smektische Phasen auszubilden. Ab einer lateralen Alkylkettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen ist zu beobachten, dass sich kolumnare Phasen mit Wabenstruktur ausbilden.

Wird nun der lineare Substituent durch eine verzweigte Alkylkette ausgetauscht, wird beobachtet, dass es zur Ausbildung neuer und komplexer Mesophasenstrukturen kommt. Bei diesen Verbindungen bm ist eine Phasensequenz in Abhängigkeit der lateralen Kettenlänge und -volumina von Viereckwaben $\rightarrow$ oktagonalen und pentagonalen Waben $\rightarrow$ kubisch (Typ: DG) $\rightarrow$ lamellar $\rightarrow$ kubisch (Typ: SD) zu beobachten (Abb. 1.6)^[52,53]. Terphenylderivate bm mit niedrigen Kettenlängen und -volumina sind in der Lage, wie bereits die analogen Verbindungen am mit linearem Substituenten, rechtwinklige und quadratische Wabenstrukturen auszubilden. Ab einer maximalen Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen und gleichzeitig einem Kettenvolumen von ca. 19 CH₂-Gruppen* ist eine rechtwinklig kolumnare Phase, welche aus oktagonalen und pentagonalen Waben aufgebaut ist, zu beobachten.

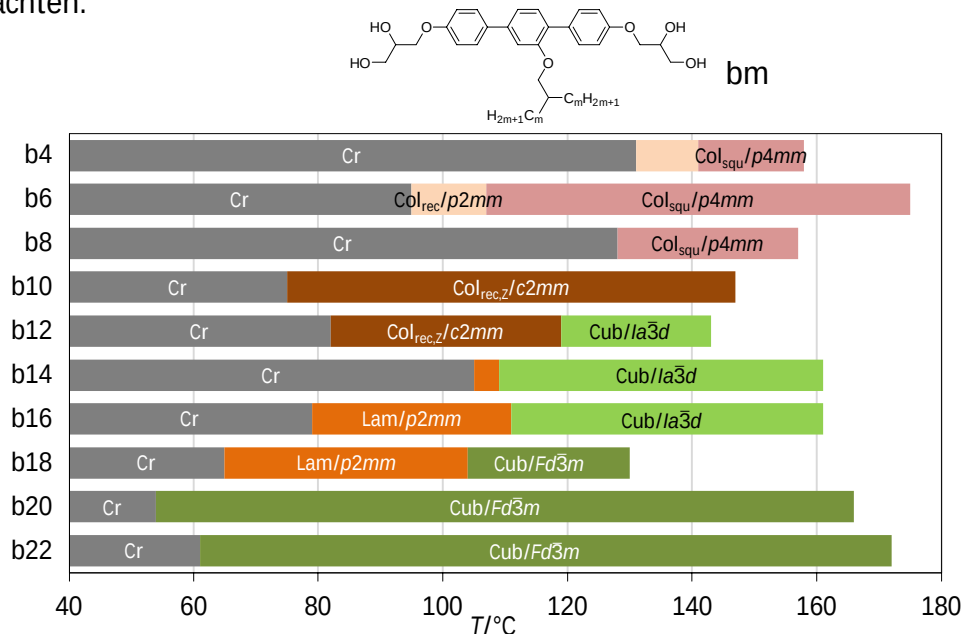


Abb.1.6: Strukturformel und Phasensequenz der Bolapolyphile mit verzweigter lateraler Alkylkette **bm**^[52,53], Col_{rec}/Col_{squ} siehe Abb. 1.5, Col_{rec,z} = Wabenstruktur aus oktagonalen und pentagonalen Waben mit kristallographischer Ebenengruppe *c2mm*, Lam/p2mm = korrelierte Schichtstruktur mit kristallographischer Ebenengruppe *p2mm*, Cub/*la*3d = kubische Mesophase mit kristallographischer Raumgruppe *la*3d, Cub/*Fd*3m = kubische Mesophase mit kristallographischer Raumgruppe *Fd*3m.

Durch weitere Erhöhung der Länge und des Volumens der lateralen verzweigten Kette kommt es zur Ausbildung der kubischen *la*3d-Phase, welche auch als „double gyroid“-Phase (DG) bezeichnet wird. Die Mesogene organisieren sich in Bündeln parallel organisierter Moleküle. Diese Bündel sind über die Glyceroleinheiten, welche sich zu mizellaren Gebilden über

Wasserstoffbrückenbindungen organisieren, zu Netzwerken verknüpft. Alle Knoten haben dreifache Valenz mit trigonaler Symmetrie. Der laterale Substituent segregiert in das gebildete Kontinuum und füllt dieses somit aus. Die kubische $Ia\bar{3}d$ -Phase zeichnet sich durch zwei interpenetrierende Netzwerke aus. Als Tieftemperaturphase, neben der kubischen HT-Phase, kommt es zur Ausbildung einer lamellaren Phase, wobei die Terphenyleinheiten senkrecht zur Schichtnormalen organisiert sind. Ab einer maximalen Alkylkettenlänge von 20 Kohlenstoffatomen und einem Kettenvolumen von 35 CH_2 -Einheiten wird die kubische $Ia\bar{3}d$ -Phase vollständig durch eine kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase ersetzt, welche auch als „single diamond“-Phase bezeichnet wird. Die Moleküle organisieren sich hier ebenfalls in Bündeln. Jedoch handelt es sich hierbei um nur ein Netzwerk mit 4-wertigen tetraedrischen Knoten.

Die Catecholderivate $\text{cm}^{[52]}$ mit einer zweiten linearen Alkylkette in lateraler Position zeigen eine ähnliche Phasensequenz wie die Bolapolyphile am mit einer verzweigten Alkylkette (Abb. 1.7)^[52]. Jedoch kommt es hier zwischen der Mesophase aus oktagonalen und pentagonalen Waben und der lamellaren Phase zur Ausbildung einer Sechseckwabenstruktur. Diese verdrängt die lamellare Phase, wodurch nur die Verbindung c18 noch in der Lage war, diese lamellare Phase in einem engem Temperaturbereich auszubilden. Der Übergang zwischen den kubischen Phasen ($Ia\bar{3}d \rightarrow Fd\bar{3}m$) unterscheiden sich nicht signifikant zwischen den Verbindungsklassen am und cm ($a16 \rightarrow a18$; $c18 \rightarrow c20$).

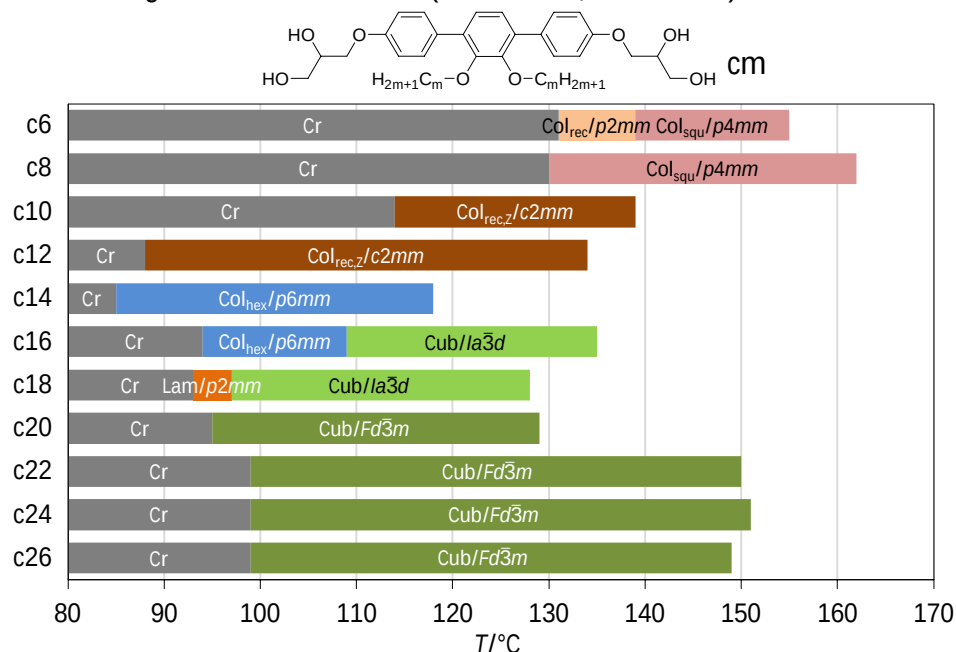


Abb.1.7: Strukturformel und Phasensequenz der π -förmigen Bolapolyphile mit zwei linearen lateralen Alkylketten $\text{cm}^{[52]}$, Abkürzungen für Mesophasen siehe Abb. 1.5 und Abb. 1.6.

Signifikante Änderungen der Phasensequenz ergaben sich, wenn die beiden linearen Alkylketten der Verbindungsklasse cm durch verzweigte Ketten in lateraler Position ersetzt werden^[52]. Da bei diesen Verbindungen $\text{dm}^{[52]}$ das Kettenvolumen sich in der Nähe des Terphenylsegments befindet, bildeten sich neue komplexe Mesophasen aus, die aus dreidimensionalen Gittern aufgebaut sind (Abb. 1.8). Die optisch isotropen kubischen Phasen wurden annähernd vollständig durch doppelbrechende nichtkubische 3D-Phasen verdrängt.

Lediglich die Verbindung d12 ist in der Lage eine kubische $Ia\bar{3}d$ -Phase in einem schmalen Temperaturbereich auszubilden. Die vergleichbare Verbindung c26 (50 CH₂-Gruppen) bildet hingegen bereits die kubische „single diamond“-Phase ($Fd\bar{3}m$) aus, welche in der Verbindungsklasse dm gänzlich ausbleibt.

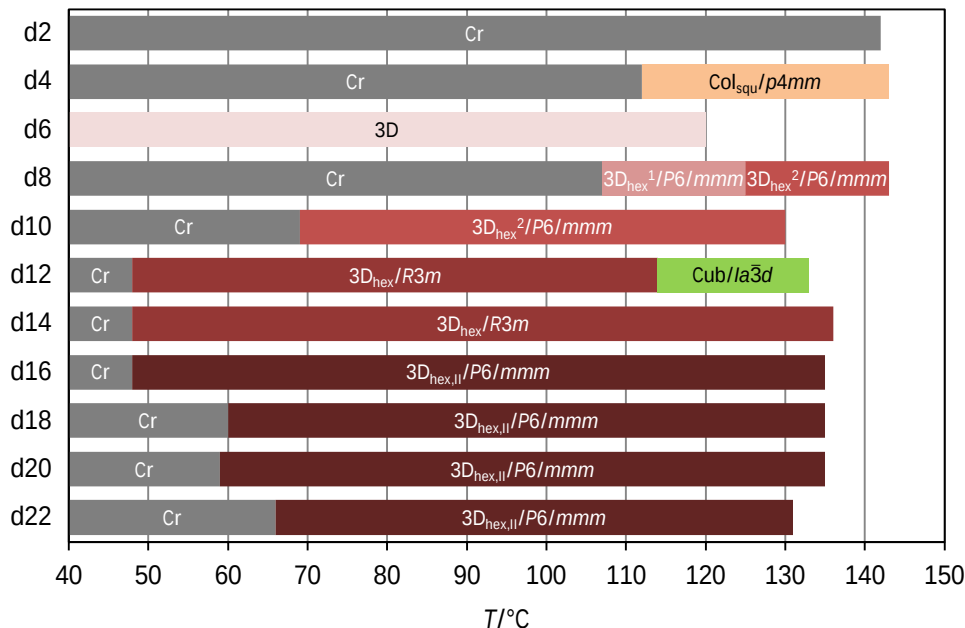
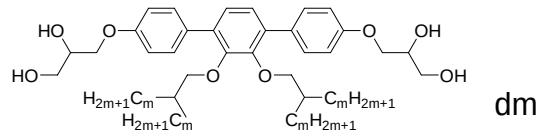


Abb.1.8: Strukturformel und Phasensequenz der Bolapolyphile mit zwei verzweigten lateralen Alkylketten dm^[52], Col_{squ} und Cub siehe Abb. 1.5 und Abb. 1.6, 3D = 3D-Mesophase mit noch unbekannter Organisation, 3D_{hex}/P6/mmm = hexagonale 3D-Mesophase mit kristallographischer Raumgruppe P6/mmm, 3D_{hex}/R3m = hexagonale 3D-Mesophase mit kristallographischer Raumgruppe R3m.

1.4 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss von Verzweigungsgrad und Abstand der Verzweigung in Bezug auf das rigide Grundgerüst zu untersuchen. Eine gut zugängliche Möglichkeit die Distanz zwischen Kernstruktur und verzweigten Ketten zu variieren, ist die Einführung von Silizium als Verzweigungspunkt in Carbosilanketten. Durch Hydrosilylierung ist es möglich unterschiedliche Spacereinheiten einzuführen. Die Spacereinheit variierte von 4 bis 11 Kohlenstoffatomen. Diese Variationsvielfalt sollte ein schneller und effizienter Weg sein um neue komplexe Mesophasenstrukturen zu erzeugen und gezielt die Bereiche zu untersuchen, welche noch unbekannte oder komplexe Strukturen bilden. Dabei sollten Carbosilane mit 2 oder 3 gleichen Alkylketten und solche mit 2 gleichen und einer unterschiedlichen Kette hergestellt werden. Zuerst wurde an vorangegangene Arbeiten über *p*-Terphenylbasierte Bolapolyphile mit einer und zwei lateralen Ketten angeknüpft und die Veränderung des Alkylkettenvolumens und der Kettenlänge in Bezug auf das Mesophasenverhalten untersucht und verglichen. Es blieb jedoch nicht nur bei der Änderung der lateralen Einheit. Auch das

rigide Grundgerüst wurde modifiziert, durch den Einschub von Acetyleneinheiten zwischen den Benzolringen. So wurden die Bistolanderivate mit zwei lateralen Ketten erhalten, welche ebenfalls mit bekannten Bolapolyphilen mit linearen und verzweigten lateralen Alkylketten verglichen wurden. Ebenfalls wurde der Einfluss der Kernfluorierung des Bistolansegments auf die Selbstorganisation untersucht. Die hergestellten Verbindungen wurden nur auf ihr thermotropes Mesophasenverhalten untersucht. Im Vordergrund stand dabei das bessere Verständnis, wie die Verteilung und die Distanz des lateralen Kettenvolumens einen Einfluss auf die Selbstorganisation der Moleküle hat um diese anzupassen, damit komplexe Mesophasen einfacher gezielt erzeugt werden können. Die Zielstrukturen sind in Abbildung 1.9 zusammengefasst.

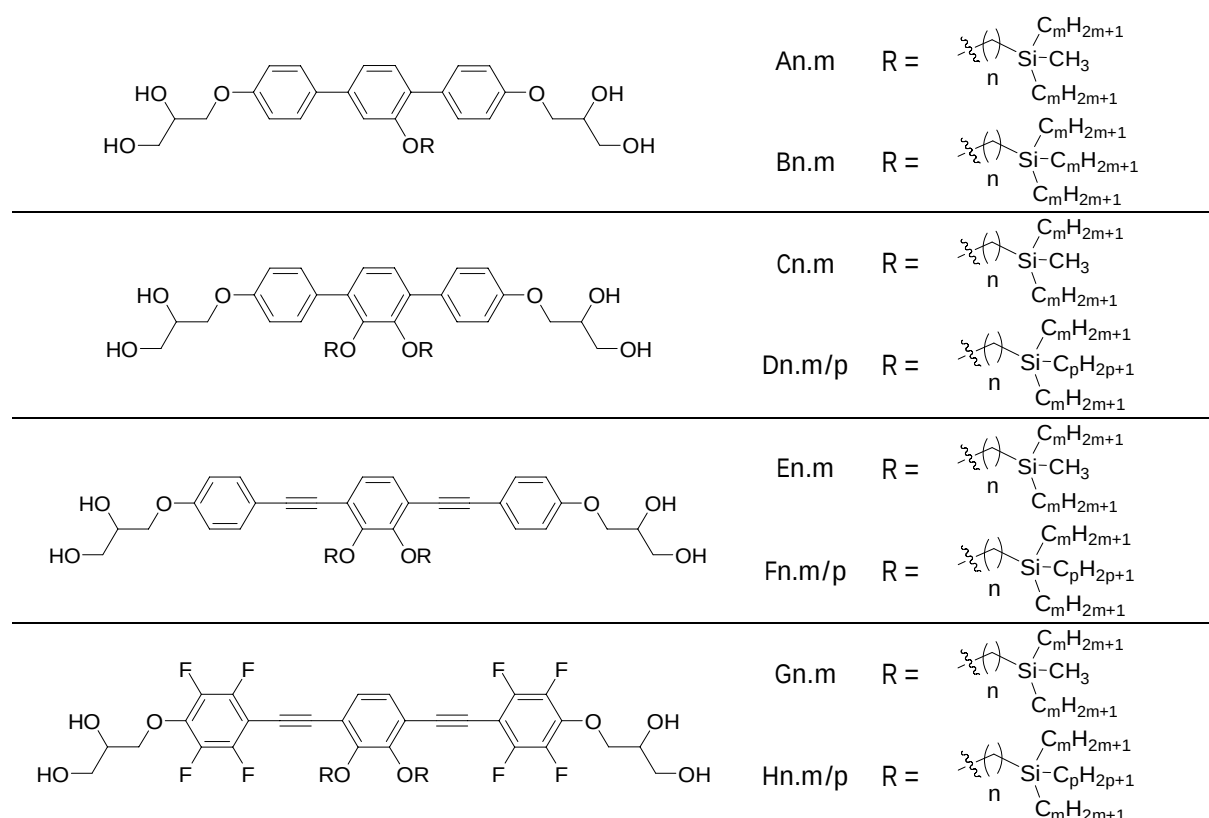
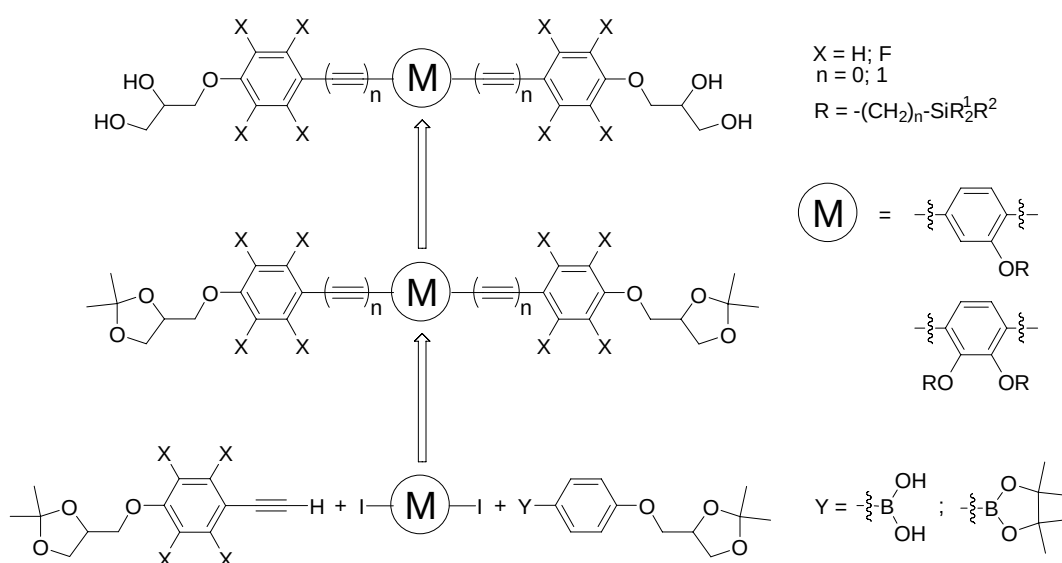


Abb.1.9: Übersicht der Zielverbindungen dieser Arbeit.

2 Synthese

Ein essentieller Punkt der Arbeit war die Erarbeitung einer Synthesestrategie, sowohl für die rigiden Grundkörper der Bolapolyphile, als auch für die Carbosilanketten. Da die lateralen Substituenten der Bolapolyphile variabel sein sollen, wurde von einem konvergenten Aufbau der Zielverbindungen ausgegangen (Schema 2.1). Diese Strategie der Synthese bewehrte sich bereits bei den Arbeiten von POPPE^[52] und LEHMANN^[50], da zu einem späteren Syntheseschritt, die lateralen Substituenten, je nach Molekültyp, eingeführt werden können.



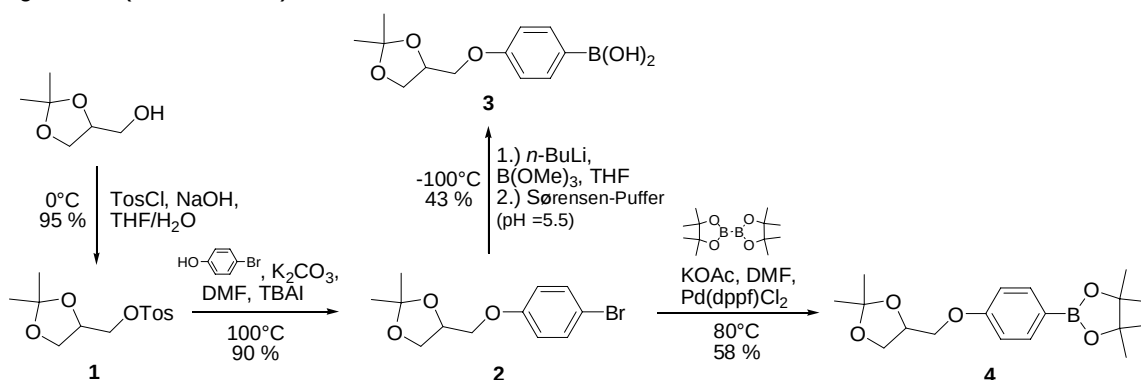
Schema 2.1: Allgemeine Synthesestrategie zur Herstellung der Bolapolyphile mit Carbosilanseitenketten (M = mittlerer Benzolring des rigiden aromatischen Systems).

Die Bolapolyphile bestehen im Allgemeinen aus einem rigiden aromatischen Grundgerüst, an dem in terminaler Position polare Glycerolgruppen und lateral flexible Alkylketten gebunden sind. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird detailliert auf die Synthese der Grundbausteine, bis hin zu den gewünschten Bolapolyphilen, eingegangen.

2.1 Synthese der Boronsäuren und Boronate

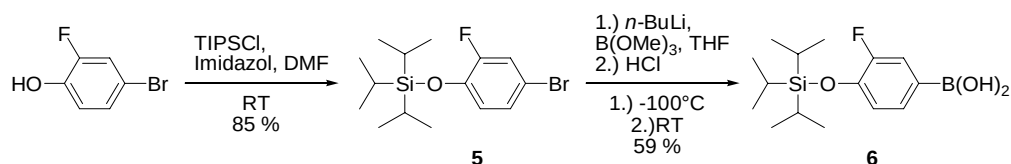
Als Ausgangsstoff für die Gewinnung der Boronsäurederivate 3^[54] und 4 wurde 2,3-O-Isopropylidenglycerol gewählt. Zunächst wurde dieses mit Tosylchlorid und Natriumhydroxid als Base in einem Wasser/Tetrahydrofuran-Gemisch umgesetzt, wobei das Tosylat 1 erhalten wurde^[55]. Dieses Tosylat 1 wurde einer WILLIAMSON'SCHEN Veretherung^[56] mit *p*-Bromphenol, Kaliumhydroxid als Base, Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel unterzogen, wodurch das Arylbromid 2 erhalten wurde. Zunächst wurde über den klassischen Weg der Herstellung einer Boronsäure die Verbindung 3, mittels eines Halogen-Metallaustauschs mit *n*-Butyllithium, Boronsäuretrimethylester in

THF und folgender saurer Hydrolyse mit dem Sørensen-Puffer ($\text{pH} = 5.5$), gewonnen^[54]. Da diese Reaktionsführung bei sehr tiefen Temperaturen ($T = -100^\circ\text{C}$) und der genauen Einhaltung des Puffersystems (bei $\text{pH} < 5.5$ erfolgt die Abspaltung der Isopropyliden-Gruppe) stattfinden muss und trotz alledem geringe Ausbeuten erzielt werden, lag der Gedanke nahe, Boronsäurederivate zu synthetisieren, welche unter milden Bedingungen mit besseren Ausbeuten hergestellt werden können. Aus diesen Gründen wurde die MIYAUURA-Borylierung^[57] angewendet. Dabei wurde das Arylbromid 2 mit Bis(pinacolato)diboran, Kaliumacetat, dem Katalysator [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichloro-palladium(II) im Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsbedingungen sind dabei etwas milder ($T = 80^\circ\text{C}$) und die Ausbeute geringfügig besser. In Schema 2.2 ist die Syntheseabfolge zur Herstellung der substituierten Boronsäure 3 und des Boronats 4 dargestellt (Schema 2.2).



Schema 2.2: Synthese der Boronsäurederivate 3 und 4.

Für die Synthese des Bolapolyphils BF4.6 mit Fluorsubstituenten an den äußeren Aromaten musste eine andere Synthesestrategie angewendet werden. Ausgehend vom 4-Brom-2-fluorphenol wurde dieses zuerst mit Triisopropylsilylchlorid, Imidazol als Base und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel zum TIPS-geschützten Arylbromid 5 umgesetzt^[58]. Anschließend wurde diese Verbindung 5 einem Halogen-Metallaustausch unterzogen mit *n*-Butyllithium, Boronsäuretrimylester in THF und abschließender saurer Hydrolyse mit Salzsäure. Somit wurde das Boronsäurederivat 6, welches für die Synthese des Bolapolyphils BF4.6 benötigt wurde, erhalten. In Schema 2.3 sind diese Reaktionsschritte graphisch dargestellt.

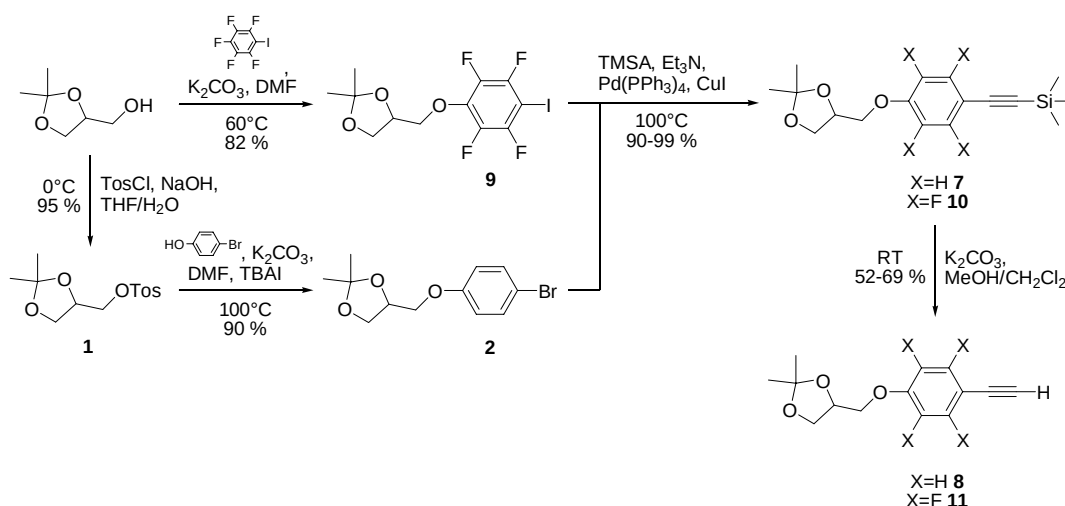


Schema 2.3: Synthese des Boronsäurederivats 6.

2.2 Synthese der Phenylacetylene 8 und 11

Wie bereits für die Synthese der Boronsäurederivate 3/4 wurde auch für die Herstellung der Phenylacetylene 8^[59] und 11^[60,61] das 2,3-O-Isopropylidenglycerol als Ausgangsstoff gewählt. Für das unfluorierte Phenylacetylen 8 sind die ersten zwei Reaktionsstufen identisch mit

denen der in Abschnitt 2.1 diskutierten Reaktionsschritte. Somit wurde das 2,3-O-Isopropylidenglycerol im ersten Schritt tosyliert^[55] und anschließend einer WILLIAMSON'SCHEN Veretherung^[56] mit *p*-Bromphenol unterzogen. Somit wurde ebenfalls das Arylbromid 2 erhalten. Die Herstellung des fluorierten Aryliodids 9 erfolgte durch Direktsynthese ohne vorherige Aktivierung des Alkohols, aufgrund der stark elektronenziehenden Fluorsubstituenten war es sogar möglich eine nukleophile Substitution in Parastellung zum Iodsubstituenten durchzuführen. Somit wurde das 2,3-O-Isopropylidenglycerol direkt mit dem Pentafluoriodbenzol, Kaliumcarbonat als Base und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel umgesetzt^[60]. Dabei konnte das Aryliodid 9 isoliert werden. Die weiteren zwei Syntheseschritte sind für beide Arylhalogenide 2 und 9 identisch und werden somit zusammen diskutiert. Diese wurden einer palladiumkatalysierten SONOGASHIRA-Kreuzkupplung^[62] mit Trimethylsilylacetylen, Triethylamin als Base und den Katalysatoren Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupfer(I)iodid unterzogen, wodurch die TMS-geschützten Phenylacetylene 7 und 10 erhalten wurden. Durch Desilylierung dieser Verbindungen mittels Kaliumcarbonat als Base in einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch konnten die freien Phenylacetylene 8 und 11 isoliert werden (siehe Schema 2.3).

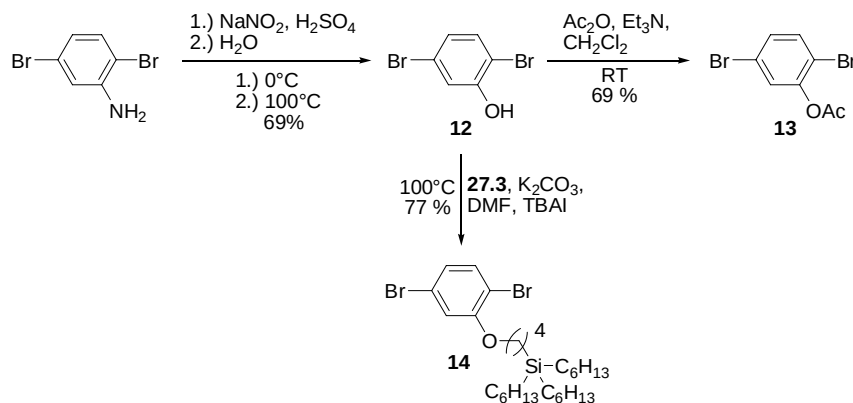


Schema 2.3: Synthese der Phenylacetylene 8 und 11.

2.3 Synthese des 2,5-Dibromphenols und dessen Derivate

Ausgehend von 2,5-Dibromanilin wurde mittels Diazotierung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure die entsprechende Diazoniumverbindung hergestellt, welche durch Hydrolyse mit Wasser zum 2,5-Dibromphenol 12 umgesetzt wurde^[63]. Für die Synthese der Bolapolyphile An.m und Bn.m wurde angestrebt, einen Grundbaustein herzustellen, an dem lediglich nur noch die lateralen Ketten verethert und die Isopropylidengruppen abgespalten werden sollten. Somit wurde das freie Phenol 12 mittels Acetylierung über Essigsäureanhydrid, Triethylamin als Base und Dichlormethan als Lösungsmittel geschützt, wodurch das Phenylacetat 13 entstand, welches dann den C-C-Knüpfungsreaktionen unterworfen wurde^[64]. Eine Verbindung konnte auf diesem Wege nicht synthetisiert werden. Aus diesem

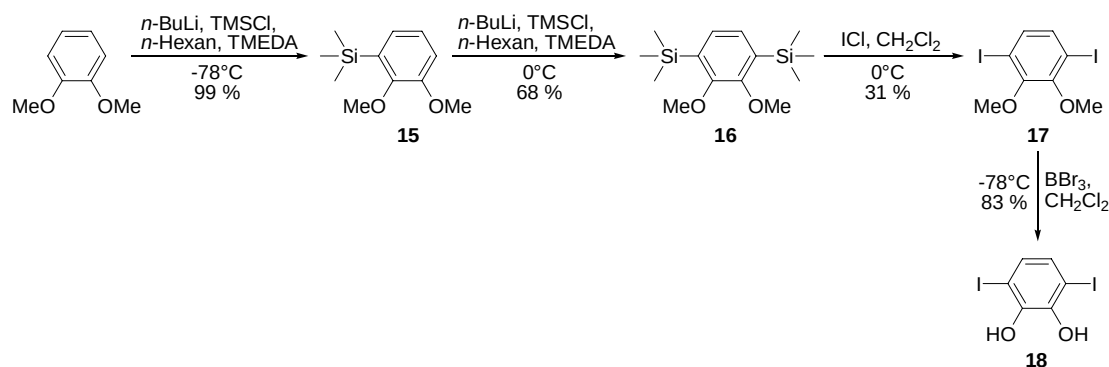
Grund wurde die Verknüpfung mit der Seitenkette vor der C-C-Knüpfung durchgeführt und das Phenol **12** durch eine WILLIAMSON'SCHE Veretherung^[56] mit dem silylierten Alkylbromid **27.3**, Kaliumcarbonat als Base in *N,N*-Dimethylformamid zur Reaktion gebracht, wodurch der Phenylether **14** gewonnen werden konnte (siehe Schema 2.5).



Schema 2.5: Synthese des 2,5-Dibromphenols und deren Derivate.

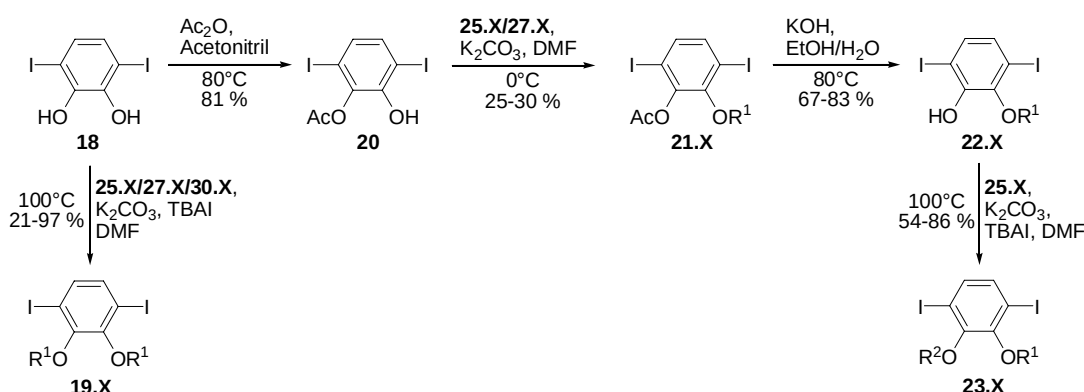
2.4 Synthese der 3,6-Diiodcatecholdiether 19.X und 23.X

Für die Synthese des 3,6-Diiodcatechols wurde der literaturbekannte Weg, ausgehend von 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol), gewählt, da eine direkte Iodierung des Catechols nicht in den gewünschten 3- und 6-Positionen am Aromaten erfolgt^[65]. Durch Orthometallierung von 1,2-Dimethoxybenzol mit *n*-Butyllithium als Lithiierungsreagenz in *n*-Hexan als Lösungsmittel und Tetramethylethyldiamin, welches die Aggregate des *n*-Butyllithiums auflöst und somit die Reaktivität dessen erhöht, wurde das 3-lithiierte Veratrol erzeugt. Dem lithiierten Aromaten wurde nun Trimethylsilylchlorid zugegeben, wodurch in einer Metall-Metall-Austauschreaktion bei einmaliger Durchführung dieser Prozedur das einfach silylierte Veratrol **15** und bei erneuter Reaktion das zweifach silylierte Veratrol **16** gewonnen werden konnte^[66]. Die Verbindung **16** wurde nun mit Iodmonochlorid in Dichlormethan als Lösungsmittel versetzt, wodurch die TMS-Gruppen durch Iodsubstituenten ausgetauscht wurden und somit das 3,6-Diiodveratrol **17** hergestellt wurde^[66]. Mit Hilfe von Bortribromid in Dichlormethan als Lösungsmittel wurden die Methoxygruppen in Hydroxylgruppen überführt, wobei das 3,6-Diiodcatechol **18** erhalten wurden^[66] (siehe Schema 2.6).



Schema 2.6: Synthese des 3,6-Diiodcatechols **18**.

Mittels einer Veretherung nach WILLIAMSON^[56] mit Kaliumcarbonat als Base, Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator und DMF als Lösungsmittel erfolgte die Umsetzung des 3,6-Diidocatechols **18** mit den entsprechenden verzweigten Alkylbromiden **25.X/27.X/30.X** zum entsprechenden Diidocatecholderivat **19.X**, welches identische Alkoxysubstituenten aufweist. Um unterschiedliche Alkoxysubstituenten anzubringen, wurde eine Hydroxylgruppe des 3,6-Diidocatechols **18** mittels einer einfachen Acetylierung durch Essigsäureanhydrid in Acetonitril geschützt^[64]. Somit wurde das einfach geschützte Catecholderivat **20** synthetisiert. Dieses wurde über eine WILLIAMSON'SCHE Veretherung^[56] mit den entsprechenden verzweigten Alkylbromiden **25.X/27.X** wie oben beschrieben umgesetzt. Damit die Acetylschutzgruppe im basischen Milieu nicht abgespalten wird, wurde bei 0°C gearbeitet, um die einfach geschützten Catecholether **21.X** zu gewinnen. Durch Verseifung mittels Kaliumhydroxid in einem Ethanol/Wasser-Gemisch als Lösungsmittel, konnte die Acetylschutzgruppe abgespalten werden, wodurch die freien Phenole **22.X** hergestellt wurden. Eine weitere WILLIAMSON'SCHE Veretherung^[56] der Phenole **22.X** mit dem entsprechenden verzweigten Alkylbromid **25.X** und Kaliumcarbonat als Base, TBAI als Phasentransferkatalysator und DMF als Lösungsmittel, lieferte die gewünschten Catecholderivate **23.X** mit unterschiedlichen Alkoxysubstituenten. Diese beiden Synthesestrategien sind in Schema 2.7 graphisch dargestellt.

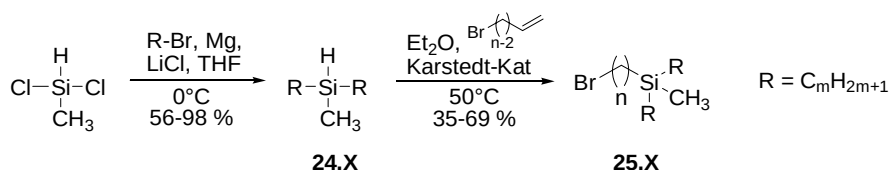


Schema 2.7: Synthese der 1,2-Dialkoxy-3,6-diiodbenzolderivate.

2.5 Synthese der Alkylbromide mit Carbosilanverzweigungseinheit **25.X**, **27.X**, **30.X**

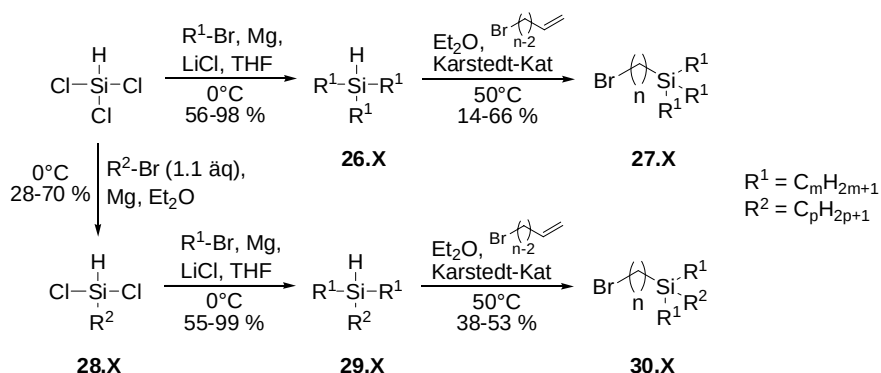
Ausgehend von Dichlormethylsilan wurden die funktionalisierten Carbosilane, welche als laterale Substituenten fungieren sollen, hergestellt^[67]. Der erste Schritt beinhaltete die Umsetzung von Alkylbromiden zu den entsprechenden Grignardreagenzien^[68] mit Magnesium in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und katalytischen Mengen an Lithiumchlorid^[69]. Anschließend wurden diese Grignardverbindungen mit Dichlormethylsilan zur Reaktion gebracht, wobei die Dialkylmethylsilane **24.X** erhalten wurden^[67]. Aufgrund der Fähigkeit von Silanen an Alkene zu addieren, wurde eine Hydrosilylierung durchgeführt^[70]. Das Dialkylmethylsilan wurde mit dem gewünschten ω -Bromalken in Diethylether als Lösungsmittel und dem Karstedt-Katalysator zur Reaktion gebracht, wobei das Silan an die

Doppelbindung des Alkens, unter Bildung des Anti-Markownikow-Produktes, am CH₂-Ende der Doppelbindung addiert wurde. Somit wurden die benötigten verzweigten Alkylbromide 25.X mit zwei langen Alkylsubstituenten und einer Methylgruppe gewonnen (siehe Schema 2.8).



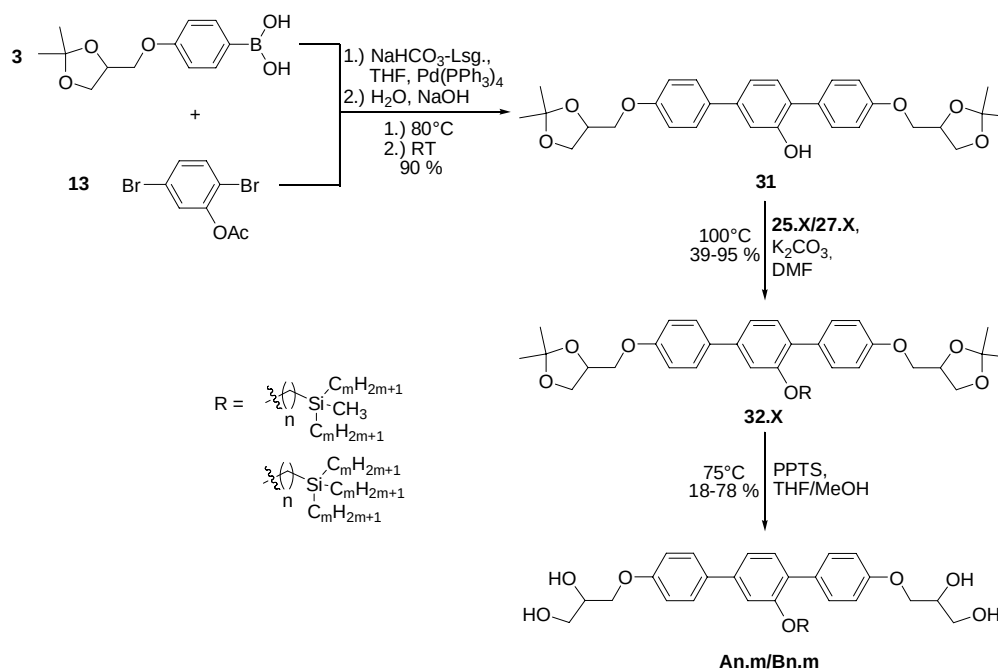
Schema 2.8: Synthese der Carbosilaneinheiten mit zwei langen Alkylsubstituenten.

Um drei Alkylketten (mit $m, p > 1$) an das Silizium zu binden, wurde von Trichlorsilan ausgegangen. Der Syntheseweg für drei identische Alkylsubstituenten am Silizium verlief ebenfalls über die Erzeugung des Grignardreagenzes^[68] und anschließender Umsetzung mit Trichlorsilan, was zur Bildung der Trialkylsilane 26.X führte. Diese wurden einer Hydrosilylierung mit dem entsprechenden ω -Bromalken unterzogen^[70], wobei die ω -(Trialkylsilyl)alkylbromide 27.X mit drei identischen Alkylsubstituenten erhalten wurden. Um unterschiedliche Alkylketten an das Silizium zu binden wird im ersten Schritt die Grignardverbindung ohne Zugabe von Lithiumchlorid umgesetzt. Die entstandenen Produkte wurden mittels Hochvakuumdestillation voneinander getrennt. Dabei wurde hauptsächlich das einfach substituierte Dichloralkylsilan 28.X isoliert. Bei der Reaktion wurden auch das zweifach und das dreifach substituierte Silan gebildet, jedoch in sehr geringen Mengen, sodass eine weitere Verwendung dieser nicht möglich war. Anschließend erfolgte wiederum die Kupplungsreaktion mit dem entsprechenden Alkylmagnesiumbromid, wobei die Trialkylsilane 29.X mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten gewonnen werden konnten. Wie bereits bei den analogen Silanen mit drei identischen Alkylketten, wurde anschließend eine Hydrosilylierung mit dem entsprechenden ω -Bromalken durchgeführt, wodurch die ω -(Trialkylsilyl)alkylbromide 30.X mit unterschiedlichen Alkylketten isoliert werden konnten. (Schema 2.9)



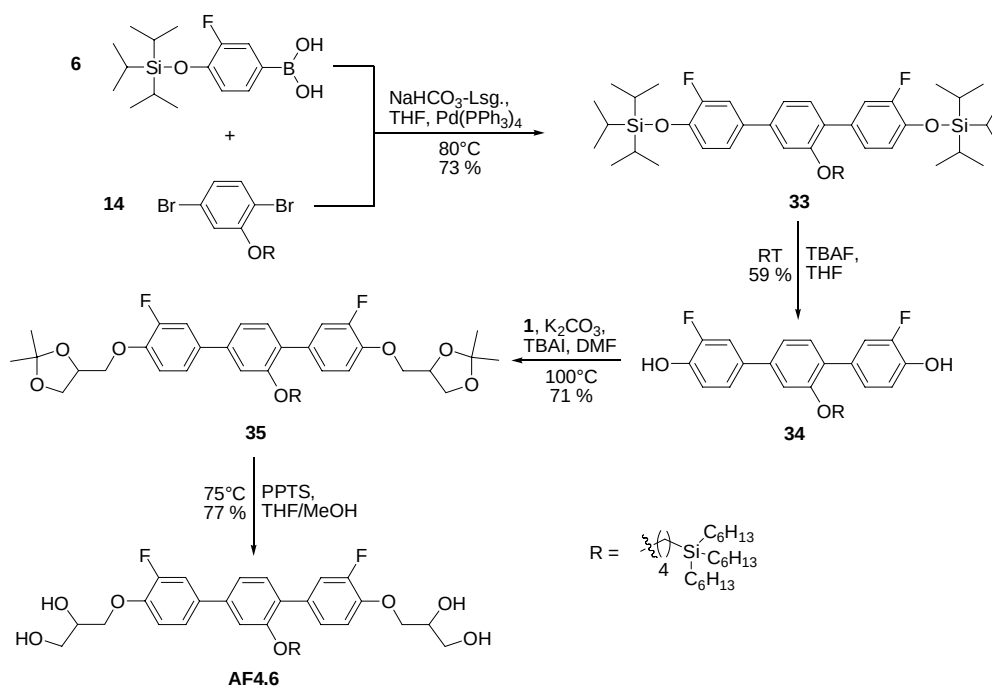
Schema 2.9: Synthese der Carbosilaneinheiten mit drei variablen Alkylsubstituenten.

2.6 Synthese der Bolapolyphile mit einer lateralen Carbosilaneinheit A,B



Schema 2.10: Synthese der Bolapolyphile An.m und Bn.m.

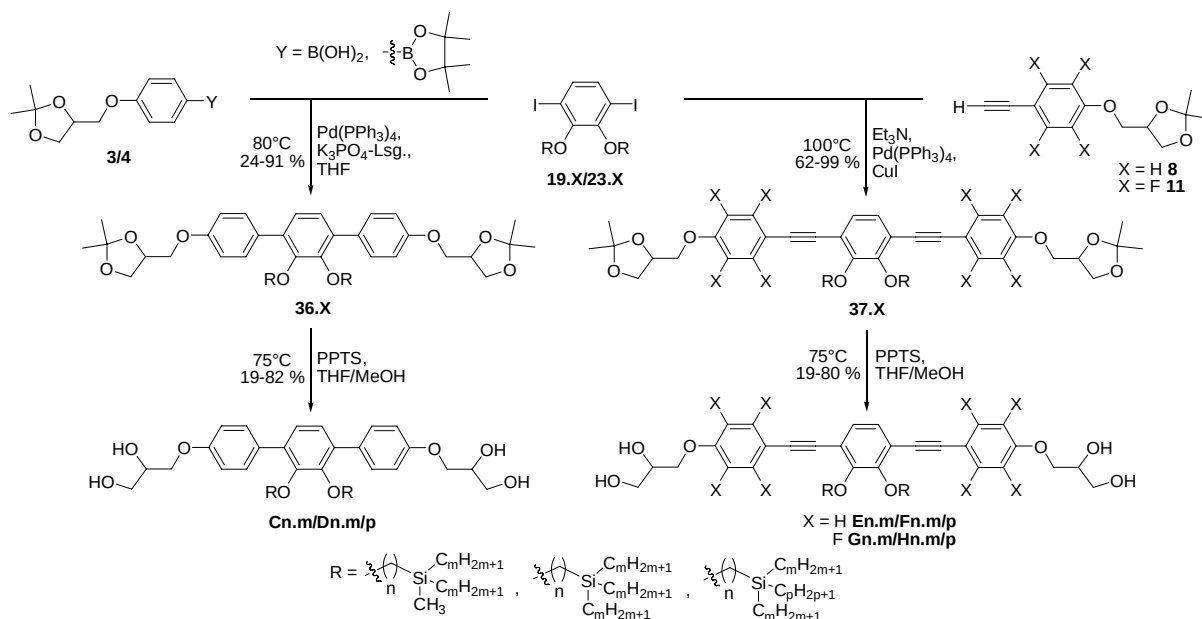
Die zuvor synthetisierte Boronsäure 3 und das Phenylacetat 13 werden nun über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach SUZUKI^[71,72], mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung als Base, THF als Lösungsmittel und dem Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), mit einander zur Reaktion gebracht. Durch anschließende Verseifung mit Natriumhydroxid in Wasser, konnte die Acetylschutzgruppe abgespalten werden und der *p*-Terphenyl-2'-ol-grundkörper 31 wurde erhalten^[53]. Nun konnten mit den zuvor synthetisierten ω -(Trialkylsilyl)alkylbromiden 25.X/27.X alkyliert werden, wodurch die Isopropyliden-geschützten Verbindungen 32.X erhalten wurden. Im Anschluss erfolgte die saure Hydrolyse der Isopropylidengruppen mit PPTS in einem Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisch, was zu den Bolapolyphilen An.m und Bn.m führte^[73]. Der Ablauf der Synthese ist in Schema 2.10 dargestellt. Für die Synthese des fluorierten Bolapolyphils BF4.6 wurde im ersten Schritt die 4-silyloxysubstituierte Boronsäure 6 mit dem 3,6-Dibromphenylether 14 über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach SUZUKI^[71,72] gekoppelt. Dabei konnte das TIPS-geschützte *p*-Terphenyl 33 isoliert werden. Die TIPS-Schutzgruppen wurden mittels einer Desilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF abgespalten, wodurch das Terphenyl-4,4'-diol 34 erhalten wurde^[74]. Über eine WILLIAMSON'SCHE Veretherung^[56] wurde das Diacetonid 35 erhalten, welches durch saure Hydrolyse mit PPTS in das Bolapolyphil BF4.6 überführt wurde^[73]. (Schema 2.11)



Schema 2.11: Synthese des Bolapolyphils AF4.6.

2.7 Synthese der Bolapolyphile mit zwei lateralen Ketten C-H

Um die Bolapolyphile Cn.m und Dn.m/p zu synthetisieren, wurden die bereits hergestellten Molekülfragmente der Boronsäurederivate **3/4** mit den Catecholethern **19.X** oder **23.X** in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach **SUZUKI**^[71,72], mittels Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Kaliumphosphat-Lösung als Base und THF als Lösungsmittel, zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich, dass Kaliumphosphat-Lösung als Base für diese Kupplungsreaktion zu höheren Ausbeuten führte, als die standardmäßig eingesetzte Natriumhydrogencarbonat-Lösung^[75]. Auf diesem Wege konnten die *p*-terphenylbasierten Vorstufen **36.X** gewonnen werden. Diese wurden im Folgenden durch saure Hydrolyse mit PPTS in einem Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisch entschützt, wobei die Isopropylidengruppe abgespalten wurde und die Bolapolyphile Cn.m und Dn.m/p isoliert werden konnten^[73]. Für die Herstellung der bistolanbasierten Bolapolyphile En.m , Fn.m/p und Gn.m , Hn.m/p wurden die Acetylene **8/11** und die Catecholether **19.X** oder **23.X** über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach **SONOGASHIRA**^[62] mit einander zur Reaktion gebracht. Dabei konnten die Bistolane **37.X** hergestellt werden. Die Isopropylidengruppen wurden durch Hydrolyse mit PPTS abgespalten, wodurch die Bolapolyphile En.m/Fn.m/p und Gn.m/Hn.m/p gewonnen werden konnten^[73]. (Schema 2.12) Die synthetisierten Verbindungen A - H sind racemische Gemische aus Diastereomeren, da als Ausgangsstoff das racemische Solketal eingesetzt wurde.



Schema 2.12: Synthese der Bolapolyphile Cn.m/Dn.m/p, En.m/Fn.m/p und Gn.m/Hn.m/p.

2.8 Aufarbeitung und chemische Strukturanalyse der Verbindungen A-H

Die Rohprodukte der Zielverbindungen wurden durch mehrmalige Säulenchromatographie (Eluent: Chloroform/Methanol = 9/1 (v/v)) aufgereinigt. Anschließend wurden die Verbindungen aus Methanol/Tetrahydrofuran umkristallisiert, die ausgefallenen Feststoffe abgesaugt und das Restlösungsmittel in einem Vakuumtrockenschrank bei 60°C und 0.1 mbar für 6 h entfernt. Die Reinheitsüberprüfung erfolgte mittels Elementaranalyse bzw. ESI-MS. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im experimentellen Teil der jeweiligen Verbindungen hinterlegt. NMR-spektroskopisch wurden die chemischen Identitäten der Verbindungen bestätigt. Ausgewählte Beispielspektren der Verbindungen A-H sind im Anhang dieser Arbeit hinterlegt.

3 Mesophasenverhalten der Bolapolyphile mit Carbosilanseitenketten

Die flüssigkristallinen Eigenschaften der synthetisierten Bolapolyphile mit einer oder zwei Carbosilanseitenketten, wird mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie, der Polarisationsmikroskopie und der Röntgenbeugung untersucht und charakterisiert. In Kapitel 5 werden diese Charakterisierungsmethoden näher erläutert. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Phasenumwandlungstemperaturen und Umwandlungsenthalpien aus dem 1. Heizzyklus mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min verwendet. In diesem Kapitel werden die Zusammenhänge Molekülstruktur und flüssigkristalliner Selbstorganisation der neu synthetisierten Verbindungen dargestellt. Durch Variation der Länge, Anzahl und Lage der Verzweigungsstelle der lateralen Ketten, welche kovalent am aromatischen π -System gebunden sind, sollte deren Auswirkungen auf das Mesophasenverhalten untersucht werden. Das Grundgerüst der Bolapolyphile wurde ebenfalls variiert. Ausgehend vom *p*-Terphenyl-Grundkörper wurde dieser, durch Einführung von Acetylen-Einheiten zwischen den Aromaten verlängert, wodurch eine 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-Struktur, im Folgenden vereinfacht Bistolan genannt, erhalten wurde. Eine weitere Variation erfolgte durch Fluorierung der außenstehenden Benzolringe der Bistolan-Struktur.

Die synthetisierten Bolapolyphile mit *p*-Terphenyl-Grundgerüst und einer lateralen Kette sollen in dieser Arbeit mit den Verbindungen mit einer linearen Kette am von LEHMANN^[50,51] und den Verbindungen mit einer verzweigten Kette bm von LEHMANN^[50] und POPPE^[52,53] in ihren flüssigkristallinen Eigenschaften verglichen werden. Hauptaugenmerk liegt hier auf der Veränderung der Gestalt der lateralen Kette und welchen Effekt diese auf die genauen Strukturen der flüssigkristallinen Mesophasen hat. Wie bereits in früheren Arbeiten beschrieben gibt es zwei Grenzfälle^[52]. Bei den Bolapolyphilen am, welche eine lineare Kette in lateraler Position besitzen, werden einfache Wabenstrukturen, bestehend aus nur einem Typ von Waben (Dreieck bis Sechseck), auch solche mit Riesenwaben, begünstigt, welche erst bei weiterer Kettenverlängerung in lamellare Phasen übergehen^[50]. Im Gegensatz dazu findet man bei analogen Verbindungen mit gleichem Kettenvolumen und verzweigten Ketten (Verbindung bm) komplexere Wabenstrukturen, bestehend aus Kombinationen sehr unterschiedlicher Waben und kubische Phasen^[52,53]. Es ergibt sich also die Frage wie eine Kombination aus linearen Spacern und mehr oder weniger stark verzweigten Endgruppen die Phasenstruktur beeinflussen. Die Bolapolyphile mit Carbosilanseitenketten, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, kombinieren diese beiden Grenzfälle.

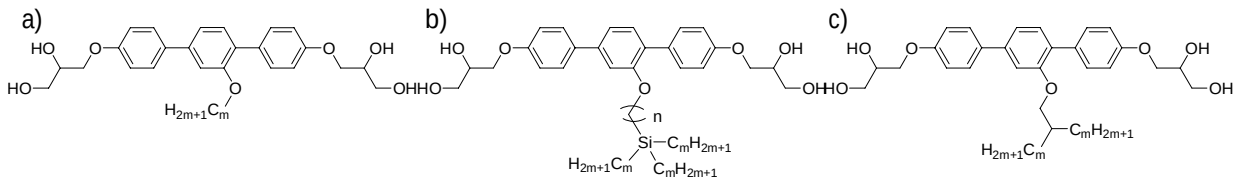


Abbildung 3: Strukturformeln der lateral gebundenen Ketten der Bolapolyphile a) am, b) Bn.m und c) bm.

Zu Beginn wurden Bolapolyphile mit einer einfach oder doppelt verzweigten lateralen Carbosilaneinheit synthetisiert. Um eine Abhängigkeit der Lage der Verzweigungsstelle zu untersuchen, wurden Spacereinheiten unterschiedlicher Längen genutzt. Während die Verbindungen $bm^{[52]}$ als solche mit direkt mit der Kernstruktur verknüpfte verzweigte Ketten aufgefasst werden können, werden in den Verbindungen Bn.m die verzweigten Enden über C_4/C_6 bzw. C_{11} -Spacer von dieser entkoppelt. Zunächst sollen die Verbindungen mit einer Butylen-Spacereinheit zwischen dem rigiden π -System und dem Siliziumatom beschrieben werden.

3.1 Bolapolyphile mit Butylen-Spacer und zwei linearen Ketten (A4.m)

Wie in Abbildung 3.1 und Tabelle 3.1 zusammenfassend dargestellt, zeigen die Bolapolyphile mit *p*-Terphenyl-Grundgerüst und nur einer lateralen Carbosilaneinheit eine Vielfalt von verschiedenen Mesophasenstrukturen in Abhängigkeit von Länge und Volumenverteilung der lateral gebundenen Kette (siehe Abb. 3.1, Tab. 3.1), welche in Folgenden beschrieben werden.

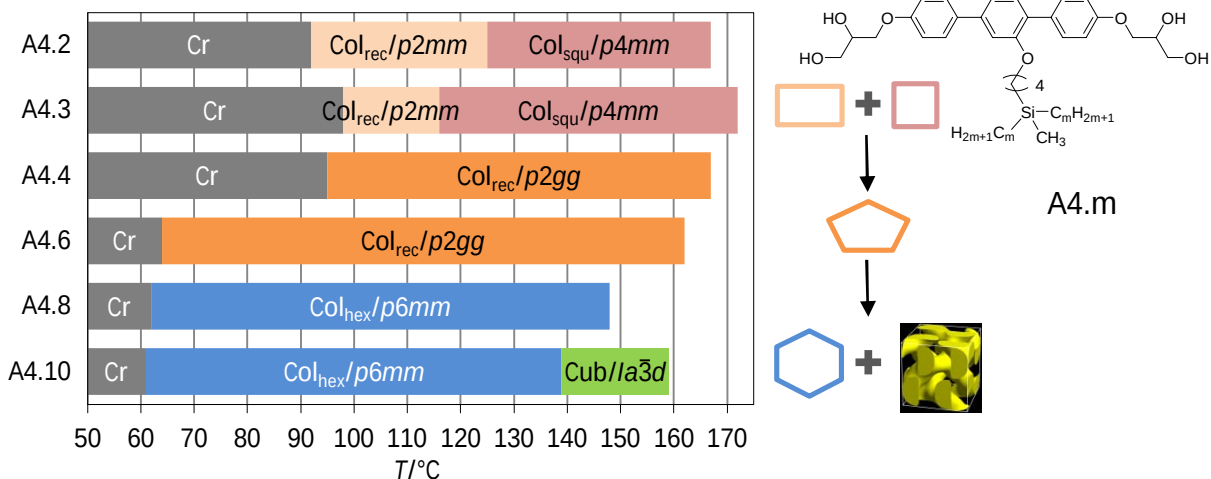


Abb. 3.1: Balkendiagramm, Phasenumwandlungen (im Heizen) und Strukturformel der Bolapolyphile A4.m.^[76,77]

Tab. 3.1: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$), Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a, b/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile A4.m.^[76,77]

Verb.	m	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
A4.2*	2	10	7	Cr 92 [10.7] Col _{rec} /p2mm 125 [0.2] Col _{squ} /p4mm 167 [6.1] Iso	2.65 (150) 3.03, 2.37 (120)	0.35
A4.3*	3	12	8	Cr 98 [14.0] Col _{rec} /p2mm 116 [0.4] Col _{squ} /p4mm 172 [6.8] Iso	2.64 (150) 3.06, 2.34 (110)	0.39
A4.4	4	14	9	Cr ₁ 80 [12.6] Cr ₂ 95 [0.8] Col _{rec} /p2gg 167 [5.4] Iso	6.75, 6.28 (140)	0.42
A4.6*	6	18	11	Cr 64 [7.6] Col _{rec} /p2gg 162 [6.0] Iso	6.75, 6.35 (140)	0.48
A4.8*	8	22	13	Cr 62 [4.7] Col _{hex} /p6mm 148 [4.1] Iso	4.18 (120)	0.53
A4.10*	10	26	15	Cr 61 [8.5] Col _{hex} /p6mm 139 [3.1] Cub/la $\bar{3}d$ 159 [1.8] Iso	7.76 (150) 4.21 (120)	0.57

*Daten aus der 2. Heizkurve

Die Verbindungen A4.2 und A4.3 ($n=2,3$) besitzen das niedrigste Alkylkettenvolumen und zeigen ein ähnliches Phasenverhalten. Daher werden im Folgenden exemplarisch die Messdaten der Verbindung A4.2 ($n=2$) diskutiert. Diese bildet zwischen 92°C und 168°C zwei unterschiedliche LC-Phasen aus. Unter dem Polarisationsmikroskop konnte durch Abkühlen aus dem isotrop flüssigen Zustand eine doppelbrechende sphärolithische Textur beobachtet werden (Abb. 3.2c), was auf eine kolumnare Phase hindeutet. Zudem treten optisch isotrope Bereiche auf, wodurch man auf eine Uniaxialität der Phase schließen kann. Es kann somit geschlossen werden, dass es sich um eine quadratisch oder hexagonal kolumnare LC-Phase handelt. Unter Verwendung eines λ -Plättchens kann eine Blauverschiebung von südwestlicher nach nordöstlicher Richtung beobachtet werden. Die Phase ist somit optisch negativ und weist ein negatives Vorzeichen der Doppelbrechung auf, was bedeutet, dass die *p*-Terphenyl-Grundgerüste der Verbindungen orthogonal zur Kolumnenlängsachse organisiert sind. Beim Abkühlen der Verbindung bildet sich ab einer Temperatur von 125°C eine schwach doppelbrechende Textur, in den zuvor optisch isotropen Bereichen, aus (Übergang schwarz $\rightarrow$ grau in Abb. 3.2d), was auf eine Biaxialität der Tieftemperaturphase schließen lässt.

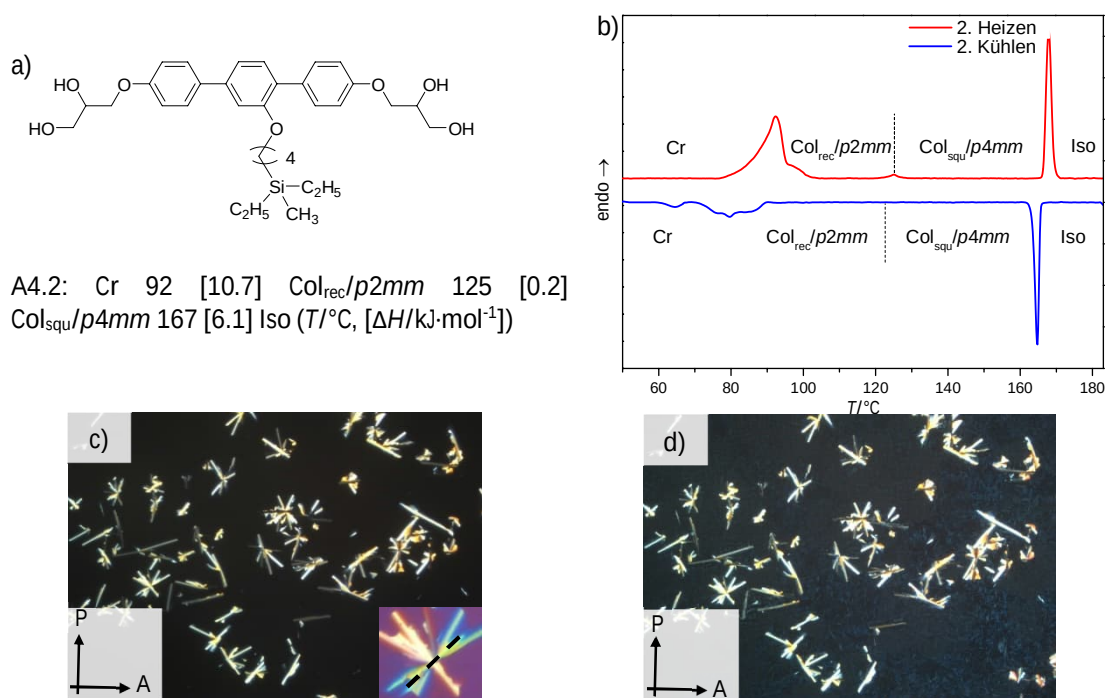


Abb. 3.2: Verbindung A4.2 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Col_{squ}/p4mm-Phase bei 160°C (rechts unten: Ausschnitt mit λ -Plättchen und eingezeichneter Indikatrix), d) Textur der Col_{rec}/p2mm-Phase bei 110°C.

Um diese Phasen näher zu charakterisieren, wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Dabei konnte sowohl für die Hoch- als auch für die Tieftemperaturphase eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich bei $d = 0.46$ nm detektiert werden, was ca. dem mittleren Abstand der aromatischen π -Systeme entspricht. Zudem ist eine weitere diffuse Streuung bei $d = 0.57$ nm zu beobachten, welche dem mittleren Abstand der Diethylmethylsilan-Fragmente entsprechen könnte (Abb. 3.4a,b). Das Vorhandensein ausschließlich diffuser Streuungen im Weitwinkelbereich belegt, dass es sich um eine flüssigkristalline Phase handelt. Für die optisch einachsige Hochtemperaturphase konnten drei Reflexe im Kleinwinkelbereich gefunden werden. Diese wurden als (10)-, (11)- und (20)-Reflex im Verhältnis $1:\sqrt{2}:2$ eines quadratischen Gitters mit $p4mm$ -Symmetrie mit einem Gitterparameter von 2.65 nm indiziert. Die Untersuchung der biaxialen Tieftemperaturphase zeigte vier scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, welche als (10)-, (01)-, (11)- und (20)-Reflex eines rechtwinkligen Gitters mit $p2mm$ -Symmetrie zugeordnet werden können. Die Gitterparameter dieser Col_{rec}/p2mm-Phase betragen $a_{\text{rec}} = 3.03$ nm und $b_{\text{rec}} = 2.37$ nm (Abb. 3.4a,b). Mit diesen Informationen und der relativen Intensität der Reflexe im Kleinwinkelbereich ist es möglich Elektronendichtekarten zu erzeugen (Abb. 3.3) Zwei mögliche Phasenzuordnungen (0 und π) gibt es für jeden Reflex. Somit erhält man 2^n Elektronendichtekarten (n – Anzahl der verwendeten Reflexe). Für das exemplarische Beispiel der Col_{rec}/p2mm-Phase der Verbindung A4.2, bei der drei Reflexe ((10), (01), (11)) zur Berechnung verwendet wurden, ergeben sich somit acht ED-Karten (Abb. 3.3).

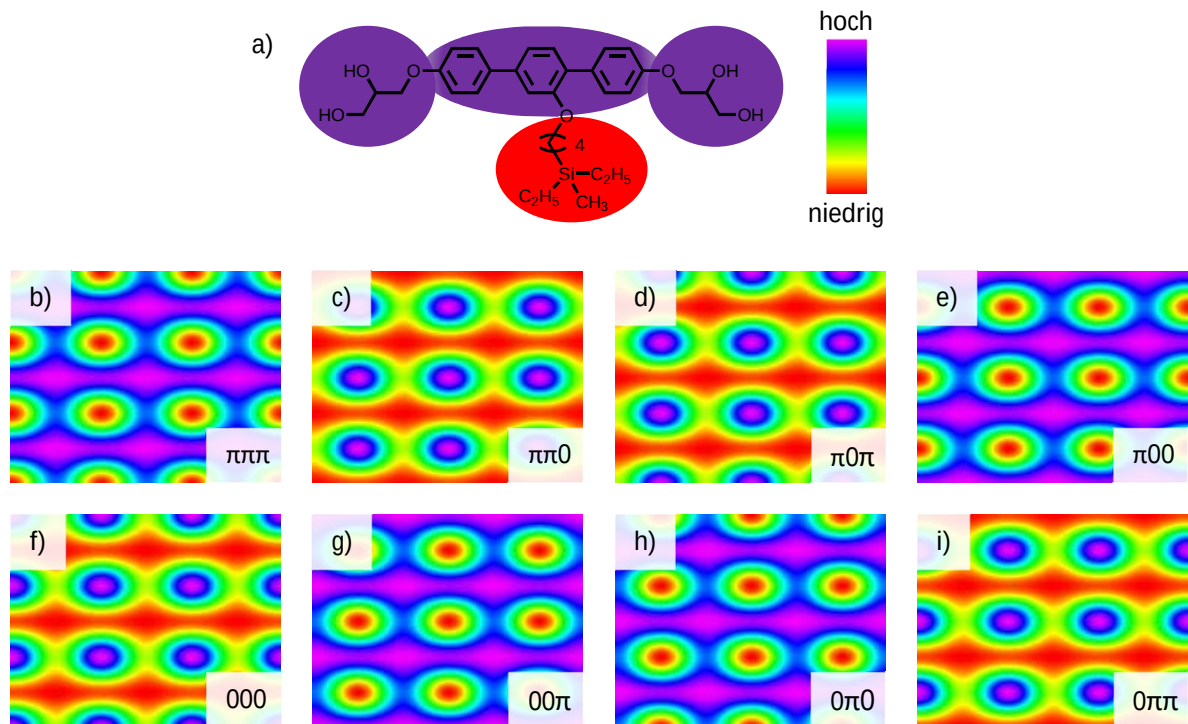


Abb. 3.3: Verbindung A4.2 a) Elektronendichteverteilung, b-i) generierte Elektronendichtekarten aus den Reflexen (10), (01) und (11) der $Col_{rec}/p2mm$ -Phase mit verschiedenen Phasenkombinationen.

Die passende ED-Karte wird nun anhand der Elektronendichteverteilung innerhalb des Moleküls bestimmt. Zuvor können bereits die ED-Karten f) bis i) ausgeschlossen werden, da diese mit der oberen Reihe b) bis e) identisch und nur um $a/2$ verschoben sind. Die Glyceroleinheit der Bolapolyphile besitzt die höchste Elektronendichte gefolgt von dem p -Terphenylsegment. Da bereits bekannt ist, dass die hier beschriebenen Bolapolyphile bevorzugt Wabenstrukturen ausbilden, müssen zwei Bereiche mit hoher Elektronendichte über eine mittlere Elektronendichte miteinander verbunden sein. Daher fallen die Phasenkombinationen $\pi\pi0$ und $\pi0\pi$ raus. Die ED-Karten b) und e) sehr ähnlich und unterscheiden sich, in Bezug auf die Elektronendichteverteilung, nicht. Daher wurde die Elektronendichtekarte mit der Phasenkombination $\pi\pi\pi$ für die weitere Diskussion ausgewählt. Die folgenden Elektronendichtekarten wurden ebenfalls nach diesem Schema selektiert. In Abbildung 3.4 sind die Diffraktogramme der Verbindung A4.2, Elektronendichtekarten der Phasenkombination $\pi\pi\pi$ in beiden Fällen und die zugehörigen Modelle der jeweiligen Phasen dargestellt.

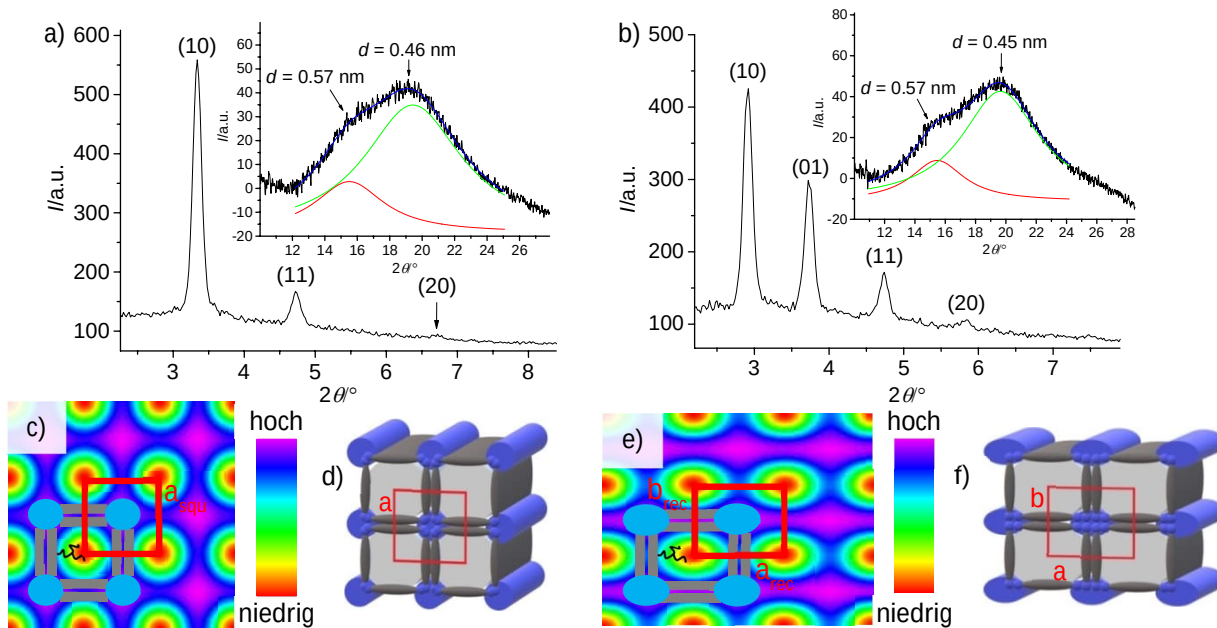


Abb. 3.4: Verbindung A4.2 a) SAXS und WAXS der $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase bei 150°C , b) SAXS und WAXS der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase bei 120°C , c) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi\pi\pi$) der $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, grau - rigides Fragment, blau – polare Glycerolgruppen, schwarz – laterale Ketten, d) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ -Phase, e) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi\pi\pi$) der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, grau - rigides Fragment, blau – polare Glycerolgruppen, schwarz – laterale Ketten, f) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase.

Sowohl bei der $p2mm$ - als auch bei der $p4mm$ -Phase bilden die aromatischen π -Systeme die Seiten der Viereckstruktur. Die Ecken dieser Vierecke werden über die Wasserstoffbrückenbindungen, welche durch die terminalen Glycerolgruppen gebildet werden, generiert. Die in lateraler Position angebrachten flexiblen Ketten füllen dabei die Flächen dieser Wabenstrukturen aus^[30]. Mit Hilfe des Gitterparameters und der molekularen Volumina der jeweiligen Bolapolyphile, welche nach dem Inkrementsystem von IMMIRZ^[78] bestimmt wurden, ist es möglich, die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle und pro Kolumnenwand zu berechnen. Dabei wird ersichtlich, dass sich in der $p2mm$ -Phase der Verbindung A4.2 1.9 Moleküle und bei Verbindung A4.3 1.8 Moleküle pro Kolumnenwand befinden. In der $p4mm$ -Phase organisieren sich 1.85 Moleküle bei Verbindung A4.2 und 1.7 Moleküle bei Verbindung A4.3 pro Kolumnenwand. Dies bedeutet, dass jeweils in beiden Phasen die Kolumnenwände aus ca. zwei Rücken-an-Rücken organisierten Molekülen gebildet werden. Mit Zunahme des Kettenvolumens verringert sich die Dicke der Wände, da durch die Erhöhung des Kettenvolumens auch mehr Raum in den Zellen zur Verfügung stehen muss. Die molekulare Packung der p -Terphenylsegmente ist durch die Erhöhung des Kettenvolumens und durch die Verzweigung der Kette in Grenzflächennähe gestört. Dieser Effekt der Verringerung der Wanddicke ist in Abbildung 3.5b schematisch dargestellt.

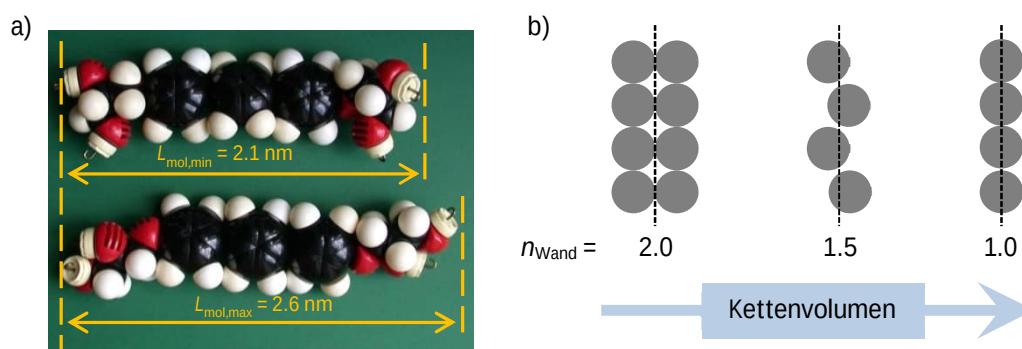


Abb. 3.5 a) Länge des Glycerol-substituierten *p*-Terphenyl-Grundgerüsts in gestauchter Konformation (oben) und in gestreckter Konformation (unten), b) Variation der Wandstrukturen der Spalten.

Tab. 3.2: Strukturdaten der Viereckswabenstrukturen der Verbindungen A4.2 und A4.3.

Verb.	Phase	<i>a, b</i> /nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
A4.2	Col _{squ} / <i>p4mm</i>	2.65	0.78	3.23	3.69	1.85
	Col _{rec} / <i>p2mm</i>	3.03, 2.37	0.78	3.30	3.77	1.89
A4.3	Col _{squ} / <i>p4mm</i>	2.64	0.83	3.21	3.44	1.72
	Col _{rec} / <i>p2mm</i>	3.06, 2.34	0.83	3.29	3.53	1.77

V_{mol} wurde mit dem Volumeninkrementensystem nach IMMIRZI bestimmt^[78], $V_{\text{Zelle}} = a_{\text{squ}}^2 \cdot h$ für quadratisch kolumnare Phasen und $V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h$ für rechteckig kolumnare Phasen ($h = 0.46$ nm, bestimmt aus der Weitwinkelstreuung, beschreibt den mittleren Abstand der Terphenylsegmente und Alkylketten), $n_{\text{Zelle}} = (0.5 \cdot (k_{\text{l}} + k_{\text{cr}}) / k_{\text{cr}}) \cdot (V_{\text{Zelle}} / V_{\text{mol}}) = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}} / V_{\text{mol}})$, k_{l} – durchschnittlicher Packungskoeffizient einer Flüssigkeit (0.55), k_{cr} – durchschnittlicher Packungskoeffizient eines Kristalls (0.7), n_{wand} – Anzahl Moleküle pro Spaltenwand.

Durch Verlängerung der Alkylkette an der Verzweigungsstelle, kommt es zu einer Änderung der Mesophasenstruktur. Da die Bolapolyphile A4.4 und A4.6 ein ähnliches Phasenverhalten zeigen, wird am Beispiel der Verbindung A4.6 die Auswertung und Diskussion der Messdaten durchgeführt. Diese Verbindung bildet zwischen 64°C und 162°C eine doppelbrechend LC-Phase mit sphärolithischer Textur (siehe Abb. 3.6c,d) aus, was auf eine kolumnare Phase schließen lässt. Es handelt sich zudem hierbei um eine biaxiale Phase, da durch Drehung der Probe unter dem Polarisationsmikroskop ($0^\circ < \alpha < 90^\circ$), die optisch isotropen Bereiche in doppelbrechende Bereiche überführt werden können.

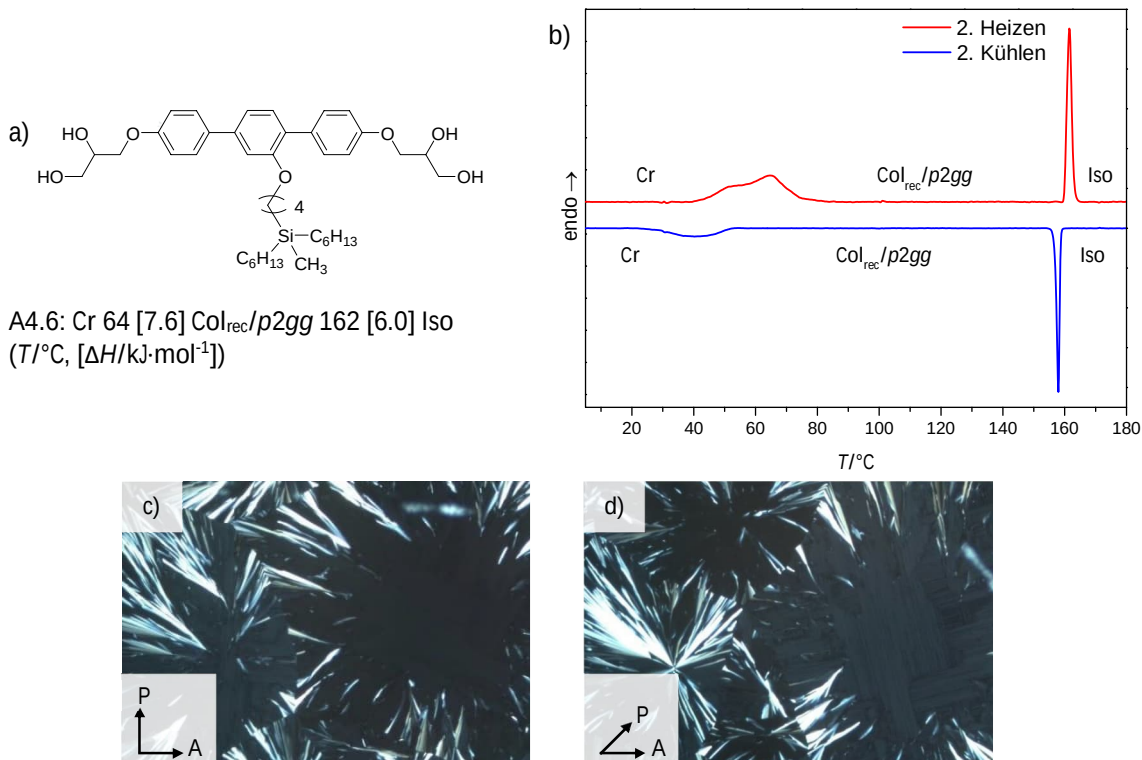


Abb. 3.6: Verbindung A4.6 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizen, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Col_{rec}/p2gg-Phase bei 130°C ($\alpha = 90^\circ$), d) Textur der Col_{rec}/p2gg-Phase bei 130°C ($0^\circ < \alpha < 90^\circ$).

Durch röntgenographische Untersuchungen konnte im WAXS-Bereich eine diffuse Streuung bei $d = 0.46$ nm (Abb. 3.7b) detektiert werden, was für das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase spricht. Zudem konnten im SAXS-Bereich scharfe Reflexe beobachtet werden, welche als (11)-, (20)-, (02)-, (21)- und (12)-Reflexe einer Col_{rec}/p2gg-Phase (Abb. 3.7a) indiziert werden können (siehe Kapitel 3.8 Vgl. B4.sec-5 p4gm-Phase). Dabei bilden auch hier die aromatischen π -Systeme die Seiten und die terminalen Glycerolgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen die Ecken der pentagonalen Waben. Die lateralen Ketten dienen der Füllung der Pentagone. Diese können aufgrund ihres Volumens nur Pentagone bilden, in denen alle Innenwinkel unterschiedlich sind. Mit Hilfe der Gitterparameter und der molekularen Volumina, kann die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle sowie pro Kolumnenwand berechnet werden. Insgesamt befinden sich 20 Moleküle für die Verbindung A4.4 und 18 Moleküle für Verbindung A4.6 in einer Einheitszelle. Daraus ergibt sich, dass sich 2.0 Moleküle bei Verbindung A4.4 und 1.8 Moleküle für Verbindung A4.6 pro Kolumnenwand befinden. Auch in dieser LC-Phase befinden sich ca. 2 Moleküle im lateralen Querschnitt der Wände. Die Tendenz, dass mit Erhöhung des lateralen Kettenvolumens auch die Anzahl der Moleküle pro Kolumnenwand abnimmt (von 2.0 für $n = 4$ zu 1.8 für $n = 6$), konnte auch hier beobachtet werden. In Abbildung 3.7c ist ein 3D-Modell der Col_{rec}/p2gg-Phase zu finden. Auf Grund der starken Überlappungen der Reflexe im Kleinwinkelbereich ist es jedoch nicht möglich eine Elektronendichtekarte der Verbindung A4.6 zu generieren. Bei Kettenverlängerung von $n = 2/3$ zu $n = 4/6$ reicht das Volumen der Zellen mit quadratischem

Querschnitt und einer Höhe h von 0.4 nm ($V_{\text{squ}} = 2.03 - 3.11 \text{ nm}^3$) nicht mehr aus und es kommt zur Ausbildung einer neuen LC-Phase mit Fünfeckparkettierung.

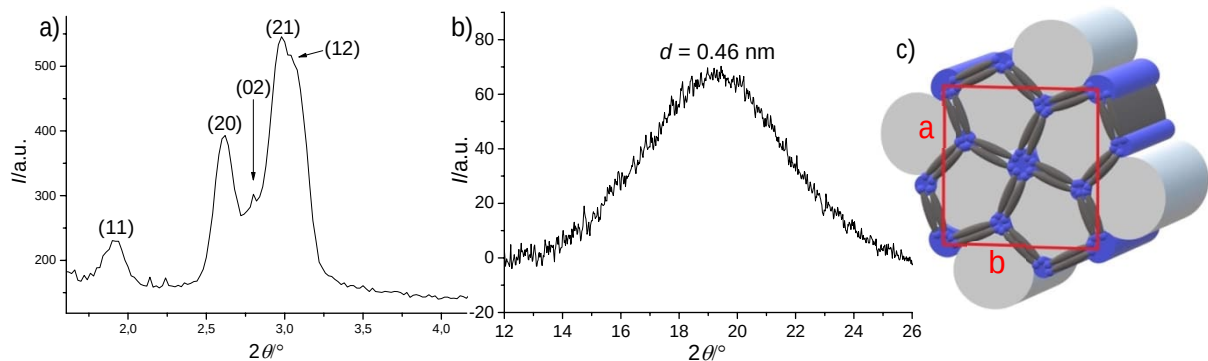


Abb. 3.7: Verbindung A4.6 a) SAXS bei 140°C, b) WAXS bei 140°C, c) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase.

Tab. 3.3: Strukturdaten der Fünfeckwabenstrukturen der Verbindungen A4.4 und A4.6.

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
A4.4	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.77, 6.28	0.88	19.56	19.78	1.98
A4.6	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.75, 6.35	0.98	19.72	17.91	1.79

$V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h$ für rechteckig kolumnare Phasen, siehe Berechnung Tab. 3.2.

Werden die beiden Alkylketten an der Verzweigungsstelle weiter verlängert, kommt es ab einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffen zur Ausbildung einer neuen LC-Phase. Die Verbindungen A4.8 und A4.10 bilden dieselbe doppelbrechende Phase aus. Es ist zu beobachten, dass die Verbindung A4.10 zudem eine optisch isotrope Mesophase als Hochtemperaturphase ausbildet, daher werden im Folgenden die Messdaten dieser Verbindung diskutiert. Beim Erwärmen von A4.10 kommt es ab einer Temperatur von 61°C zu einem Phasenübergang von kristallin zu einer flüssigkristallin doppelbrechenden Phase, welche eine hohe Viskosität besitzt und eine sphärolithische Textur mit optisch isotropen Bereichen ausbildet (Abb. 3.8c). Mit einem λ -Verzögerungsplättchen, kann nachgewiesen werden, dass es sich um eine Phase handelt, welche optisch negativ ist ($n < 0$). Dies lässt auf eine Wabenstruktur schließen. Über 139°C kommt es zur Auslöschung der doppelbrechend sphärolithischen Textur (Abb. 3.8d). Im Temperaturbereich zwischen 139°C und 159°C bildet sich nun eine optisch isotrope Phase aus, welche eine hohe Viskosität aufweist. Dies deutet auf eine kubische Phase hin (siehe Abb. 3.8).

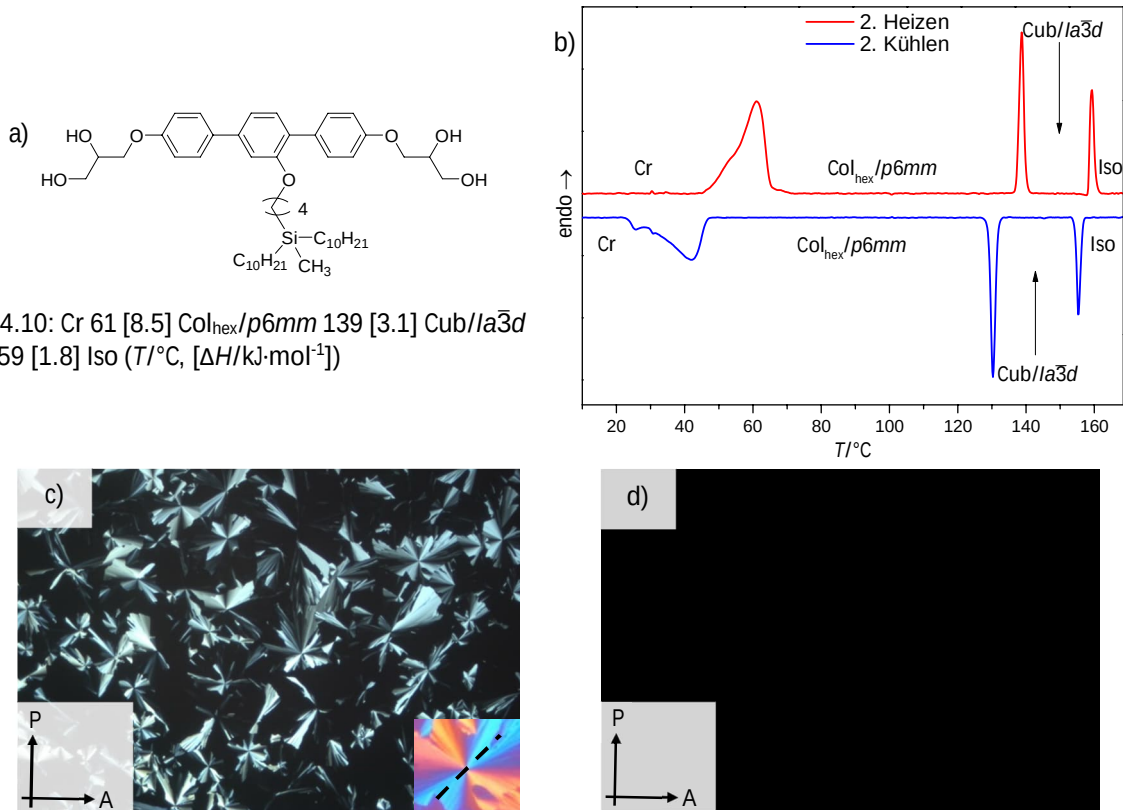


Abb. 3.8: Verbindung A4.10 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Col_{hex}/p6mm-Phase bei 120°C (rechts unten: Ausschnitt mit λ-Plättchen und eingezeichnete Indikatrix), d) Aufnahme der Cub/la3d-Phase bei 150°C.

Die röntgenographische Untersuchung der Tieftemperaturphase bei 120°C zeigte eine diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.46$ nm und im Kleinwinkelbereich konnten drei scharfe Reflexe im Verhältnis $1:2:\sqrt{7}$ detektiert werden, welche den (10)-, (20)- und (21)-Reflexen einer hexagonal kolumnaren Phase mit $p6mm$ -Symmetrie ($V_{\text{hex}} = 5.27 - 8.08$ nm³) zugeordnet werden können. Anhand des berechneten Gitterparameters von $a_{\text{hex}} = 4.21$ nm lässt sich schlussfolgern, dass es sich hierbei um eine regelmäßige Sechseckwabenstruktur handelt. Die alternative Möglichkeit, dass eine hexagonale Phase mit Dreieckparkettierung gebildet wird, kann anhand des Gitterparameters ausgeschlossen werden, da dieser dann ungefähr der Moleküllänge ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6$ nm) entsprechen müsste. Im Falle der hexagonalen Wabenstruktur gilt $L_{\text{hex}} = a_{\text{hex}}/\sqrt{3}$, wodurch $L_{\text{hex}} = 2.43$ nm erhalten wird und ungefähr mit der gestreckten Moleküllänge ($L_{\text{mol,max}} = 2.6$ nm) übereinstimmt. Die Hochtemperaturphase zeigte bei 150°C ebenfalls in der WAXS-Aufnahme eine diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.47$ nm. Der Kleinwinkelbereich lieferte vier Reflexe im Verhältnis $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}$, welche den hkl-Werten (211), (220), (321) und (400) einer kubischen Elementarzelle mit $la\bar{3}d$ -Symmetrie zugeordnet werden können. Der Gitterparameter dieser Phase beträgt $a = 7.76$ nm (siehe Abb. 3.9).

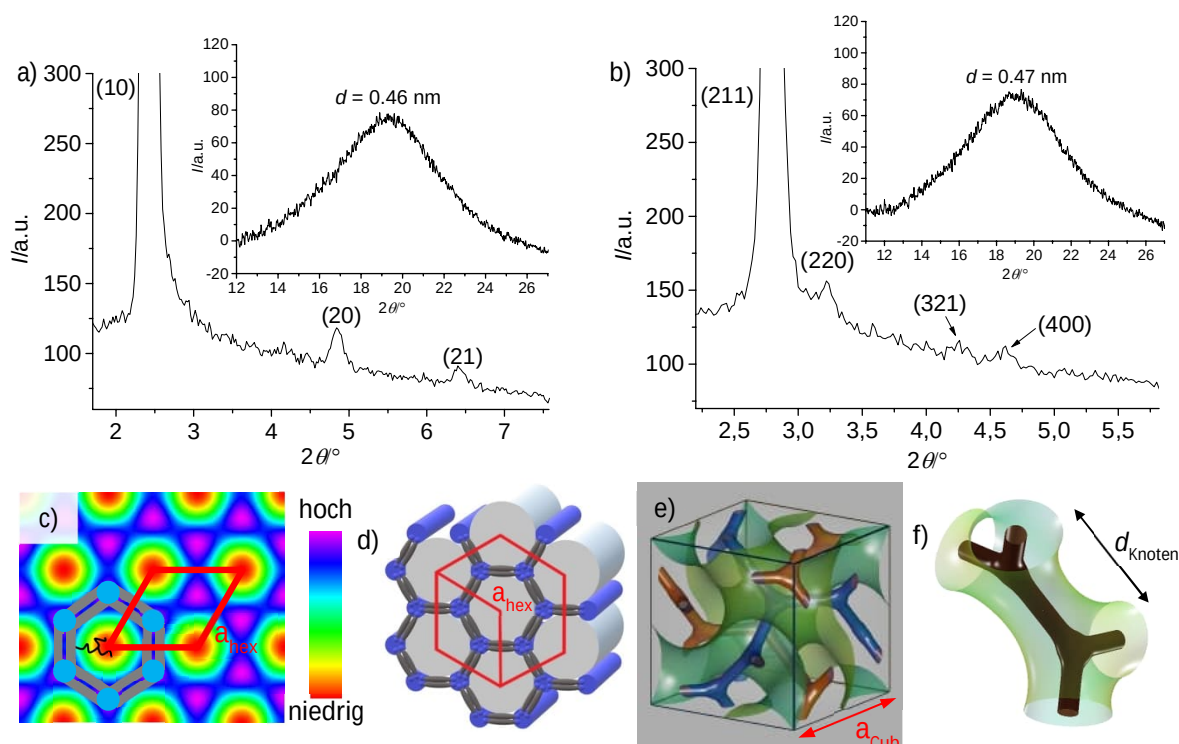


Abb. 3.9: Verbindung A4.10 a) SAXS und WAXS der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase bei 120°C , b) SAXS und WAXS der $\text{Cub}/la\bar{3}d$ -Phase bei 150°C , c) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi 0$) der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, grau – rigides Fragment, blau – polare Glycerolgruppen, schwarz – lateral silylierte Alkylkette, d) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase, e) 3D-Modell der $\text{Cub}/la\bar{3}d$ -Phase^[79], f) Ausschnitt aus dem 3D-Modell einer $\text{Cub}/la\bar{3}d$ -Phase^[80].

Bei der hexagonal kolumnaren Phase mit $p6mm$ -Symmetrie werden die Seiten der Kolumnen aus den p -Terphenylen und die Ecken aus den terminalen Glyceroleinheiten, welche über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind, gebildet. Der Raum innerhalb der Kolumne wird durch die lateralen Ketten ausgefüllt. Die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle entspricht 5.7 Moleküle für Verbindung A4.8 und 5.3 Moleküle für Verbindung A4.10, was einer Wanddicke von 1.9 (Verbindung A4.8) bzw. 1.8 (Verbindung A4.10) entspricht. Die $la\bar{3}d$ -Phase ist eine bikontinuierliche kubische Phase, die aus zwei interpenetrierenden Netzwerken, welche spiegelsymmetrisch zueinander sind, aufgebaut. Getrennt sind diese durch das Kontinuum der fluiden Alkylketten. Die Netzwerke der kubischen $la\bar{3}d$ -Phase sind über 3-fach Knoten verknüpft und durch eine Gyroid-Minimalfläche (SCHOEN'sche Minimalfläche) voneinander getrennt. Daher wird diese auch als Doppelgyroidstruktur bezeichnet^[35,81]. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie die Moleküle sich in der kubischen Phase organisieren können. In den meisten Fällen sind bei Bolapolyphilen die aromatischen Grundgerüste in Bündeln (Rod-bundles) innerhalb der Netzwerke parallel zur Segmentlängsachse organisieren, wobei die polaren Glycerolgruppen die Knoten bilden und die lateralen Alkylketten das Kontinuum füllen. Diese Variante der Organisation wurde erstmals bei den Bolapolyphilen mit Biphenyl-Einheiten vorgeschlagen^[81]. Anhand des Gitterparameters und der geometrischen Beziehungen ist es möglich, den Abstand zwischen zwei Knotenpunkten zu berechnen ($d_{\text{Knoten}} = a_{\text{Cub}}/(2 \cdot \sqrt{2})$). Für die Bolapolyphile mit Biphenyl-

Einheit entspricht dies der doppelten Moleküllänge, was bedeutet, dass sich in diesem Fall zwei Bündel zwischen den Knotenpunkten organisieren sollten^[81]. Bei der Berechnung der Knotenabstände für Verbindung A4.10 nach der Gleichung $d_{\text{Knoten}} = a_{\text{Cub}} / (2 \cdot \sqrt{2})$ wird ein Wert von $d_{\text{Knoten}} = 2.74 \text{ nm}$ erhalten. Dieser Wert entspricht ca. der Moleküllänge ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6 \text{ nm}$), was heißt, dass bei dem Bolapolyphil A4.10 zwischen den Knotenpunkten der $1a\bar{3}d$ -Phase jeweils nur ein Bündel vorliegt (Abb. 3.10d). Daraus ergibt sich nach $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}} / 24$, dass sich 14.7 Moleküle in einem Bündel organisieren. Anhand dieser Berechnungen, kann angenommen werden, dass dieses Organisationsmodell der kubischen $1a\bar{3}d$ -Phase für diese Bolapolyphile wahrscheinlich ist. Alternative Organisationsformen mit den *p*-Terphenylsegmenten auf den Grenzflächen würde nach $n_{\text{Dicke}} = h_{\text{Dicke}} / S$ ($S = 2.4533 \times a_{\text{Cub}}^2 = 147.73 \text{ nm}^3$, $h_{\text{Dicke}} = V_{\text{CU/UC}} / S = 1.55 \text{ nm}$, $V_{\text{CU/UC}} = n_{\text{Zelle}} \times V_{\text{CU/mol,LC}} = 228.28 \text{ nm}^3$, n_{Zelle} siehe Tab. 3.4, $V_{\text{CU/mol,LC}} = V_{\text{CU/mol}} \times 0.7/0.55 = 0.65 \text{ nm}^3$, $V_{\text{CU/mol}}$ Volumen des Terphenyls mit Glyceroleinheiten = 0.51 nm^3) zu einer Dicke dieser Grenzfläche von 3.3 Molekülen führen, was wenig wahrscheinlich ist (Berechnung nach Ref. ^[82]). Bei X-förmigen Bolapolyphilen mit Oligo(phenylenethinyl)-Grundgerüst konnte wiederum eine Organisation zwischen den Netzwerken nachgewiesen werden^[82]. Die aromatischen Grundgerüste liegen dabei im Kontinuum und die polaren Glycerolgruppen bilden die Netzwerke aus. Somit werden die Netzwerkstrukturen durch die rigiden aromatischen Molekülteile miteinander verbunden. Der Abstand zwischen den Netzwerken, welcher mit Hilfe des Gitterparamters $a_{\text{Cub}} = 7.76 \text{ nm}$ der Verbindung A4.10 berechnet werden kann, beträgt für dieses Bolapolyphil $d_{\text{Netzwerk}} = 3.36 \text{ nm}$ ($d_{\text{Netzwerk}} = a_{\text{Cub}} \cdot \sqrt{3}/4$). Da die Moleküllänge ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6 \text{ nm}$) kürzer ist als der Abstand der Netzebenen, ist auch diese Möglichkeit der Organisation unwahrscheinlich.

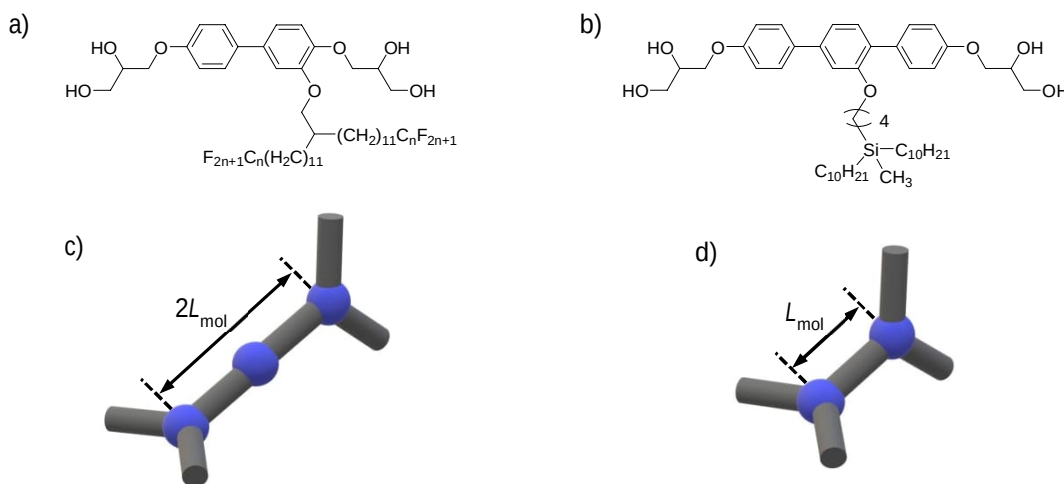


Abb. 3.10: Bolapolyphile a) mit Biphenyl-Grundgerüst und fluorierten Alkylketten^[81], b) mit *p*-Terphenyl-Grundgerüst und silylierten Alkylketten, c) 3D-Bündelstruktur der $1a\bar{3}d$ -Phase mit doppelter Moleküllänge, grau – Bündel rigider Fragmente, blau – polare Glycerolgruppen, d) 3D-Bündelstruktur der $1a\bar{3}d$ -Phase mit einfacher Moleküllänge, grau – Bündel rigider Fragmente, blau – polare Glycerolgruppen.

Tab. 3.4: Strukturdaten der Sechseckwabenstrukturen und kubischen Phase der Verbindungen A4.8 und A4.10.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
A4.8	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.18	1.08	6.96	5.74	1.91	-	-
A4.10	$\text{Cub}/Ia\bar{3}d$	7.76	1.18	467.29	352.45	-	2.74	14.69
	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.21	1.18	7.06	5.32	1.77	-	-

$V_{\text{Zelle}} = a^3$ für kubische Phasen und $V_{\text{Zelle}} = \sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot h$ für hexagonal kolumnare Phasen, d_{Knoten} – Abstand zwischen zwei multivalenten Knoten, $d_{\text{Knoten}} = a/(2 \cdot \sqrt{2})$, $n_{\text{Bündel}}$ – Anzahl der Moleküle pro Bündel, $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}}/24$ für $Ia\bar{3}d$ -Phasen, siehe Berechnung Tab. 3.2.

Durch weitere Kettenverlängerung von $n = 4/6$ zu $n = 8/10$ reicht das Volumen der Fünfeckwaben ($V_{\text{Pentagon}} = 3.49 - 5.35 \text{ nm}^3$) nicht mehr aus, was zur Ausbildung neuer flüssigkristalliner Phasen mit Sechseckparkettierung ($V_{\text{Hexagon}} = 5.27 - 8.08 \text{ nm}^3$) und einer doppelgyroidalen Netzwerkstruktur mit $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie führt.

3.2 Bolapolyphile mit verzweigten Ketten und Alicyclen (A4.R)

Im nächsten Schritt stand die Frage, wie sich eine nochmalige Verzweigung der verzweigten Ketten und der Ersatz der linearen Ketten durch Cyclen gleicher Kohlenstoffanzahl auswirken. In Abbildung 3.11 sind die Strukturen der Bolapolyphile A4.R^[76,77] zusammengefasst.

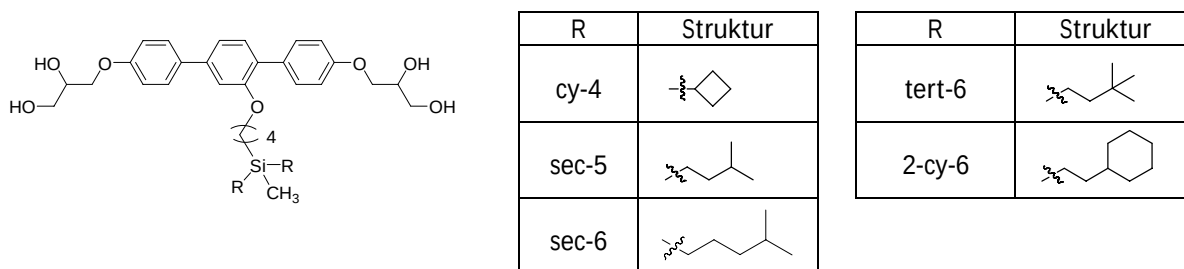


Abb. 3.11: Strukturen der Bolapolyphile A4.R mit cyclischen und verzweigten Alkylketten am Silizium.

Tab. 3.5: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$), Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a, b/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile A4.R^[76,77].

Verb.	R	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
A4.cy-4*	4	14	8	Cr ₁ 91 [3.9] Cr ₂ 114 [4.4] $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ 170 [6.4] Iso	2.64 (140)	0.40
A4.sec-5*	5	16	9	Cr 54 [7.7] $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ 171 [8.0] Iso	6.78, 6.36 (140)	0.45
A4.sec-6*	6	18	10	Cr 63 [5.8] $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ 164 [6.1] Iso	6.74, 6.32 (140)	0.48
A4.tert-6*	6	18	9	Cr 70 [2.9] $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ 171 [5.5] Iso	6.71, 6.37 (140)	0.48
A4.2-cy-6*	8	22	11	Cr 82 [0.3] $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ 153 [5.1] Iso	6.66, 6.40 (140)	0.52

*Daten aus dem 2.Heizzyklus

Das Bolapolyphil mit Cyclobutyl-Substituent an der Verzweigungsstelle bildet eine quadratisch kolumnare Phase mit $p4mm$ -Symmetrie aus, welche auch bei den Verbindungen A4.2 und A4.3 mit n -Alkylketten am Silizium gefunden wurden (siehe Tab. 3.5), nicht jedoch für A4.4 mit identischer Kohlenstoffanzahl (siehe Kapitel 3.1). Die Verbindungen mit den Isomeren der

Pentyl-, Hexyl- und Octyl-Substituenten am Silizium bilden Fünfeckwabenstrukturen mit $p2gg$ -Symmetrie aus, die ebenfalls für die Bolapolyphile A4.4 und A4.6 beobachtet wurden. Durch die Umverteilung des Volumens hin zur Verzweigungsstelle ist zu beobachten, dass der Mesophasentyp im Wesentlichen erhalten bleibt und nur eine leichte Verschiebung der $p2gg$ -Phase zu längeren Ketten erfolgt. Selbst die Symmetrie der 5-Eckparkettierung bleibt erhalten und wird nicht durch $p4gm$ ersetzt. Auch der Einfluss auf die Stabilität der LC-Phasen ist nur gering. Der, in den meisten Fällen leicht destabilisierende Effekt des Mesophasenbereichs ist sehr gut in Abbildung 3.12 im linken Balkendiagramm zu beobachten. Der nur geringe Effekt der massiven sterischen Überfrachtung an den Kettenenden auf die Selbstorganisation, insbesondere für A4.tert-6, ist überraschend.

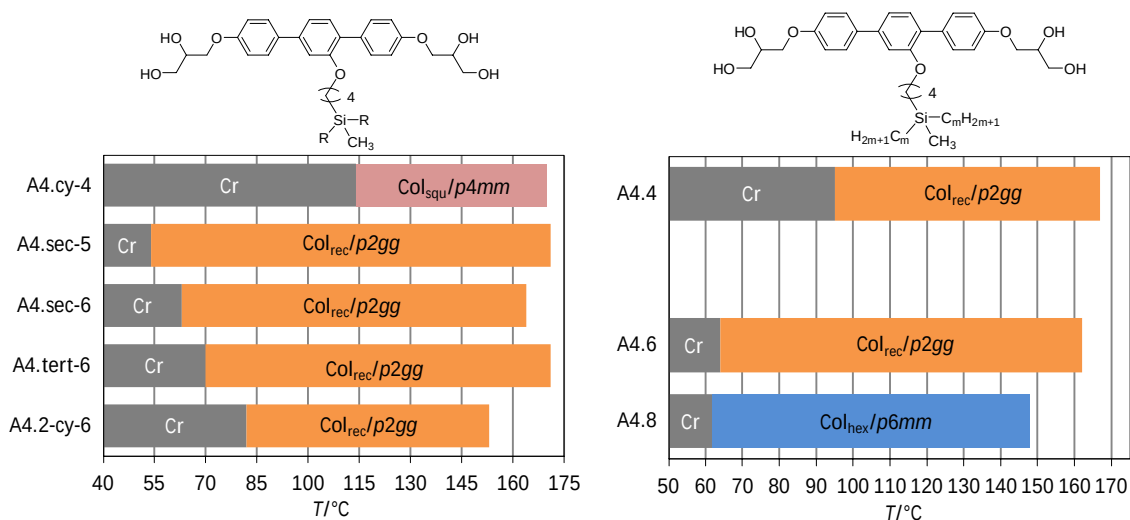


Abb. 3.12: Balkendiagramme der Bolapolyphile A4.R mit verzweigten, cyclischen (links) und A4.m linearen (rechts) Substituenten nach der Verzweigungsstelle (Temperaturen aus dem 2. Heizzyklus).^[76,77]

Tab. 3.6: Strukturdaten der Viereck- und Fünfeckwabenstrukturen der Verbindungen A4.cy-4, A4.sec-5, A4.sec-6, A4.tert-6 und A4.2-cy-6.

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
A4.cy-4	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	2.64	0.85	3.21	3.36	1.68
A4.sec-5	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.78, 6.36	0.93	19.84	18.99	1.90
A4.sec-6	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.74, 6.32	0.98	19.59	17.79	1.78
A4.tert-6	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.71, 6.37	0.98	19.66	17.85	1.79
A4.2-cy-6	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.66, 6.40	1.05	19.61	16.62	1.66

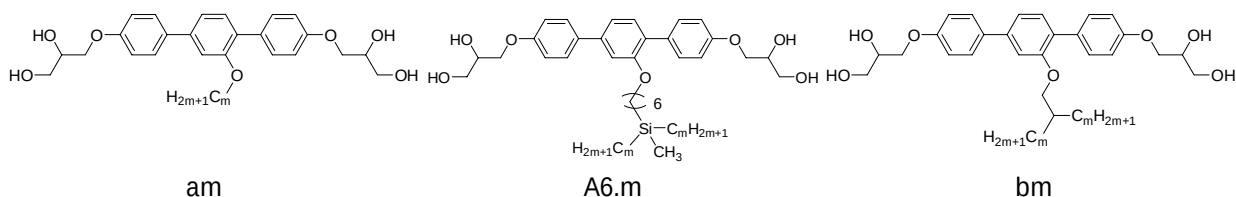
siehe Berechnung Tab. 3.2.

Die Bolapolyphile mit p -Terphenyl-Grundgerüst zeigen eine Vielfalt von verschiedenen Mesophasenstrukturen in Abhängigkeit von Länge und Volumenverteilung der lateral gebundenen Alkylkette. Die Bolapolyphile A4.m weisen eine ähnliche Phasenabfolge in Abhängigkeit des Alkylkettenvolumens, wie die Bolapolyphile am. Dabei konnte ein Übergang von rechteckig und quadratisch kolumnaren Phasen mit Viereckparkettierung über eine rechteckig kolumnare Phase mit pentagonaler Parkettierung bis hin zu der hexagonal kolumnaren Phase und der kubischen $la\bar{3}d$ -Phase gefunden werden. Bereits die Verbindungen

am zeigten diese Phasenabfolge mit steigendem Alkylkettenvolumen, wobei diese nicht in der Lage waren, eine kubische Phase auszubilden. Erst durch eine Verteilung des Kettenvolumens durch lateral angebrachte verzweigte Ketten (Verbindungsklasse bm)^[35], konnten kubische Phasen generiert werden. Die Verbindungen bm waren jedoch nicht in der Lage die *p2gg*- und die *p6mm*-Phase, welche zwischen den Viereckwaben- und kubischen Phasen gebildet werden, auszubilden. Dafür werden jedoch bei den Verbindungen bm komplexe zeolithähnliche Wabenstrukturen mit *c2mm*-Symmetrie gefunden^[53].

3.3 Bolapolyphile mit Hexyl-Spacer (A6.m)

Um eine Abhängigkeit des Mesophasenverhaltens in Bezug auf die Lage der Verzweigungsstelle innerhalb der lateralen Kette zu untersuchen, wurde auch die Spacereinheit zwischen dem rigiden Segment und dem Siliziumatom variiert. Zunächst erfolgte ein Wechsel von 4 auf 6 Kohlenstoffen, welche zwischen diesen beiden Molekülfragmenten liegen. Anschließend wurden diese Bolapolyphile mit den linearen Verbindungen a22^[50], a18^[50] und den verzweigten alkylsubstituierten Verbindungen b10^[53] und b8^[53] in Bezug auf ihr Mesophasenverhalten verglichen.



Tab. 3.7: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$), Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter (a/nm) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile A6.m, am^[50] und bm^[53].

Verb.	m	[m+n]	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
A6.5	5	18	Cr 71 [5.6] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 170 [6.5] Iso	4.25 (120)	0.48
a18	18	18	Cr 102 [8.6] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 177 [7.2] Iso	4.25 (160)	0.48
b8	8	18	Cr 128 [24.5] Col _{squ} / <i>p4mm</i> 157 [4.5] Iso	2.64 (150)	0.48
A6.7	7	22	Cr 69 [9.2] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 174 [7.1] Iso	4.27 (120)	0.53
a22	22	22	Cr 34 [26.2] Col _{hex} / <i>p6mm</i> 183 [6.7] Iso	4.24 (160)	0.52
b10	10	22	Cr 75 [7.1] Col _{rec,z} / <i>c2mm</i> 147 [4.5] Iso	16.10, 6.40 (90)	0.52

Die synthetisierten Verbindungen A6.5 und A6.7 (Abb. 3.13a) zeigten ein ähnliches Phasenverhalten. Daher werden im Folgenden exemplarisch die Messdaten der Verbindung A6.7 diskutiert. Diese bildet im Temperaturbereich von 69°C bis 174°C eine flüssigkristalline Phase aus, welche eine doppelbrechende sphärolithische Textur aufweist, was für eine kolumnare Phase spricht. Zudem sind optisch isotrope Bereiche zu beobachten. Daher ist diese LC-Phase uniaxial, was für eine quadratische oder hexagonale Einheitszelle spricht. Die Untersuchung der Textur mit λ -Plättchen zeigte, dass diese Phase ein negatives Vorzeichen der Doppelbrechung besitzt. Somit organisieren sich die Moleküle orthogonal zur Kolumnenlängsachse. Röntgenographische Untersuchungen lieferten im WAXS-Bereich eine diffuse Streuung bei $d = 0.47 \text{ nm}$ (Abb. 3.13d), was ca. dem mittleren Abstand der Aromaten

entspricht, und scharfe Reflexe im SAXS-Bereich. Dies beweist, dass es sich hier um eine flüssigkristalline Phase handelt. Die Reflexe im Kleinwinkelbereich konnten als (10)-, (11)-, (20)- und (21)-Reflex im Verhältnis $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$ eines hexagonalen Gitters mit $p6mm$ -Symmetrie zugeordnet werden. In Abbildung 3.13 sind die Messdaten der Verbindung A6.7 zusammengefasst dargestellt. Der berechnete Gitterparameter beträgt $a_{\text{hex}} = 4.27 \text{ nm}$ ($a_{\text{hex}} \approx \sqrt{3}L_{\text{mol}}$), was bedeutet, dass es sich hierbei um eine hexagonale Wabenstrukturen handelt. Die Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi 0 \pi \pi$) ist in Abbildung 3.13e dargestellt.

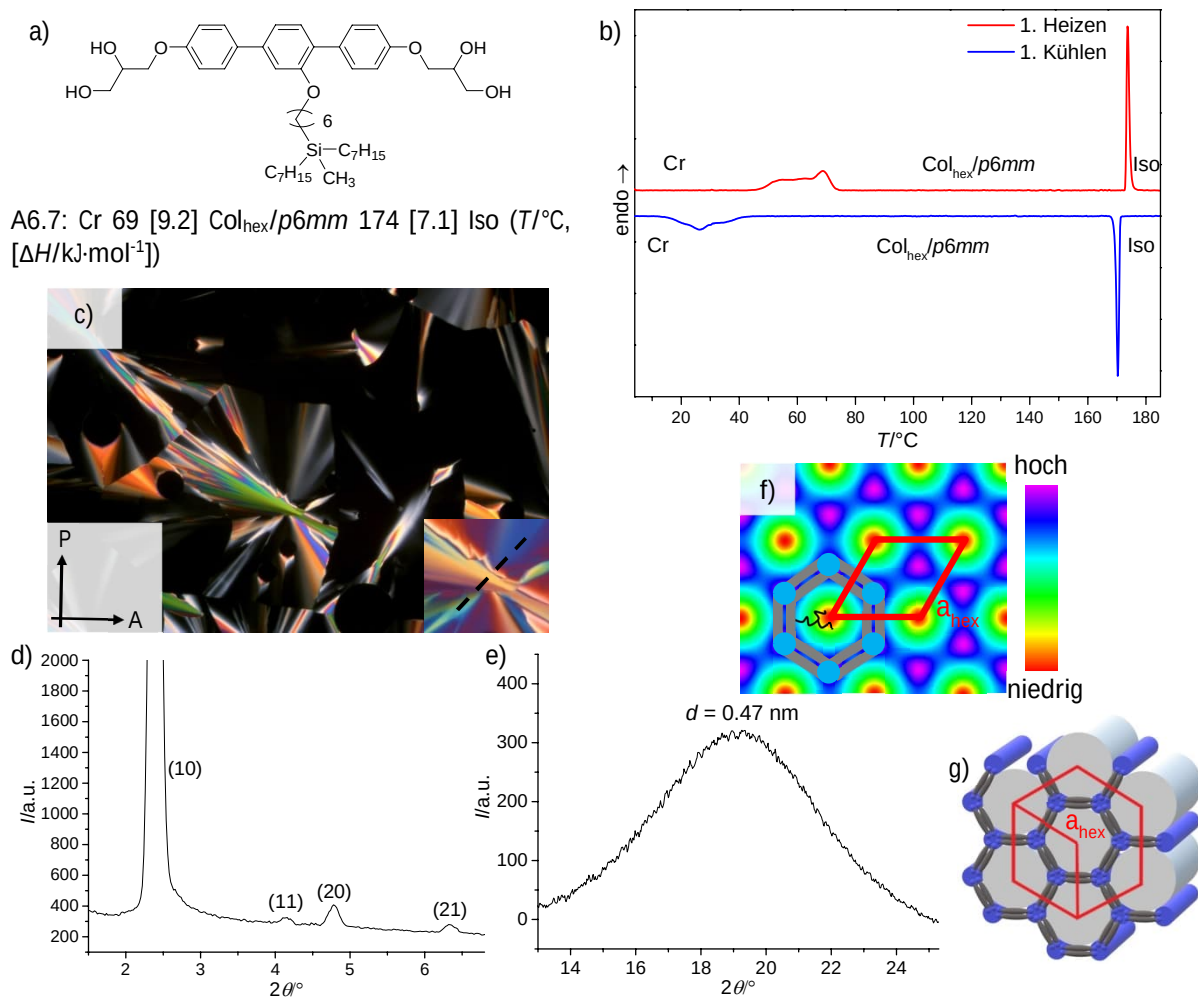


Abb. 3.13: Verbindung A6.7 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase bei 150°C (rechts unten: Ausschnitt mit λ -Plättchen und eingezeichneter Indikatrix), d) SAXS der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase bei 120°C , e) WAXS der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase bei 120°C , f) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi 0 \pi \pi$) der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, g) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase.

Tab. 3.8: Strukturdaten der Sechseckwabenstrukturen der Verbindungen A6.5 und A6.7.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
A6.5	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.25	0.98	7.35	6.68	2.23
A6.7	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.27	1.08	7.42	6.12	2.04

$V_{\text{Zelle}} = \sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot h$ für hexagonal kolumnare Phasen, siehe Berechnung Tab. 3.2.

Der Vergleich der Bolapolyphile mit Gesamtanzahl von Kettenatomen von 22 (Abb. 3.14) mit einem Volumenanteil von 0.52 bzw. 0.53 zeigt, dass die $p6mm$ -Phase, welche von der linearen Verbindung $a22^{[50]}$ gebildet wird, durch Einbau einer Verzweigung innerhalb der lateralen Kette im Abstand von 4 und 6 Kohlenstoffen vom rigiden Grundkörper, erhalten bleibt, jedoch die Stabilität der Mesophase abnimmt. Erst durch weitere Verkürzung des Abstands in der verzweigten Alkylverbindung $b10^{[53]}$, konnte bereits schon in den Arbeiten von LEHMANN und POPPE festgestellt werden, dass es zur Ausbildung einer zeolithähnlichen kolumnaren Phase mit $c2mm$ -Symmetriekommt. Diese besteht aus einer Parkettierung mit pentagonalen und oktagonalen Waben, wobei die oktagonalen Waben mit Säulen aus Ende-Ende-verknüpften Bündeln von Molekülen, die sich parallel zur Kolumnenlängsachse organisieren, gefüllt sind.

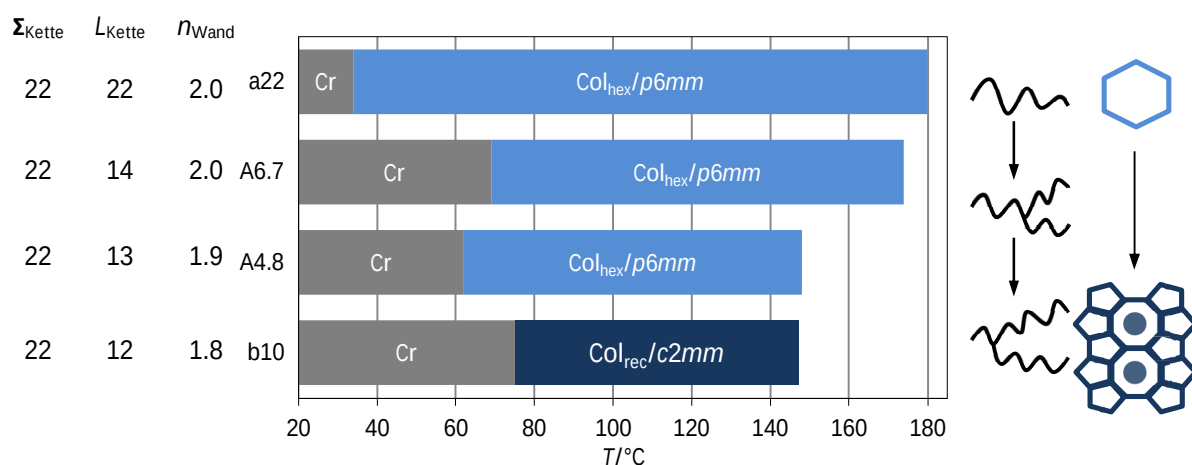


Abb. 3.14: LC-Phasensequenzen der Bolapolyphile $a22^{[50]}$, A6.7, A4.8 und $b10^{[53]}$ in Abhängigkeit der Gesamtanzahl (Σ_{Kette}) und effektiven Länge (L_{Kette}) von Kettenatomen der Spacereinheit zwischen rigidem Fragment und Verzweigungsstelle dazugehöriger Anzahl von Molekülen pro Kolumnenwand (Temperaturen aus dem 1. Heizzyklus).

Abbildung 3.15 zeigt den analogen Vergleich für Verbindungen mit einer Gesamtzahl der Kettenatome von 18. Wie zu erwarten wurden hier kleinere Wabenstrukturen begünstigt. Durch Verkürzung der Spacereinheit auf 4 Kohlenstoffe kommt es bei Verbindung A4.6 zur Ausbildung der $p2gg$ -Phase mit pentagonaler Wabenstruktur. Die verzweigte Alkylverbindung $b8^{[53]}$ bildet schließlich nur noch eine $p4mm$ -Phase mit quadratischer Parkettierung aus. Diese drastische Veränderung der Wabenstruktur bei fast konstantem Kettenvolumen wird durch die Reduktion des Wandquerschnitts (n_{Wand}) von 2.3 auf 1.5 ermöglicht. Die lateralen Ketten sind mit zunehmender Verkürzung der effektiven Länge (L_{Kette}) immer weniger in der Lage das Zentrum der Zelle auszufüllen. Dies erfordert eine Streckung der Ketten was entropisch ungünstig ist. Aus diesem Zusammenhang, kann geschlossen werden, dass je näher sich das Alkylkettenvolumen am rigiden Grundkörper befindet, umso bestrebt sind die Verbindungen, Wabenstrukturen auszubilden, welche kleinere Querschnitte (6-Ecke > 5-Ecke > 4-Ecke) aufweisen. Dies ist in Abbildung 3.15 graphisch dargestellt.

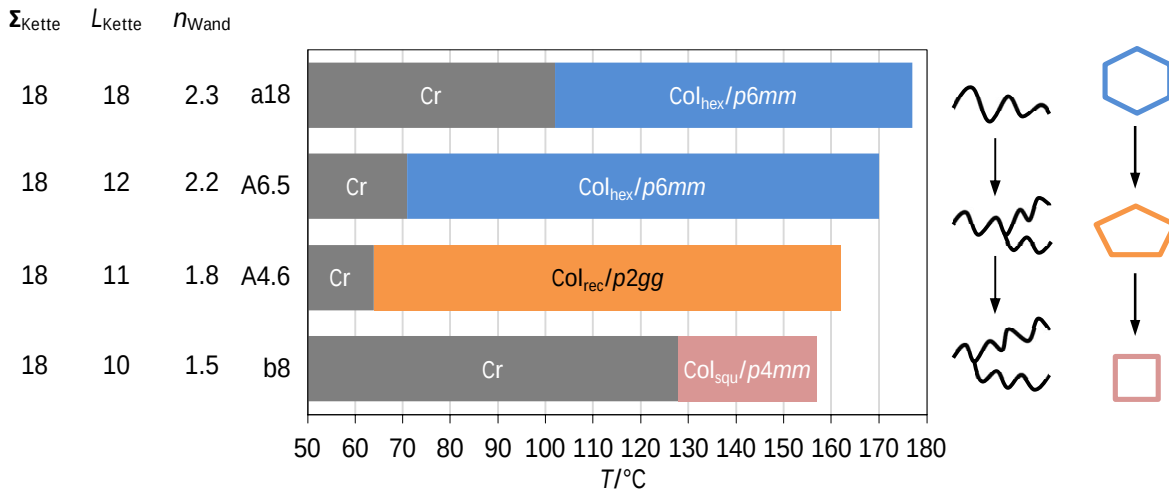
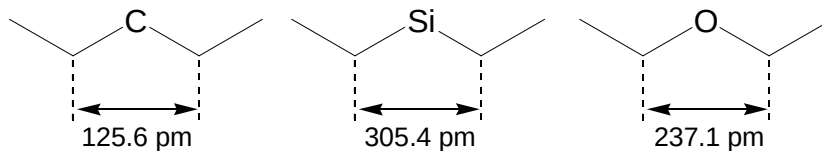


Abb. 3.15: LC-Phasensequenz der Bolapolyphile a18^[50], A6.5, A4.6 und b8^[53] in Abhängigkeit der Gesamtanzahl (Σ_{Kette}) und effektiven Länge (L_{Kette}) von Kettenatomen der Spacereinheit zwischen rigidem Fragment und Verzweigungsstelle und dazugehöriger Anzahl von Molekülen pro Kolumnenwand (Temperaturen aus dem 1. Heizzyklus).

Wird angenommen, dass der Bindungsabstand einer C-C-Bindung 154 pm^[67], einer Si-C-Bindung 187 pm^[67], einer O-C-Bindung 143 pm^[83] und die Bindungswinkel für C-C-C bzw. C-Si-C 109.28°^[67] und für C-O-C 111.7°^[84] betragen, so lässt sich die Länge der lateralen Ketten berechnen (siehe Formel 3.1). Für die Verbindung a18^[50] ergibt sich daraus eine Länge von $L_R = 2.6$ nm und für das Bolapolyphil b8^[53] mit einer verzweigten Kette $L_R = 1.6$ nm. Um zu überprüfen, ob die Alkylkettenlängen bis zur Mitte der jeweiligen Polygone in der betrachteten Parkettierung reichen, wird anhand des Gitterparameters die Länge der Kolumnenwand (Hexagon: $L_{\text{Wand}} = a_{\text{hex}}/\sqrt{3}$, Quadrat: $L_{\text{Wand}} = a_{\text{squ}}$) bestimmt. Für die $p6mm$ -Phase von a18^[50] ergibt sich somit eine Kolumnenwandlänge von $L_{\text{Wand}} = 2.45$ nm und für die $p4mm$ -Phase $L_{\text{Wand}} = 2.64$ nm. Der Abstand r_K zwischen dem Mittelpunkt der Wand und dem Mittelpunkt der jeweiligen Kolumne wird für Hexagone mit $r_{K,\text{hex}} = L_{\text{Wand}} \cdot \sqrt{3}/2$ und für Quadrate mit $r_{K,\text{squ}} = L_{\text{Wand}}/2$ ermittelt. Für a18^[50] ergibt das einen Wert von $r_{K,\text{hex}} = 2.1$ nm und für b8^[53] einen Abstand von $r_{K,\text{squ}} = 1.3$ nm.



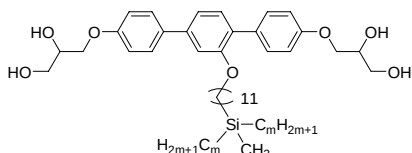
$$L_R = 0.13 \cdot (n_{\text{CH}_2}) + 0.20 \cdot (n_{\text{CH}_3}) + 0.31 \cdot (n_{\text{Si}}) + 0.24 \cdot (n_{\text{O}}) \text{ [nm]} \quad (\text{Formel 3.1})$$

Formel 3.1: Berechnung der Alkylkettenlänge, L_R – Alkylkettenlänge, n_{CH_2} – Anzahl der CH_2 -Gruppen, n_{CH_3} – Anzahl der CH_3 -Gruppen, n_{Si} – Anzahl der Siliziumatome, n_{O} – Anzahl der Sauerstoffatome.

Anhand dieses Extrembeispiels zwischen Hexagonen und Quadraten, konnte festgestellt werden, dass die Alkylketten der Bolapolyphile a18^[50] und b8^[53] den Mittelpunkt der jeweilig gebildeten Wabe (Rechteck/Quadrat bzw. Hexagon) erreichen und das Volumen ausfüllen.

3.4 Bolapolyphile mit Undecylen-Spacer (A11.m)

Um das Kettenvolumen noch weiter vom rigiden Grundkörper zum Ende der lateralen Kette zu verschieben, wurde nun eine Spacereinheit von 11 Kohlenstoffen eingeführt. In Tabelle 3.9 sind die Mesophasen und Gitterparameter der Verbindungen A11.m zusammengefasst.



Tab. 3.9: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$), Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a, b/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile A11.m.

Verb.	m	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b, c/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
A11.5*	5	23	17	Cr 71 [9.6] Col _{hex} /p6mm 180 [6.7] Iso	4.32 (120)	0.54
A11.8	8	29	20	Cr 50 [5.0] Col _{rec} /c2mm 119 [0.8] Col _{rec} /p2mm 136 [2.0] Cub/ $Fd\bar{3}m$ 173 [2.5] Iso	6.52 (160) 7.62, 4.53 (130) 4.37, 11.96 (100)	0.59
A11.10*	10	33	22	Cr 50 [8.3] Col _{rec} /c2mm 85 [-] Lam/p2mm 117 [1.4] Cub/ $Fd\bar{3}m$ 179 [2.5] Iso	6.69 (130) 3.99, 2.19 (100) 4.48, 11.98 (70)	0.62
A11.14	14	41	26	Cr 55 [9.0] Lam 133 [1.8] Cub/ $Fd\bar{3}m$ 170 [2.2] Iso	6.43 (150) 4.28 (110)	0.67
A11.18	18	49	30	Cr ₁ 38 [40.4] Cr ₂ 48 [4.5] Lam 137 [3.4] Iso	4.61 (100)	0.71

*Daten aus dem 2. Heizzyklus

Die Verbindung A11.5 bildet im Temperaturbereich zwischen 71°C und 180°C die typische Textur einer Col_{hex}-Phase. Im Kleinwinkelbereich sind scharfe Reflexe, welche als (10)-, (11)-, (20)- und (21)-Reflexe im Verhältnis $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$ eines hexagonalen Gitters mit $p6mm$ -Symmetrie indiziert werden können. Der berechnete Gitterparameter beträgt $a_{\text{hex}} = 4.32 \text{ nm}$, was eine Parkettierung von Dreieckswabenstrukturen ausschließt. Es handelt sich wieder um eine Hexagonwabenstruktur. Anhand des Gitterparameters und der molekularen Dimensionen der Verbindung A11.5, können weitere Informationen über die Organisation der Moleküle innerhalb der LC-Phase ermittelt werden. So befinden sich bei der Verbindung A11.5 6.0 Moleküle in einer Einheitszelle. Daraus ergibt sich eine Organisation von 2.0 Molekülen im Querschnitt der Kolumnenwände.

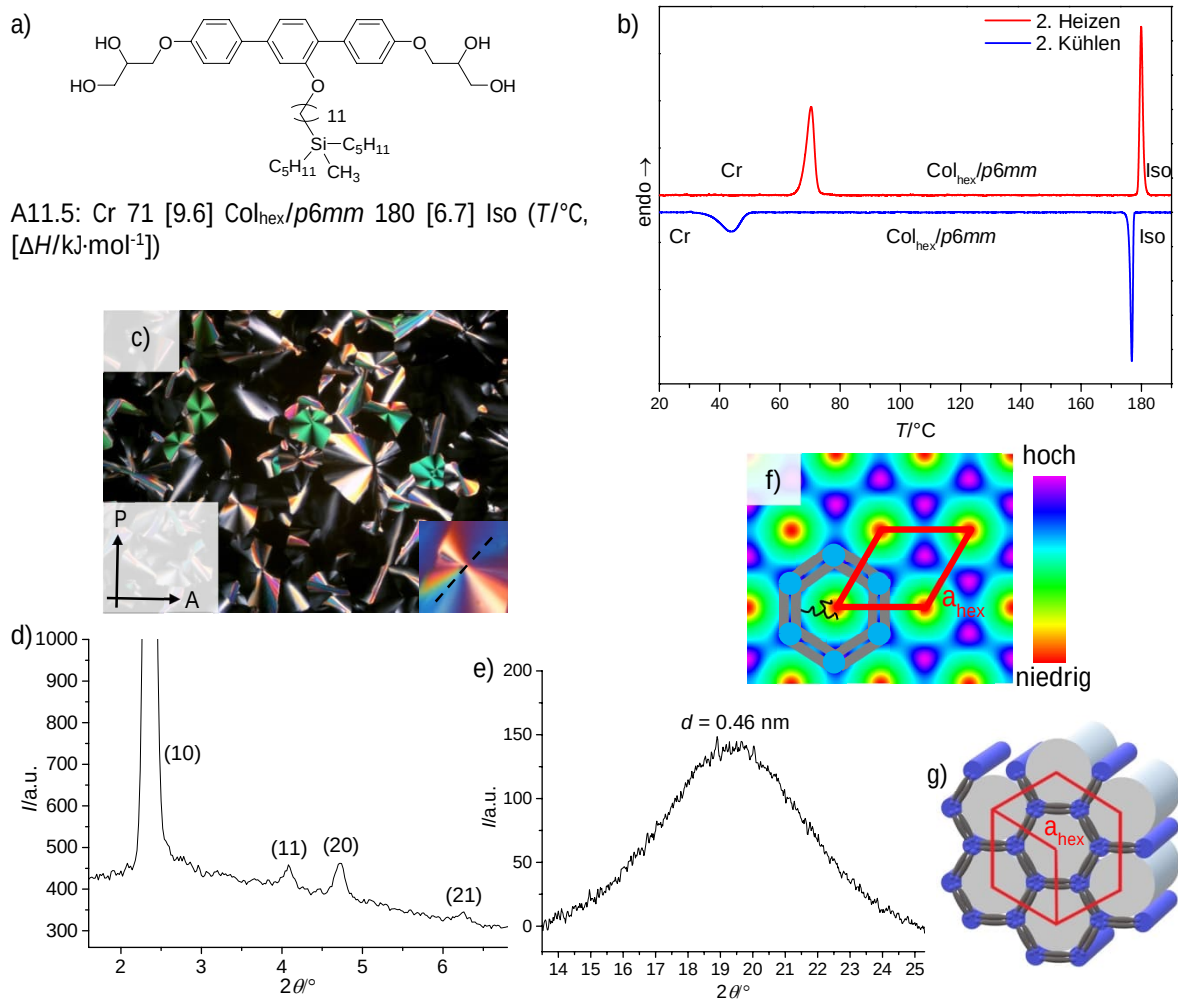


Abb. 3.16: Verbindung A11.5 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase bei 150°C (rechts unten: Ausschnitt mit λ -Plättchen und eingezeichneter Indikatrix), d) SAXS der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase bei 120°C, e) WAXS der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase bei 120°C, f) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi 0 \pi \pi$) der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, grau - rigides Fragment, blau – polare Glycerolgruppen, schwarz – laterale Carbosilaneinheit, g) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase.

Tab. 3.10: Strukturdaten der Sechseckwabenstruktur der Verbindungen A11.5, A11.8 und A11.10.

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
A11.5	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.32	1.10	7.43	6.01	2.00
A11.8	$\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$	4.37, 11.96	1.25	24.04	17.12	2.14
A11.8	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$	7.62, 4.53	1.25	15.88	11.31	-
A11.10	$\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$	4.48, 11.98	1.35	24.69	16.28	2.03
A11.10	$\text{Lam}/p2mm$	3.99, 2.19	1.35	4.02	2.65	2.65

$V_{\text{Zelle}} = \sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot h$ für hexagonal kolumnare Phasen, $V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot h$ für rechteckig kolumnare Phasen, siehe Berechnung Tab. 3.2.

Im Temperaturbereich von 50°C bis 119°C bildet sich bei der Verbindung A11.8 eine flüssigkristalline Phase mit doppelbrechender Mosaiktextur aus, was auf eine kolumnare Phase deuten lässt. Die optisch isotropen Bereiche können durch Drehung des Objektträgertisches in doppelbrechende Bereiche überführt werden, was bedeutet, dass es

sich um eine biaxiale Phase handelt (Abb. 3.17a). Oberhalb von 119°C ist eine Veränderung der Textur zu beobachten. Dabei kommt es zum Übergang von einer gebrochenen zu einer glatten Mosaiktextur. Die Biaxialität bleibt jedoch erhalten (Abb. 3.17b). Zudem weist die neu gebildete LC-Phase eine niedrigere Viskosität auf. Ab einer Temperatur von 136°C kommt es zum Aufbruch der Textur, wobei sich eine optisch isotrope Phase mit höherer Viskosität ausbildet. Dies deutet stark auf eine kubische LC-Phase hin.

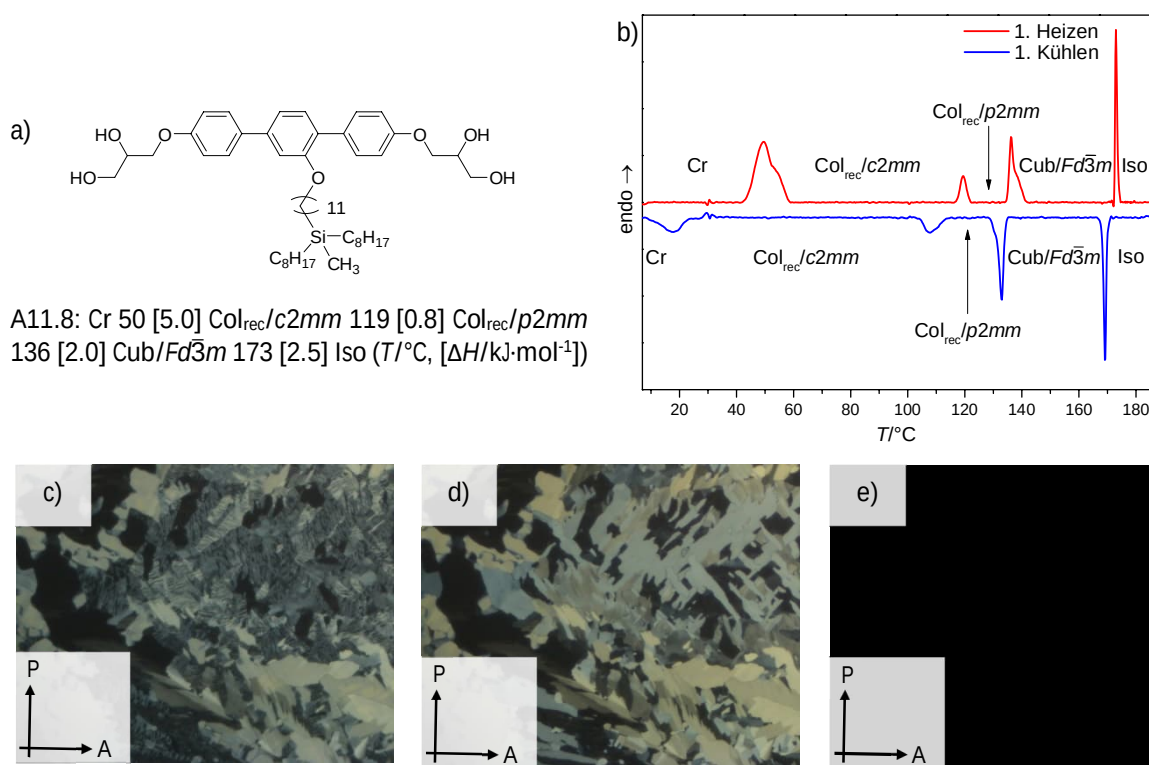


Abb. 3.17: Verbindung A11.8 a) Strukturformel mit Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Col_{rec}/c2mm-Phase bei 90°C, d) Textur der Col_{rec}/p2mm-Phase bei 130°C, e) Aufnahme der Cub/Fd $\bar{3}$ m-Phase bei 160°C.

Die Verbindung A11.10 weist ebenfalls zwischen 50°C und 117°C eine stark doppelbrechende biaxiale LC-Phase auf. Ab 117°C bildet sich, hier aber direkt, eine viskose optisch isotrope Mesophase. Dies deutet wieder auf eine kubische LC-Phase hin. Die optisch beobachteten Phasenübergänge sind, mit Ausnahme des Col_{rec}/c2mm – Lam/p2mm Übergangs der Verbindung A11.10, auch in den DSC Heiz- und Kühlkurven (Abb. 3.18b) zu beobachten (A11.8: $\Delta H = 0.8$ kJ/mol (119°C), $\Delta H = 2.0$ kJ/mol (136°C), A11.10: $\Delta H = 1.4$ kJ/mol (117°C)).

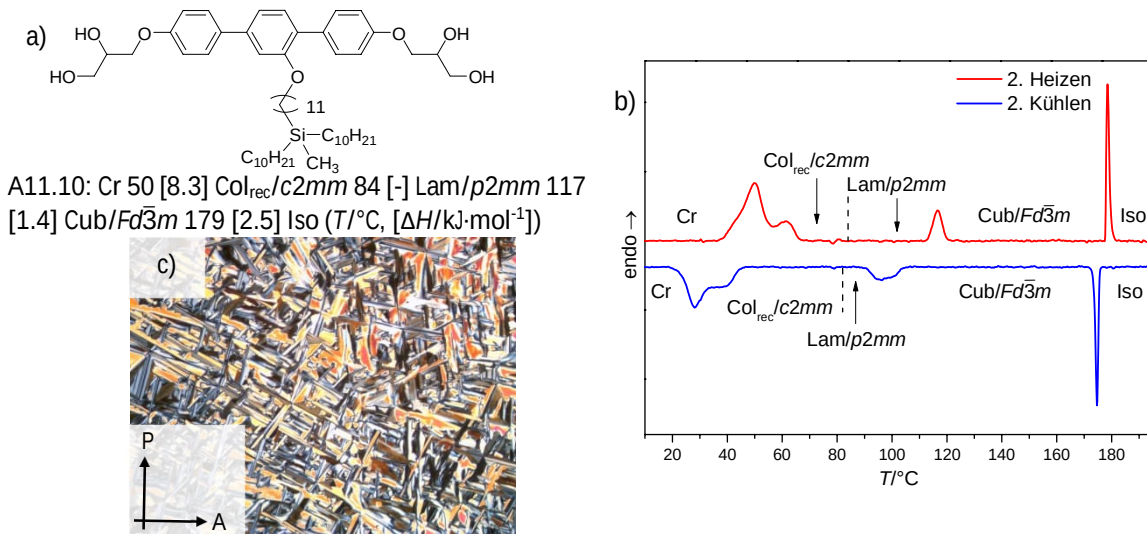


Abb. 3.18: Verbindung A11.10 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Col_{rec}/c2mm-Phase bei 80°C.

Durch röntgenographische Untersuchung konnte festgestellt werden, dass die Tieftemperaturphasen beider Verbindungen A11.8 und A11.10 identisch sind. Da die Verbindung A11.10 am Synchrotron untersucht wurde, erfolgt die Auswertung und Diskussion der TT-Phase anhand dieser Messergebnisse. Eine diffuse Weitwinkelstreuung bei 0.45 nm beweist, dass es sich hierbei um eine flüssigkristalline Phase handelt. Im Kleinwinkelbereich konnten mehrere scharfe Reflexe indiziert werden, welche einem rechtwinkligen Gitter mit *c2mm*-Symmetrie entsprechen. Für Verbindung A11.8 liegen die ermittelten Gitterparameter bei $a_{\text{rec}} = 4.37$ nm und $b_{\text{rec}} = 11.96$ nm und für die Verbindung A11.10 bei $a_{\text{rec}} = 4.48$ nm und $b_{\text{rec}} = 11.98$ nm. Mit Hilfe der Reflexintensitäten, sowie den Gitterparametern und der Phasensymmetrie, kann eine Vielzahl von Elektronendichtekarten generiert werden. Die wahrscheinlichste dieser ED-Karten ist in Abbildung 3.19b mit eingezeichneten Mesogenen dargestellt und weist die Phasenkombination $\pi\pi 00\pi 00$ auf. Hieran wird ersichtlich, dass es sich um eine Parkettierung in Form von gestreckten Hexagonen mit 2 gegenüberliegenden Seiten bestehend aus endverknüpften Dimeren und die 4 restlichen Seiten mit jeweils nur einfacher Moleküllänge, also um sogenannte 2-1-1 Hexagone, handelt^[85].

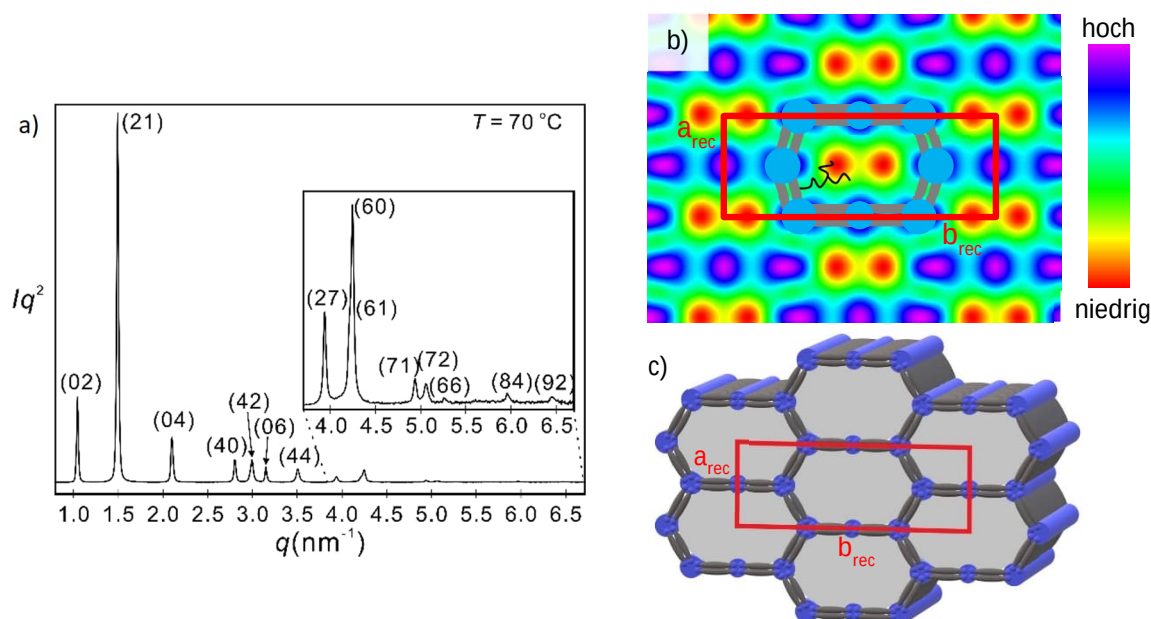


Abb. 3.19: Verbindung A11.10 a) SAXS bei 70°C ^[86], b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi\pi000\pi0$) der Col_{rec}/c2mm-Phase mit eingezeichneten Mesogenen^[86], c) 3D-Modell der Col_{rec}/c2mm-Phase.

Bei Verbindung A11.8 sind 17.1 Moleküle und bei Verbindung A11.10 16.3 Moleküle in einer Einheitszelle der c2mm-Phase organisiert. In einer Einheitszelle befinden sich 8 Kolumnenwände, was bedeutet, dass bei der Verbindung A11.8 und A11.10 2.0 – 2.1 Moleküle pro Kolumnenwand vorliegen (siehe Tab. 3.10). Im Temperaturbereich zwischen 119°C und 136°C bildet das Bolapolyphil A11.8 eine weitere doppelbrechende Mesophase mit $p2mm$ -Gitter aus. Die Gitterparameter sind deutlich größer als bei der Lam/p2mm-Phase der Verbindung A11.10 (siehe unten). Für diese Mesophase konnte noch kein Modell erstellt werden.

Die Röntgenuntersuchung der Verbindung A11.10 bei einer Temperatur von 110°C liefert eine diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.46$ nm und scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich. Diese konnten als (10)-, (01)- und (20)-Reflexe eines rechteckigen Gitters mit $p2mm$ -Symmetrie indiziert werden. Die Gitterparameter dieser Phase liegen bei $a_{\text{rec}} = 3.99$ nm und $b_{\text{rec}} = 2.19$ nm (siehe Tab. 3.10), wobei der Gitterparameter b_{rec} der Moleküllänge ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6$ nm) entspricht. Dies findet man typischerweise für Schichtstrukturen^[85] in denen, die rigiden Molekülsegmente senkrecht zur Schichtnormalen organisiert sind und die lateralen Alkylketten den Raum zwischen den Lamellen ausfüllen, was mit dem Modell in Abbildung 3.20 übereinstimmt (Lam/p2mm).

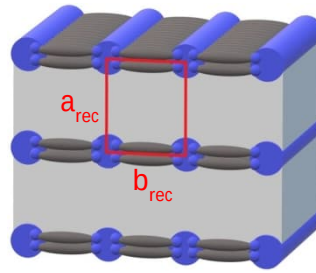


Abb. 3.20: 3D-Modell der lamellaren Phase mit $p2mm$ -Gitter.

Sowohl die Verbindung A11.8 als auch A11.10 bilden eine kubische HT-Phase aus, wobei die röntgenographischen Untersuchungen an dieser Stelle nur von der Verbindung A11.10 exemplarisch ausgewertet werden. Die Weitwinkelaufnahme zeigt wieder eine diffuse Streuung bei $d = 0.47$ nm. Im Kleinwinkelbereich bei 130°C können scharfe Reflexe detektiert werden, welche einer kubischen Elementarzelle mit $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie zugeordnet werden können^[79]. Der Gitterparameter der Einheitszelle beträgt $a_{\text{cub}} = 6.69$ nm (siehe Tab. 3.11).

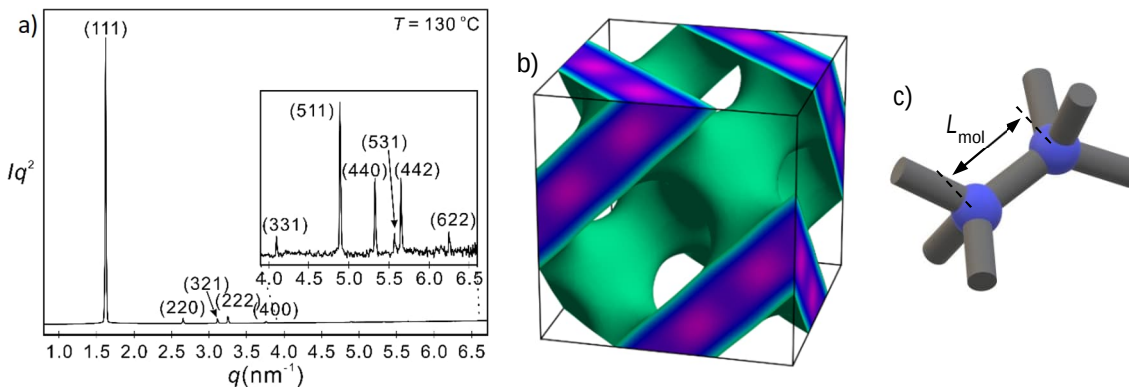


Abb. 3.21: Verbindung A11.10 a) SAXS bei 130°C ^[86], b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $00\pi\pi\pi$) der $\text{Cub}/Fd\bar{3}m$ -Phase^[86], c) 3D-Darstellung eines Ausschnittes der $\text{Cub}/Fd\bar{3}m$ -Phase zwischen zwei Knotenpunkten.

Wie bereits bei der kubischen $Ia\bar{3}d$ -Phase handelt es sich bei der $Fd\bar{3}m$ -Phase ebenfalls um eine kubische Phase mit Netzwerkstruktur, welche jedoch nur aus einem Netzwerk aufgebaut ist. Diese wird auch als „single diamond“-Struktur bezeichnet^[79]. Auch hier wird eine Organisation der Moleküle in Bündeln (Rod-bundles) innerhalb des Netzwerkes parallel zur Segmentlängsachse vorgeschlagen. Im Gegensatz zur $Ia\bar{3}d$ -Phase, bei der 3 Molekülbündel zu einem Knotenpunkt mit trigonaler Gestalt zusammenlaufen, werden bei der $Fd\bar{3}m$ -Phase die tetraedrischen Knoten durch 4 Molekülbündel gebildet. Wie bereits bei der $Ia\bar{3}d$ -Phase organisieren sich die polaren Glyceroleinheiten in Mizellen und bilden dabei die Knotenpunkte zwischen den Bündeln, welche aus den aromatischen Segmenten gebildet werden. Die lateralen Ketten füllen auch hier das Kontinuum aus. Anhand des Gitterparameters und der Gittergeometrie ist es möglich, den Abstand zwischen zwei Knotenpunkten zu berechnen ($d_{\text{Knoten}} = a_{\text{Cub}} \cdot (\sqrt{3}/4)$). Bei der Berechnung der Knotenabstände für Verbindung A11.10 wird ein Wert von $d_{\text{Knoten}} = 2.90$ nm erhalten. Dieser Wert entspricht ca. der Moleküllänge ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6$ nm), was heißt, dass zwischen den Knotenpunkten jeweils nur ein Bündel liegt. Daraus ergibt sich, dass sich 16 Bündel in einer Einheitszelle befinden und pro Bündel 12.3

Moleküle organisiert sind. Anhand dieser Berechnungen, kann angenommen werden, dass dieses Organisationsmodell der kubischen $Fd\bar{3}m$ -Phase für diese Bolapolyphile wahrscheinlich ist.

Tab. 3.11: Strukturdaten der kubischen Phase der Verbindungen A11.8, A11.10 und A11.14.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
A11.8	Cub/ $Fd\bar{3}m$	6.52	1.25	277.17	197.35	2.82	12.33
A11.10	Cub/ $Fd\bar{3}m$	6.69	1.35	299.42	197,40	2.90	12.34
A11.14	Cub/ $Fd\bar{3}m$	6.43	1.55	265.85	152,65	2.78	9.54

siehe Berechnung Tab. 3.2 und Tab. 3.4, d_{Knoten} – Abstand zwischen zwei multivalenten Knoten, $d_{\text{Knoten}} = a \cdot (\sqrt{3}/4)$, $n_{\text{Bündel}}$ – Anzahl der Moleküle pro Bündel, $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}}/16$ für $Fd\bar{3}m$ -Phasen.

Bereits bei der Verbindung A.11.14 ist sichtbar, dass die kolumnare Phase mit $p2mm$ -Symmetrie und gestreckten Hexagons nicht mehr ausgebildet wird. Stattdessen kommt es bei Verbindung A.11.14 und A.11.18 zur Ausbildung einer anderen flüssigkristallinen Phase. Diese soll exemplarisch an den Messergebnissen der Verbindung A.11.18 näher erläutert werden. Im Temperaturbereich zwischen 48°C und 137°C findet man nur eine biaxiale LC-Phase mit Fächertextur (Abb. 3.22c). Das Röntgenbeugungsbild zeigt, neben der diffusen Streuung bei $d = 0.46 \text{ nm}$, nur zwei Schichtreflexe die als (10)- und (20)-Reflexe einer Schichtstruktur indiziert werden können. Der Schichtabstand für die Verbindung A11.18 beträgt 4.61 nm (nach Formel 3.1: $L_R = 4.27 \text{ nm}$) und für Verbindung A11.14 4.28 nm (nach Formel 3.1: $L_R = 3.77 \text{ nm}$). Die Dicke der Schicht beträgt 2.8 Moleküle (siehe Tab. 3.10), was bedeutet, dass keine Rücken-an-Rücken-Organisation der Moleküle vorliegt, sondern noch ein zusätzliches Molekül im Querschnitt der Schicht zu finden ist, wie es auch bei den T-förmigen Molekülen gefunden wird. Die lange Spacereinheit erlaubt somit, wie die unverzweigten Alkylketten, dickere Schichten. Wird diese Tatsache berücksichtigt, muss man die Breite des p -Terphenylgrundgerüsts ($d = 0.46 \text{ nm}$) zu der berechneten Kettenlänge addieren (für A11.18: $a_{\text{Theorie}} = 4.73 \text{ nm}$, für A11.14: $a_{\text{Theorie}} = 4.23 \text{ nm}$), was ca. den experimentell ermittelten Schichtabständen entspricht. Da der Schichtabstand d_{Lam} fast linear mit der Kettenlänge zu nimmt (Abb. 3.22f), kann davon ausgegangen werden, dass die Lam-Phasen aller Verbindungen A11.m vom gleichen Typ sind. Es handelt sich somit um lamellare Phasen mit Organisation der p -Terphenyle parallel zu den Schichtebenen. Ob eine Korrelation zwischen den Schichten vorliegt (wie bei A11.8) oder nicht kann mit den vorliegenden Röntgenbeugungsdaten zurzeit nicht unterschieden werden.

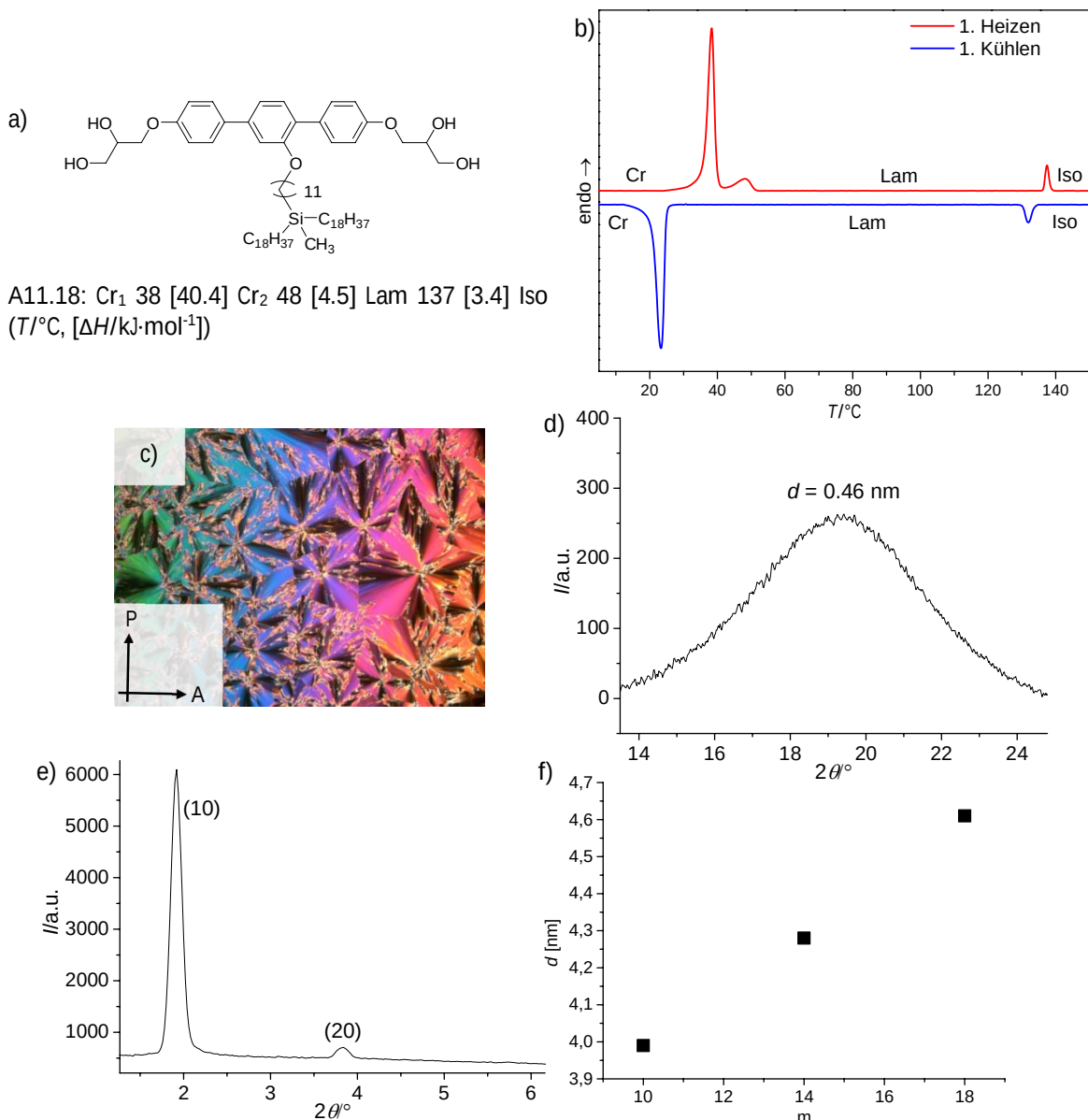


Abb. 3.22: Verbindung A11.18 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Lam-Phase bei 130°C, d) WAXS der Lam-Phase bei 100°C, e) SAXS der Lam-Phase bei 100°C, f) lineare Regression der Schichtdicken d der Lam-Phasen gegen Anzahl der Kohlenstoffatome (m) an der Verzweigung der Bolapolyphile A11.10, A11.14 und A11.18.

Die Bolapolyphile A11. m zeigen in Abhängigkeit der Länge der Alkylketten, welche sich an der Verzweigungsstelle befinden, mit steigender Kettenlänge und –volumen, eine Phasenabfolge von hexagonal zu rechtwinklig kolumnaren und lamellaren Phasen. Bei mittleren Kettenlängen findet man zusätzlich eine kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase. Die Verbindungen bm von POPPE^[52], welche einfach verzweigte laterale Alkylketten besitzen, bilden ab einer Kettenlänge von 20 Kohlenstoffen ($m = 18$) und einem Kettenvolumen von 38 CH₂-Äquivalenten ($V_{\text{Kette}} = 0.96 \text{ nm}^3$) ebenfalls die kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase aus. Im Vergleich zu den Bolapolyphilen A11. m , welche ebenfalls bei einer Kettenlänge von $n+m = 19$ Kohlenstoffen und 1 Silizium diese kubische Phase bilden, verringert sich das Kettenvolumen, um diese LC-Phase zu generieren, auf 28 Kohlenstoffatome und einem Siliziumatom ($V_{\text{Kette}} = 0.74 \text{ nm}^3$). Daraus ergibt sich, dass durch die Vergrößerung des Abstandes zwischen der Verzweigungsstelle der lateralen Kette und

dem aromatischen Grundkörper, ein signifikant geringeres Volumen ($\Delta V > 0.22 \text{ nm}^3$) nötig ist, um diese kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase zu generieren. Im Gegensatz zur Verbindungsklasse bm^[52] sind die Bolapolyphile A11.m nicht gezwungen die zeolithähnliche kolumnare Phase^[53] auszubilden, da eine rechteckig kolumnare Phase, welche aus 2-1-1-Hexagons aufgebaut ist mit diesen langen Ketten gut ausgefüllt werden kann. Solche größeren Wabenstrukturen wurden bereits bei anderen Bolapolyphilen mit Biphenyl- und Terphenyl-Grundgerüst gefunden^[85]. Offensichtlich steht die $\text{Cub}/Fd\bar{3}m$ -Phase in Konkurrenz zu den Lam-Phasen. Ab Verbindung A11.10 bilden sich diese korrelierten Schichtstrukturen aus und verdrängen die kubische Mesophase zunehmend. Verbindung A11.18 ist nicht mehr in der Lage die $\text{Cub}/Fd\bar{3}m$ -Phase aufrecht zu halten und bildet lediglich die Lam-Phase aus (Abb. 3.23).

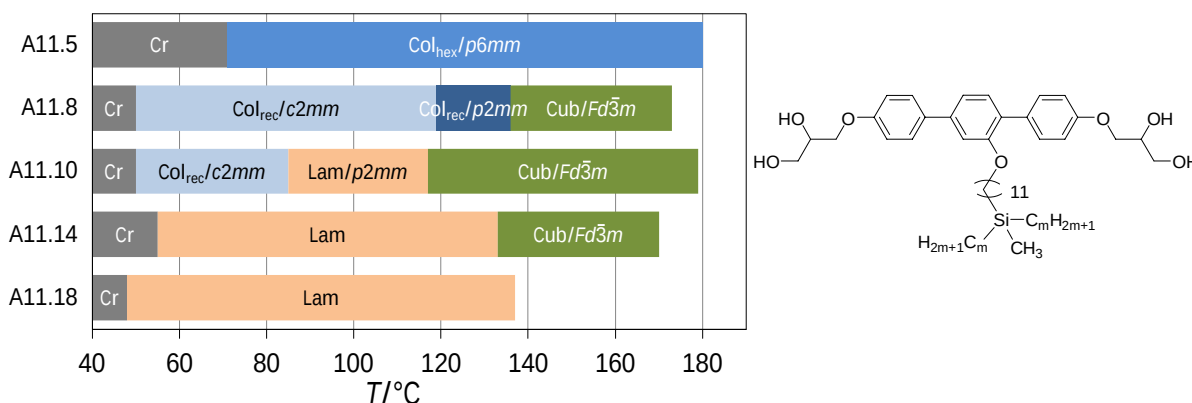
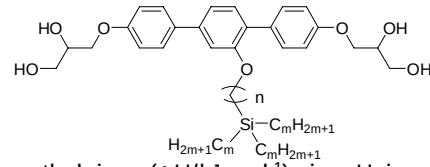


Abb. 3.23: Phasensequenz im Heizzyklus und Strukturformel der Bolapolyphile A11.m.

3.5 Bolapolyphile mit Dreifachverzweigungen (Bn.m)

Der besondere Vorteil der Verwendung von Silizium als Verzweigungseinheit besteht im leichten Zugang zu Verbindungen mit dreifacher Verzweigung der Ketten, das heißt von Verbindungen bei denen alle drei Alkylsubstituenten am Silizium gleich sind. Dies erlaubt die weitere Vergrößerung des Kettenvolumens am Ende der Seitenkette. Zusätzlich wurde bei der Verbindung BF4.6 der Einfluss eines Fluorsubstituentens jeweils am äußeren Aromaten des Grundgerüsts vorgenommen. Die partielle Fluorierung der Aromaten erhöht die Elektronendichte ($H = 1 \text{ Elektron} \rightarrow F = 7 \text{ Elektronen}$) der Kernstruktur, wodurch bei Vergleich mit der nichtfluorierten Verbindung die korrekte Phasenzuordnung bei der Erstellung der Elektronendichtekarte erleichtert wird. Die Voraussetzung ist jedoch, dass trotz Fluorierung der Mesophasentyp erhalten bleibt. Ausgehend von der Verbindung B4.6^[76] wurde auch der Einfluss der Spacer-Einheit untersucht, wozu die Bolapolyphile B6.6 und B11.6 synthetisiert wurden. In Tabelle 3.12 sind die synthetisierten Verbindungen und deren Eigenschaften kurz zusammengefasst.

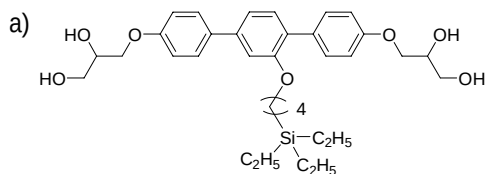


Tab. 3.12: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$), Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a, b/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile Bn.m .

Verb.	m	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b, c/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
B4.2 ^[77]	2	11	7	Cr 104 [13.8] Col _{rec} /p2mm 133 [0.3] Col _{squ} /p4mm 171 [6.9] Iso	2.64 (150) 3.05, 2.36 (120)	0.37
B4.4 ^[77]	4	17	9	Cr ₁ 78 [10.3] Cr ₂ 99 [0.6] Col _{rec} /p2gg 160 [6.1] Iso	6.32, 6.86 (120)	0.47
B4.6* ^{#[77]}	6	23	11	Cr 56 [4.6] Col _{rec} /p2gg (97 [1.2] M1) 116 [2.4] Cub//a3d 163 [2.1] Iso	7.89 (125) 6.20, 7.27 (80)	0.54
BF4.6	6	23	11	Cr 58 [4.5] Col _{hex,g} /p6mm 102 [1.9] Cub//a3d 139 [1.5] Iso	7.88 (120) 9.83 (80)	0.53
B4.8*	8	29	13	Cr 64 [10.2] Tet//I4 ₁ /acd 86 [1.2] Cub//a3d 173 [2.9] Iso	7.96 (90) 7.80, 11.68 (72)	0.59
B4.12	12	41	17	Cr 82 [20.2] M2 130 [-] Cub/Fd3m 159 [1.9] Iso	6.32 (145)	0.67
B6.6*	6	25	13	Cr 67 [6.7] Col _{hex} /p6mm 151 [2.7] Iso	4.16 (140)	0.56
B11.6*	6	30	18	Cr 51 [8.0] Lam _{Sm} /p2mm 149 [2.4] Cub/Fd3m 174 [2.2] Iso	6.65 (150) 3.85, 2.19 (135)	0.60

* Daten aus dem 2. Heizzyklus, #Daten für M1-Phase aus 2. Kühlzyklus, da diese monotrop sind.

Das Bolapolyphil B4.2^[76] ist die Verbindung, welche das geringste Kettenvolumen und die kürzeste Kettenlänge der homologen Reihe Bn.m aufweist. Diese Verbindung bildet, wie A4.2, eine quadratische und eine rechtwinklige Wabenstruktur aus. (siehe Tab. 3.12, Tab. 3.13 und Abb. 3.25)



B4.2: Cr 104 [13.8] Col_{rec}/p2mm 133 [0.2]
Col_{squ}/p4mm 171 [6.9] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

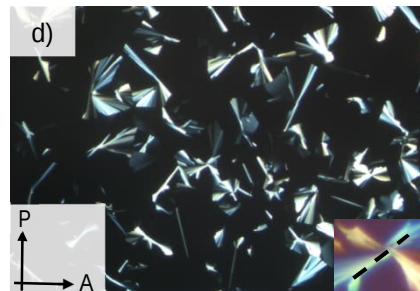
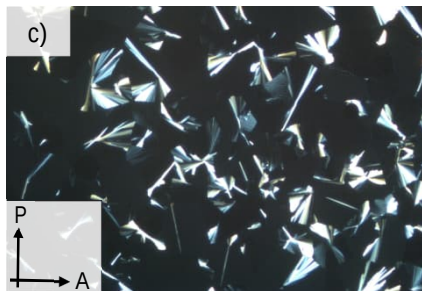
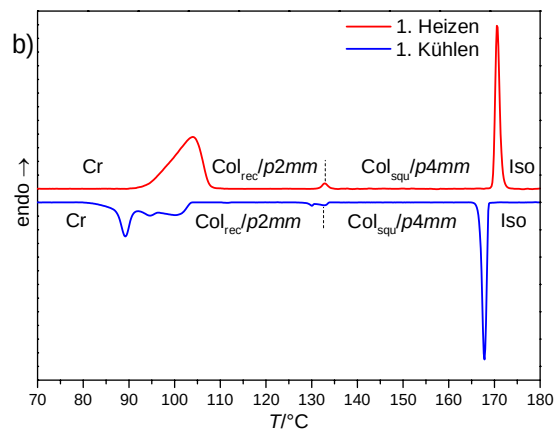


Abb. 3.24: Verbindung B4.2 a) Strukturformel mit Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Col_{rec}/p2mm-Phase bei 120°C, d) Textur der Col_{squ}/p4mm-Phase bei 150°C (rechts unten: Ausschnitt mit λ -Plättchen und eingezeichneter Indikatrix).

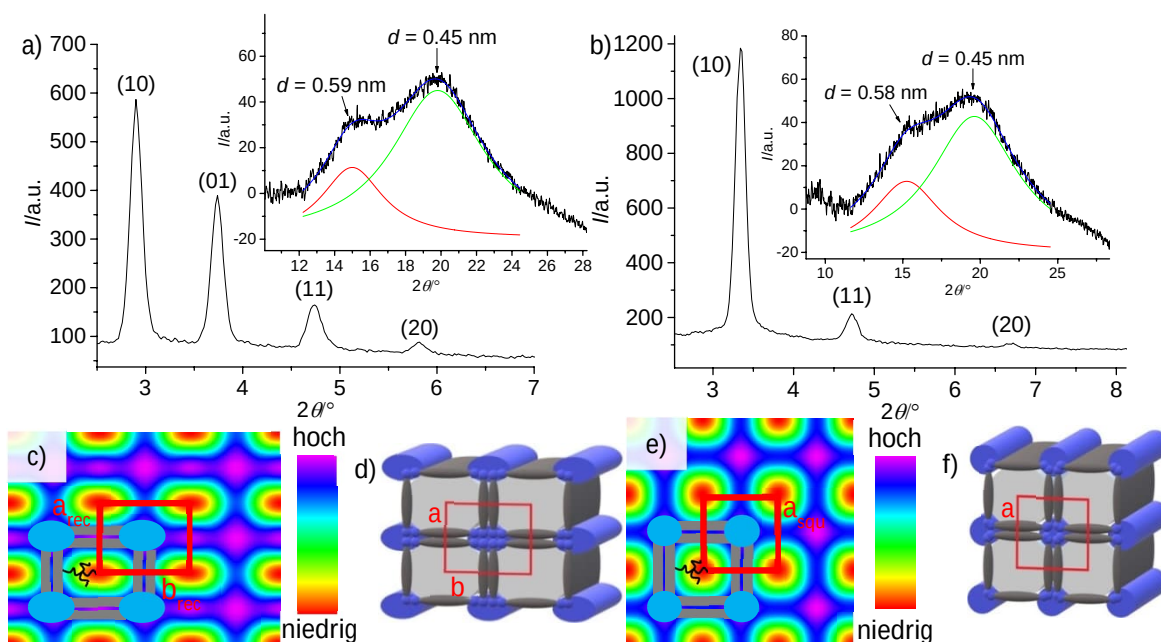


Abb. 3.25: Verbindung B4.2 a) SAXS und WAXS bei 120°C, b) SAXS und WAXS bei 150°C, c) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi\pi\pi 0$) der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, d) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$ -Phase, e) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi\pi 0$) der $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, f) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$ -Phase.

Diese Phasensequenz ist auch identisch mit der, der Verbindung a11^[50] mit linearer $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ -Kette. Die starke Verzweigung der lateralen Kette hat hier also keinen Einfluss auf den Mesophasentyp. Auch die Gitterparameter (a11^[50]: $a_{\text{rec}} = 2.4 \text{ nm}$, $b_{\text{rec}} = 3.1 \text{ nm}$, B4.2^[76]: siehe Tab. 3.13) sind in beiden Fällen vergleichbar.

Tab. 3.13: Strukturdaten der Viereckswabenstrukturen der Verbindung B4.2^[76].

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
B4.2	$\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$	2.64	0.81	3.14	3.45	1.73
	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$	2.36, 3.04	0.81	3.23	3.55	1.78

siehe Berechnung Tab. 3.2.

Die beiden nächsten homologen Bolapolyphile B4.4 und B4.6 unterscheiden sich bezüglich der LC-Phasen wesentlich von der Verbindung B4.2.^[76] B4.4 bildet lediglich eine doppelbrechende LC-Phase, B4.6 noch eine zusätzliche isotrope Mesophase aus. Beide Verbindungen bilden aber die gleiche doppelbrechende LC-Phase aus. Daher wird diese LC-Phase exemplarisch an den Messdaten der Verbindung B4.6 charakterisiert. Unter dem Polarisationsmikroskop ist im Bereich zwischen 56°C bis 116°C im Heizen und zwischen 97°C bis 38°C im Kühlen eine stark doppelbrechende biaxiale LC-Phase mit sphärolithischer Textur, zu erkennen. Dies deutet auf eine kolumnare Phase hin. In Abbildung 3.26 sind die Strukturformel, die DSC-, polarisationsmikroskopischen und röntgenographischen Aufnahmen mit generierter Elektronendichtekarte und 3D-Modell der LC-Phase der Verbindung B4.6 zusammengefasst.

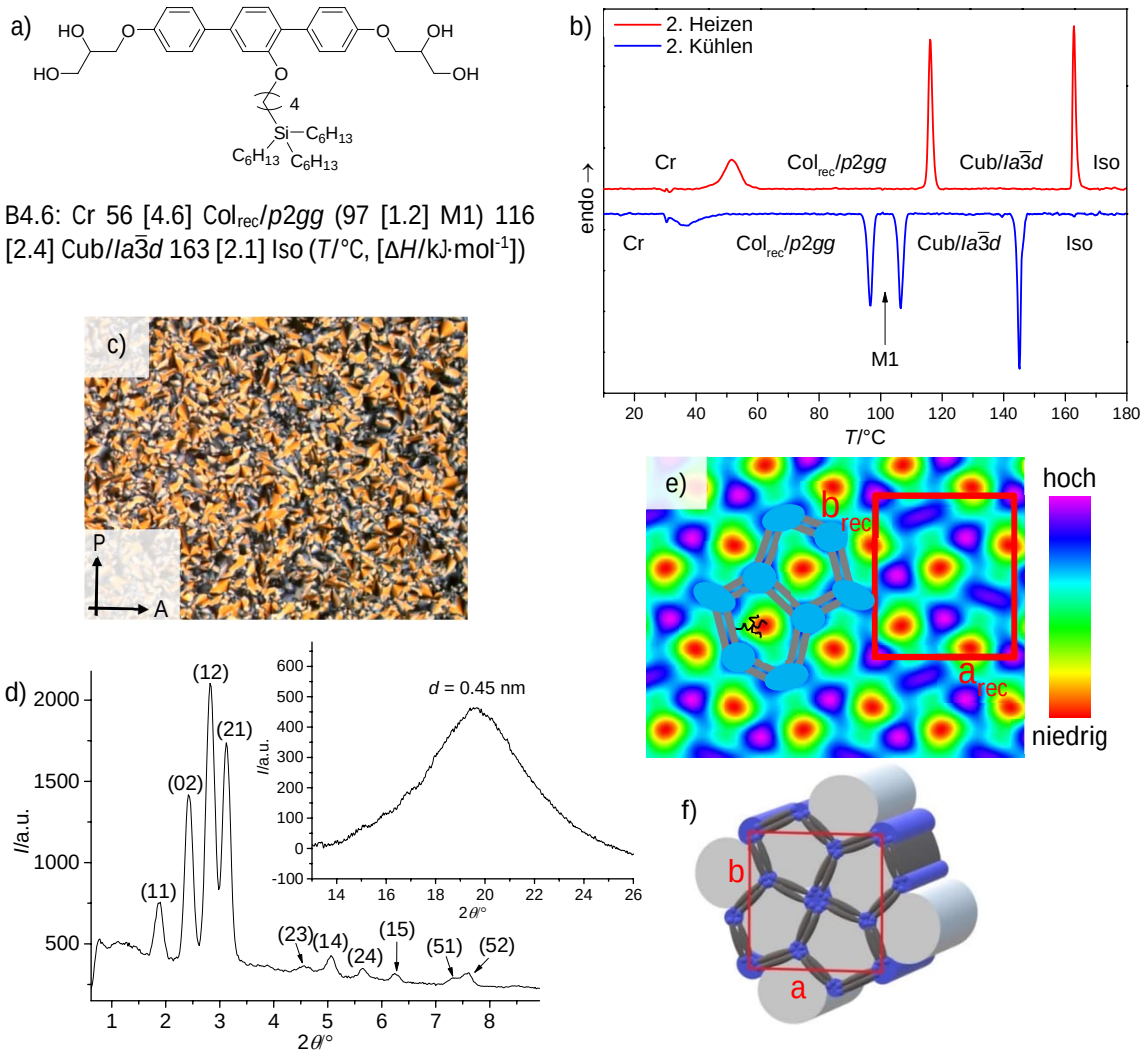


Abb. 3.26: Verbindung B4.6 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase bei 80°C, d) SAXS und WAXS der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase bei 80°C, e) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi 0 \pi \pi \pi 0 0 \pi$) der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, f) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase.

Anhand des Röntgenbeugungsbildes im Weitwinkelbereich, welches eine diffuse Streuung bei $d = 0.45 \text{ nm}$ zeigt, ist festzustellen, dass es sich hierbei um eine flüssigkristalline Phase handelt. Der Kleinwinkelbereich weist eine Vielzahl von Reflexen auf, welche einem rechtwinkligen Gitter mit $p2gg$ -Symmetrie zugeordnet werden können. Die ermittelten Gitterparameter der Verbindung B4.4 betragen $a_{\text{rec}} = 6.32 \text{ nm}$ und $b_{\text{rec}} = 6.86 \text{ nm}$. Daraus ergibt sich, dass sich 18.1 Moleküle in einer Einheitszelle und somit 1.8 Moleküle im Querschnitt der Kolumnenwände befinden. Die Gitterparameter der Verbindung B4.6 betragen $a_{\text{rec}} = 6.20 \text{ nm}$ und $b_{\text{rec}} = 7.27 \text{ nm}$. Somit befinden sich bei dieser Verbindung 16.4 Moleküle in einer Einheitszelle und 1.6 Moleküle im Querschnitt der Kolumnenwände (siehe Tab. 3.14). Die generierte Elektronendichtekarte zeigt, dass es sich hierbei um Fünfeckwabenstrukturen handelt (Abb. 3.26e).

Tab. 3.14: Strukturdaten der Fünfeckwabenstrukturen der Verbindungen B4.4 und B4.6.

Verb.	Phase	$a, b/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
B4.4	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.32, 6.86	0.96	19.51	18.09	1.81
B4.6	$\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$	6.20, 7.27	1.10	20.28	16.41	1.64

siehe Berechnung Tab. 3.2.

Verbindung B4.4 besitzt lediglich die $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase als einzige LC-Phase, wohingegen die linearen Verbindungen AL16 und AL18 mit vergleichbarem Kettenvolumen bereits die hexagonale Wabenstruktur ausbilden^[50]. Die Kettenverkürzung durch die Verzweigung bewirkt also eine Bevorzugung der kleineren Fünfeckwaben. Das Bolapolyphil B4.6 bildet zudem weitere LC-Phasen aus. Im Temperaturbereich zwischen 107°C ($\Delta H = 1.5 \text{ kJ/mol}$) und 97°C ($\Delta H = 1.6 \text{ kJ/mol}$) ist nur im Kühlzyklus eine weitere Mesophase mit stark doppelbrechender Textur zu erkennen. Diese monotrope Phase bildet eine sphärolithische Textur mit optisch isotropen Bereichen aus (M1), welche durch Drehung des Objektträgertisches in doppelbrechende Bereiche überführt werden können, was bedeutet, dass es sich hierbei ebenfalls um eine biaxial kolumnare Phase handeln könnte. Der Unterschied zwischen dieser Phase und der TT-Phase besteht lediglich in der Intensität der Doppelbrechung (M1 höhere Doppelbrechung, siehe Abb. 3.27b) bei gleichbleibender Textur. Ab einer Temperatur von 116°C im Heizen mit einer Phasenumwandlungsenthalpie von $\Delta H = 2.4 \text{ kJ/mol}$ kommt es zur Auslöschung der doppelbrechenden Textur und es bildet sich eine optisch isotrope Mesophase (Abb. 3.27a) aus, welche eine hohe Viskosität aufweist. Dies ist ein Indiz für das Vorhandensein einer kubischen LC-Phase. Oberhalb von 163°C ($\Delta H = 2.1 \text{ kJ/mol}$) bricht die kubische Mesophase zusammen und es bildet sich eine isotrope flüssige Phase.

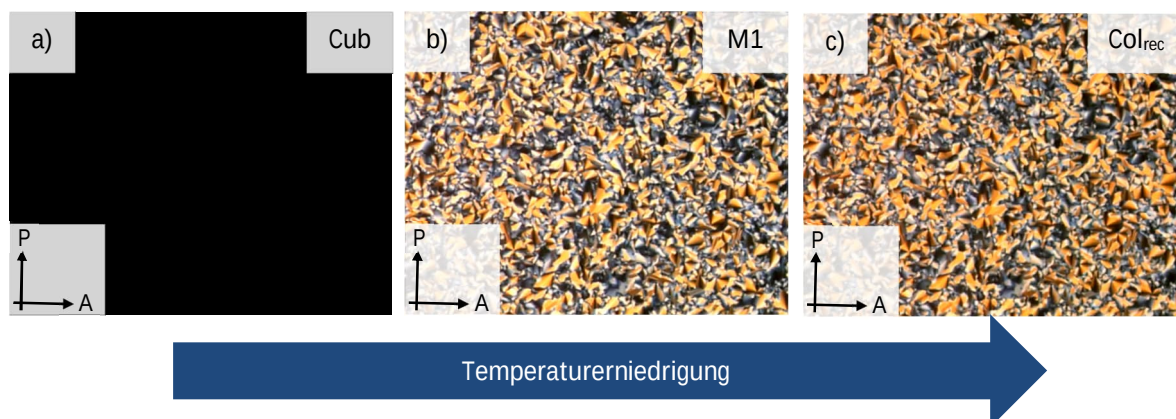


Abb. 3.27: Verbindung B4.6 a) Aufnahme der $\text{Cub}/Ia\bar{3}d$ -Phase bei 140°C, b) Textur der M1-Phase bei 100°C, c) Textur der $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase bei 80°C.

Das Diffraktogramm der M1-Phase konnte bisher noch nicht indiziert werden und liefert daher keine Erkenntnisse über die Organisation der Moleküle innerhalb der Phase (siehe Abb. 3.28a). Die Messergebnisse am Synchrotron für diese LC-Phase stehen bislang noch aus. Daher ist anhand der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen nur festzustellen, dass es sich um eine biaxiale Phase handelt, welche, durch sphärolithische Textur und die Tatsache, dass es sich bei der TT-Phase um eine rechtwinklig kolumnare Phase handelt, eine Organisation der

Moleküle in Kolumnen vermuten lässt. Nach der pentagonalen Parkettierung würde theoretisch eine Parkettierung mit Hexagonen folgen. Ein hexagonales Gitter konnte anhand der Reflexlagen im Kleinwinkelbereich des Röntgenbeugungsbildes jedoch nicht indiziert werden. Das Beugungsbild ähnelt mehr der $p2gg$ -Phase. Auch ein quadratisches Gitter mit $p4gm$ -Symmetrie konnte ebenfalls nicht indiziert werden. Um eine mögliche Auskunft über die Mesophasenstruktur der M1-Phase zu treffen, wurde die Verbindung BF4.6 synthetisiert, welche zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert wird. Die Hochtemperaturphase der Verbindung B4.6 konnte jedoch eindeutig bestimmt werden. Eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich bei $d = 0.46$ nm belegt das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase. Im Kleinwinkelbereich sind eine Vielzahl von Reflexen zu erkennen, welche einer kubischen Elementarzelle mit $la\bar{3}d$ -Symmetrie zugeordnet werden können.

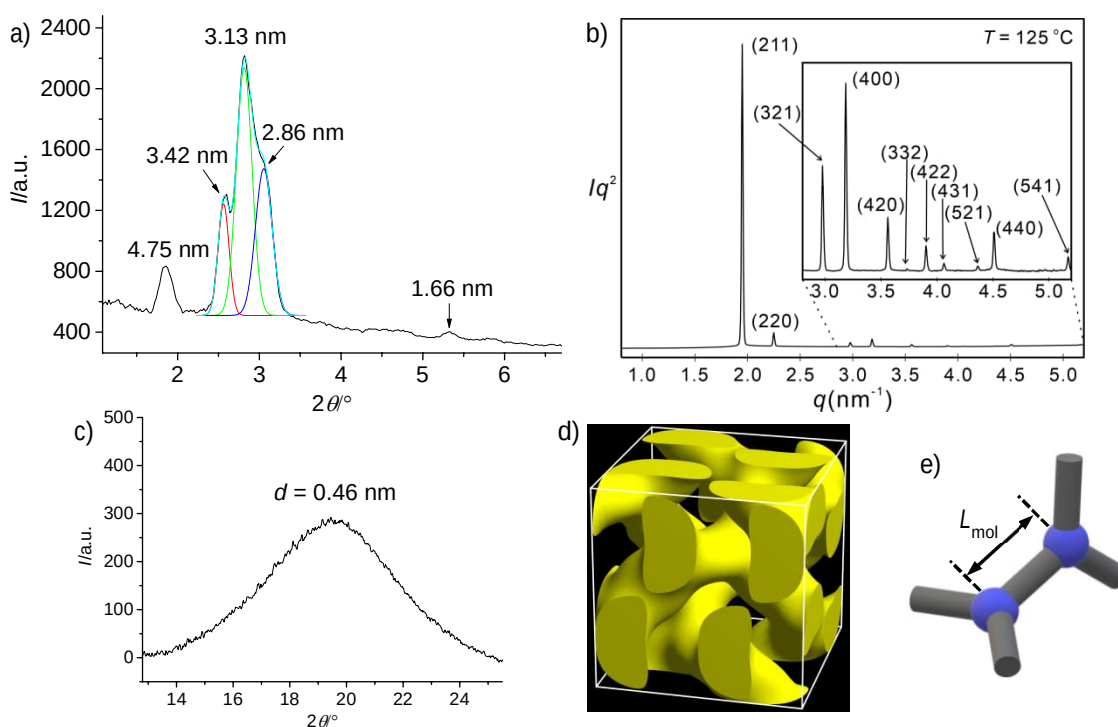


Abb. 3.28: Verbindung B4.6 a) SAXS der M1-Phase bei 100°C, b) SAXS der Cub/ $la\bar{3}d$ -Phase bei 125°C^[86], c) WAXS der M1-Phase bei 100°C, d) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi\pi0\pi\pi\pi00$) der Cub/ $la\bar{3}d$ -Phase^[86], e) 3D-Darstellung eines Ausschnittes der Cub/ $la\bar{3}d$ -Phase zwischen zwei Knotenpunkten.

Wie bereits bei der Verbindungsklasse An.m diskutiert und analysiert wurde, wird auch hier bei der bikontinuierlich kubischen $la\bar{3}d$ -Phase eine Organisation der Moleküle in Bündeln innerhalb der Netzwerkstrukturen parallel zur Segmentlängsachse vorgeschlagen. Diese Bündel werden durch die aromatischen Segmente gebildet, welche durch die polaren Glycerolgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Die lateralen Alkylketten füllen dabei das Kontinuum aus. Der Gitterparameter der Verbindung B4.6 beträgt $a_{\text{Cub}} = 7.89$ nm. Über die geometrischen Beziehungen lässt sich ein Knotenabstand ($d_{\text{Knoten}} = a_{\text{Cub}}/(2 \cdot \sqrt{2})$) von $d_{\text{Knoten}} = 2.79$ nm berechnen. Dieser Wert entspricht ca. der Länge des Moleküls ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6$ nm), was bedeutet, dass zwischen den Knotenpunkten jeweils ein Molekülbündel liegt. In einem Bündel organisieren sich daher 16.6 Moleküle. Die

Bolapolyphile B4.8 und BF4.6 bilden ebenfalls eine kubische $la\bar{3}d$ -Phase im Hochtemperaturbereich aus. Die berechneten Parameter dieser beiden Verbindungen ähneln stark den Parametern des Bolapolyphils B4.6. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, ist eine Organisation der Terphenylsegmente auf der gyroidalen Minimalfläche unwahrscheinlich, da dies zu einer Dicke dieser Grenzfläche (siehe Berechnung Kapitel 3.1) von 3.7 (B4.6), 3.3 (B4.8) bzw. 3.6 (BF4.6) Molekülen führen würde. In Tabelle 3.15 sind die Strukturdaten der $la\bar{3}d$ -Phasen der drei Bolapolyphile zusammengefasst.

Tab. 3.15: Strukturdaten der kubischen Phase der Verbindungen B4.6, B4.8 und BF4.6.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
B4.6	Cub/ $la\bar{3}d$	7.89	1.10	491.17	397.40	2.79	16.56
B4.8	Cub/ $la\bar{3}d$	7.96	1.25	504.36	359.10	2.81	14.96
BF4.6	Cub/ $la\bar{3}d$	7.88	1.12	489.30	388.82	2.79	16.20

siehe Berechnungen Tab. 3.2 und Tab. 3.4.

Die Zahl der Moleküle im Querschnitt der Bündel ist mit 15 – 16.6 Molekülen im Vergleich zur „single diamond“-Struktur der Verbindungen A11.8, A11.10 und A11.14 ($Fd\bar{3}m$, 9.5 – 12.3 Moleküle im Querschnitt) relativ groß (um ca. 20 % größer als in der SD-Phase). Dies kann mit der Verringerung der Valenz der Knoten von 4 auf 3 erklärt werden, denn Knoten mit niedriger Valenz benötigen für das Erreichen der gleichen Größe der polaren Knoten (Glycerole) 25 % mehr Moleküle pro Bündel. Die Verbindung B4.6 kann bezüglich Kettenvolumen mit der Verbindung a22^[50] mit linearen Ketten verglichen werden, welche noch eine hexagonale Wabenstruktur ausbildet. Hier zeigt sich wieder, dass die großen hexagonalen Waben durch die kleinen Fünfeckwaben verdrängt werden. Dies kann wieder mit der ungenügenden Raumauffüllung in den Zentren der hexagonalen Waben durch die verkürzten Ketten ($L_{\text{Kette}} = 11$ Atome) erklärt werden. Vergleichbare Kettenlängen besitzen die Verbindungen a10 und a12.^[50] Verbindung a10 bildet die $Col_{\text{rec}}/p2mm$ - und die $Col_{\text{squ}}/p4mm$ -Phasen aus, wohingegen die Verbindung a12 bereits die $p2gg$ -Phase mit Fünfeckwaben ausbildet.^[50] Der Gitterparameter der $p2gg$ -Phase (a12^[50]: $a_{\text{rec}} = 6.44$ nm, $b_{\text{rec}} = 6.88$ nm) ist vergleichbar mit dem der Verbindung B4.6 ($a_{\text{rec}} = 6.20$ nm, $b_{\text{rec}} = 7.27$ nm). Im Unterschied zu a12^[50] führt bei B4.6 die Temperaturerhöhung jedoch zum Verlust der Wabenstruktur und zum Übergang in eine kubische Phase mit Netzwerkstruktur. Dies ist eine Folge des größeren Kettenvolumens, welches bei höheren Temperaturen nicht mehr in den Fünfeckwaben untergebracht werden kann.

Die Verbindung B4.8 bildet neben einer kubischen $la\bar{3}d$ -Phase auch eine Tieftemperaturphase aus. Diese liegt im Temperaturbereich zwischen 64°C und 86°C und weist eine geringe Doppelbrechung auf. Die Textur besteht aus großen fächerartigen Domänen (Abb. 3.29c). Durch Scheren der Probe, kann eine hohe Viskosität festgestellt werden.

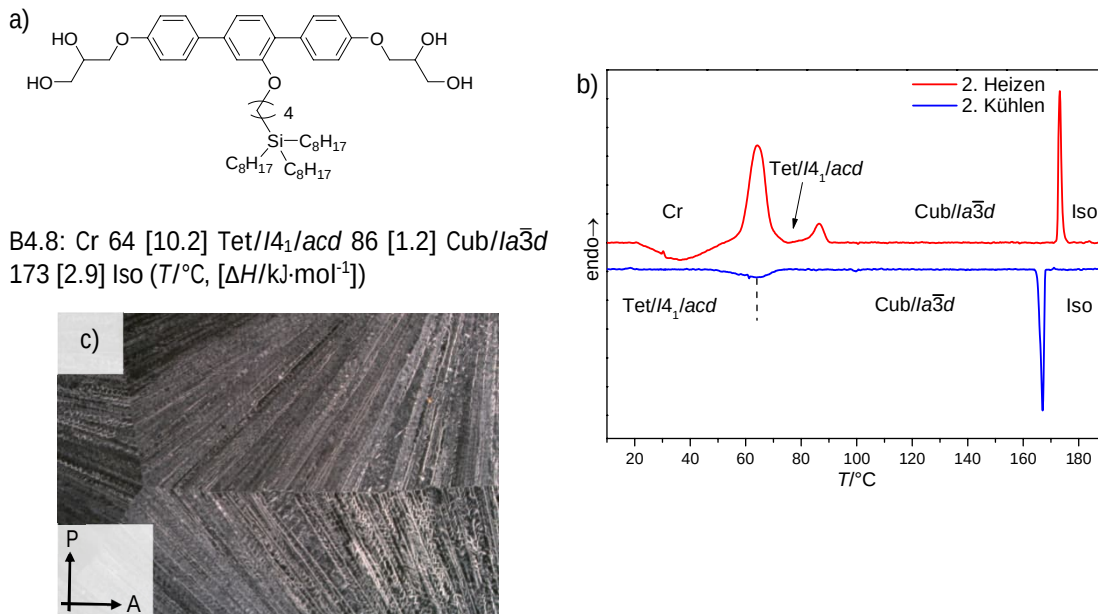


Abb. 3.29: Verbindung B4.8 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Tet/ $I4_1/acd$ -Phase bei 70°C .

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung bestätigen, dass es sich hierbei um eine flüssigkristalline Phase handelt (diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.45 \text{ nm}$). Im Kleinwinkelbereich treten eine Vielzahl von Reflexen auf, welche einem tetragonalen Gitter mit $I4_1/acd$ -Symmetrie zugeordnet werden können. Anhand der Reflexlagen und Intensitäten können die Elektronendichtekarten für diese Phase generiert werden. Die wahrscheinlichste dieser möglichen ED-Karten weist eine Phasenkombination von $\pi 00\pi\pi$ auf. Dabei fällt auf, dass die Elektronendichtekarte dieser tetragonalen Mesophase der ED-Karte der kubischen $la\bar{3}d$ -Phase sehr ähnelt. Es könnte sich somit mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Verzerrung des Kubus um die Z-Achse handeln, wodurch eine tetragonale Elementarzelle resultiert. Daher wird hier die Organisation der Moleküle in Bündeln ebenfalls vorgeschlagen. Das Kontinuum wird durch die lateralen Ketten ausgefüllt. Das Röntgendiffraktogramm und die daraus generierte Elektronendichtekarte sind in Abbildung 3.30 dargestellt.

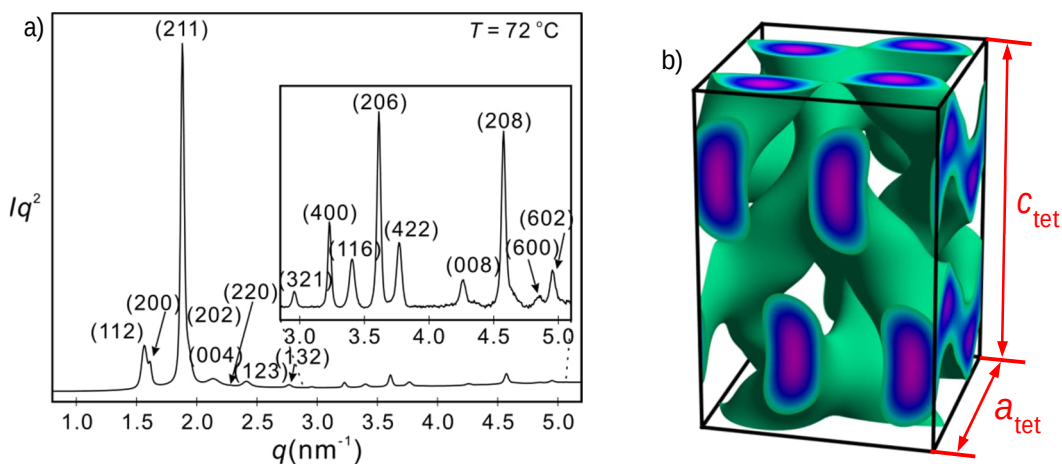


Abb. 3.30: Verbindung B4.8 a) SAXS der Tet/ $I4_1/acd$ -Phase bei 72°C ^[86], b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi 00\pi\pi$) der Tet/ $I4_1/acd$ -Phase^[86].

Oberhalb einer Temperatur von ca. 82°C erfolgt der Übergang zur kubischen $la\bar{3}d$ -Phase. Im Vergleich zur kubischen Phase ist der Gitterparameter c um ca. 35 – 36 % vergrößert und der Parameter a aber nur geringfügig verkleinert, was auch das Volumen der Elementarzelle entsprechend vergrößert. Da die Moleküle sich in Bündeln organisieren und die Streckung des Kubus signifikant in c -Richtung aber nicht in a -Richtung stattfindet, wird vorgeschlagen, dass die Bündel parallel zur c -Achse einen stark elliptischen Querschnitt einnehmen, d.h. ein Übergang zu Bändern stattfindet. Die Versteifung der Alkylketten bei reduzierter Temperatur (zunehmender Anteil von all-trans Konformationen) begünstigt die Parallelorganisation der Bänder parallel zueinander und parallel zur c -Achse. In der a/b -Ebene bleibt der Querschnitt der Bündel allerdings annähernd kreisförmig. Die tetragonale Netzwerkstruktur könnte demnach als ein erster Schritt des Übergangs von $la\bar{3}d$ -Netzwerk zu einer Lam_{sm} -Phase aufgefasst werden. Im Temperaturbereich zwischen 70°C und 84°C wurden im Intervall von $\Delta T = 2$ K Röntgenaufnahmen angefertigt. Aus den ermittelten Gitterparametern bei den jeweiligen Temperaturen wurden die Volumina der Elementarzellen berechnet und graphisch in einem Diagramm (Abb. 3.31) dargestellt. Die Messergebnisse dieser Röntgenaufnahmen und die daraus berechneten Strukturdaten sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

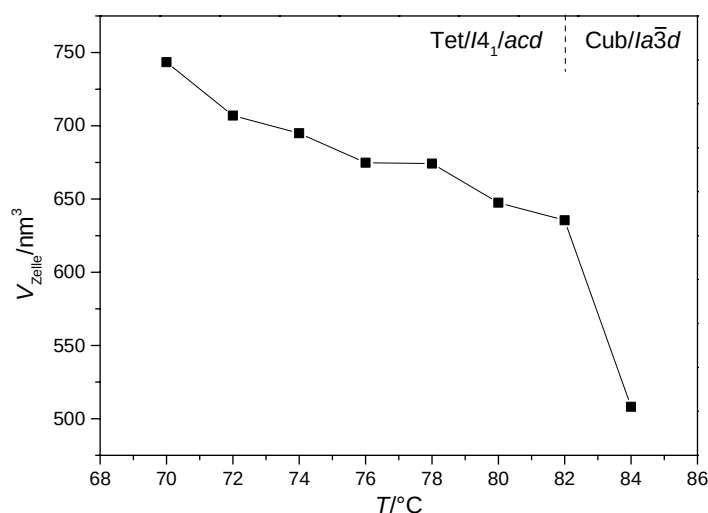


Abb. 3.31: Zellvolumen-Temperatur-Diagramm der Verbindung B4.8.

Tab. 3.16: Strukturdaten der tetragonalen und kubischen Phase der Verbindung B4.8.

$T/^{\circ}\text{C}$	Phase	a/nm	c/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$n_{\text{Bündel}}$
70	Tet/ $I4_1$ /acd	7.80	12.22	1.25	743.46	529.34	22.06
72	Tet/ $I4_1$ /acd	7.78	11.68	1.25	706.97	503.36	20.97
74	Tet/ $I4_1$ /acd	7.76	11.54	1.25	694.91	494.78	20.62
76	Tet/ $I4_1$ /acd	7.68	11.44	1.25	674.76	480.43	20.02
78	Tet/ $I4_1$ /acd	7.79	11.40	1.25	674.15	479.99	20.00
80	Tet/ $I4_1$ /acd	7.53	11.42	1.25	647.52	461.03	19.21
82	Tet/ $I4_1$ /acd	7.44	11.48	1.25	635.46	452.45	18.85
84	Cub/ $la\bar{3}d$	7.98	7.98	1.25	508.17	361.82	15.08

$V_{\text{Zelle}} = a^2 \cdot c$ für tetragonale Phasen, $n_{\text{Bündel}}$ – Anzahl der Moleküle pro Bündel, $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}}/24$ für $I4_1$ /acd-Phase, siehe Berechnung Tab. 2.4.

Anhand der berechneten Strukturdaten ist ersichtlich, dass die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle innerhalb der tetragonalen Phase im Temperaturbereich zwischen 82°C und 70°C

von 452 Molekülen bis hin zu 529 Molekülen mit sinkender Temperatur zunimmt. Auch die Anzahl der Moleküle im Querschnitt eines Bündels steigt von 18.9 Molekülen bis auf 22.1 Moleküle mit sinkender Temperatur. Oberhalb einer Temperatur von 84°C besteht die kubische $la\bar{3}d$ -Phase aus nur ca. 362 Moleküle pro Einheitszelle und weist 15.1 Moleküle im Querschnitt der Bündel auf. Dies unterstützt die Vermutung, dass die Bündel am $la\bar{3}d$ -Tet-Übergang einen elliptischen Querschnitt annimmt. Die nächsthöhere homologe Verbindung, welche synthetisiert wurde, ist das Bolapolyphil B4.12. Diese Verbindung besitzt das größte Kettenvolumen ($V_{\text{Kette}} = 41 \text{ CH}_2$ -Äquivalente) bei einer effektiven Kettenlänge von $L_{\text{Kette}} = 17 \text{ C-Atomen}$. Bei einer Temperatur von 82°C findet beim Erwärmen der Probe ein Phasenübergang vom kristallinen zum flüssigkristallinen Zustand statt. Bis zu einer Temperatur von 130°C ist eine schwach doppelbrechende Mosaiktextur unter dem Polarisationsmikroskop zu erkennen (M2). Durch Scheren der Probe konnte eine hohe Viskosität festgestellt werden. Die Intensität der Doppelbrechung nimmt mit steigender Temperatur ab. Es könnte sich um eine nicht kubische 3D-Phase handeln. Ab einer Temperatur von 130°C geht die Doppelbrechung vollständig verloren und eine optisch isotrope Phase bildet sich aus. Diese ist ebenfalls hochviskos, was auf eine kubische Phase hindeutet. Die Phasenumwandlung zwischen den beiden Mesophasen ist im DSC nicht als Umwandlungsenthalpie sichtbar (Abb. 3.32b).

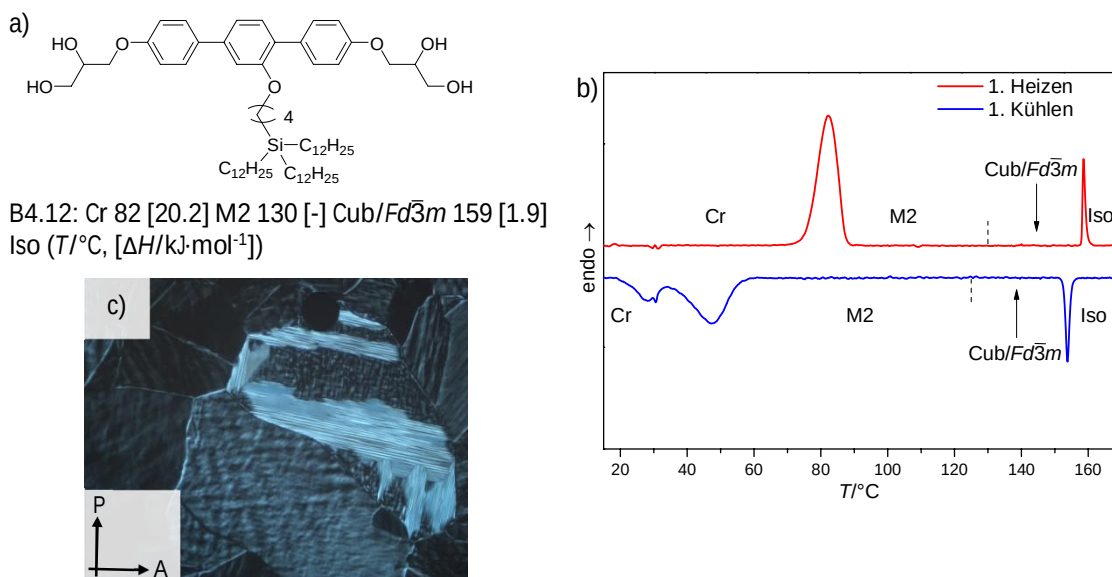


Abb. 3.32: Verbindung B4.12 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der M2-Phase bei 100°C.

Die röntgenographischen Untersuchungen der TT- und HT-Phase zeigen im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung bei $d = 0.46 \text{ nm}$, was der Beweis ist, dass es sich hierbei um flüssigkristalline Phasen handelt (Abb. 3.33b). Die Tieftemperaturphase (M2) zeigt im Kleinwinkelbereich eine Vielzahl von Reflexen, welche bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht indiziert werden konnten (Abb. 3.33a). Da jedoch die Verbindung B4.8 ein ähnliches Phasenverhalten zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich eventuell ebenfalls um eine tetragonale Phase handeln könnte, was jedoch noch weitere Untersuchungen erfordert. Die Reflexe des Diffraktogramms der Hochtemperaturphase können einer kubischen

Elementarzelle mit $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie und $a_{\text{Cub}} = 6.32$ nm (single-diamond-phase) zugeordnet werden. Die Verbindung B11.6 bildet ebenfalls im Hochtemperaturbereich die $Fd\bar{3}m$ -Phase aus. In Tabelle 3.17 sind die Strukturdaten der Verbindungen B4.12 und B11.6 gegenübergestellt.

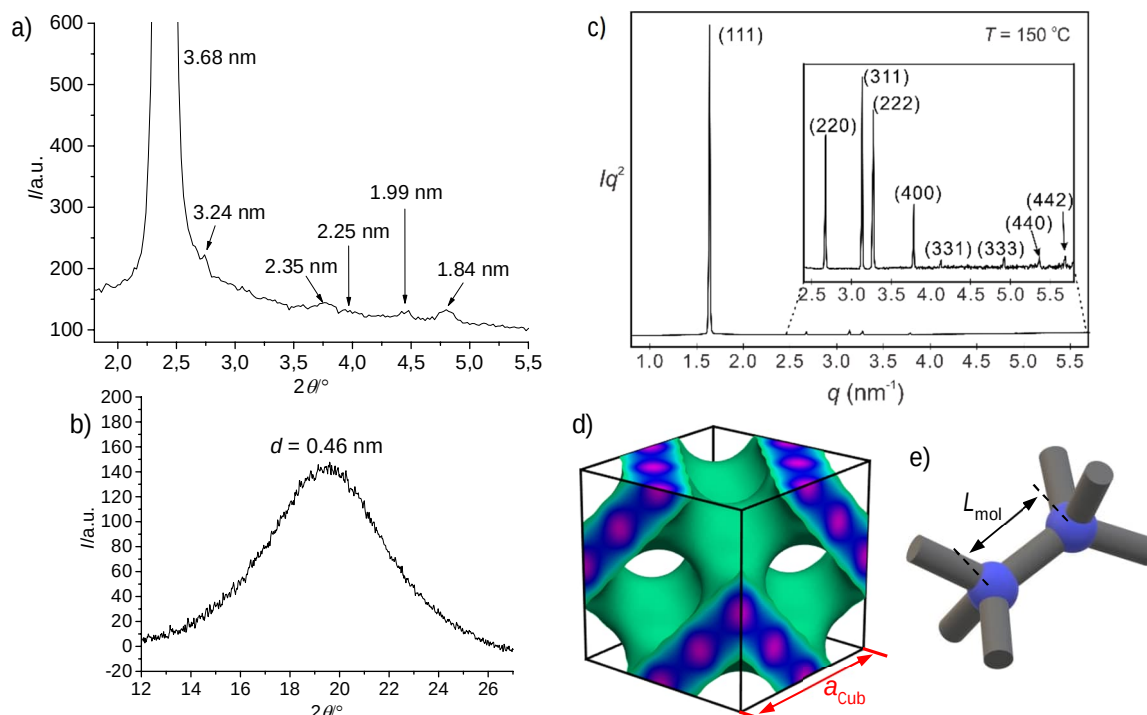


Abb. 3.33: Verbindung B4.12 a) SAXS der M2-Phase bei 100°C, b) WAXS der M2-Phase bei 100°C, Verbindung B11.6 c) SAXS der Cub/ $Fd\bar{3}m$ -Phase bei 150°C^[86], d) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi 00\pi\pi$) der Cub/ $Fd\bar{3}m$ -Phase^[86], e) 3D-Darstellung eines Ausschnittes der Cub/ $Fd\bar{3}m$ -Phase zwischen zwei Knotenpunkten.

Tab. 3.17: Strukturdaten der kubischen Phasen der Verbindungen B4.12 und B11.6.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
B4.12	Cub/ $Fd\bar{3}m$	6.32	1.55	252.44	144.95	2.74	9.06
B11.6	Cub/ $Fd\bar{3}m$	6.65	1.28	294.08	204.48	2.88	12.78

siehe Berechnung Tab. 3.11.

Die Verbindung B6.6 bildet zwischen 67°C und 151°C lediglich eine hexagonal kolumnare Phase mit hexagonalen Wabenstrukturen aus. Die Hochtemperaturphase der Verbindung B11.6 (Cub/ $Fd\bar{3}m$) wurde bereits beschrieben. Jedoch bildet diese Verbindung zusätzlich eine flüssigkristalline Tieftemperaturphase im Temperaturbereich zwischen 51°C und 149°C aus. Untersuchungen am Polarisationsmikroskop zeigen eine stark doppelbrechende Textur (Abb. 3.34c). Die optisch isotropen Bereiche wurden bei Drehung der Probe doppelbrechend, was bedeutet, dass es sich hierbei um eine biaxiale Mesophase handelt. Trotz des kristallähnlichen Erscheinungsbildes der Textur zeichnet die Mesophase sich durch eine niedrige Viskosität aus.

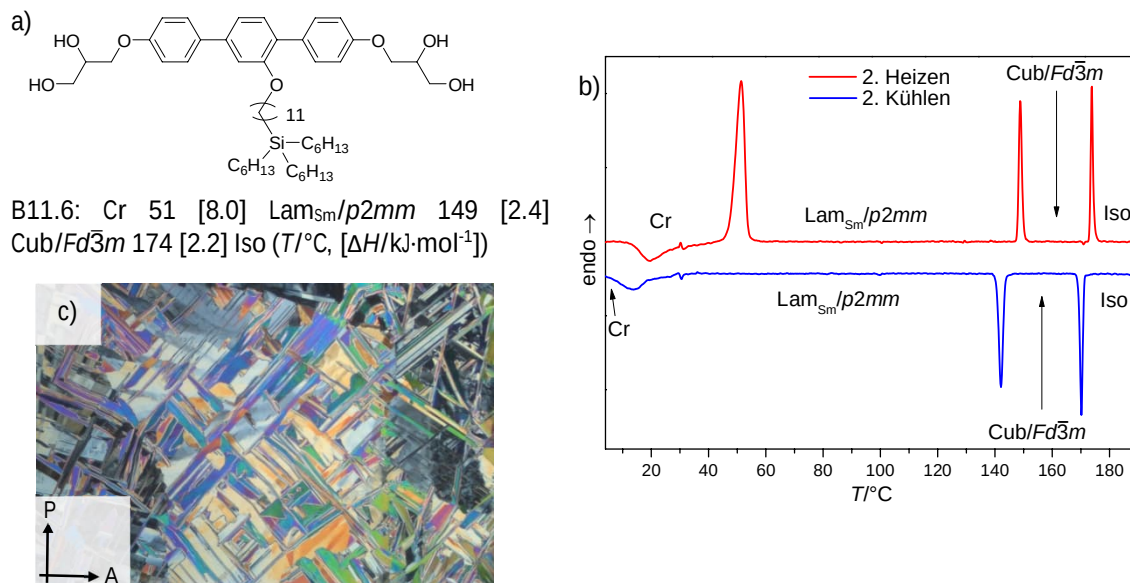


Abb. 3.34: Verbindung B11.6 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Lam_{Sm}/p2mm-Phase bei 130°C.

Die Weitwinkelaufnahme der Röntgenuntersuchung belegt eine flüssigkristalline Phase (diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.46$ nm). Im Kleinwinkelbereich können die auftretenden Reflexe einem rechtwinkligen Gitter mit $p2mm$ -Gitter zugeordnet werden. Die ermittelten Gitterparameter dieser LC-Phase betragen $a_{\text{rec}} = 3.85$ nm, was einer Schichtstruktur mit dem Schichtabstand und somit ca. der mittleren Länge der lateralen Alkylkette (nach Formel 3.1: $L_R = 2.76$ nm, zzgl. zweifacher Breite des Terphenyls: 3.68 nm) entspricht, und $b_{\text{rec}} = 2.19$ nm, welcher der Länge des Terphenylsegments zusammen mit den terminalen Glyceroleinheiten ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6$ nm) entspricht. Die rigiden Molekülsegmente sind senkrecht zur Schichtnormalen organisiert und werden über Wasserstoffbrückenbindungen der Glyceroleinheiten verbunden. Die Schichten sind in einer AA-Sequenz korreliert und die lateralen Alkylketten füllen den Raum zwischen den Schichten aus (Abb. 3.35b). In einer Einheitszelle sind 3.0 Moleküle organisiert, das heißt in den Schichten sind 3 Moleküle im Querschnitt der Schichten organisiert. In der Verbindungsklasse An.m aber auch bei den Verbindungen Am wurden bereits ähnliche Werte von ca. 3 Molekülen im Querschnitt der Schichtstruktur für diese Lam_{Sm}/p2mm-Phase ermittelt^[52]. Die Elektronendichtekarte in Abb. 3.35b bestätigt die korrelierte Schichtstruktur und zeigt, dass trotz der Schichtkorrelation eine nur geringe Modulation der Schichten vorliegt, was möglicherweise die Ursache für die relativ geringe Viskosität dieser Phase ist.

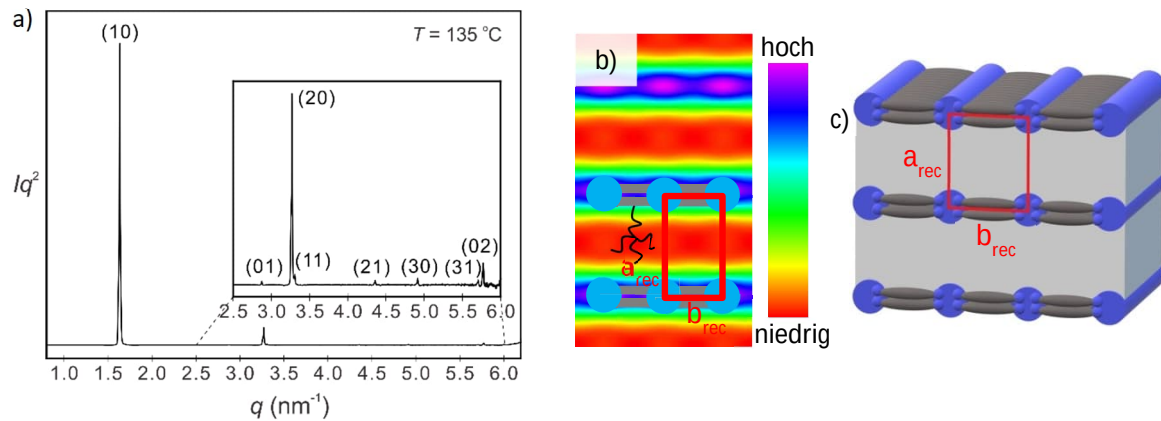


Abb. 3.35: Verbindung B11.6 a) SAXS der $\text{Lam}_{\text{Sm}}/p2mm$ -Phase bei 135°C ^[86], b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi\pi00\pi$) der $\text{Lam}_{\text{Sm}}/p2mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen^[86], c) 3D-Modell der $\text{Lam}_{\text{Sm}}/p2mm$ -Phase.

Zusammenfassend findet man in der Reihe B4.m für $m = 2 - 8$ einen Übergang von viereckigen über fünfeckige zu Sechseckwabenstrukturen. Beginnend mit $m = 6$ treten zusätzlich kubische Phasen mit Netzwerkstrukturen auf. Zunächst eine Doppelgyroidphase, für $m = 12$ eine „single diamond“-Struktur. Als Tieftemperaturphasen werden zusätzlich doppelbrechende 3D-Phasen, unter anderem eine tetragonale Netzwerkstruktur, gefunden. Bei Verlängerung des Spacers in der Reihe Bm.6 findet man zusätzlich einen Übergang von Fünfeck- zu Sechseckwaben, die für $m = 11$ durch eine korrelierte Schichtstruktur und die $Fd\bar{3}m$ -Phase ersetzt wird.

3.6 Der Effekt der Kernfluorierung (BF4.6)

Wie bereits erwähnt, wurde für das Bolapolyphil B4.6 neben einer Fünfeckwabenstruktur und der $Ia\bar{3}d$ -Phase auch eine andere unbekannte Mesophase M1 gefunden. Für diese Verbindung wurde der Effekt der Kernfluorierung auf die Selbstorganisation untersucht. Die fluorierte Verbindung BF4.6 bildet zwischen 58°C und 139°C flüssigkristalline Phasen aus. Die Tieftemperaturphase, welche zwischen 58°C und 102°C ausgebildet wird, zeigt eine doppelbrechende sphärolithische Textur (Abb. 3.36c). Daher könnte es sich hierbei um eine kolumnare Phase handeln. Die optisch isotropen Bereiche der Textur können durch Drehung der Probe zwischen den Polarisatoren nicht in doppelbrechende Bereiche überführt werden, was bedeutet, dass es sich hierbei um eine uniaxiale Phase handelt. Die Mesophase ist optisch negativ ($n < 0$). Dies bedeutet, dass sich die Terphenylsegmente des Bolapolyphils orthogonal zur Kolumnenlängsachse organisieren. Die Hochtemperaturphase ist optisch isotrop, besitzt eine hohe Viskosität und konnte als kubische $Ia\bar{3}d$ -Phase indiziert werden (siehe Kapitel 3.5). Im Kühlzyklus ist eine Aufspaltung des LC-LC-Übergangs in 2 Übergänge zu erkennen, welche bei 87°C ($\Delta H = 0.9$ kJ/mol) und 77°C ($\Delta H = 0.9$ kJ/mol) liegen (Abb. 3.36b). Eine Änderung der Textur zwischen 87°C und der Rekristallisation bei 40°C ($\Delta H = 3.9$ kJ/mol) erfolgt nicht. Auch Röntgenbeugungsexperimente konnten keine Änderung des Mesophasentyps feststellen.

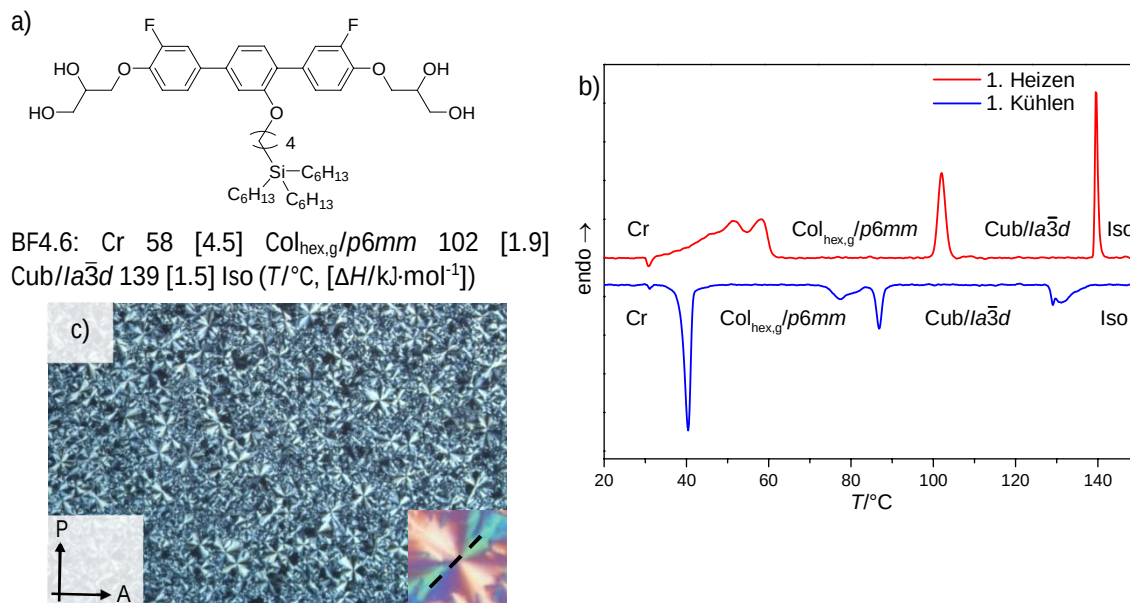


Abb. 3.36: Verbindung BF4.6 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus, 10 K/min), c) Textur der Col_{hex,g}/p6mm-Phase bei 80°C (rechts unten: Ausschnitt aus der Textur mit λ-Plättchen und eingezeichneter Indikatrix).

Im Weitwinkelbereich des Röntgenbeugungsexperiments tritt im gesamten Temperaturbereich zwischen 58°C und 139°C ausschließlich ein diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.45$ nm auf, was bedeutet, dass im gesamten Temperaturbereich ausschließlich flüssigkristalline Phasen vorliegen (Abb. 3.37b). Im Kleinwinkelbereich ist eine Vielzahl von Reflexen zu erkennen, welche einem hexagonalen Gitter mit $p6mm$ -Symmetrie zugeordnet werden können (Abb. 3.37a). Dabei war eine Indizierung zweier Reflexe dieses Streubildes in Bezug auf das hexagonale Gitter nicht möglich. Diese beiden Reflexe weisen eine sehr geringe Intensität auf und wurden im Streubild markiert (Abb. 3.37a). Diese Reflexe sind wahrscheinlich die (10)- und (20)-Schichtreflexe einer konkurrierenden lamellaren Phase. Diese beiden Schichtreflexe treten nur auf, wenn die Messung im Heizzyklus aus der kristallinen Phase stattfindet. Wird das Röntgenbeugungsexperiment der TT-Phase im Kühlzyklus, also aus der kubischen Phase, durchgeführt, treten diese beiden Reflexe nicht auf. Der hexagonale Gitterparameter liegt bei $a_{\text{hex}} = 9.83$ nm, was dem Vierfachen der Moleküllänge ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6$ nm) entspricht. Die wahrscheinlichste ED-Karte mit der Phasenkombination $\pi\pi\pi\pi\pi 000\pi$ ist in Abbildung 3.37c abgebildet. Diese zeigt eine Parkettierung aus Hexagons und Pentagons. Die Zylinderwände werden durch die Terphenylsegmente gebildet, welche durch die polaren Glycerolgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden werden. Dabei füllen die lateralen Alkylketten den Raum innerhalb der Kolumnen. In dieser Struktur ist jedes reguläre Hexagon von 6 nicht regulären Fünfeckwaben umgeben. Die resultierenden hexagonalen Superkacheln sind anschließend auf dem hexagonalen Gitter (Col_{hex,g}) angeordnet (Abb. 3.37d). Pro Einheitszelle mit einer Höhe von 0.45 nm verteilen sich 29.9 Moleküle auf die 18 Kolumnenwände, was bedeutet, dass pro Kolumnenwand 1.7 Moleküle vorliegen (siehe Tab. 3.18). Dieser Phasentyp wurde bereits für Verbindung B6/14 von POPPE beschrieben^[52,53].

Die Strukturdaten der Verbindung BF4.6 sind dem der dort beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich.

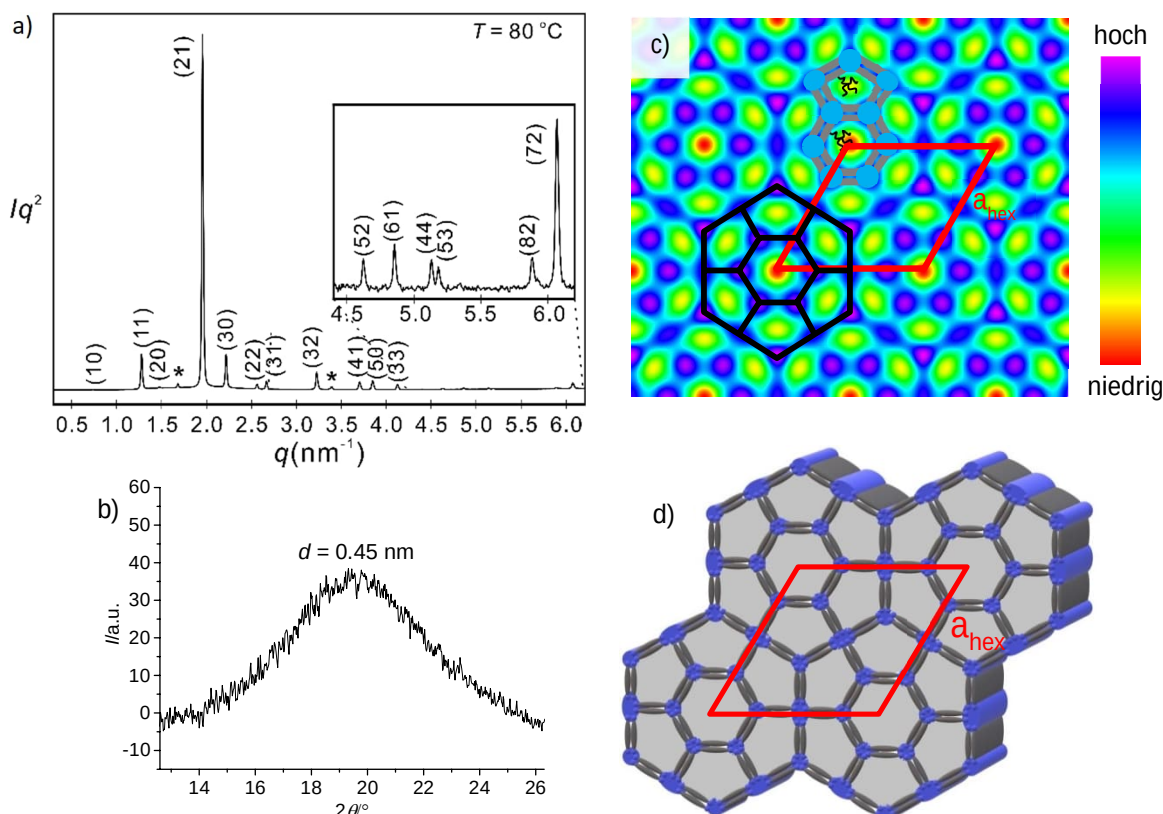


Abb. 3.37: Verbindung BF4.6 a) SAXS der $\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$ -Phase bei 80°C ^[86], b) WAXS der $\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$ -Phase bei 80°C , c) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi\pi\pi\pi 000\pi$) der $\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen^[86], d) 3D-Modell der $\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$ -Phase.

Tab. 3.18: Strukturdaten der hexagonalen Phasen der Verbindung BF4.6, B6.6 und der lamellaren Phase der Verbindung B11.6.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
BF4.6	$\text{Col}_{\text{hex,g}}/p6mm$	9.83	1.12	37.66	29.92	1.66
B6.6	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.16	1.15	7.04	5.45	1.82
B11.6	$\text{Lam}/p2mm$	3.85, 2.19	1.28	3.88	3.03	3.03

$n_{\text{Wand}} = n_{\text{Zelle}}$ für $\text{Lam}/p2mm$ -Phase, siehe Berechnung Tab. 3.2 und Tab. 3.4.

Der Vergleich der fluorierten Verbindung BF4.6 mit der nichtfluorierten Verbindung B4.6 zeigt, dass in beiden Fällen die $1a\bar{3}d$ -Phase als Hochtemperaturphase ausgebildet wird. Darunter findet sich eine Fünfeckparkettierung, im Falle von B4.6 ausschließlich bestehend aus verzerrten Fünfecken, wohingegen die Fluorierung zu einer Struktur bestehend aus Fünf- und Sechsecken führt. Die Fluoratome tragen offensichtlich zur Ausfüllung der Zylinderzellen bei. In beiden Fällen treten noch konkurrierende Zwischenphasen auf, die noch nicht aufgeklärt werden konnten. Die Einführung von nur zwei Fluoratomen führt außerdem zu einer Reduktion der Mesophasenstabilität um ca. 24 K, was wahrscheinlich auf den sterischen Effekt der Fluorierung (Störung der Packung der p -Terphenyle in den Wänden der Waben) zurückzuführen ist.

3.7 Vergleich der Bolapolyphile Bn.m

In Abbildung 3.38 ist das Phasenverhalten der Reihen der Bolapolyphile B4.m und Bn.6 in Balkendiagrammen dargestellt.

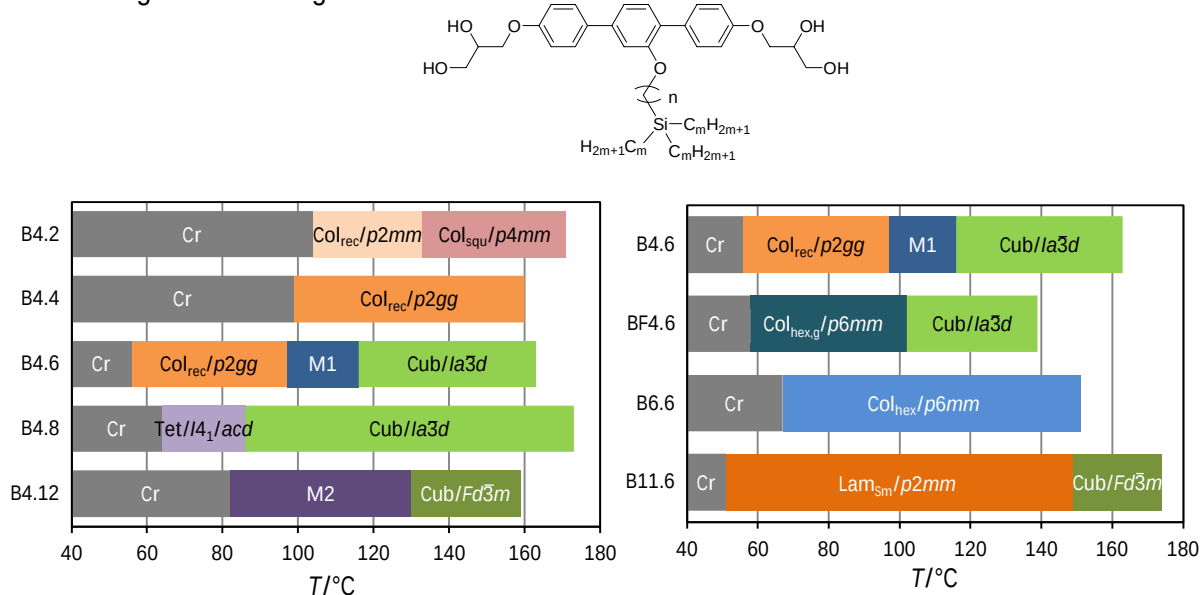


Abb. 3.38: LC-Phasensequenzen der Verbindungen Bn.m im Heizen, links: Abhängigkeit vom Kettenvolumen bei konstanter Spacereinheit ($n = 4$), rechts: Abhängigkeit von der Spacereinheit ($n = \text{variabel}$) bei konstanter Trihexylsilyl-Einheit.

Die Verbindungsklasse Bn.m mit 3 Alkylketten am Silizium zeigt eine Vielzahl von Mesophasentypen, wobei einige bereits von den Bolapolyphilen An.m mit nur 2 längeren Alkylketten am Silizium bekannt sind. Auch hier wird die kolumnare Phase mit rechteckiger und quadratischer Parkettierung bei niedrigem Alkylkettenvolumen ausgebildet. Anschließend erfolgt der Übergang zu den pentagonalen Wabenstrukturen. Auch in dieser Verbindungsklasse wird die kubische $la\bar{3}d$ -Phase als Hochtemperaturphase gebildet. In dieser sind alle Moleküle in Bündeln parallel zu den Segmenten angeordnet, das heißt die Terphenyle bilden die Netzwerke und die Glycerole die Knoten. Die Knoten sind in beiden kubischen Phasen ($la\bar{3}d$, $Fd\bar{3}m$) jeweils durch genau ein Bündel voneinander separiert. Es konnte zudem eine neue Mesophase indiziert werden, wobei es sich um eine tetragonale Phase mit $I4_1/acd$ -Symmetrie handelt, bei der es sich vermutlich wieder um eine verzerrte Form dieser kubischen $la\bar{3}d$ -Phase handelt. Ein Modell, ähnlich der tetragonalen Phase der Verbindung B4.8 (siehe Abb. 3.30) wird daher vorgeschlagen. Es konnte somit bei Kettenverlängerung von B4.8 zu B4.12 ein Wechsel des kubischen Mesophasentyps von $la\bar{3}d$ zu $Fd\bar{3}m$ beobachtet werden, das heißt die Valenz der Knoten nimmt von 3 auf 4 zu, was eine Verringerung der Anzahl der Moleküle im Querschnitt der die Netzwerke aufbauenden Bündel ermöglicht. Außerdem ist der $la\bar{3}d$ - $Fd\bar{3}m$ Übergang mit einem Übergang von einer verwobenen Doppelnetzwerkstruktur zu einer Einzelnetzwerkstruktur verbunden. Dies erlaubt eine effiziente Raumauffüllung dieser längeren Ketten. Die Variation der Spacereinheit der Verbindungen B4.6, B6.6 und B11.6 zeigte eine Phasensequenz von pentagonalen Waben,

einer unbekannten Mesophase M1 und der kubischen $1a\bar{3}d$ -Phase über die hexagonale Wabenstruktur bis hin zu lamellaren Phasen und der kubischen Phase mit $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie.

3.8 Bolapolyphile mit 3 verzweigten Ketten oder 3 cyclischen Substituenten am Silizium (B4.R)

In dieser Verbindungsklasse B4.R wurden die 3 linearen Alkylketten am Silizium durch verzweigte oder cyclische Substituenten ausgetauscht. In Abbildung 3.39 ist die allgemeine Struktur der Bolapolyphile B4.R mit Abkürzungsverzeichnis der Substituenten, welche am Silizium gebunden sind, dargestellt. Die Daten dieser synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst.

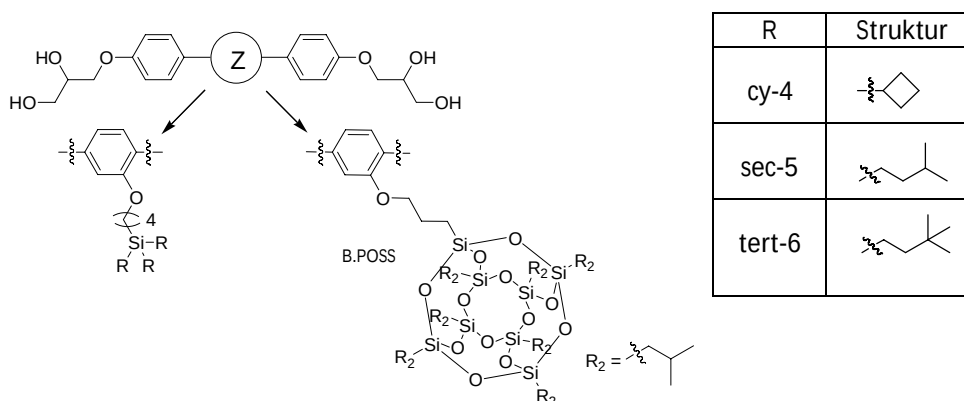


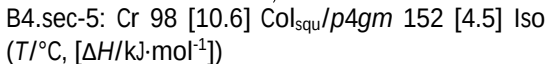
Abb. 3.39: Struktur der Bolapolyphile B4.R und B.POSS mit Cyclen oder verzweigten Alkylketten am Silizium.

Tab. 3.19: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter (a/nm) und Volumenanteil der lateralen Kette (ϕ_R) der Bolapolyphile B4.R und B.POSS.^[76,77]

Verb.	R	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter a/nm ($T/^\circ\text{C}$)	ϕ_R
B4.cy-4* ^[76,77]	cy-4	17	8	Cr ₁ 119 [6.6] Cr ₂ (145 [15.0] Col _{squ} / $p4mm$) 170 [37.2] Iso	2.59 (168)	0.44
B4.sec-5* ^[76,77]	sec-5	20	9	Cr 98 [10.6] Col _{squ} / $p4gm$ 152 [4.5] Iso	6.48 (140)	0.51
B4.tert-6 ^[76,77]	tert-6	23	9	Cr ₁ 138 [27.8] Cr ₂ 173 [11.1] Cr ₃ 184 [32.1] Iso	-	0.54
B.POSS ^[76,77]	-	-	-	Cr 252 [47.1] Iso	-	0.68

*Daten aus dem 2. Heizzyklus, #Daten für Col_{squ}/ $p4mm$ aus 2. Kühlzyklus, da diese monotrop ist.

Wie bereits bei den analogen Verbindungen mit linearen Alkylsubstituenten, konnte auch hier die quadratisch kolumnare Phase mit $p4mm$ -Symmetrie, welche eine Parkettierung aus Quadraten aufweist, bei niedrigem Kettenvolumen (B4.cy-4) gefunden werden. Interessanter jedoch ist die Verbindung B4.sec-5. Diese bildet im Temperaturbereich zwischen 98°C und 152°C (siehe Abb. 3.40b) eine optisch uniaxiale flüssigkristalline Phase (diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.46$ nm) aus, welche eine negative doppelbrechende sphärolithische Textur besitzt (Abb. 3.40c).



Im Kleinwinkelbereich sind drei scharfe Reflexe zu beobachten, welche dem (11)-, (20)- und (21)-Reflex eines quadratischen Gitters mit $p4gm$ -Symmetrie zugeordnet werden können. Der Gitterparameter dieser quadratischen Phase beträgt $a_{\text{squ}} = 6.48 \text{ nm}$ (Abb. 3.41). Hierbei sind zwei Parkettierungen der $p4gm$ -Phase möglich, eine Mischung aus Dreiecken und Vierecken oder die Organisation der Moleküle in Fünfecken. Das Gesamtvolumen der Ketten innerhalb dieser Viereckwaben ($4 \times \text{Ketten} + 4 \times 0.5 \text{ Breite des Terphenyls}$) beträgt 3.0 nm^3 ($V_{\text{squ}} = 2.0 - 3.1 \text{ nm}^3$) und das Gesamtvolumen der Ketten innerhalb der Dreieckwaben ($3 \times \text{Ketten} + 3 \times 0.5 \text{ Breite des Terphenyls}$) beträgt 2.3 nm^3 ($V_{\text{Dreieck}} = 0.9 - 1.3 \text{ nm}^3$). Anhand des Volumens würden die Ketten theoretisch in die Viereckwaben passen, jedoch nicht in die Dreieckwaben, da das Gesamtvolumen von 3 Alkylketten das zur Verfügung stehende Wabenvolumen deutlich übersteigt. Auch bei der Betrachtung der Kettenlänge, welche 1.6 nm (siehe Formel 3.1) beträgt, wäre diese für eine Dreieckparkettierung zu lang (Abstand Mittelpunkt des Dreiecks – Mittelpunkt der Seiten: $0.6 - 0.8 \text{ nm}$). Eine andere Möglichkeit ist die Bildung von Fünfeckwaben. Deren verfügbares Wabenvolumen liegt bei $3.5 - 5.4 \text{ nm}^3$. Das Gesamtvolumen beträgt für 5 Alkylketten und 5 halbe Terphenylsegmente 3.7 nm^3 und liegt somit im Bereich des verfügbaren Fünfeckwabenvolumens. Daher ist die Organisation der Moleküle in dieser $p4gm$ -Phase in pentagonalen Waben bevorzugt. Die Volumenverteilung der iso-Pentylkette scheint optimal den Raum der Pentagone auszufüllen, was zu einer Erhöhung der Symmetrie führt, im Gegensatz zu vergleichbaren Verbindungen mit linearen Ketten am Silizium, wie B4.4 oder B4.6, welche die $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$ -Phase (verzernte Fünfeckwaben) bilden. Die Elementarzelle beinhaltet 16.7 Moleküle, welche auf 10 Kolumnenwände verteilt sind, was bedeutet, dass sich pro Kolumnenwand 1.7 Moleküle organisieren (Tab. 3.20).

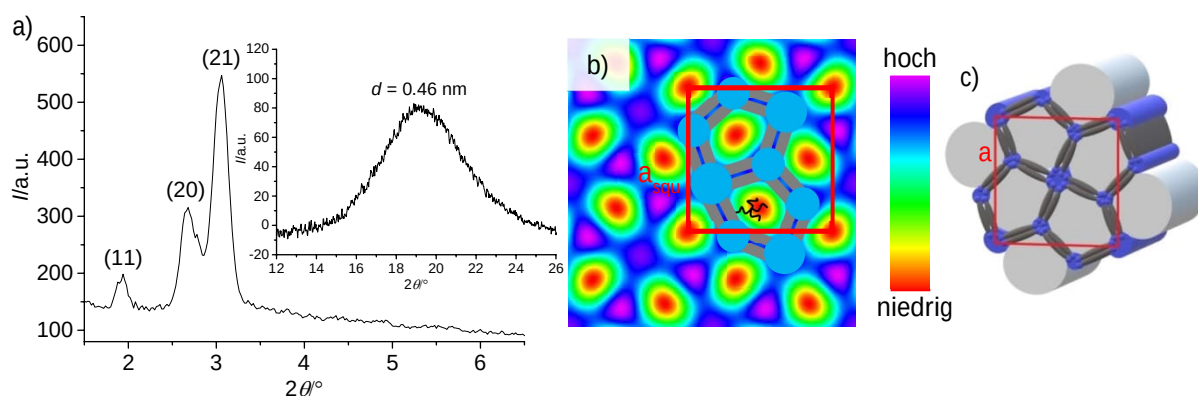


Abb. 3.41: Verbindung B4.sec-5 a) SAXS und WAXS der Col_{squ}/p4gm-Phase bei 140°C, b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: 00 π) der Col_{squ}/p4gm-Phase mit eingezeichneten Mesogenen, c) 3D-Modell der Col_{squ}/p4gm-Phase.

Tab. 3.20: Strukturdaten der quadratischen Phasen der Verbindungen B4.cy-4 und B4.sec-5.

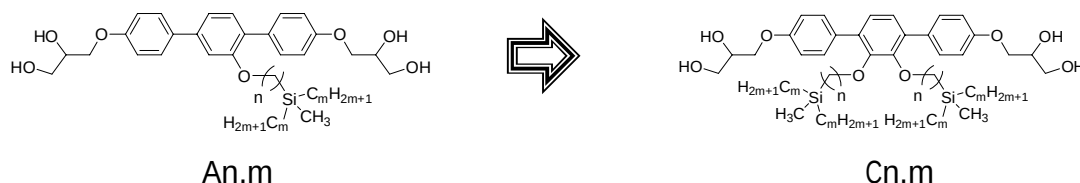
Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Wand}
B4.cy-4	Col _{squ} /p4mm	2.59	0.91	3.09	3.02	1.51
B4.sec-5	Col _{squ} /p4gm	6.48	1.03	19.32	16.69	1.67

siehe Berechnung Tab. 3.2.

Die Verbindung B4.tert-6 mit drei 3,3-Dimethylbutylketten und Verbindung B.POSS mit POSS („polyoctahedral silsesquioxane“) sind nicht in der Lage flüssigkristalline Phasen auszubilden. Der Schmelzpunkt der Verbindung B4.tert-6 liegt bei 184°C und die Rekristallisation bei 157°C. Für die Verbindung B.POSS liegt der Schmelzpunkt bei 252°C und die Rekristallisation bei 231°C. Im Vergleich zu dem Mesogen B4.sec-5, welches eine Schmelztemperatur von 98°C und einen Klärpunkt von 152°C besitzt, liegen die Schmelzpunkte der Verbindungen B4.tert-6 und B.POSS deutlich über diesen beiden Temperaturen. Selbst die Rekristallisationstemperatur beider Verbindungen befinden sich über dem Iso-LC-Übergang der Verbindung B4.sec-5 im Kühlen ($T = 148^\circ\text{C}$). Die voluminösen Ketten der Verbindungen B4.tert-6 und B.POSS stabilisieren somit den kristallinen Zustand erheblich und verhindern die Ausbildung von Mesophasen.

3.9 *p*-Terphenylderivate mit zwei verzweigten lateralen Ketten am Silizium (Cn.m)

Bisher wurden *p*-Terphenylderivate mit nur einer lateralen Alkylkette untersucht. Durch Einführung einer weiteren lateralen Kette auf der gleichen Seite der *p*-Terphenylstruktur, kann das Kettenvolumen bei konstanter Länge der Ketten verdoppelt werden. Speziell zu den Verbindungen An.m, welche eine kubische Phase ausbilden, wurden analoge Verbindungen mit zwei gleichen lateralen Ketten, die Bolapolyphile Cn.m, synthetisiert. In Abbildung 3.41 sind die allgemeinen Strukturformeln der beiden Verbindungsklassen und in Tabelle 3.21 physikochemische Eigenschaften der synthetisierten Catecholderivate Cn.m hinterlegt.

Abb. 3.42: Übergang von An.m zu Cn.m *p*-Terphenylderivaten.Tab. 3.21: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a, b, c/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile Cn.m.

Verb.	m	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b, c/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
C4.10	10	52	15	Cr 51 [17.7] Cub/ $la\bar{3}d$ 147 [4.6] Iso	7.41 (100)	0.73
C4.14	14	68	19	Cr 45 [102.0] M3 105 [0.7] Iso	-	0.78
C4.18	18	84	23	Cr 47 [98.9] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 121 [1.5] Iso	3.34, 2.17 (90)	0.81
C11.10*	10	66	22	Cr 80 [10.6] Cub/ $Fd\bar{3}m$ 105 [0.4] Iso	6.34 (90)	0.77
C11.14	14	82	26	Cr 61 [31.3] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 111 [1.1] Iso	5.76 (70)	0.81
C11.10/18	10/18	82	30	Cr 62 [27.1] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 105 [1.4] Iso	5.77 (66)	0.81
C11.18	18	98	30	Cr 44 [84.4] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 139 [1.7] Iso	4.41, 2.21 (120)	0.83

*Daten aus dem 2. Heizzyklus

Das Bolapolyphil mit dem geringsten Kettenvolumen in dieser Reihe ist die Verbindung C4.10. Dieses zeigt im Temperaturbereich zwischen 51°C und 147°C (Abb. 3.43b) eine isotrope Mesophase, welche eine hohe Viskosität besitzt und es sich somit um eine kubische Phase handeln sollte. Ab einer Temperatur von 147°C kommt es zum Übergang in die isotrope Flüssigkeit, was anhand der stark erniedrigten Viskosität erkennbar ist.

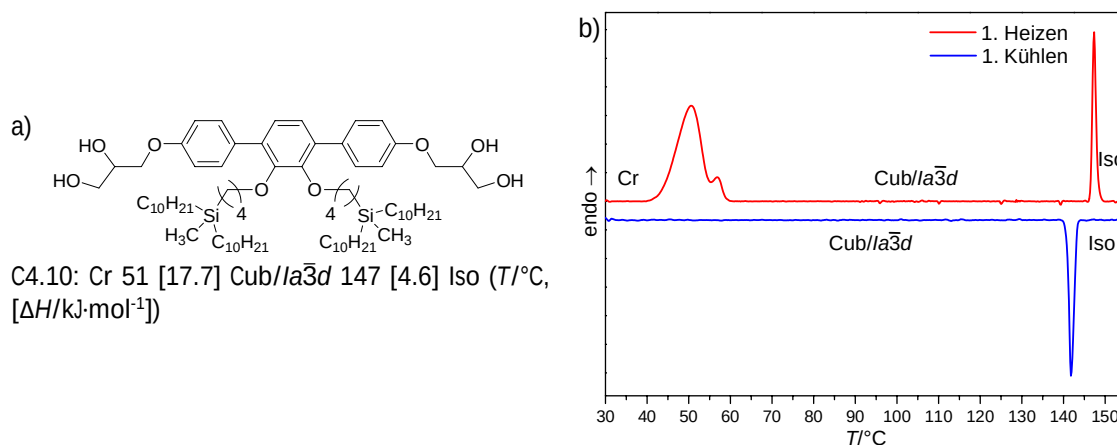


Abb. 3.43: Verbindung C4.10 a) Strukturformel um Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus).

Die Weitwinkelstreuung bei $d = 0.47 \text{ nm}$, belegt das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase. Im Kleinwinkelbereich konnten drei scharfe Reflexe detektiert werden, welche den (211)-, (220)- und (321)-Reflexen eines kubischen Gitters mit $la\bar{3}d$ -Symmetrie zugeordnet werden können (Abb. 3.43a). Der ermittelte Gitterparameter dieser Phase beträgt $a_{\text{cub}} = 7.41 \text{ nm}$. Dieser Wert befindet sich in der Größenordnung zu vergleichbar analogen Bolapolyphilen

mit *p*-Terphenylgrundgerüst^[52,79]. Auch hier wird eine Organisation der Moleküle in Bündeln, welche innerhalb der Netzwerkstrukturen parallel zur Segmentlängsachse liegen, vorgeschlagen. Dabei organisieren sich die Terphenylsegmente in Bündeln, welche durch die polaren Glycerolgruppen miteinander verbunden sind (Abb. 3.44c). Die lateral gebunden Alkylketten segregieren dabei in das Kontinuum und füllen dieses aus. Das Diffraktogramm, ein 3D-Modell der kubischen $Im\bar{3}d$ -Phase^[79] und eine 3D-Darstellung eines Ausschnittes dieser Phase zwischen zwei Knotenpunkten sind in Abbildung 3.44 dargestellt. Der Abstand zwischen zwei Knotenebenen beträgt $d_{\text{Knoten}} = 2.62 \text{ nm}$ ($d_{\text{Knoten}} = a_{\text{cub}} / (2 \cdot \sqrt{2})$) und entspricht in etwa der Moleküllänge ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6 \text{ nm}$). Innerhalb eines Molekülbündels organisieren sich 8.2 Moleküle (Tab. 3.23). Im Vergleich zur Verbindung A4.10, die ebenfalls eine kubische $Im\bar{3}d$ -Phase bildet und im Querschnitt der Bündel 14.7 Moleküle aufweist, halbiert sich fast die Anzahl der Moleküle im Querschnitt der Bündel durch die zusätzlich angebrachte Alkylkette der Verbindung C4.10. Die hexagonale Wabenstruktur, welche das Bolapolyphil A4.10 als Tieftemperaturphase besitzt, wird hier vollständig ersetzt durch die kubische $Im\bar{3}d$ -Phase, aufgrund der Verdopplung des Kettenvolumens. Die Stabilität der kubischen $Im\bar{3}d$ -Phase der Verbindung C4.10 ist jedoch, in Bezug auf die kubischen $Im\bar{3}d$ -Phase des Mesogens A4.10, nur um 12 K reduziert.

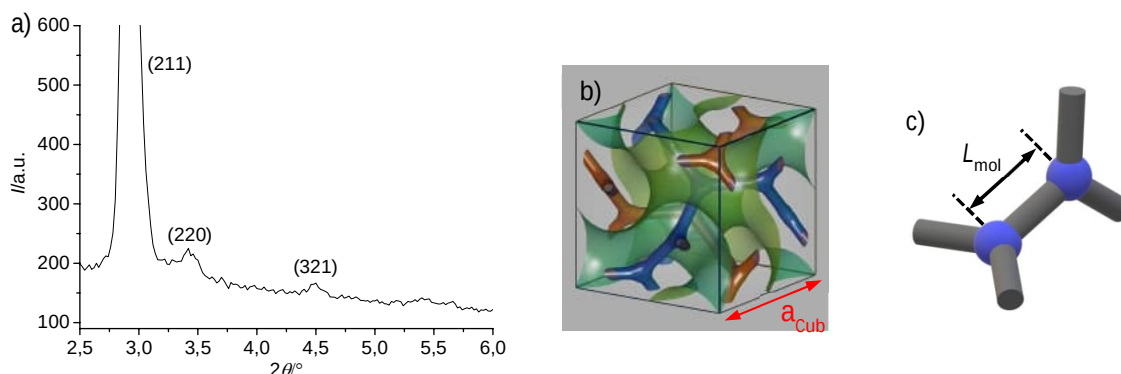


Abb. 3.44: Verbindung C4.10 a) SAXS und WAXS der Cub/ $Im\bar{3}d$ -Phase bei 100°C, b) 3D-Modell der Cub/ $Im\bar{3}d$ -Phase^[79], c) 3D-Darstellung eines Ausschnittes der Cub/ $Im\bar{3}d$ -Phase zwischen zwei Knotenpunkten.

Bei einer Verlängerung um 4 Kohlenstoffatome pro Zweig der lateralen Ketten, kommt es bei Verbindung C4.14 im Temperaturbereich zwischen 45°C und 105°C zur Ausbildung einer neuen flüssigkristallinen Phase. Die Verbindung C4.14 zeigt eine, bei hohen Temperaturen, stark doppelbrechende (Abb.3.45c) und, bei niedrigen Temperaturen, eine schwach doppelbrechende Textur (Abb. 3.45d), welche über den gesamten Temperaturbereich eine hohe Viskosität aufweist und optisch biaxial sind. Anhand dieser Beobachtungen könnte es sich hierbei um eine kolumnare oder eine dreidimensionale Phase mit rechteckigem bzw. rhomboedrischem Gitter handeln. In der differenzialkalorimetrischen Aufnahme ist im ersten Heizzyklus ein Schmelzpeak bei 45°C mit einer Phasenumwandlungsenthalpie von 102.0 kJ/mol zu erkennen. Der Klärpunkt bei 105°C hingegen weist nur eine Umwandlungsenthalpie von 0.7 kJ/mol auf (Abb. 3.45b). Im Kühlzyklus ist die Phasenumwandlung sehr breit, was daran liegen könnte, dass der Übergang Iso $\rightarrow$ LC in die 3D-Phase langsam ist.

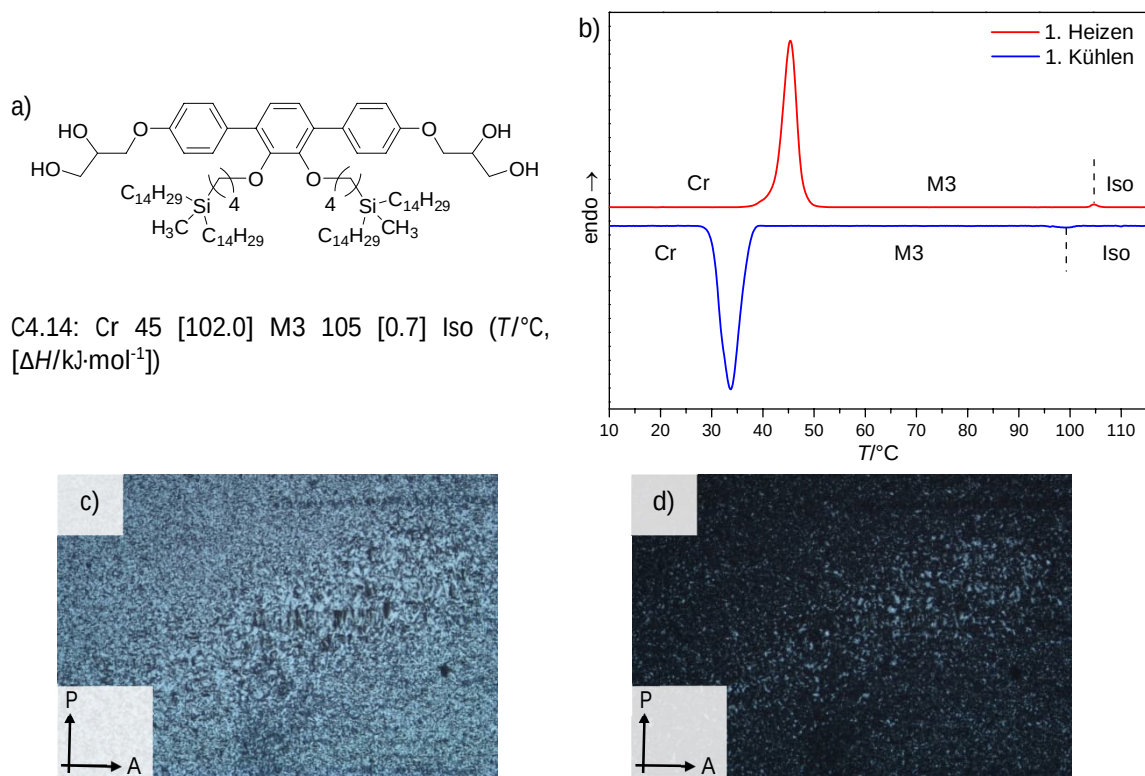


Abb. 3.45: Verbindung C4.14 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der M3-Phase bei 80°C, d) Textur der M3-Phase bei 60°C.

Die diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.46 \text{ nm}$ bestätigt das Vorliegen einer flüssigkristallinen Phase (Abb. 3.46b). Im Kleinwinkelbereich des Röntgenbeugungsbildes können zwei Reflexe detektiert werden, welche jedoch nicht zu einer Indizierung der Mesophase ausreichen (Abb. 3.46a). Die Röntgenuntersuchung mittels Synchrotronstrahlung steht noch aus, was bedeutet, dass bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Phasenzuordnung stattfinden konnte und somit die Mesophase als unbekannte M3-Phase benannt wird.

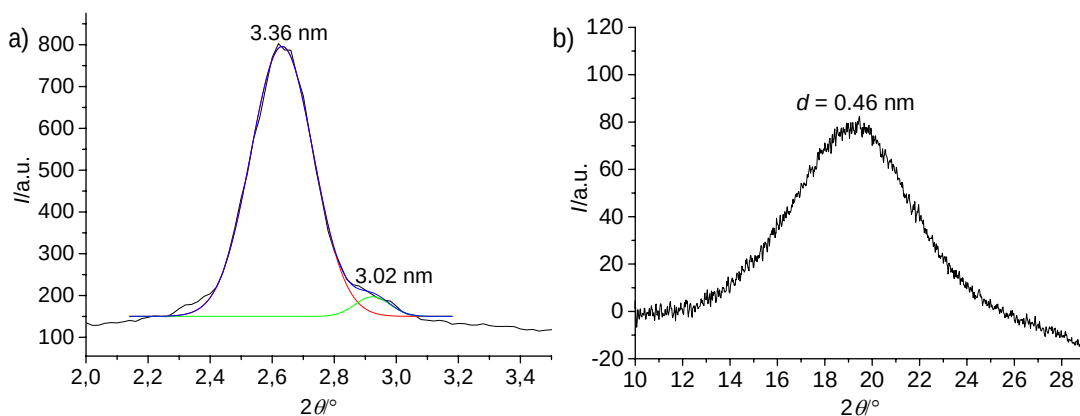


Abb. 3.46: Verbindung C4.14 a) SAXS der M3-Phase bei 80°C, b) WAXS der M3-Phase bei 80°C.

Durch eine weitere Verlängerung der lateralen Kette um jeweils 4 Kohlestoffatome je Zweig, wird das Bolapolyphil C4.18 erhalten. Dieses weist im Temperaturbereich zwischen 47°C und 121°C (Abb. 3.47b) eine hoch viskose sphärolithische Textur mit optisch positiver Doppelbrechung auf (Abb. 3.47c).

Das heißt, dass in diesem Fall die Terphenylsegmente parallel und nicht wie in den Wabenstrukturen senkrecht zur Kolumnenlängsachse organisiert sind.

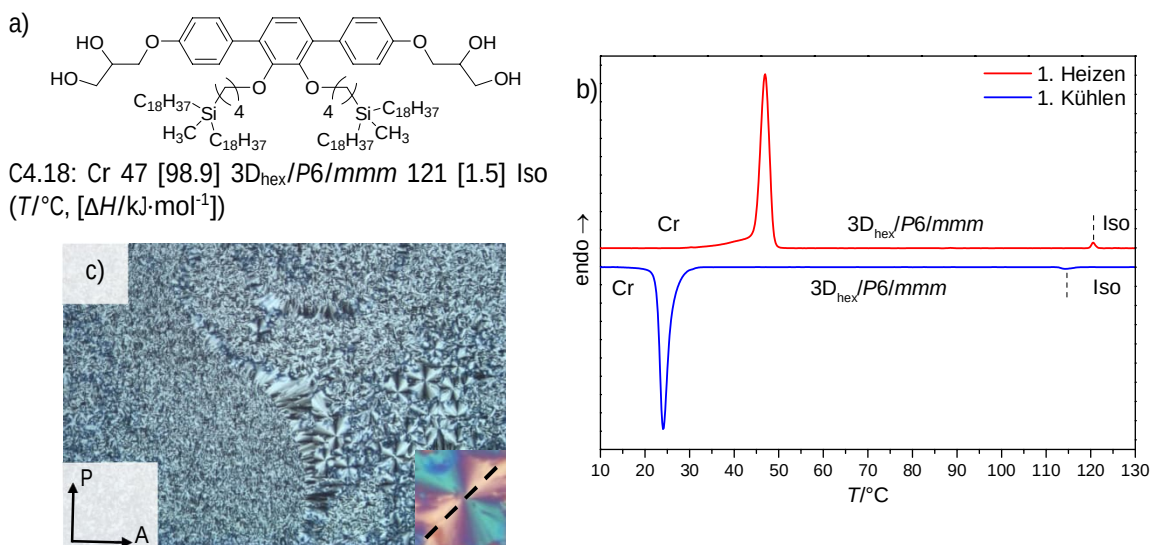


Abb. 3.47: Verbindung C4.18 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der 3D_{hex}/P6/mmm -Phase bei 110°C (Ausschnitt der Textur mit λ-Plättchen und Richtung der Indikatrix).

Die diffuse Streuung bei $d = 0.47$ nm, bestätigt, dass es sich hierbei um eine flüssigkristalline Phase handelt. Im Kleinwinkelbereich konnten die auftretenden scharfen Reflexe einem dreidimensionalen hexagonalen Gitter der $P6/mmm$ -Raumgruppe zugeordnet werden. Die, aus den Reflexlagen, ermittelten Gitterparameter betragen $a_{\text{hex}} = 3.34$ nm und $c_{\text{hex}} = 2.17$ nm. Der Gitterparameter c_{hex} entspricht dabei der Moleküllänge entlang des p -Terphenylsegments ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6$ nm). Anhand der Tatsache, dass es sich um eine optisch positive Phase ($n > 0$) handelt, wird vorgeschlagen, dass sich die Moleküle in Bündeln parallel zur Kolumnenlängsachse organisieren^[52,87]. Die lateralen Alkylketten füllen das Kontinuum zwischen den Bündelstrukturen aus. Das Ergebnis der Röntgenbeugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung, die Elektronendichtekarte und ein 3D-Modell der $P6/mmm$ -Phase sind in Abbildung 3.48 dargestellt. Daraus ergibt sich, dass sich bei der Verbindung C4.18 7.1 Moleküle im Querschnitt der Kolumnen organisiert sind. Die weitere Vergrößerung des Volumens der lateralen Ketten führt also zu einem Übergang von kubischen Phasen mit Netzwerkstrukturen zu einer Organisation unverzweigter Säulen aus longitudinal aneinander gereihten Bündeln der p -Terphenyleinheit der Bolapolyphilen. Die Säulen sind durch die Abfolge von Terphenyleinheiten und Glycerolgruppen moduliert und zueinander korreliert, was zu dem hexagonalen 3D-Gitter führt^[52,87].

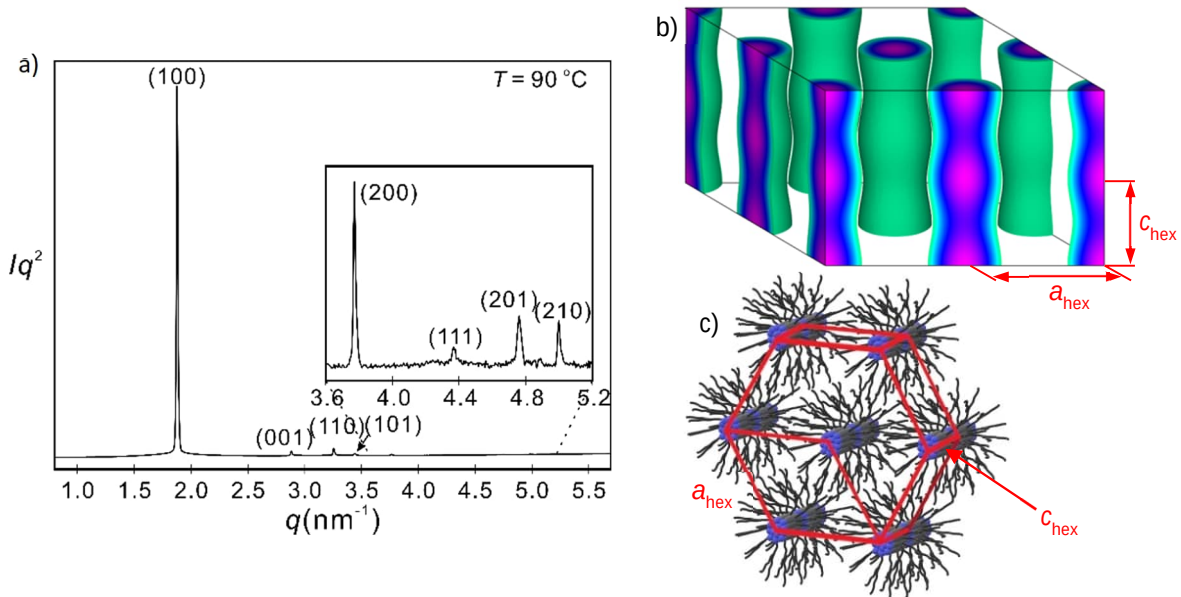


Abb. 3.48: Verbindung C4.18 a) SAXS bei 90°C^[86], b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: 00 π) der 3D_{hex}/P6/mmm-Phase (2x2x2 Einheitszelle)^[86], c) 3D-Modell der 3D_{hex}/P6/mmm-Phase.

Tab. 3.22: Strukturdaten der hexagonalen Phase der Verbindungen C4.18 und C11.18.

Verb.	Phase	a, c/nm	V _{mol} /nm ³	V _{Zelle} /nm ³	n _{Zelle}	n _{Bündel}
C4.18	3D _{hex} /P6/mmm	3.34, 2.17	2.64	20.96	7.07	7.07
C11.18	3D _{hex} /P6/mmm	4.41, 2.21	2.99	37.22	11.08	11.08

$V_{\text{Zelle}} = \sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot c$ für hexagonale Gitter, $n_{\text{Zelle}} = 0.89 \cdot (V_{\text{Zelle}}/V_{\text{mol}})$, n_{wand} – Anzahl Moleküle pro Bündelstruktur, Berechnung siehe Tab. 3.2.

Wird die Verzweigungsstelle durch Verlängerung der Spacereinheit weiter vom Grundkörper entfernt, kommt es zur Ausbildung neuer flüssigkristalliner Phasen. Das Bolapolyphil C11.10 besitzt einen Schmelzpunkt bei 80°C. Der Übergang in die isotrope flüssige Phase findet bei 105°C statt. Dieser Übergang besitzt im Heizzyklus eine sehr niedrige Umwandlungsenthalpie von 0.4 kJ/mol und ist im Kühlzyklus nicht erkennbar. Die Mesophase ist optisch isotrop und besitzt eine hohe Viskosität, was auf eine kubische Mesophase hindeutet. Die diffuse Streuung bei $d = 0.48$ nm bestätigt, dass es sich hierbei um eine flüssigkristalline Phase handelt. Im Kleinwinkelbereich treten zwei scharfe Reflexe auf, welche den (111)- und (311)-Reflexen eines kubischen Gitters mit $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie mit $a_{\text{cub}} = 6.34$ nm zugeordnet werden können.

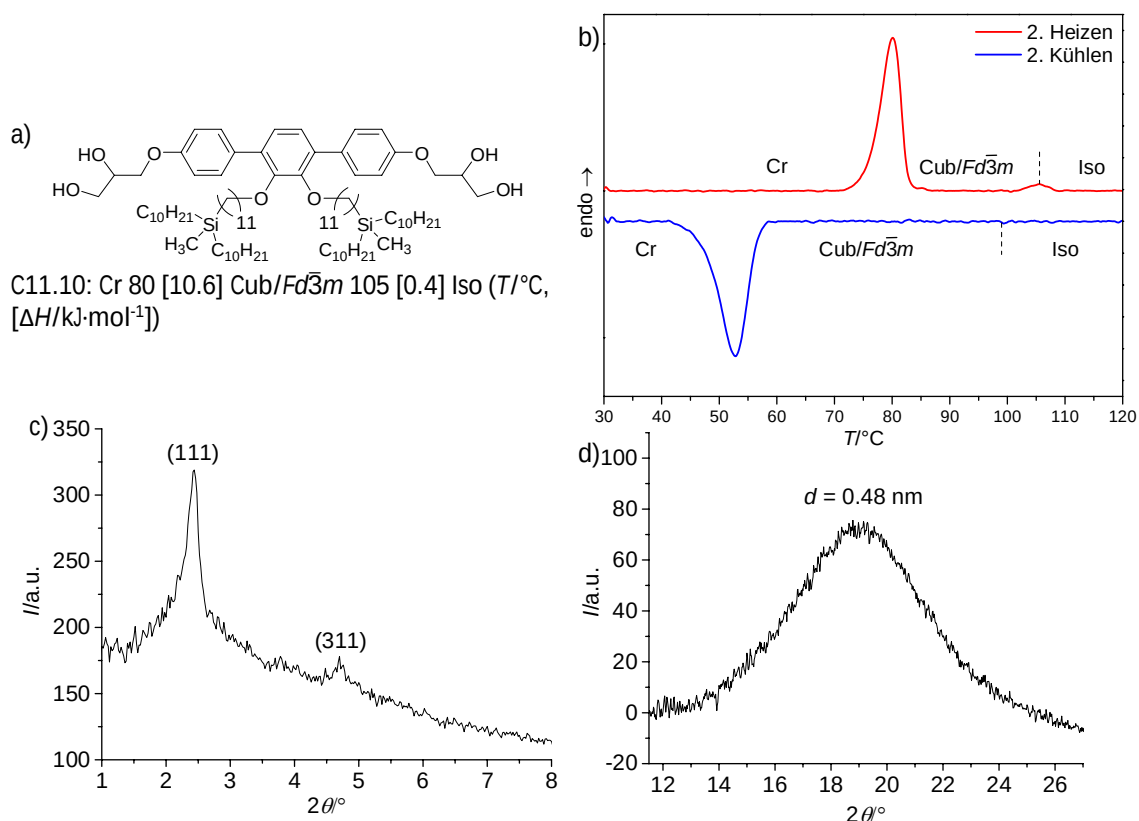


Abb. 3.49: Verbindung C11.10 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) SAXS der Cub/ $Fd\bar{3}m$ -Phase bei 90°C , d) WAXS der Cub/ $Fd\bar{3}m$ -Phase bei 90°C .

In einer Einheitszelle befinden sich 103 Moleküle die sich auf 16 Netzwerksegmente der Diamantstruktur mit tetragonalen Knoten verteilen, was wiederum heißt, dass sich in einem Bündel 6.4 Moleküle organisieren (Tab. 3.23).

Tab. 3.23: Strukturdaten der kubischen Phasen der Verbindungen C4.10 und C11.10.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
C4.10	Cub/ $Ia\bar{3}d$	7.41	1.85	406.87	195.74	2.62	8.16
C11.10	Cub/ $Fd\bar{3}m$	6.34	2.20	254.84	103.09	2.75	6.44

siehe Berechnung Tab. 3.2 und Tab. 3.4.

Im Vergleich zur Verbindung A11.10 mit nur einer lateralen Kette, welche ebenfalls die kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase ausbildet, ist die Anzahl der Moleküle im Querschnitt der Bündel halbiert (A11.10: 12.3 Moleküle $\rightarrow$ C11.10: 6.4 Moleküle). Zudem ist der Übergang von der kubischen Phase in die isotrop flüssige Phase stark herabgesetzt (A11.10: $179^\circ\text{C} \rightarrow$ C11.10: 105°C , im Heizzyklus). Die lamellare Phase, welche von der Verbindung A11.10 ausgebildet wird, wird durch das Anbringen einer weiteren Kette am *p*-Terphenylsegment vollständig verdrängt. Die, bei Verlängerung der Alkylkette an der Verzweigungsstelle von 10 auf 14 Kohlenstoffatome, erhaltene Verbindung C11.14 bildet im Temperaturbereich zwischen 61°C und 111°C eine optisch isotrope Mesophase aus (Abb. 3.50).

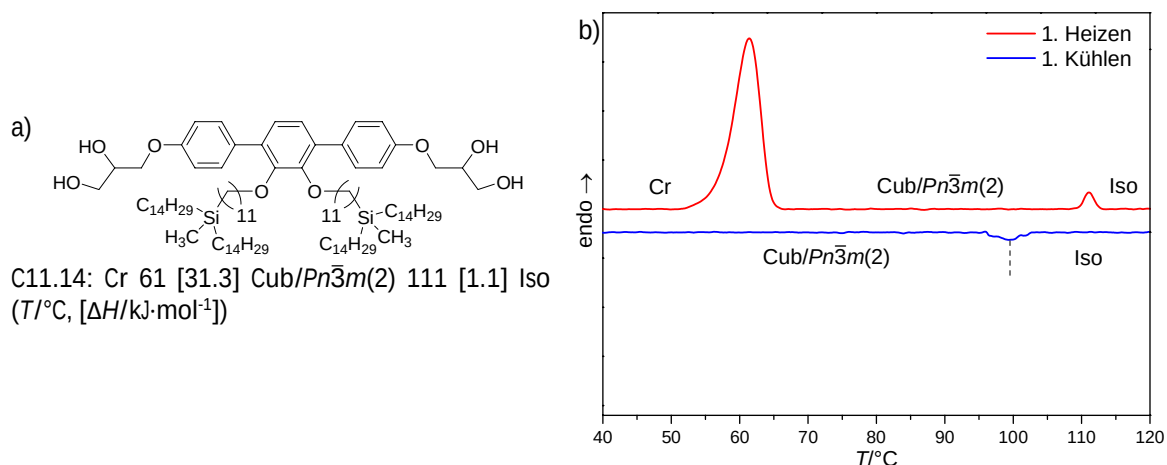


Abb. 3.50: Verbindung C11.14 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus).

Das Röntgenbeugungsexperiment belegt das Vorhandensein einer kubischen Mesophase (diffuse Weitwinkelstreuung bei $d = 0.47 \text{ nm}$) mit $Pn\bar{3}m$ -Gitter und $a_{\text{cub}} = 5.76 \text{ nm}$. Die Struktur des kubischen Gitters mit $Pn\bar{3}m$ -Symmetrie, welches zu den bikontinuierlichen Phasen gehört, entspricht der Doppeldiamantstruktur^[46]. Diese besteht aus 2 verwobenen Netzwerken mit tetraedrischen Knoten. Wie bereits bei den kubischen $Ia\bar{3}d$ - und $Fd\bar{3}m$ -Phasen, wird auch hier eine Organisation der Moleküle in Bündelstrukturen angenommen, wobei die Terphenylsegmente die Bündel bilden, welche über die polaren Glycerolgruppen mittels Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden wird. Die lateralen Alkylketten füllen auch hier das Kontinuum zwischen den beiden Netzwerken aus. Die Anzahl der Moleküle, welche sich in einer Einheitszelle organisieren, beträgt 65.4. Der Abstand zwischen zwei Knotenpunkten entspricht der halben Länge der Eckendiagonalen eines Würfels ($d_{\text{Knoten}} = (\sqrt{3}/2) \cdot a_{\text{cub}}$). Somit ergibt sich für den Knotenabstand ein Wert von $d_{\text{Knoten}} = 5.0 \text{ nm}$, was der doppelten Moleküllänge ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6 \text{ nm}$) entspricht. Zwischen zwei tetravalenten Knotenpunkten liegen demzufolge zwei Bündel bestehend aus den Terphenyleinheiten (Cub/ $Pn\bar{3}m(2)$ -Phase). Aus diesem Grund befinden sich anstelle von theoretischen 4 Molekülbündeln insgesamt 8 Bündel pro Einheitszelle. Wird nun die Anzahl der Moleküle, welche sich in einem Bündel zusammen organisieren, berechnet, wird ein Wert von $n_{\text{Bündel}} = 8.2$ Molekülen im Querschnitt erhalten. Bereits Bolapolyphile mit Biphenylsegment und fluorierten lateralen Alkylketten waren in der Lage, diese kubische Phase auszubilden^[46]. Auch bei diesen Bolapolyphilen liegen zwei Molekülbündel zwischen jeweils zwei tetravalenten Knotenpunkten. Auch die Verbindung C11.10/18 mit zwei unterschiedlichen lateralen Ketten bildet diese kubische $Pn\bar{3}m(2)$ -Phase mit annähernd identischen Strukturdaten aus (Tab. 3.24). Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass bei C11.14 und C11.10/18 gleiches Volumen der lateralen Ketten vorliegt. Abbildung 3.51b zeigt die Elektronendichtekarte mit der Phasenkombination $\pi 00 \pi 0 \pi \pi$ der kubischen $Pn\bar{3}m(2)$ -Phase.

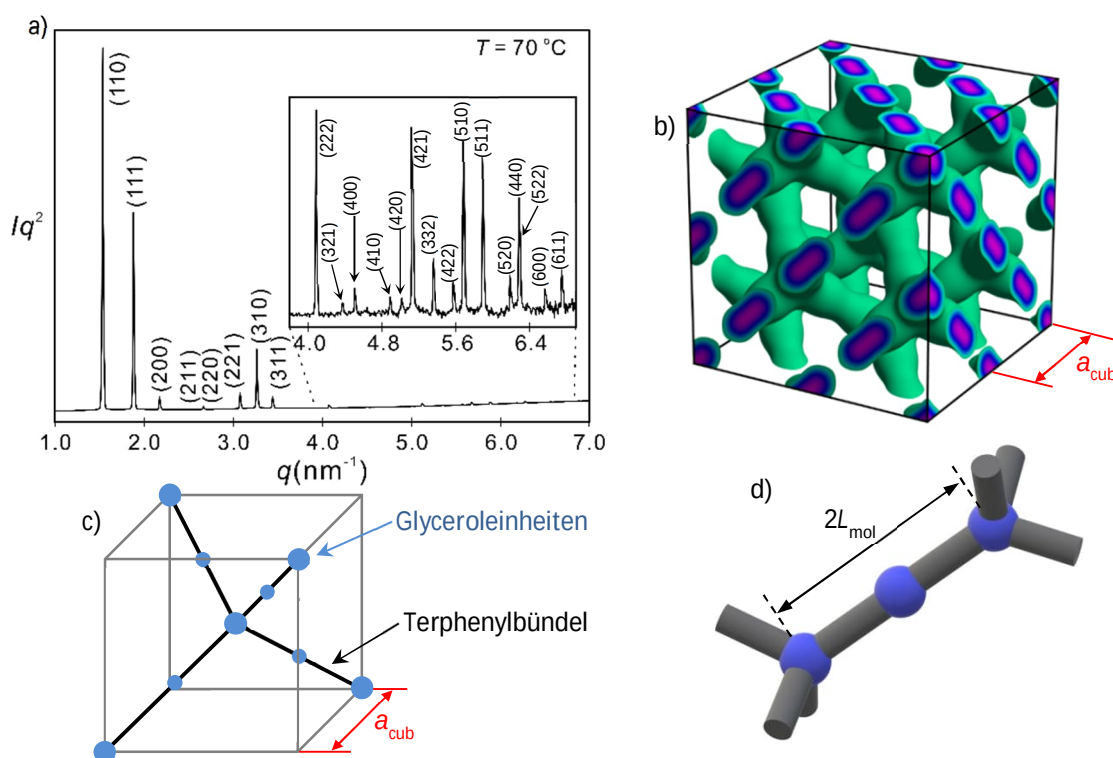


Abb. 3.51: Verbindung C11.14 a) SAXS der $\text{Cub}/Pn\bar{3}m(2)$ -Phase bei 70 °C ^[86], b) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $\pi 00\pi 0\pi\pi$) der $\text{Cub}/Pn\bar{3}m(2)$ -Phase ($2 \times 2 \times 2$ Einheitszelle)^[86], c) Schematische Darstellung der Einheitszelle der $\text{Cub}/Pn\bar{3}m(2)$ -Phase mit eingezeichneten Mesogenen, d) 3D-Modell eines Ausschnittes der $\text{Cub}/Pn\bar{3}m(2)$ -Phase zwischen zwei Knotenpunkten.

Tab. 3.24: Strukturdaten der kubischen Phase der Verbindungen C11.14 und C11.10/18.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
C11.14	$\text{Cub}/Pn\bar{3}m(2)$	5.76	2.60	191.10	65.42	4.99	8.18
C11.10/18	$\text{Cub}/Pn\bar{3}m(2)$	5.77	2.60	192.10	65.76	5.00	8.22

siehe Berechnung Tab. 3.2 und Tab. 3.4, $d_{\text{Knoten}} = a \cdot (\sqrt{3}/2)$, $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}}/8$ für $Pn\bar{3}m$ -Phasen.

Bei Verlängerung der Alkylkette an der Verzweigungsstelle von 14 auf 18 Kohlenstoffatome, wird die Verbindung C11.18 mit dem größten Kettenvolumen erhalten. Diese bildet im Temperaturbereich zwischen 44 °C und 139 °C eine doppelbrechende sphärolithische Textur mit optisch positiver Doppelbrechung aus. Das Röntgenbeugungsexperiment zeigt, dass das Bolapolyphil C11.18, wie die Verbindung C4.18, eine dreidimensionale hexagonale $P6/mmm$ -Phase ausbildet (siehe Tab. 3.22). Die Gitterparameter betragen $a_{\text{hex}} = 4.41\text{ nm}$ und $c_{\text{hex}} = 2.21\text{ nm}$, wobei der c-Parameter der Moleküllänge entspricht ($L_{\text{mol}} = 2.1 - 2.6\text{ nm}$). Der a-Parameter ist der Abstand zwischen den Säulen und entspricht der Länge der lateralen Ketten (nach Formel 3.1: $L_R = 3.4\text{ nm}$ (C4.18), $L_R = 4.3\text{ nm}$ (C11.18)). Im Vergleich besitzt die Verbindung C11.18 11.1 Moleküle im Querschnitt der Kolonnen und somit mehr als das Bolapolyphil C4.18 (7.1 Moleküle). In Abbildung 3.52 ist das Mesophasenverhalten der Bolapolyphile $\text{C}_n.\text{m}$ in zwei Balkendiagrammen (links: $n = 4$, rechts: $n = 11$) zusammengefasst.

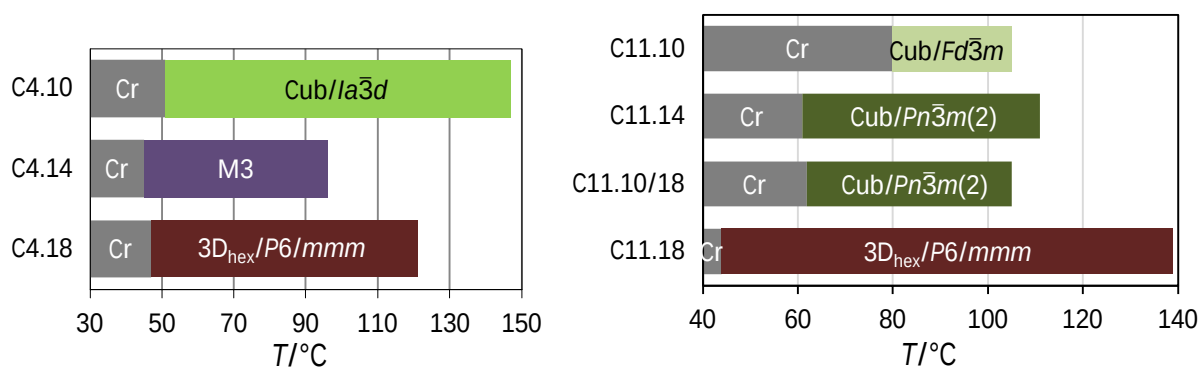


Abb. 3.52: Balkendiagramme der Verbindungsklasse $C_n.m$ im Heizen mit Abhängigkeit der Alkylsubstituenten nach der Verzweigungsstelle ($m = \text{variabel}$) bei konstanter Spacereinheit, links: $n = 4$, rechts: $n = 11$.

In der Verbindungsklasse $C_n.m$ konnten verschiedene Mesophasentypen nachgewiesen werden. Bei kurzen Spacereinheiten ($C4.m$) sind die Bolapolyphile in der Lage die bikontinuierliche kubische Phase mit dreifach verzweigter Doppelnetzwerkstruktur und *Ia*3*d*-Raumgruppe auszubilden. Durch Erhöhung des Volumens und der Länge der Alkylketten am Siliziumatom, kommt es zur Ausbildung von Säulenstrukturen wie der 3D_{hex}-Phase mit *P6*/*mmm*-Raumgruppe (Abb. 3.52 links). Die laterale Einheit befindet sich nahe am aromatischen π -System und bewirkt eine hohe Grenzflächenkrümmung zwischen den Aggregaten der aromatischen Kerne und den verzweigten lipophilen lateralen Ketten. Dadurch werden die Verzweigungen entfernt und es resultieren lineare Säulen. Durch Verlängerung der Spacereinheit um 7 Kohlenstoffatome ($n = 11$) wird die Doppelgyroidphase zunächst durch die „single diamond“-Phase mit *Fd*3*m*-Symmetrie ersetzt. Mit zunehmenden Volumen und Länge der Alkylketten an der Verzweigungsstelle kommt es bei der Verbindung C11.18 ebenfalls zur Ausbildung einer Säulenstruktur mit *P6*/*mmm*-Gitter. Jedoch tritt zwischen diesen beiden Mesogenen eine kubische Phase mit Doppeldiamantstruktur und *Pn*3*m*(2)-Symmetrie auf (C11.14 und C11.10/18). Für nachfolgende Arbeiten wären die Kettenlängenbereiche zwischen C4.10 und C4.14, C11.10 und C11.14 und zwischen C11.14 und C11.18 interessant. Die Frage ist dabei, ob sich bei diesen homologen Verbindungen eventuell auch weitere unbekannte Mesophasen, bevorzugt kubische Phasen, ausbilden können. Insgesamt scheint eine Verzweigung nahe des *p*-Terphenylgerüsts die kubische *Ia*3*d*-Phase zu begünstigen, wohingegen bei der Entkopplung der Verzweigungsstelle von der *p*-Terphenyleinheit die Sequenz *Fd*3*m* $\rightarrow$ *Pn*3*m*(2) $\rightarrow$ *P6*/*mmm* beobachtet wird, das heißt tetraedrische Vierfachknoten sind gegenüber trigonalen Dreifachknoten begünstigt.

3.10 *p*-Terphenylderivate mit zwei dreifachverzweigten lateralen Ketten am Silizium (Dn.m/p)

In den hier betrachteten Verbindungen ist die CH_3 -Gruppe am Silizium durch eine längere Alkylkette ausgetauscht. Auch in der Verbindungsklasse der *p*-Terphenylderivate wurde der Einfluss der drei gleichen oder verschiedenen Alkylsubstituenten am Siliziumatom untersucht. Daraus entstand die Verbindungsklasse Dn.m/p. In Abbildung 3.53 ist der Übergang der Bolapolyphile Cn.m, welche zwei variable Alkylketten an der Verzweigungsstelle tragen, zu den Bolapolyphilen Dn.m, welche drei variable Alkylsubstituenten am Silizium aufweisen, dargestellt. Die Bezeichnungen der Bolapolyphile, welche unterschiedliche Substituenten nach der Verzweigungsstelle innerhalb der lateralen Kette tragen, wurden so gewählt, dass die erste Zahl von m die Anzahl der Kohlenstoffe der zwei gleichen Substituenten und die zweite Zahl p die Anzahl der Kohlenstoffatome der dritten Alkylkette angibt. Das bedeutet, Verbindung D4.6/12 besitzt eine Spacereinheit von 4 Kohlenstoffatomen, zwei Hexylsubstituenten und eine Dodecylkette am Siliziumatom.

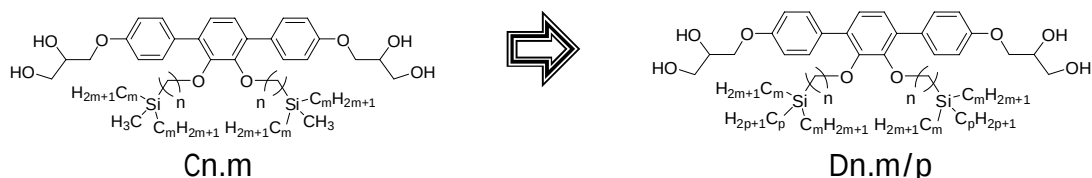


Abb. 3.53: Übergang von zwei variablen (Cn.m) zu drei variablen Alkylsubstituenten (Dn.m/p) am Siliziumatom der lateralen Kette der *p*-Terphenylderivate.

In Tabelle 3.25 und Abb. 3.55 sind die Messdaten der synthetisierten Bolapolyphile Dn.m/p kurz zusammengefasst. Die Verbindungen Dn.m/p zeigten bei $\varphi_R < 0.80$ die kubische $1a\bar{3}d$ -Phase und bei größeren φ_R -Werten die hexagonal kolumnare 3D-Phase mit $P6/mmm$ -Gitter. Neue noch unbekannte Mesophasen konnten bei den hier synthetisierten Bolapolyphilen nicht nachgewiesen werden. Das Bolapolyphil D4.6/C11.22, welches zwei sehr unterschiedliche laterale Ketten besitzt, wobei eine dieser Ketten eine Spacereinheit von $n = 4$ mit drei kurzen Hexylketten am Silizium und die andere eine Spacereinheit von $n = 11$ und zwei sehr langen Docosylketten am Silizium und somit die längste Kette in der Verbindungsreihe Dn.m/p besitzt (siehe Abb. 3.54), bildet keine flüssigkristalline Phase aus. Da die Verbindungen D4.14/8 und D11.10 ein ähnliches Kettenvolumen besitzen, kann nur die Länge der Alkylkette ($L_{\text{Kette}} = 34$ Atome) oder das Anbringen unterschiedlicher Ketten am Catecholderivat der Grund sein, warum die Bildung einer LC-Phase ausbleibt.

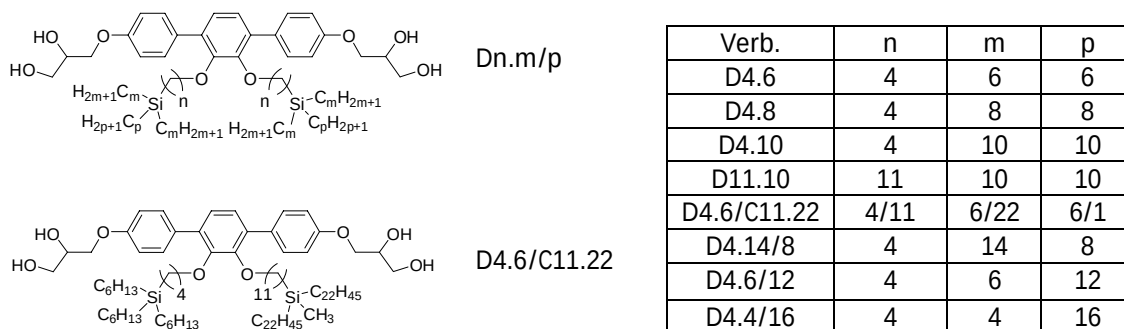


Abb. 3.54: Strukturübersicht der Verbindungsklasse Dn.m/p.

Tab. 3.25: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a, b, c/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (ϕ_R) der Bolapolyphile Dn.m/p.

Verb.	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b, c/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	ϕ_R
D4.6	46	11	Cr 49 [23.2] Cub// $la\bar{3}d$ 151 [5.4] Iso	7.33 (100)	0.70
D4.8	58	13	Cr < 20 [-] Cub// $la\bar{3}d$ 153 [6.9] Iso	7.23 (120)	0.75
D4.6/12	58	17	Cr < 20 [-] Cub// $la\bar{3}d$ 148 [6.0] Iso	7.12 (120)	0.75
D4.4/16	58	21	Cr ₁ 25 [24.6] Cr ₂ 52 [15.7] Cub// $la\bar{3}d$ 139 [3.3] Iso	7.27 (120)	0.75
D4.10	70	15	Cr < 20 [-] Cub// $la\bar{3}d$ 138 [6.3] Iso	7.24 (100)	0.78
D4.6/C11.22	80	34	Cr ₁ 50 [80.4] Cr ₂ 63 [4.5] Iso	-	0.80
D4.14/8*	82	19	Cr 25 [2.3] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 122 [2.8] Iso	3.48, 2.70 (100)	0.81
D11.10*	84	22	Cr 114 [1.3] $3D_{\text{hex}}/P6/mmm$ 148 [2.1] Iso	4.21, 2.12 (140)	0.81

*Daten aus dem 2. Heizzyklus

Der Vergleich von C4.10 mit D4.10 zeigt, dass die zwei zusätzlichen Decylketten die $la\bar{3}d$ -Phase erhalten und deren Cub-Iso-Übergangstemperatur nur geringfügig um 10 K verringern. Im Falle von C11.10 bewirkt die zweite zusätzliche Decylkette jedoch eine deutliche Mesophasenstabilisierung um 45 K und einen Übergang von der kubischen $Fd\bar{3}m$ -Phase zur kolumnaren Organisation in einer $P6/mmm$ -Phase. Anhand der graphischen Darstellung (Abb. 3.55) der flüssigkristallinen Bereiche der Bolapolyphile Dn.m/p in Abhängigkeit von dem lateralen Kettenvolumen, kann ein nur geringer destabilisierender Effekt des Kettenvolumens auf die LC-Phasen festgestellt werden. Den größten LC-Bereich bildet die Verbindung D4.8 aus. Erst nach Überschreiten einer kritischen Kettenlänge gehen die LC-Mesophasen verloren. Die in den meisten Fällen verwendeten kurzen C₄-Spacer begünstigen die kubische $la\bar{3}d$ -Phase gegenüber den beiden Diamantstrukturen. Das Bolapolyphil D4.6/C11.22 ist nicht mehr in der Lage LC-Phasen auszubilden und es findet direkt ein Übergang aus der kristallinen in die isotrope Phase statt.

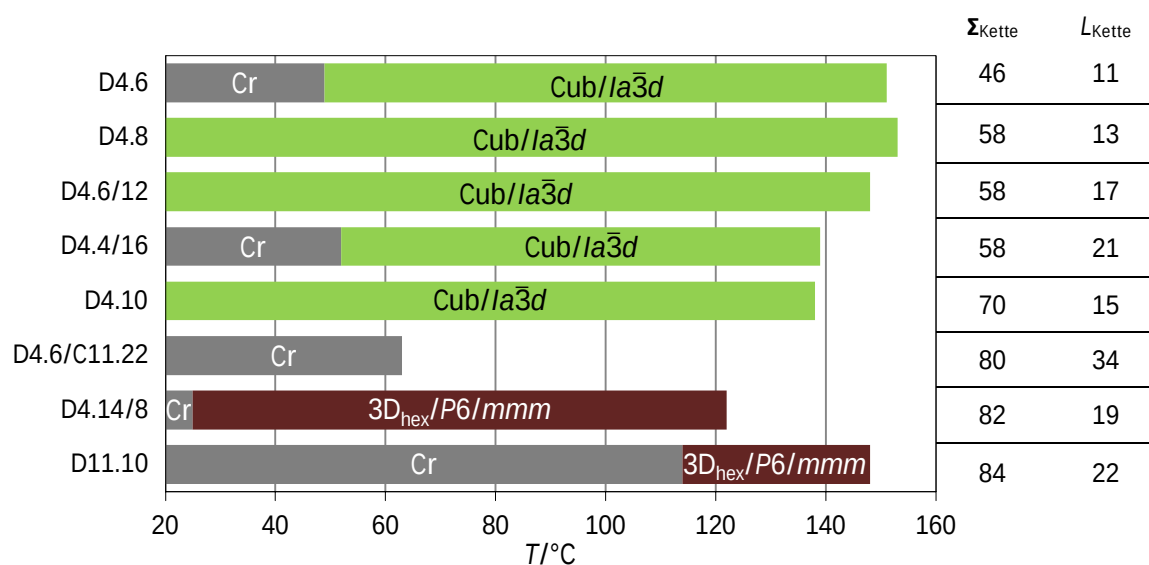


Abb. 3.55: Phasensequenz der Verbindungsklasse Dn.m/p in Abhängigkeit von dem Kettenvolumen (Σ_{Kette} = Anzahl der CH_2 -Äquivalenten) und der maximal möglichen Kettenlänge (L_{Kette} = Anzahl der Kohlenstoff- und Siliziumatome).

Die Strukturdaten der Verbindungsreihe Dn.m/p sind in Tabelle 3.26 zusammengefasst. Die Gitterparameter der kubischen $la\bar{3}d$ -Phasen sind gegenüber den Verbindungen der B- und C-Reihe etwas verringert, was auf die Verringerung der Dicke der Bündel bei Vergrößerung des lateralen Kettenvolumens zurückzuführen ist ($a_{\text{cub}} = 7.9$ (B), 7.4 (C), 7.2 (D) nm).

Tab. 3.26: Strukturdaten der LC-Phasen der Verbindungen Dn.m/p.

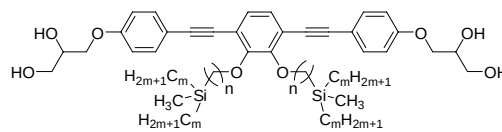
Verb.	Phase	$a, c/\text{nm}$	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
D4.6	Cub/ $la\bar{3}d$	7.33	1.69	393.83	207.40	2.59	8.64
D4.8	Cub/ $la\bar{3}d$	7.23	1.99	377.93	169.03	2.56	7.04
D4.6/12	Cub/ $la\bar{3}d$	7.27	1.99	384.24	171.85	2.57	7.16
D4.4/16	Cub/ $la\bar{3}d$	7.12	1.99	360.94	161.43	2.52	6.73
D4.10	Cub/ $la\bar{3}d$	7.24	2.29	379.50	147.49	2.56	6.15
D4.14/8	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	3.48, 2.70	2.59	28.32	9.73	-	9.73
D11.10	$3D_{\text{hex}}/P6/mmm$	4.21, 2.12	2.64	32.54	10.97	-	10.97

siehe Berechnung Tab. 3.2, Tab. 3.4 und Tab. 3.22.

3.11 Bistolanderivate mit zwei verzweigten Ketten am Silizium (En.m)

Nicht nur eine Veränderung der lateralen Substituenten, kann zur Ausbildung neuer flüssigkristalliner Phasen beitragen. Ebenfalls ist es möglich, durch Modifikation der Länge des Grundkörpers die Organisation der Moleküle signifikant zu beeinflussen. Aus diesem Grund wurden Acetylen-Einheiten zwischen die aromatischen π -Systeme eingebaut. Somit entstanden die Bistolanderivate En.m und Fn.m/p. Dabei wurden ebenfalls die gleichen lateralen Carbosilanketten, welche bereits in den Verbindungsklassen Cn.m und Dn.m/p verwendet wurden, auch hier an das Bistolander-Grundgerüst angefügt. Daher ist ein guter Vergleich dieser beiden Verbindungsklassen miteinander in Abhängigkeit von der Länge des

rigiden π -Systems möglich. Die Phasensequenzen im Heizen sind in Tabelle 3.27 zusammengefasst.



Tab. 3.27: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a, b, c/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile En.m.

Verb.	m	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b, c/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
E4.10	10	52	15	Cr 68 [24.1] M4 150 [2.8] Iso	-	0.70
E4.14	14	68	19	Cr ₁ 30 [14.9] Cr ₂ 57 [25.7] Cub/ $la\bar{3}d$ 148 [3.4] Iso	8.60 (120)	0.76
E4.18	18	84	23	Cr 49 [117.9] Cub/ $la\bar{3}d$ 147 [4.2] Iso	8.62 (120)	0.79
E11.10	10	66	22	Cr 95 [23.0] Cub/ $la\bar{3}d$ 154 [1.9] Iso	8.87 (120)	0.75
E11.14	14	82	26	Cr 86 [23.2] Cub/ $Fd\bar{3}m$ 144 [2.2] Iso	7.31 (120)	0.79
E11.18	18	98	30	Cr ₁ 49 [77.5] Cr ₂ 73 [14.6] Cub/ $Fd\bar{3}m$ 139 [2.3] Iso	7.36 (110)	0.81

Wie bereits bei den Bolapolyphilen mit *p*-Terphenylsegment Cn.m, konnte anhand der röntgenographischen Untersuchungen der Verbindungen En.m kubische Phasen mit $la\bar{3}d$ - und $Fd\bar{3}m$ -Symmetrie gefunden werden. Die Gitterparameter von 8.6 nm bzw. 7.3 nm sind ca. 1 nm größer als bei den vergleichbaren *p*-Terphenylderivaten. Die erhöhten Gitterparameter resultieren daher, dass es sich hierbei um längere Bistolanssegmente ($L_{\text{mol}} = 2.8 - 3.1 \text{ nm}$) handelt (Abb. 3.56), woraus sich eine Verlängerung der Bündelstrukturen ergibt. In Tabelle 3.28 wurden die Strukturdaten der beiden kubischen Phasen zusammengefasst.

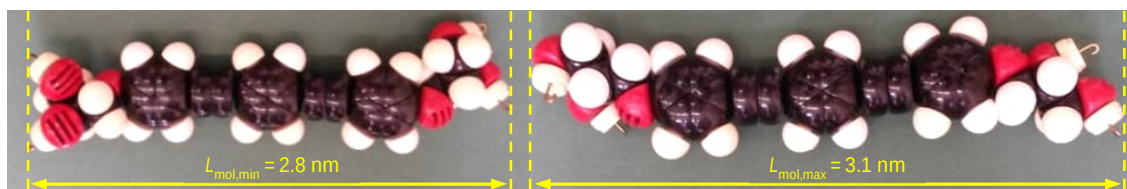


Abb. 3.56: Länge des Bistolans-Grundgerüsts in gestauchter Konformation (links) und in gestreckter Konformation (rechts).

Tab. 3.28: Strukturdaten der kubischen Phasen der Bolapolyphile En.m.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
E4.14	Cub/ $la\bar{3}d$	8.60	2.31	636.06	245.06	3.04	10.21
E4.18	Cub/ $la\bar{3}d$	8.62	2.71	640.50	210.35	3.05	8.76
E11.10	Cub/ $la\bar{3}d$	8.87	2.26	697.86	274.82	3.14	11.45
E11.14	Cub/ $Fd\bar{3}m$	7.31	2.66	390.62	130.70	3.17	8.17
E11.18	Cub/ $Fd\bar{3}m$	7.36	3.05	398.69	116.34	3.19	7.27

siehe Berechnung Tab. 3.2, Tab. 3.4 und Tab. 3.11.

Wie aus den Berechnungen ersichtlich ist, betragen die Abstände zwischen zwei multivalenten Knoten der jeweiligen kubischen Phasen zwischen 3.0 nm bis 3.2 nm, was in etwa der Länge des aromatischen Grundgerüsts mit den polaren Glycerol-Einheiten ($L_{\text{mol}} = 2.8 - 3.1 \text{ nm}$) entspricht. Das bedeutet wiederum, dass wie bereits bei der Verbindungsklasse Cn.m einfache

Bündelstrukturen zwischen den multivalenten Knotenpunkten gebildet werden. Eine dieser Verbindungen der Reihe En.m bildet keine kubische Phase aus. Die Untersuchung des Bolapolyphils E4.10 zeigt, dass diese im Temperaturbereich zwischen 68 °C und 150 °C einen flüssigkristallinen Bereich ausbildet (Abb. 3.57b). Mittels Polarisationsmikroskopie kann eine schwach doppelbrechend hochviskose Mosaiktextur nachgewiesen werden (Abb. 3.57c).

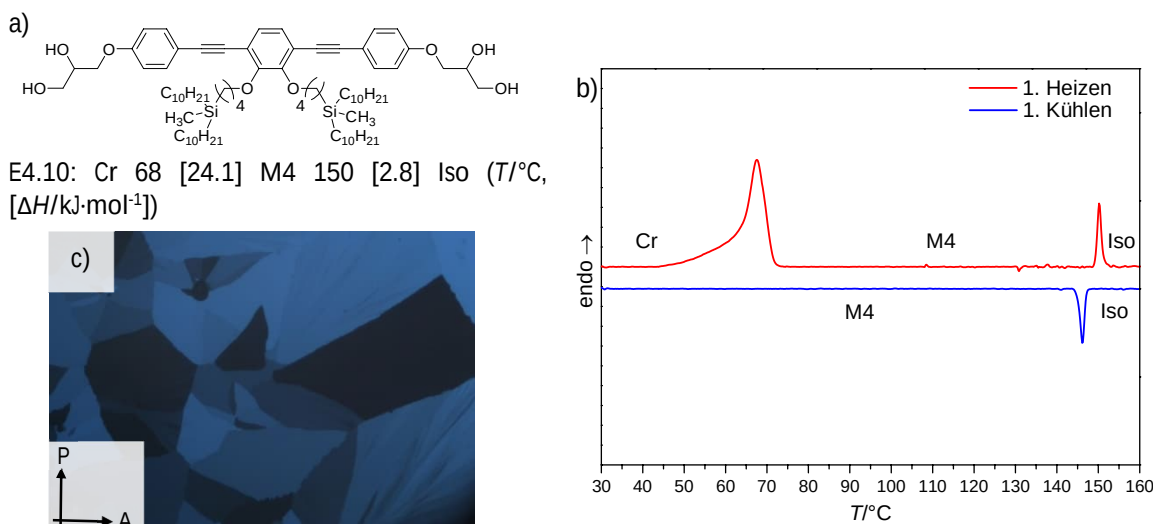


Abb. 3.57: Verbindung E4.10 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der M4 -Phase bei 130°C.

Weitere Informationen über die Organisation der Moleküle innerhalb der flüssigkristallinen Phase (M4) können bisher noch nicht getroffen werden. Möglicherweise handelt es sich um eine tetragonale Phase mit verzerrter $1a\bar{3}d$ -Struktur. Die Verbindung E4.10 wurde mit Synchrotronstrahlung untersucht. Eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich bei $d = 0.47$ nm bestätigt, dass es sich hierbei um eine flüssigkristalline Phase handelt. Die Kleinwinkelaufnahme zeigt eine Vielzahl von Reflexen, die jedoch bisher noch nicht indiziert werden konnten (Abb. 3.58a).

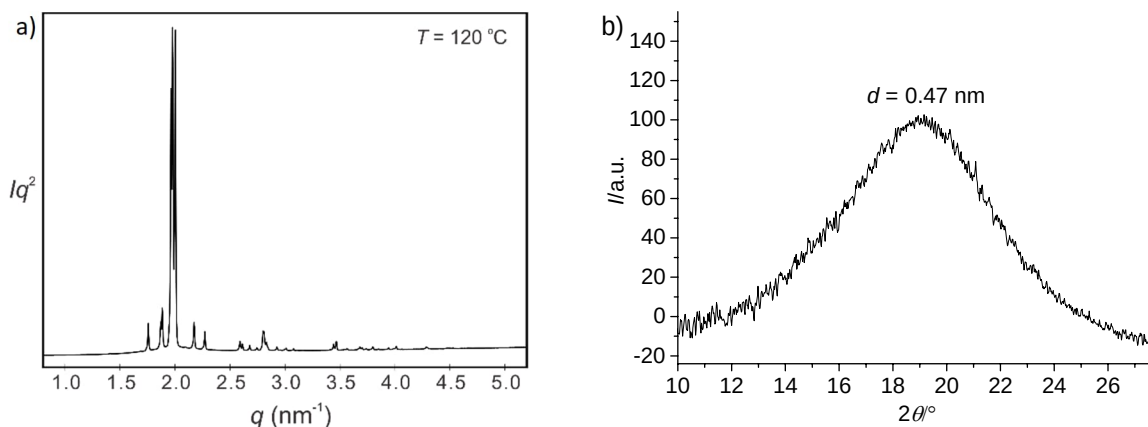


Abb. 3.58: Verbindung E4.10 a) SAXS der M4-Phase bei 120°C^[86], b) WAXS der M4-Phase bei 120°C.

Auch Bistolanderivate mit linearen (en) und verzweigten (fn) lateral gebundenen Si-freien Alkylketten zeigten ein komplexes Phasenverhalten innerhalb der homologen Reihe^[52]. Dort

konnten ebenfalls die hier gefunden kubischen Phasen mit $la\bar{3}d$ - und $Fd\bar{3}m$ -Gitter nachgewiesen werden. Der Vergleich zeigt wieder, dass bei vergleichbaren Kettenvolumen Moleküle mit Verzweigungen nahe der linearen Kernstruktur die kubische $la\bar{3}d$ -Phase mit 3-wertigen Verzweigungen begünstigen, wohingegen die kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase mit 4-wertigen Knoten lineare Ketten oder lange lineare Spacer erfordern (Abb. 3.59).

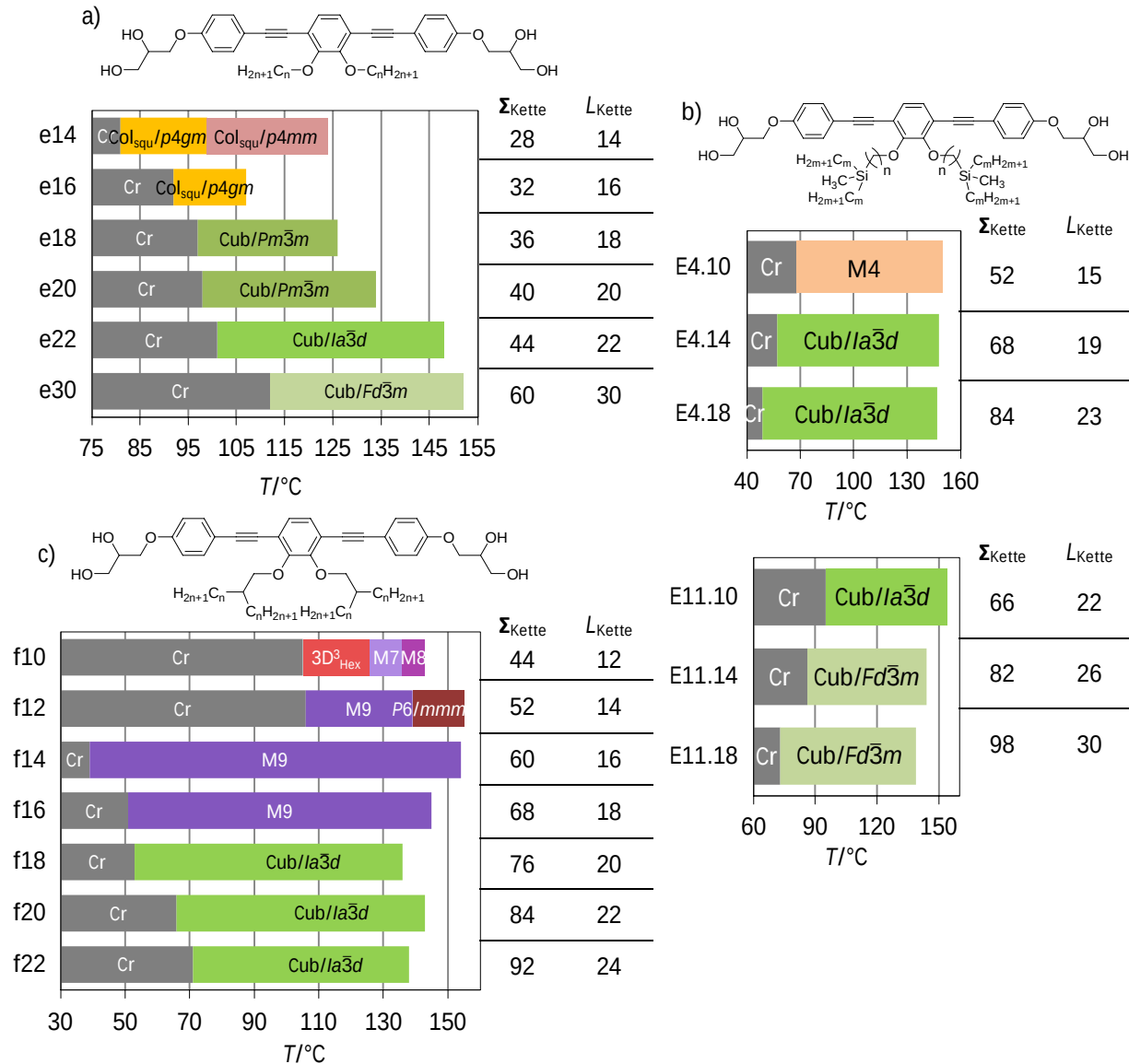
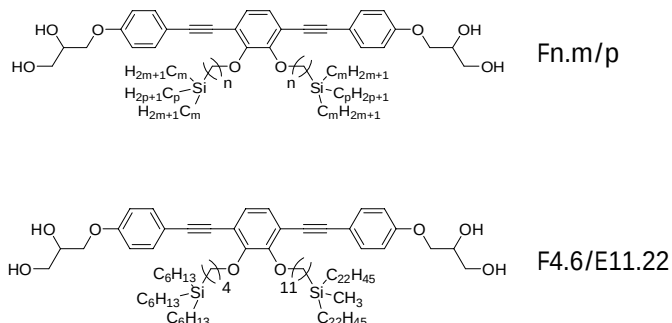


Abb. 3.59: Phasensequenzen der Bistolanderivate: a) en^[52,88], b) En.m c) fn^[52], jeweils geordnet nach zunehmenden Kettenvolumen (Σ_{Kette}).

3.12 Bistolanderivate mit zwei dreifach verzweigten Ketten (Fn.m/p)

In Tabelle 3.29 sind die analytischen Daten der Verbindungsklasse Fn.m/p kurz zusammengefasst.



Verb.	n	m	p
F4.6	4	6	6
F4.8	4	8	8
F4.10	4	10	10
F11.10	11	10	10
F4.6/E11.22	4/11	6/22	6/1
F4.14/8	4	14	8
F4.6/12	4	6	12
F4.4/16	4	4	16

Abb. 3.60: Strukturübersicht der Verbindungsklasse Fn.m/p.

Tab. 3.29: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a,b,c/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile Fn.m/p.

Verb.	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a,b,c/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
F4.6	46	11	Cr < 20 [-] $3D_{\text{Hex}}/P6/mmm$ 141 [1.4] Iso	3.60, 3.25 (105)	0.68
F4.8	58	13	Cr < 20 [-] $3D_{\text{Hex}}$ 153 [4.0] Iso	-	0.73
F4.6/12	58	17	Cr < 20 [-] $3D_{\text{Hex}}$ 153 [3.9] Iso	-	0.73
F4.4/16	58	21	Cr < 20 [-] $\text{Cub}/Pm\bar{3}m$ 149 [4.0] Iso	3.55 (80)	0.73
F4.10	70	15	Cr < 20 [-] $3D_{\text{Hex}}$ 146 [4.8] Iso	-	0.76
F4.6/E11.22	80	34	Cr ₁ 45 [60.5] Cr ₂ 87 [29.4] $\text{Cub}/Fd\bar{3}m$ 156 [3.8] Iso	7.36 (120)	0.78
F4.14/8	82	19	Cr < 20 [-] $3D_{\text{Hex}}/P6/mmm$ 130 [3.2] Iso	3.54, 2.73 (80)	0.79
F11.10	84	22	Cr 76 [25.3] M5 125 [1.2] Iso	-	0.79

Beginnend mit der Verbindung F4.6, welche das geringste Alkylkettenvolumen aufweist, bildet diese zusammen mit dem Bolapolyphil F4.14/8 eine Mesophase mit $P6/mmm$ -Raumgruppe. Bei den folgenden Bolapolyphilen F4.8, F4.10 und F4.6/12 ist eine genaue Zuordnung der Organisation der Moleküle noch nicht möglich. Diese bilden unter dem Polarisationsmikroskop schwache doppelbrechende hochviskose Texturen mit gebrochener Mosaikgestalt aus, die einander sehr ähnlich sind (Abb. 3.61).

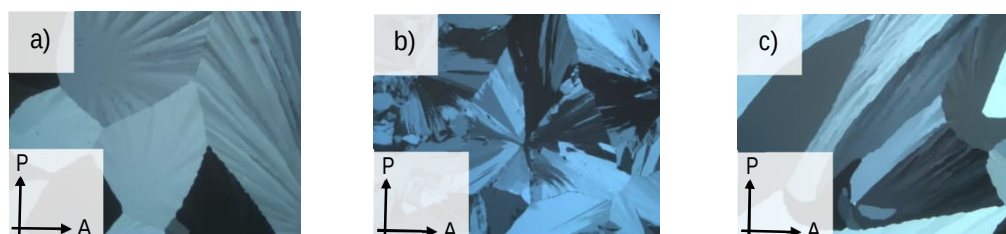


Abb. 3.61: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Verbindungen a) F4.8 der $3D_{\text{hex}}$ -Phase bei 140°C , b) F4.10 der $3D_{\text{hex}}$ -Phase bei 130°C , c) F4.6/12 der $3D_{\text{hex}}$ -Phase bei 140°C .

Da bereits bekannt ist, dass die Verbindung F4.6 eine $3D_{\text{Hex}}$ -Mesophase ausbildet und eine Analogie zu den Bistolanderivaten mit verzweigten Alkylketten Gn/n existiert^[52], kann

vermutet werde, dass es sich hierbei ebenfalls um $3D_{\text{hex}}$ -Phasen handeln könnte. Jedoch steht eine genaue Zuordnung des Mesophasentyps noch aus. Durch Verlängerung der Spacereinheit wurde das Bolapolyphil F11.10 erhalten. Dieses zeigt unter dem Polarisationsmikroskop ein anderes Phasenverhalten (Abb. 3.62), als die bereits diskutierten Verbindungen. Beim Abkühlen der Verbindung aus der isotropen Phase bildet sich ab einer Temperatur von 123°C eine optisch isotrope Phase aus. Durch weiteres Abkühlen, kommt es zur langsamen Ausbildung von schwach doppelbrechenden Mosaiktexturen, welche ebenfalls eine hohe Viskosität aufweisen. Die Weitwinkelaufnahme der röntgenographischen Untersuchung zeigt eine diffuse Streuung bei $d = 0.47 \text{ nm}$ (Abb. 62d), was für flüssigkristalline Phasen spricht. Die Kleinwinkelreflexe konnten aber bisher noch keinem Phasentyp eindeutig zugeordnet werden (Abb. 62e).

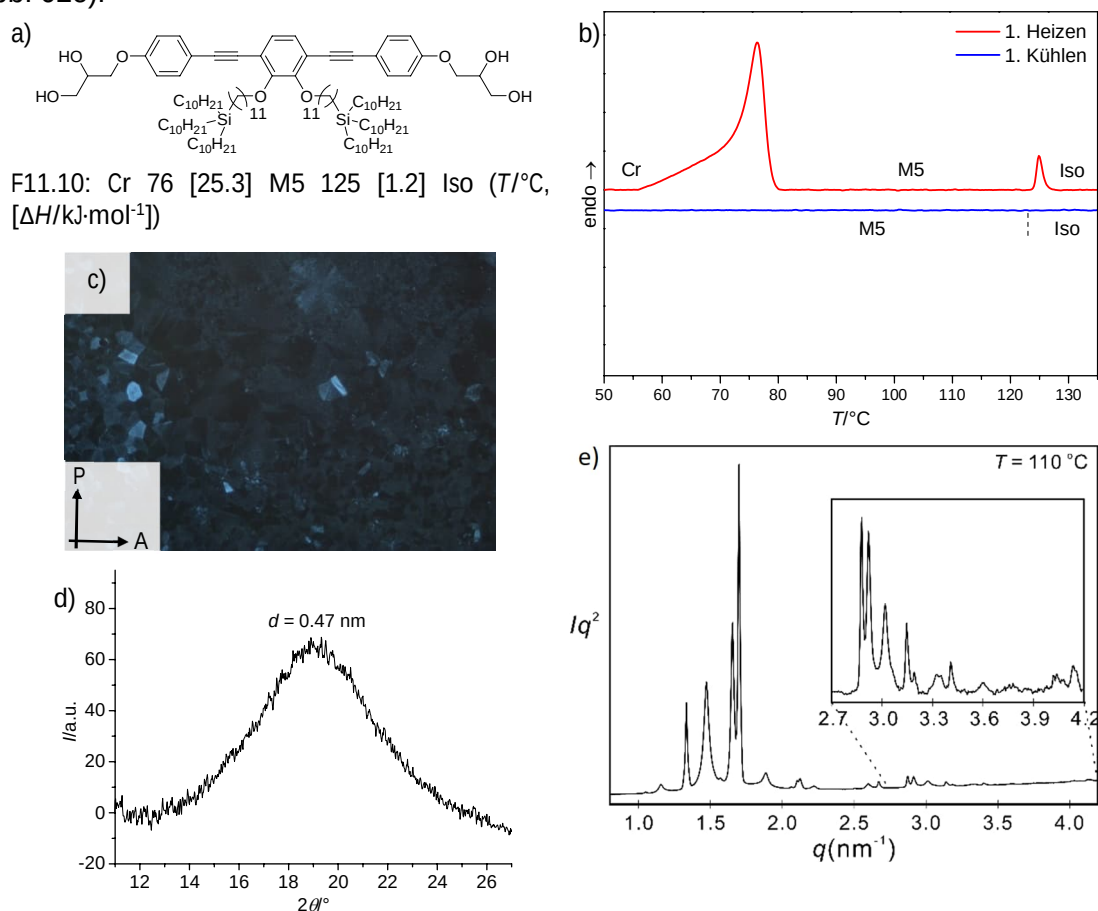


Abb. 3.62: Verbindung F11.10 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der M5-Phase bei 80°C , d) WAXS der M5-Phase bei 100°C , e) SAXS der M5-Phase bei 110°C [86].

Die Röntgenaufnahmen des Bolapolyphils F4.6/E11.22 zeigen, dass die Verbindung die kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase ausbildet. Der berechnete Gitterparameter beträgt dabei $a_{\text{cub}} = 7.36 \text{ nm}$, was vergleichbar mit den Gitterparametern der Verbindungen En.m mit zwei langen Alkylketten am Siliziumatom ist, welche ebenfalls diese $\text{Cub}/Fd\bar{3}m$ -Phase ausbilden. Der Abstand zwischen zwei multivalenten Knotenpunkten beträgt hierbei $d_{\text{Knoten}} = 3.19 \text{ nm}$, was ca. der maximalen Länge eines Moleküls ($L_{\text{mol}} = 2.8 - 3.1 \text{ nm}$) entspricht. Pro Bündel organisieren sich 8.5 Moleküle, was ein vergleichbarer Wert für Bistolanderivate ist, die in der

Lage sind Cub/ $Fd\bar{3}m$ -Phasen auszubilden (Vgl. E11.4, E11.18, Tab. 3.28). In Tabelle 3.30 sind die Strukturdaten der Verbindung F4.6/E11.22 hinterlegt.

Interessanter jedoch ist das Mesophasenverhalten des Bolapolyphils F4.4/16. Dieses bildet bis zu einer Temperatur von 152°C eine flüssigkristalline Phase aus. Ein Schmelz- oder Rekristallisationspeak ist in der differenzialkalorimetrischen Untersuchung nicht zu beobachten (Abb. 3.63b). Unterhalb einer Temperatur von 152°C ist unter dem Polarisationsmikroskop eine optisch isotrope Phase mit hoher Viskosität zu erkennen. Dies deutet auf eine kubische Mesophase hin. Eine diffuse Weitwinkelstreuung belegt, dass es sich hierbei um eine flüssigkristalline Phase handelt. Im Kleinwinkelbereich des Diffraktogramms sind scharfe Reflexe zu erkennen, welche einem kubischen Gitter der $Pm\bar{3}m$ -Raumgruppe zugeordnet werden können (Abb. 3.63c). Dieser Mesophasentyp wurde zuvor lediglich bei den Bistolanderivaten F18 und F20 beobachtet^[52,88] (Abb. 3.59a).

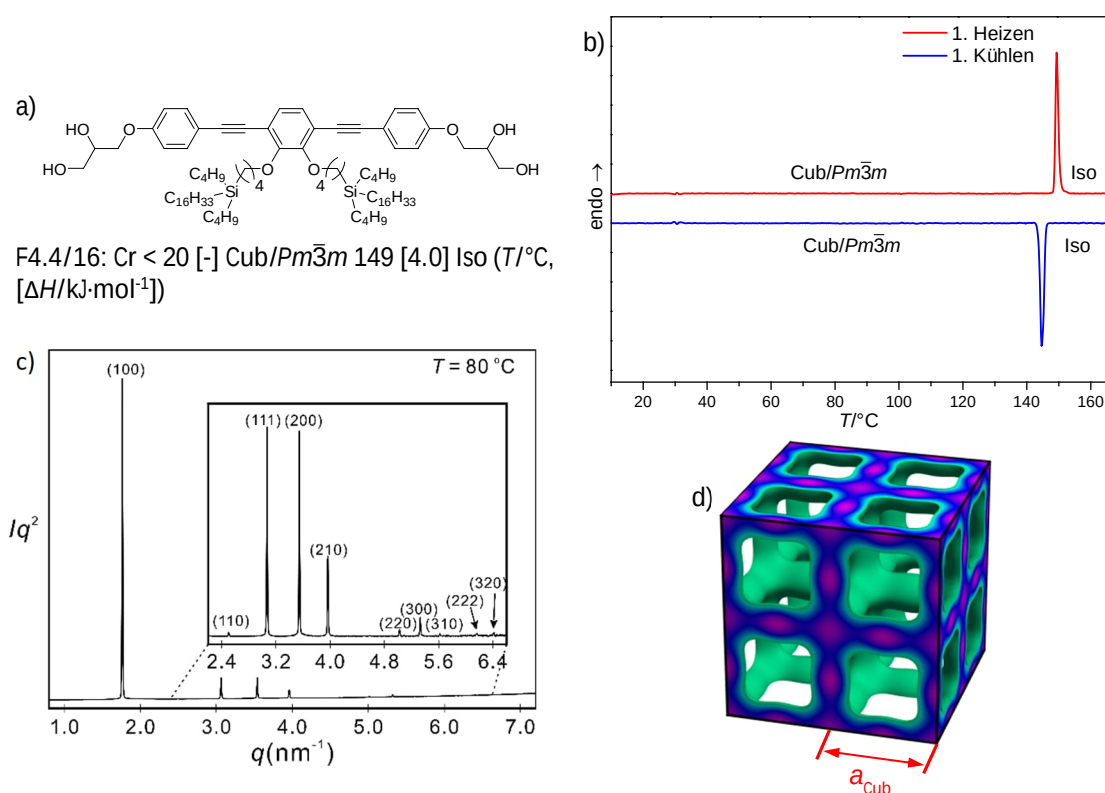
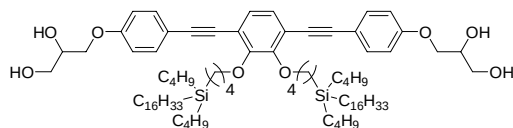


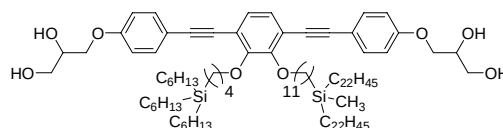
Abb. 3.63: Verbindung F4.4/16 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) SAXS der Cub/ $Pm\bar{3}m$ -Phase bei 80°C^[86], d) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: $0\pi\pi0$) der Cub/ $Pm\bar{3}m$ -Phase^[86].

Die aromatischen π -Systeme innerhalb der kubischen $Pm\bar{3}m$ -Phase organisieren sich, wie bereits bei anderen kubischen Phasen der Bistolanderivate, in Bündeln welche sich jedoch nun auf den Kanten der kubischen Elementarzelle befinden^[88]. Die Glyceroleinheiten verknüpfen diese Bündelstrukturen miteinander, wobei eine Valenz von 6 an diesen multivalenten Knotenpunkten resultiert. Das Kontinuum, welches durch diese Organisation resultiert, wird durch die Carbosilanketten ausgefüllt. Der ermittelte Gitterparameter beträgt $a_{\text{Cub}} = 3.55 \text{ nm}$ (Tab. 3.30) und ist somit größer als die maximale Länge der Moleküle ($L_{\text{mol}} = 2.8 - 3.1 \text{ nm}$). Ein Grund dafür ist die hohe Valenz der Knotenpunkte. An den multivalenten Knotenpunkten

treffen 6 Molekülbündel aufeinander, in denen je 6.4 Moleküle im Querschnitt der Bündel organisiert sind. Somit ergibt sich, dass sich 39 Glyceroleinheiten in den polaren mizellaren Gebilde organisieren ($6 \cdot n_{\text{Bündel}} = 39$), was ein Grund für die Vergrößerung des Gitterparameters über die Moleküllänge hinaus sein kann. Der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Netzwerksegmenten kann näherungsweise durch die Flächendiagonale eines Würfels ($d_F = a_{\text{cub}} \cdot \sqrt{2}$), welche hier $d_F = 5.02 \text{ nm}$ beträgt, beschrieben werden. Die Alkylketten, welche das Kontinuum ausfüllen sollen, müssen mindestens die Hälfte dieser Strecke überbrücken können. Die lateral gebundene Kette des Bolapolyphils besitzt eine Spacereinheit von 4 Kohlenstoffatomen, 1 Siliziumatom an der Verzweigungsstelle, woran eine Alkylkette mit 16 Kohlenstoffatomen (nur diese ist signifikant zur Berechnung der Alkylkettenlänge) gebunden ist. Somit ergibt sich nach Formel 3.1 (siehe Kapitel 3.3) eine maximale Alkylkettenlänge von ca. 3.1 nm, wobei beachtet werden muss, dass zu dieser Länge weiterhin die Dicke der Zylinderwände berücksichtigt werden muss, welche pro Terphenyleinheit 0.45 nm beträgt. Daraus folgt eine Gesamtlänge von ca. 3.6 nm und ist somit länger als die halbe Flächendiagonale. Die lateralen Alkylketten sind somit in der Lage das Kontinuum auszufüllen. In Tabelle 3.30 sind die berechneten Strukturdaten der Verbindung F4.4/16 zusammengefasst.



F4.4/16



F4.6/E11.22

Tab. 3.30: Strukturdaten der kubischen Phasen der Bolapolyphile F4.4/16 und F4.6/E11.22.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$
F4.4/16	Cub/ $Pm\bar{3}m$	3.55	2.06	44.74	19.33	3.55	6.44
F4.6/E11.22	Cub/ $Fd\bar{3}m$	7.36	2.61	398.69	135.95	3.19	8.50

$d_{\text{Knoten}} = a_{\text{cub}}$ für $Pm\bar{3}m$ -Phasen, $n_{\text{Bündel}} = n_{\text{Zelle}}/3$ für $Pm\bar{3}m$ -Phasen, siehe Berechnung Tab.3.2, Tab.3.4 und Tab. 3.11.

Insgesamt bewirkt der Übergang von Terphenylen zu Bistolanen eine stärkere Dominanz von doppelbrechenden 3D-Phasen die noch nicht vollständig aufgeklärt sind, welche aber eventuell korrelierte Mesh-Phasen darstellen könnten^[89,90], da sie bei geringeren Kettenvolumina als die kubischen Phasen auftreten. Bei den kubischen Phasen besteht eine Tendenz zur Ausbildung von Knoten höherer Valenz, was $Fd\bar{3}m$ und $Pm\bar{3}m$ begünstigen (Abb. 3.64).

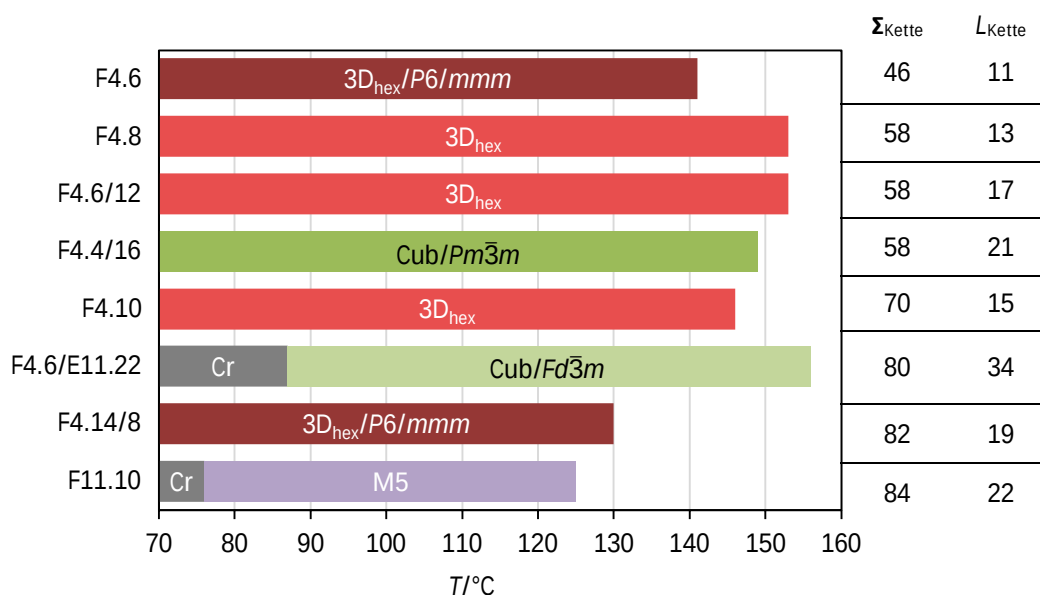
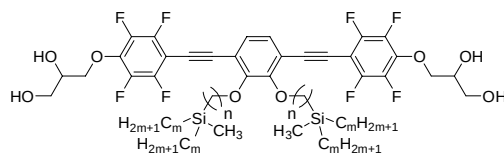


Abb. 3.64: Phasensequenz der Bolapolyphile $F_n.m/p$, geordnet nach zunehmenden Kettenvolumen (Σ_{Kette}).

3.13 Kernfluorierte Bistolanderivate mit einfachen Verzweigungen ($G_n.m$)

Perfluorierung von Aromaten hat einen signifikanten Einfluss auf die Selbstorganisation von π -konjugierten Verbindungen. In der Reihe der Bistolane wurde der Effekt der Perfluorierung der peripheren Aromaten untersucht. Dazu wurden die perfluorierten Bistolane ($G_n.m$) hergestellt (Tab. 3.31).



Tab. 3.31: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$) und Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizzyklus, Gitterparameter ($a, b, c/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile $G_n.m$.

Verb.	m	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a, b, c/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
G4.10	10	52	15	Cr 66 [9.6] $3D$ 132 [2.9] Iso	-	0.69
G4.14	14	68	19	Cr 35 [67.4] Cub 134 [3.9] Iso	3.50 oder 8.57 (110)	0.74
G4.18	18	84	23	Cr 55 [114.7] Cub 135 [2.9] Iso	3.44 oder 8.42 (120)	0.78
G11.10*	10	66	22	Cr 102 [16.7] $M6$ 120 [5.6] $M7$ 139 [1.6] Iso	-	0.73
G11.14	14	82	26	Cr ₁ 15 [39.6] Cr ₂ 85 [20.9] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 146 [3.1] Iso	4.53 (140)	0.77
G11.18	18	98	30	Cr ₁ 53 [65.9] Cr ₂ 66 [17.9] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 154 [5.5] Iso	4.76 (120)	0.80

*Daten aus dem 2. Heizzyklus

Wie bereits bei den nicht fluorierten Bolapolyphilen F4.8, F4.10 und F4.6/12 beschrieben, bildet auch die Verbindung G4.10 mit dem geringsten Alkylkettenvolumen eine doppelbrechend hochviskose Textur mit gebrochenen Mosaikstrukturen unter dem Polarisationsmikroskop aus (Abb. 3.65c). In diesem Fall in einem Temperaturbereich von 66°C bis 132°C (Abb. 3.65b). Die Weitwinkelaufnahme des Röntgenbeugungsexperiments zeigt eine

diffuse Streuung bei $d = 0.46$ nm, was eine flüssigkristalline Phase belegt. Eine genaue Zuordnung einer Organisationmöglichkeit der Moleküle war bis lang nicht möglich, da die Kleinwinkelreflexe bisher noch nicht indiziert werden konnten (Abb. 3.65d). Anhand der Informationen der optischen Untersuchung dieser LC-Phase, könnte es sich, ähnlich wie bei den Verbindungen F4.8, F4.10 und F4.6/12 um eine dreidimensionale Mesophase, eventuell um korrelierte Mesh-Phasen handeln^[89,90]. Mesh-Phasen sind perforierte Schichtstrukturen, welche als zufälliges Netz (random mesh) mit ungeordneten Löchern oder als quadratisches oder hexagonales Gitter mit Löchern vorliegen kann. Benachbarte Schichten regelmäßiger Mesh-Phasen weisen eine Positionskorrelation auf und bilden somit ein nichtkubisches 3D-Gitter. Die Schichten in der quadratischen Mesh-Phase sind in Form eines AB-Systems zueinander angeordnet, was zu einem körperzentrierten tetragonalen Gitter der Raumgruppe $I4mm$ führt^[90]. Die Schichten in der hexagonalen Mesh-Phase organisieren sich zueinander hingegen in einem ABC-System, wodurch ein rhomboedrisches Gitter mit $R3m$ -Symmetrie resultiert^[90] (Abb. 3.65e).

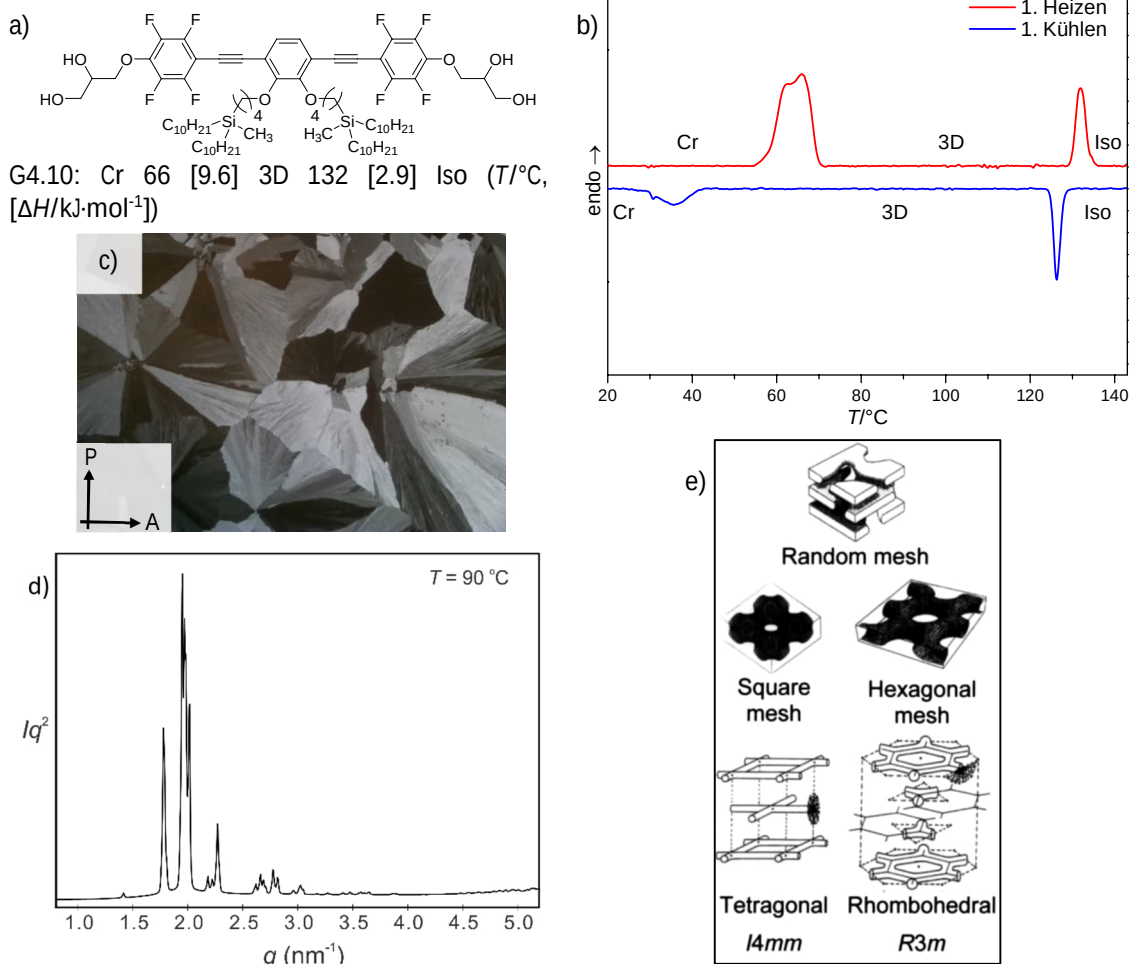


Abb. 3.65: Verbindung G4.10 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der 3D-Phase bei 110°C, d) SAXS der 3D-Phase bei 90°C^[86], e) Schematische Darstellungen von Mesh-Phasen, aus Ref. [90] übernommen, mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. C. TSCHIRSKE.

Die Verbindungen G4.14 und G4.18 der homologen Reihe zeigen ähnliche physikalische Eigenschaften, wie eine Klärtemperatur bei ungefähr 135°C und eine optisch isotrope Phase mit hoher Viskosität, was auf eine kubische Phase hindeutet (Abb. 3.66). Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass im Weitwinkelbereich eine diffuse Streuung bei $d = 0.46$ nm auftritt, was wiederum für eine LC-Phase spricht (Abb. 3. 66d). Im Kleinwinkelbereich sind lediglich zwei Reflexe erkennbar, welche sowohl einem kubischen Gitter mit $la\bar{3}d$ - als auch einem mit $Pm\bar{3}m$ -Symmetrie indiziert werden können (Abb. 3.66c). Anhand der berechneten Gitterparameter ist es leider nicht möglich eine Aussage zur Eingrenzung des Mesophasentyps zu treffen, da sowohl die Gitterparameter der $la\bar{3}d$ - (a_{cub} ca. 8.5 nm) als auch der $Pm\bar{3}m$ -Phase (a_{cub} ca. 3.5 nm) im Vergleich zu analogen Bistolanderivaten passen würden (siehe Kapitel 3.11 und 3.12). Abschließende Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung stehen noch aus, um eine sichere Zuordnung des Mesophasentyps zu bestätigen. Jedoch liegt es nahe, dass es sich wahrscheinlich um die Doppelgyroidstruktur ($la\bar{3}d$ -Phase) handeln könnte, da die nicht fluorierten Verbindungen E4.14 und E4.18 ebenfalls die kubische $la\bar{3}d$ -Phase ausbilden.

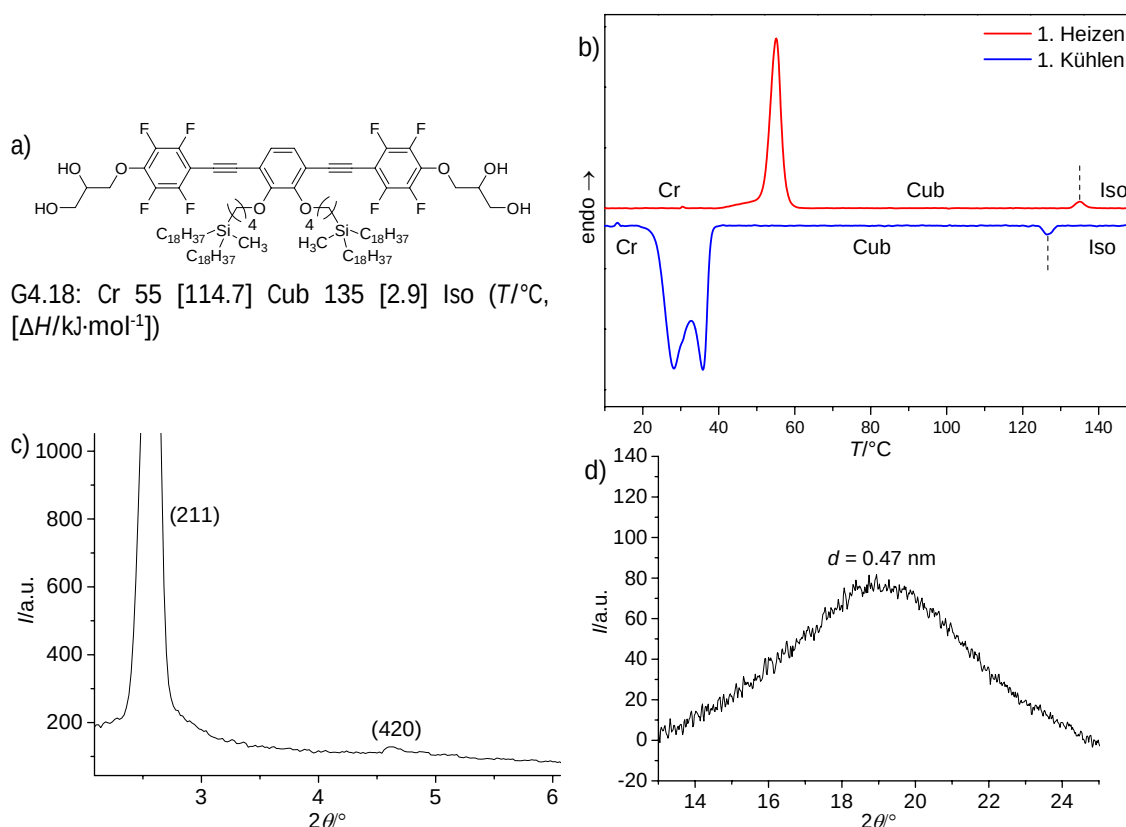


Abb. 3.66: Verbindung G4.18 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizen, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Cub-Phase bei 120°C, d) SAXS bei 120°C (indiziert als mögliche Cub/ $la\bar{3}d$ -Phase), e) WAXS bei 120°C.

Durch Verlängerung der Spacereinheit auf eine Länge von 11 Kohlenstoffatomen werden die Verbindungen G11.m erhalten. Das Bolapolyphil G11.10 bildet einen flüssigkristallinen Bereich zwischen 102°C und 139°C aus, wobei bei einer Temperatur von 120°C ein LC-LC-Übergang ($\Delta H = 5.6$ kJ/mol) auftritt (Abb. 3.67b). Beim Kühlen der Probe unter dem Polarisationsmikroskop aus der isotropen Phase bilden sich beim Phasenübergang

sphärolithische uniaxiale Texturen aus, welche eine hohe Viskosität aufweisen (Abb. 3.67d). Dies könnte auf eine kolumnare Organisation hinweisen. Mit Hilfe des λ -Plättchens konnte nachgewiesen werden, dass diese Phase optisch positiv ist ($n > 0$), was wiederum bedeutet, dass sich die aromatischen π -Systeme parallel zu einer eventuell vorhandenen Kolumnenlängsachse organisieren. Unterhalb einer Temperatur von 120°C kommt es zur Ausbildung einer biaxialen Sphärolithstruktur. Die Röntgenbeugungsexperimente der beiden Phasen lieferten jedoch keine genaueren Informationen über die Organisation der Moleküle innerhalb der LC-Phasen (Abb. 3.67e,f). Bei der Hochtemperaturphase M7 könnte es sich, anhand der polarisationsmikroskopischen Ergebnisse, um die hexagonal kolumnare Phase aus coaxialen Molekülbündeln mit $p6mm$ -Symmetrie handeln. Jedoch stehen detailliertere Röntgenuntersuchungen noch aus.

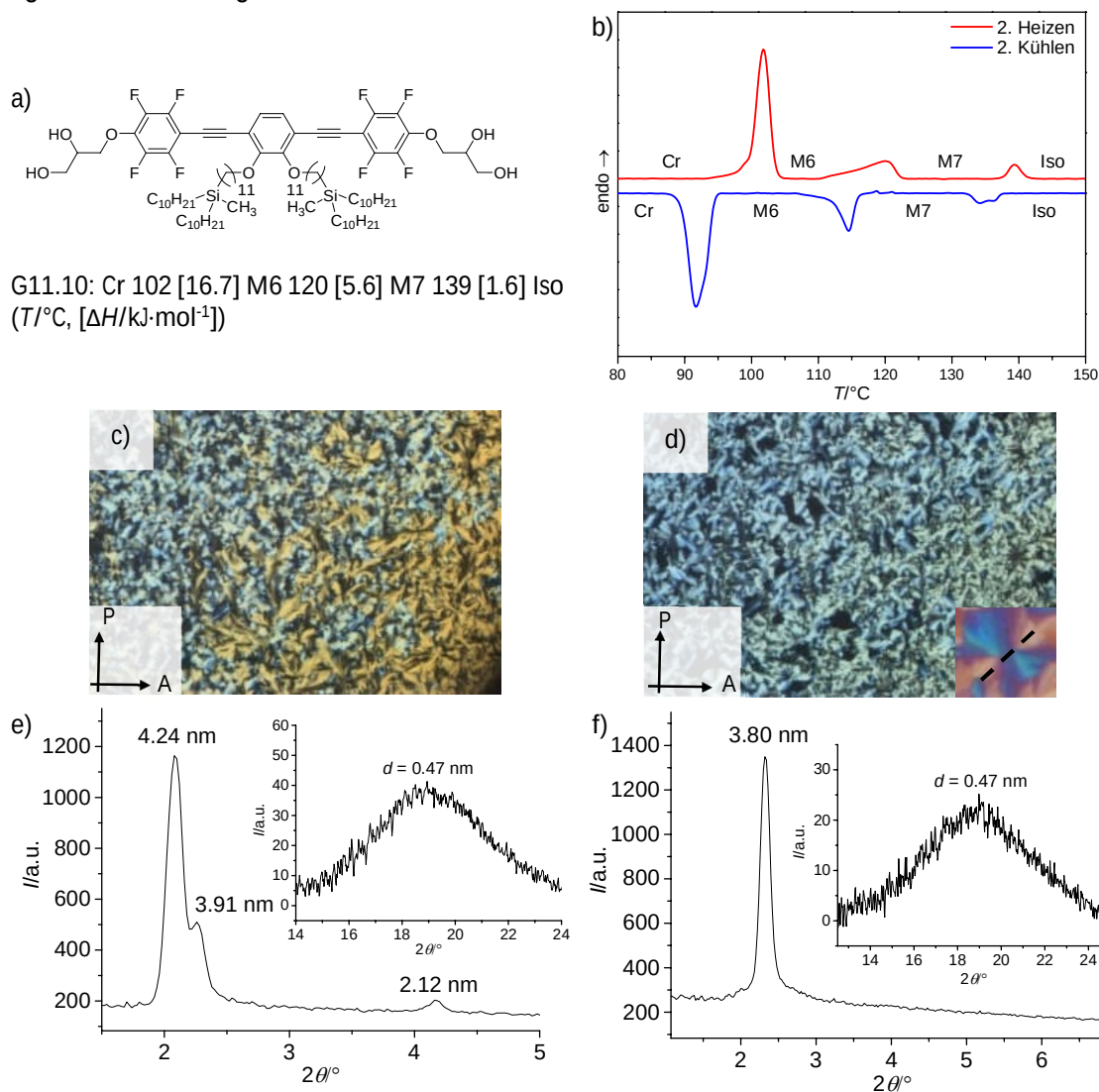


Abb. 3.67: Verbindung G11.10 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (zweiter Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der M6-Phase bei 110°C, d) Textur der M7-Phase bei 125°C (rechts unten: Ausschnitt mit λ -Plättchen und eingezeichneter Indikatrix), e) SAXS und WAXS der M6-Phase bei 110°C, f) SAXS und WAXS der M7-Phase bei 130°C.

Da die nächsten homologen Verbindungen G11.14 und G11.18 beide die gleiche Mesophase ausbilden, wird das Mesophasenverhalten des Bolapolyphils G11.18 exemplarisch beschrieben (Abb. 3.68). Dieses bildet im Temperaturbereich zwischen 66°C und 154°C (siehe Abb. 3.68b) eine flüssigkristalline Phase aus (diffuse Streuung bei $d = 0.48$ nm). Polarisationsmikroskopisch ist eine optisch positive, uniaxiale und hochviskose sphärolithische Textur zu erkennen (Abb. 3.68c). Im Kleinwinkelbereich sind scharfe Reflexe zu erkennen, welche als hexagonales Gitter mit $p6mm$ -Symmetrie indiziert werden können (Abb. 3.68d).

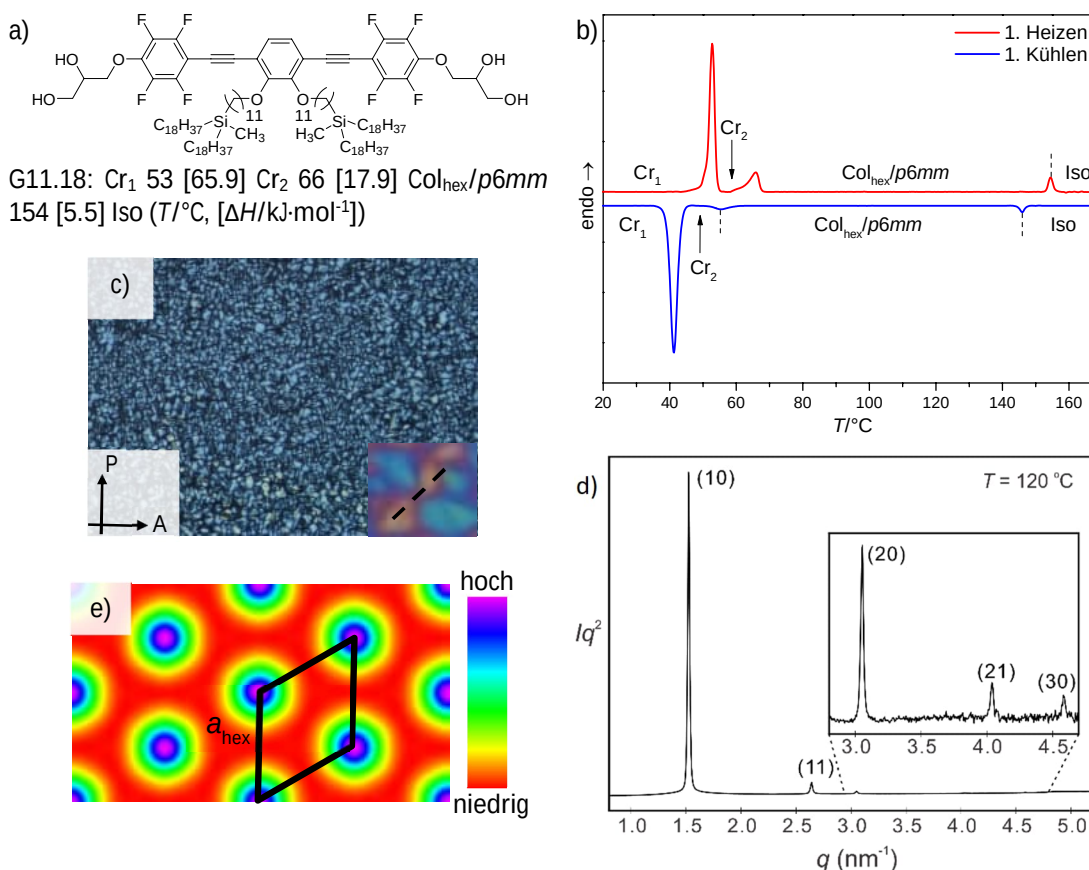


Abb. 3.68: Verbindung G11.18 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der Col_{hex}/p6mm-Phase bei 120°C (rechts unten: Ausschnitt mit λ -Plättchen und eingezeichneter Indikatrix), d) SAXS der Col_{hex}/p6mm-Phase bei 120°C^[86], e) Elektronendichtekarte (Phasenkombination: 00000) der Col_{hex}/p6mm-Phase^[86].

Der Gitterparameter beträgt $a_{\text{hex}} = 4.76$ nm, welcher ca. der Länge der lateralen Alkylketten (nach Formel 3.1: $L_R = 4.27$ nm) und der Breite der fluorierten Bistolaneinheit ($d = 0.48$ nm) entspricht. Somit ergibt sich ein Wert von 4.75 nm. Die Moleküle organisieren sich entlang der Kolumnenlängsachse. Im Querschnitt einer Kolumne befinden sich demzufolge 16.6 Moleküle (Tab. 3.32). Der Raum zwischen diesen Kolumnen wird durch die lateralen Substituenten gefüllt. Dabei variiert der Abstand zwischen den Kolumnen je nach lateral gebundener Kettenlänge. Es handelt sich also um eine hexagonal kolumnare LC-Phase bestehend aus koaxialen Molekülbündeln. Zwischen den Säulen ist keine Korrelation der Positionen der polaren Gruppen entlang der c-Richtung nachweisbar.

Tab. 3.32: Strukturdaten der hexagonalen Phase der Verbindungen G11.14 und G11.18.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	n_{Kolumne}
G11.14	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.53	2.70	52.43	17.28	17.28
G11.18	$\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$	4.76	3.10	57.89	16.62	16.62

$V_{\text{Zelle}} = \sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot h$ für hexagonal kolumnare Phasen ($h = 2.95 \text{ nm}$, Mittelwert der Länge der Bistolaneinheit), siehe Berechnung Tab. 3.2.

Die Kernfluorierung der Bistolane zeigt einen signifikanten Einfluss auf die Selbstorganisation der Mesogene. Bei kurzen Alkylketten wird eine dreidimensionale Mesophase gefunden, welche eventuelle eine korrelierte Mesh-Phase sein könnte^[89]. Durch Verlängerung der lateralen Kette wird diese Mesophase vollständig verdrängt und es bildet sich eine kubische Phase aus. In Analogie zu den Verbindungen E4.14 und E4.18 könnte es sich um die gleiche kubische Mesophase der Raumgruppe $la\bar{3}d$ handeln (Abb. 3.69rechts). Abschließende Untersuchungen stehen jedoch noch aus. Die Verlängerung der Spacereinheit auf 11 Kohlenstoffatome hat zufolge, dass die kubischen Phasen der nicht fluorierten Verbindungen E11.10, E11.14 und E11.18 ($la\bar{3}d$, $Fd\bar{3}m$) komplett von doppelbrechenden Mesophasen und der coaxialen Bündelphase mit $p6mm$ -Gitter verdrängt werden (Abb. 3.69 links).

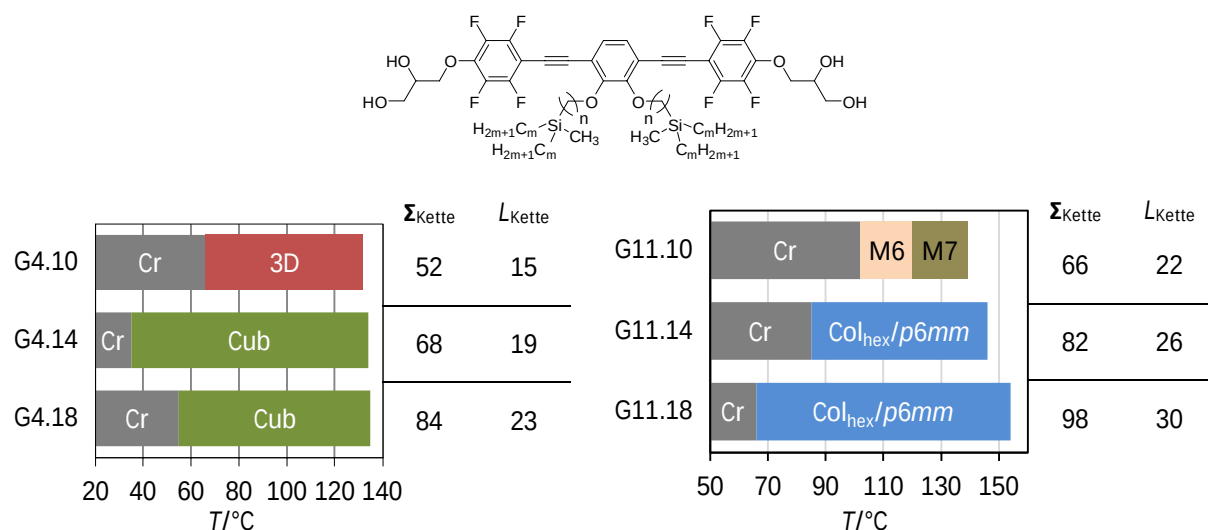


Abb. 3.69: Phasensequenzen der Bolapolyphile Gn.m , geordnet nach Spacerlänge (L_{Kette}) und zunehmenden Kettenvolumen (Σ_{Kette}).

3.14 Kernfluorierte Bistolanderivate mit dreifachen Verzweigungen (Hn.m/p)

In diesem Kapitel werden die perfluorierten Bistolane Hn.m/p mit 2 dreifach verzweigten lateralen Ketten beschrieben, die in Abbildung 3.70 und Tabelle 3.33 zusammengefasst sind.

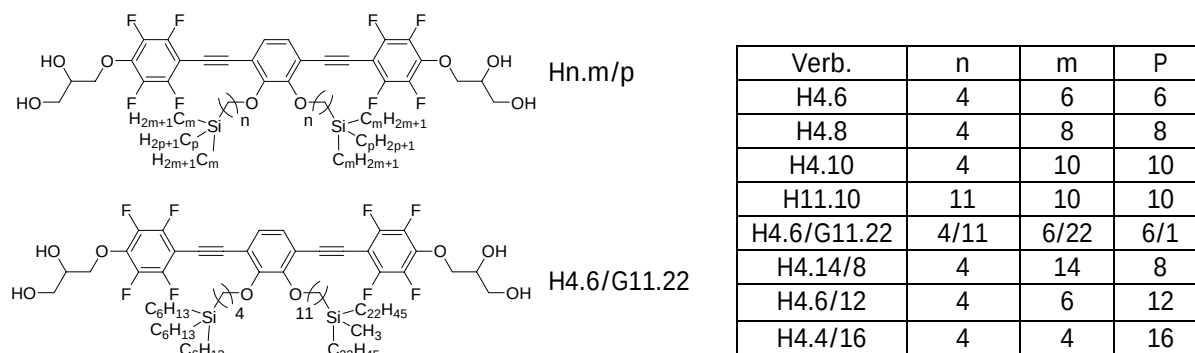


Abb. 3.70: Strukturübersicht der Verbindungsklasse Hn.m/p.

Tab. 3.33: Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$), Umwandlungsenthalpien ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Heizen, Gitterparameter ($a,b,c/\text{nm}$) und Volumenanteil der lateralen Kette (φ_R) der Bolapolyphile Hn.m/p.

Verb.	Σ_{Kette}	L_{Kette}	Temperatur $T/^\circ\text{C}$ [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Gitterparameter $a,b,c/\text{nm}$ ($T/^\circ\text{C}$)	φ_R
H4.6	46	11	Cr 44 [2.0] M8 111 [0.4] M9 122 [2.0] Iso	-	0.66
H4.8	58	13	Cr 42 [3.0] 3D 132 [3.8] Iso	-	0.71
H4.6/12	58	17	Cr < 20 [-] 3D 128 [3.1] Iso	-	0.71
H4.4/16	58	21	Cr ₁ 45 [45.3] Cr ₂ 57 [6.7] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 117 [2.1] Iso	8.67 (100)	0.71
H4.10	70	15	Cr < 20 [-] 3D 135 [4.8] Iso	-	0.75
H4.6/G11.22	80	34	Cr ₁ 49 [66.3] Cr ₂ 92 [8.4] Cub/ $Fd\bar{3}m$ 139 [3.4] Iso	7.23 (130)	0.77
H4.14/8	82	19	Cr < 20 [-] Cub 106 [2.9] Iso	3.41 oder 8.36 (90)	0.77
H11.10	84	22	Cr 57 [15.5] M10 70 [2.9] Col _{hex} / $p6mm$ 164 [5.9] Iso	4.41 (140)	0.78

Beginnend wieder mit dem Bolapolyphil H4.6, welches das geringste Kettenvolumen besitzt, bildet dieses im Temperaturbereich zwischen 44°C und 122°C einen flüssigkristallinen Bereich aus (diffuse Streuung bei $d = 0.45 \text{ nm}$) (Abb. 3.71). Zudem tritt ein LC-LC-Übergang bei einer Temperatur von 111°C ($\Delta H = 0.4 \text{ kJ/mol}$) sowohl im DSC als auch unter dem Polarisationsmikroskop auf. Wird die Probe aus der isotropen Phase gekühlt, bildet sich ab einer Temperatur 122°C eine hochviskose biaxiale Mesophase mit Mosaiktextur aus. Wird die Probe weiterhin gekühlt und unterschreitet eine Temperatur von 111°C nimmt die Doppelbrechung ab und es bildet sich eine gebrochene Mosaiktextur aus, welche ebenfalls hochviskos und biaxial ist. Die beiden Mesophasen sind denen von G11.10 (M6-, M7-Phase) sehr ähnlich und es könnte sich daher bei beiden Mesophasen um korrelierte Mesh-Phasen handeln^[89,90]. Eine genaue Eingrenzung der Mesophasentypen, war jedoch bis zur Veröffentlichung dieser Arbeit noch nicht möglich. Die Verbindungen H4.8, H4.10 und H4.6/12 besitzen ähnliche Eigenschaften, wie einen Klärpunkt bei rund 130°C und eine hochviskose, wenig doppelbrechende Textur, welche gebrochene Mosaike bis hin zu großen

Sphärolithen bildet (Abb. 3.72). Auch hier konnte röntgenographisch noch keine Phasenzuordnung vorgenommen werden. Diese werden daher als 3D-Phase bezeichnet.

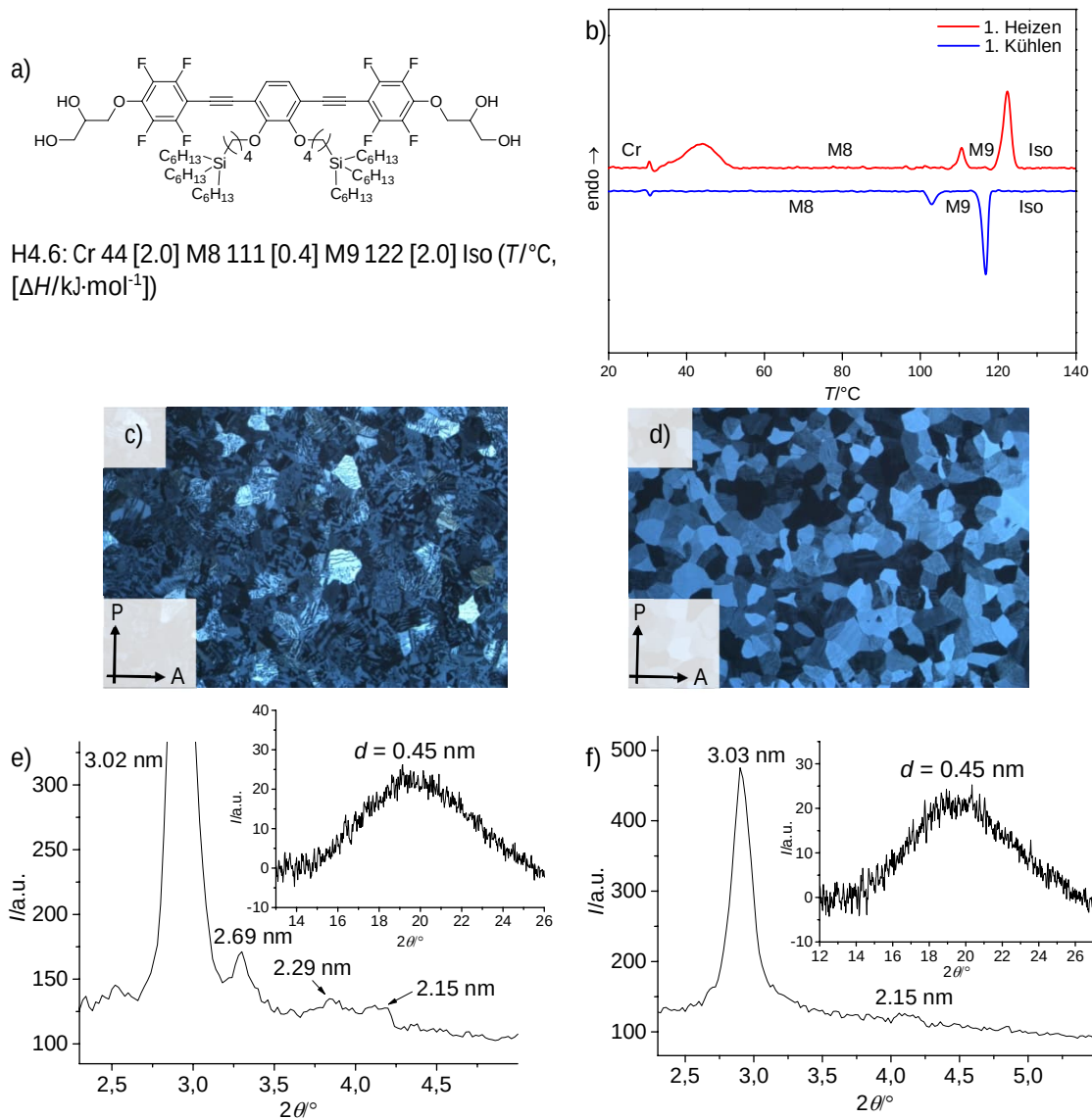


Abb. 3.71: Verbindung H4.6 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der M8-Phase bei 90°C, d) Textur der M9-Phase bei 115°C, e) SAXS und WAXS der M8-Phase bei 90°C, f) SAXS und WAXS der M9-Phase bei 115°C.

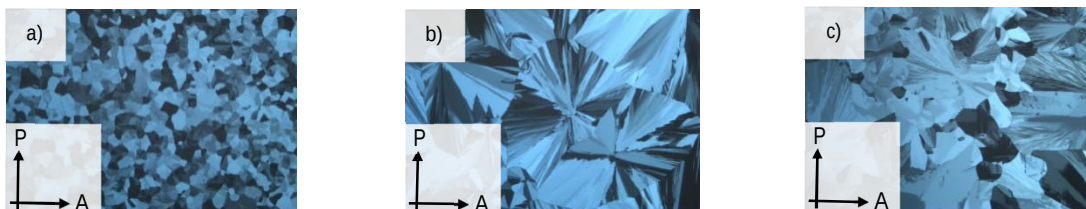


Abb. 3.72: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der 3D-Phasen a) H4.8 bei 120°C, b) H4.10 bei 110°C, c) H4.6/12 bei 110°C.

Das Bolapolyphil H11.10 mit verlängertem Spacer zeigt im Temperaturbereich zwischen 57°C und 164°C einen flüssigkristallinen Bereich, wobei ein LC-LC-Phasenübergang bei 70°C mit einer Phasenumwandlungsenthalpie von 2.9 kJ/mol ersichtlich ist. Wird die Probe aus der isotropen Phase

gekühlt, bildet sich unterhalb einer Temperatur von 164°C eine doppelbrechende hochviskose Textur. Bei weiterem Kühlen kommt es unterhalb einer Temperatur von 70°C zur Ausbildung einer hochviskosen stäbchenförmigen Textur (Abb. 73c). Beide Phasen zeigen im WAXS eine diffuse Streuung bei $d = 0.47$ nm, was das Vorhandensein von LC-Phasen belegt. Die Reflexe des SAXS der HT-Phase konnten als hexagonales Gitter mit $p6mm$ -Symmetrie indiziert werden. Dabei handelt es sich vermutlich um eine hexagonal koaxiale Bündelphase, bei der die Bistolanssegmente die Säulen bilden und die lateralen Ketten den Raum ausfüllen. Der Gitterparameter beträgt 4.41 nm (Tab. 3.34). Diese Phase wurde bereits in der Verbindungsklasse Gn.m (siehe Kapitel 3.13) diskutiert und soll an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden. Die Reflexe des SAXS der Tieftemperaturphase (M10) konnten jedoch keinem genauen Gitter zugeordnet werden (Abb. 3.73d). Genauere Röntgenbeugungsuntersuchungen stehen noch aus, um eine eindeutige Aussage über die Ordnung der Moleküle innerhalb dieser Phase zu treffen.

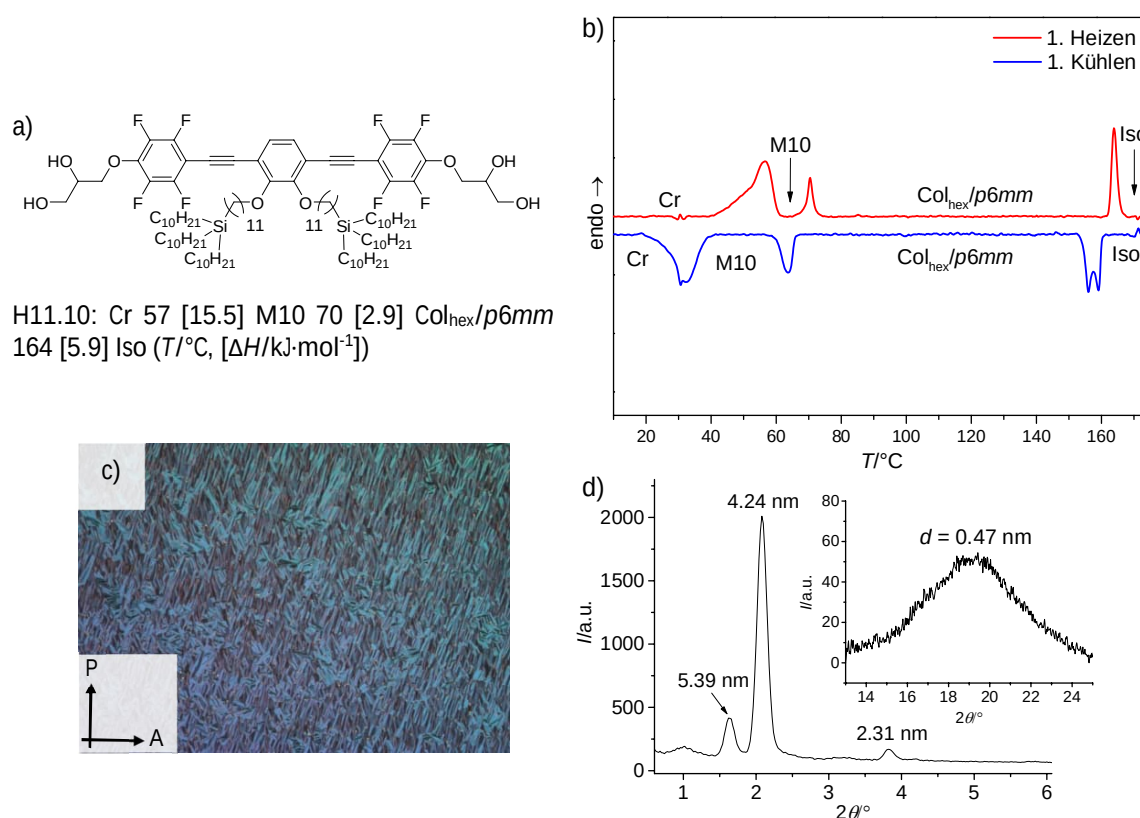


Abb. 3.73: Verbindung H11.10 a) Strukturformel und Umwandlungstemperaturen im Heizzyklus, b) DSC (erster Heiz-Kühl-Zyklus), c) Textur der M10-Phase bei 60°C, d) SAXS und WAXS der M10-Phase bei 65°C.

Die homologen Verbindungen H4.6/G11.22, H4.14/8 und H4.4/16 erscheinen unter dem Polarisationsmikroskop optisch isotrop und besitzen eine hohe Viskosität. Dies deutet auf kubische Phasen hin, welche in den Röntgenbeugungsexperimenten als kubische $la\bar{3}d$ - und $Fd\bar{3}m$ -Phasen indiziert werden konnten. Der Gitterparameter der kubischen $Fd\bar{3}m$ -Phase der Verbindung H4.6/G11.22 beträgt 7.23 nm (Tab. 3.34) und ist somit mit der analogen nicht fluorinierten Verbindung F4.6/G11.22 ($a_{\text{cub}} = 7.36$ nm) vergleichbar. Die Röntgenergebnisse des Bolapolyphils H4.14/8 lieferten leider keine eindeutige Phasenzuordnung. Hier könnte es sich um die $la\bar{3}d$ - oder $Pm\bar{3}m$ -Phase handeln. Die Verbindung H4.4/16 konnte wiederum einem kubischen Gitter mit $la\bar{3}d$ -Symmetrie zugeordnet werden. Der ermittelte Gitterparameter

dieser Phase beträgt 8.67 nm (Tab. 3.34) und ist somit vergleichbar mit analogen nicht fluorierten Verbindungen der Bistolane ($E4.18 a_{\text{cub}} = 8.62 \text{ nm}$).

Tab. 3.34: Strukturdaten der Mesophasen der Bolapolyphile Hn.m/p.

Verb.	Phase	a/nm	$V_{\text{mol}}/\text{nm}^3$	$V_{\text{Zelle}}/\text{nm}^3$	n_{Zelle}	$d_{\text{Knoten}}/\text{nm}$	$n_{\text{Bündel}}$	n_{Kolumne}
H4.4/16	Cub/ $la\bar{3}d$	8.67	2.11	651.71	274.89	3.07	11.45	-
H4.6/G11.22	Cub/ $Fd\bar{3}m$	7.23	2.65	377.93	126.93	3.13	7.93	-
H11.10	Col _{hex} / $p6mm$	4.41	2.75	49.69	16.08	-	-	16.08

siehe Berechnung Tab. 3.2, Tab. 3.4, Tab. 3.11 und Tab. 3.32.

In Abbildung 74 ist die Phasensequenz der Verbindungsreihe Hn.m/p kurz zusammengefasst.

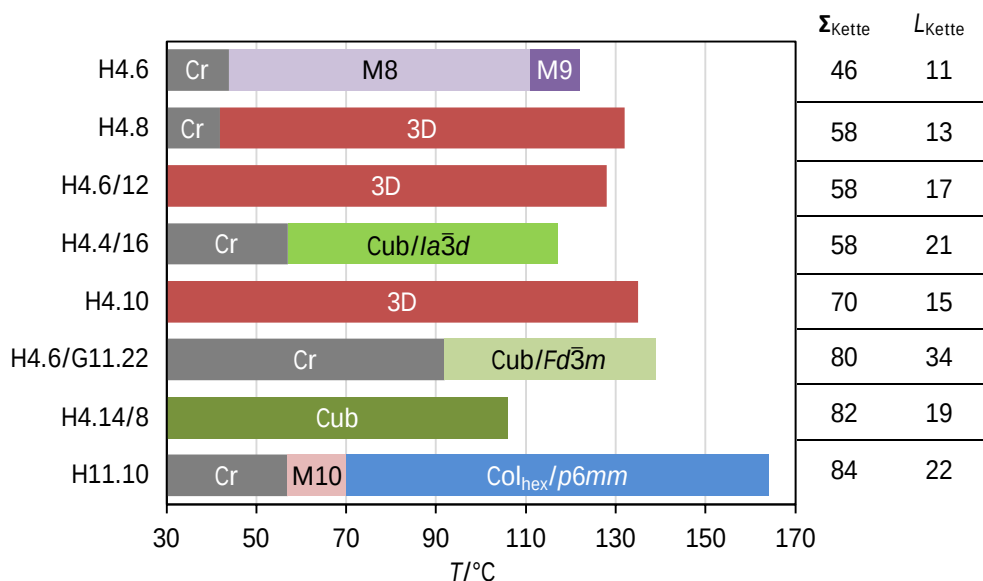


Abb. 3.74: Phasensequenz der Bolapolyphile Hn.m/p, geordnet nach zunehmenden Kettenvolumen (Σ_{Kette}).

Insgesamt ist die Selbstorganisation der Bistolane mit perfluorierten Aromaten noch nicht vollständig diskutiert, da auch die Mesophasen noch nicht aufgeklärt werden konnten. Dies erfordert zukünftige Synchrotronuntersuchungen, die aufgrund der begrenzten Messzeiten bisher noch nicht durchgeführt werden konnten. Die Diffraktogramme mit vor Ort vorhandenen Geräten lieferten eine zu geringe Auflösung um die Diffraktogramme zu interpretieren. Aber sogar nach vorliegenden hochaufgelösten Diffraktogrammen ist die Indizierung von 3D-Phasen schwierig, solange keine GISAX-Aufnahmen mit gut orientierten Proben verfügbar sind. Generell kann man sagen, dass im Vergleich zu den *p*-Terphenylen Wabenstrukturen unterdrückt und offensichtlich durch korrelierte Mesh-Phasen^[89,90] ersetzt werden. Bei Kettenvolumenvergrößerung werden diese dann durch kubische Netzwerkstrukturen ersetzt, wobei $la\bar{3}d$ - und $Fd\bar{3}m$ -Phasen dominieren. Erst bei Molekülen mit langen Spacern und langen Ketten an den Verzweigungen konnten auch hexagonal kolumnare Phasen bestehend aus koaxialen Molekülbündeln gefunden werden. Insgesamt ist die Phasenabfolge also ähnlich zu der Phasensequenz der nicht fluorierten Bolapolyphile. Ein spezifischer Effekt der Kernfluorierung kann noch nicht diskutiert werden, da viele Mesophasen noch nicht vollständig aufgeklärt sind.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel den Einfluss stark verzweigter lateraler Ketten auf die LC-Selbstassemblierung von Bolapolyphilen zu untersuchen. Dazu wurden neue Bolapolyphile mit lateralen Carbosilaneinheiten synthetisiert und charakterisiert. Die rigiden Kernsegmente begrenzten sich dabei auf *p*-Terphenyl- und Bistolanderivate mit und ohne Kernfluorierung. Hauptaugenmerk lag auf der Untersuchung neuer komplexer Mesophasenstrukturen durch die Variationsvielfalt des Alkylkettenvolumens und des Abstandes zwischen Kettenvolumen und rigidem Grundkörper. Das Mesophasenverhalten der synthetisierten Verbindungen wurden analysiert, charakterisiert und mit analogen bereits bekannten Verbindungen verglichen. Eine Übersicht der hergestellten Mesogene ist in Abbildung 4.1 zusammenfassend dargestellt.

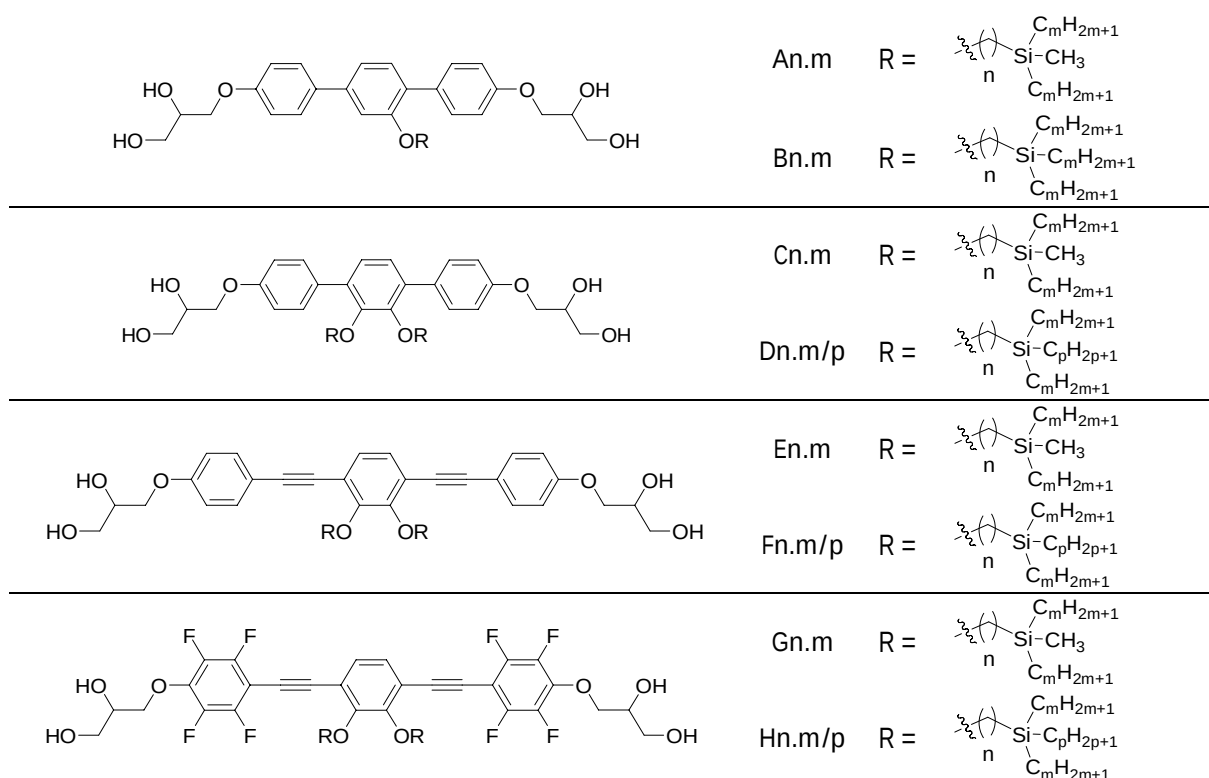


Abb.4.1: Übersicht der synthetisierten Bolapolyphile.

Ein wichtiger Punkt dieser Arbeit war zunächst die Herstellung der Zielverbindungen. Aufbauend auf bereits bekannten Arbeiten wurden die rigiden Kernstrukturen über palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktionen nach SUZUKI^[71,72] und SONOGASHIRA^[62] gewonnen. Wichtiger war es jedoch eine Methode für die Herstellung der Carbosilanketten zu etablieren. Dies erfolgte über die bekannte Grignard-Reaktion^[68] und anschließender Hydrosilylierung^[70] mittels des Karstedt-Katalysators. Mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse wurden die Reinheit der hergestellten

Substanzen bestimmt. Die Charakterisierung des Mesophasenverhaltens der Polyphile erfolgte dann mittels Polarisationsmikroskopie, DSC und Röntgenbeugungsexperimente. Die Verbindungsklasse An.m zeigte eine Vielzahl verschiedener flüssigkristalliner Phasen. Bei niedrigem Alkylkettenvolumen bilden sich bevorzugt Wabenstrukturen aus (Abb. 4.2a). Mit steigendem Kettenvolumen ist eine Phasensequenz von rechteckigen ($\text{Col}_{\text{rec}}/p2mm$) zu quadratischen ($\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$) über pentagonale ($\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$) bis hin zu hexagonalen ($\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$) Waben zu beobachten. Durch das Verlängern des Abstandes zwischen dem Terphenyl und der Verzweigungsstelle, konnte wieder ein direkter Übergang der pentagonalen zu den hexagonalen Waben nachgewiesen werden. Jedoch die Verlängerung der Spacereinheit der Verbindung A4.8 von 4 auf 11 Kohlenstoffatome (A11.8) zeigte ein Übergang der regelmäßigen Sechseckwaben zu den gestreckten hexagonalen Waben (2-1-1-Hexagon, $\text{Col}_{\text{rec}}/c2mm$). Erst bei längerer Distanz zwischen Kern und Verzweigung ($n = 11$) konnten korrelierte Schichtstrukturen ($\text{Lam}/p2mm$) und somit ein Übergang von den Wabenstrukturen zu den lamellaren Phasen nachgewiesen werden (Abb. 4.2b). Ab einem Volumenanteil der lateralen Kette von 0.57 bilden sich kubische Netzwerkstrukturen aus (Abb. 4.2c). Bei Spacereinheit $n = 4$ konnte die kubische $1a\bar{3}d$ -Phase (Doppelgyroidphase) indiziert werden, wohingegen bei längerem Abstand zwischen Kern und Verzweigungseinheit ($n = 11$) diese kubische Phase nicht auftritt. Dafür kommt es zur Ausbildung der „single diamond“-Phase ($\text{Fd}\bar{3}m$).

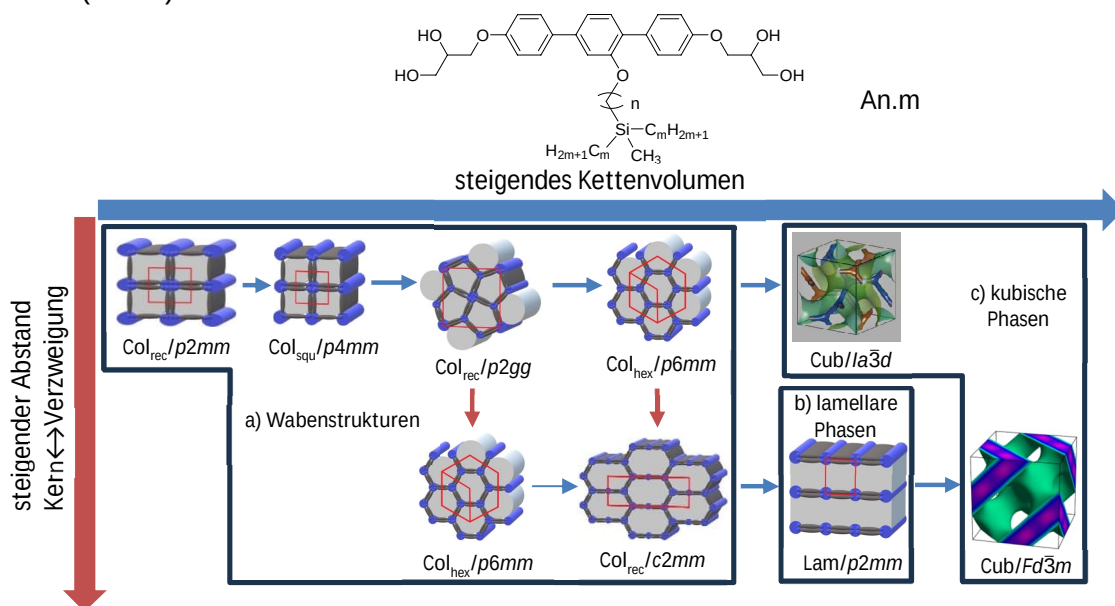


Abb.4.2: Phasensequenz der Verbindungsklasse An.m in Abhängigkeit des lateralen Kettenvolumens (nimmt von rechts nach links zu, blauer Pfeil) und dem Abstand zwischen Terphenyleinheit und Verzweigungsstelle (nimmt von oben nach unten zu, roter Pfeil).

Alkylketten mit verzweigten Ketten oder Alicyclen zeigten keinen großen Effekt auf die Selbstorganisation der Mesogene. Die massive sterische Überfrachtung am Kettenende hat nur einen sehr geringen Effekt auf das Mesophasenverhalten. Die Verbindungen waren lediglich in der Lage quadratische (A4.cy-4, $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm$) und pentagonale Waben (A4.sec-5, A4.sec-6, A4.tert-6, A4.2cy-6, $\text{Col}_{\text{rec}}/p2gg$) auszubilden.

Durch den Austausch der CH_3 -Gruppe in Verbindung An.m durch eine weitere Alkylkette am Silizium, konnte die Verbindungsklasse Bn.m mit drei variablen Alkylketten hergestellt werden. Die Verbindungen zeigen ebenfalls eine Vielzahl verschiedener flüssigkristalliner Phasen (Abb. 4.3). Auch hier konnten bei niedrigen Kettenvolumina Wabenstrukturen mit rechteckigem, quadratischem und pentagonalem Querschnitt gefunden werden. Im Gegensatz zu den Verbindungen A4.m sind die Verbindungen B4.m nicht in der Lage die Sechseckwaben zu bilden. Durch weitere Erhöhung des lateralen Kettenvolumens bildet sich eine tetragonale Mesophase, welche der Raumgruppe $I4_1/acd$ zugeordnet werden kann. Hierbei wird vorgeschlagen, dass es sich um eine verzerrte Form der kubischen $Ia\bar{3}d$ -Phase handelt, da diese als Hochtemperaturphase ebenfalls auftritt. Die Moleküle liegen in der tetragonalen Mesophase auch in Bündeln vor, die jedoch einen stark elliptischen Querschnitt einnehmen. Wie in Abbildung 4.3 dargestellt treten am Übergang zu und zwischen den Netzwerkstrukturen noch zusätzliche bisher nicht aufgeklärte Mesophasen (M1, M2) auf. Verbindung B4.12 mit dem größten Kettenvolumen zeigt als TT-Phase eine bislang unbekannte LC-Phase (M2), wobei es sich hier ebenfalls um eine verzerrte Form der kubischen $Fd\bar{3}m$ -Phase handeln könnte, da auch hier eine kubische Phase als Hochtemperaturphase gefunden wird.

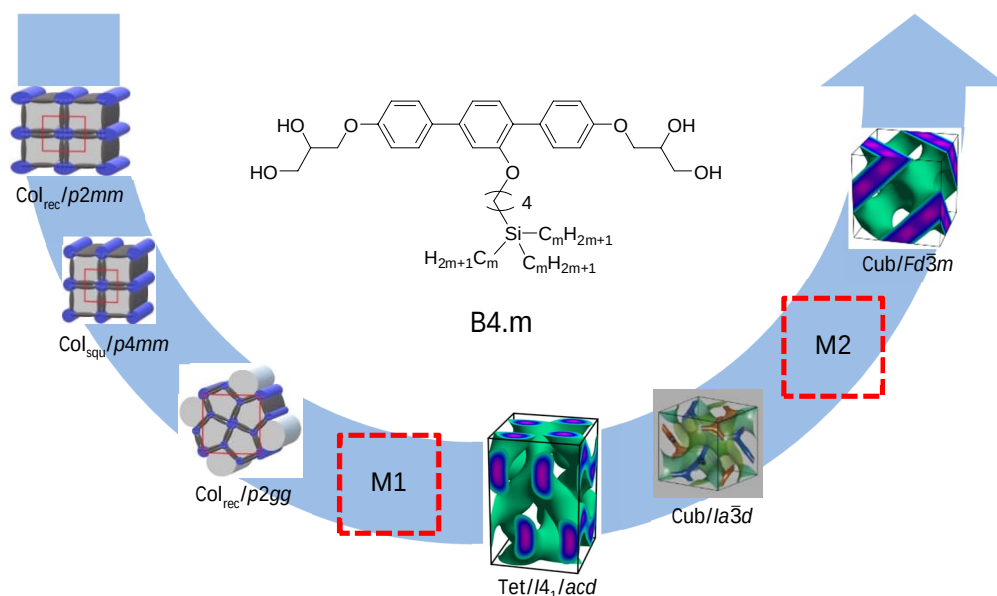


Abb.4.3: Phasensequenz der Verbindungsklasse B4.m in Abhängigkeit des lateralen Kettenvolumens (nimmt von rechts nach links zu) bei konstanter Spacereinheit ($n = 4$).

Ausgehend von dem Bolapolyphil B4.6, wurde der Abstand zwischen Terphenyleinheit und Siliziumatom vergrößert (Abb. 4.4). Dabei trat bei einem Spacer von 6 Kohlenstoffatomen bereits eine signifikante Änderung des Mesophasenverhaltens auf. Die Verbindung B6.6 bildete lediglich die hexagonale Wabenstruktur aus, wobei die kubische $Ia\bar{3}d$ -Phase vollständig verdrängt wurde. Durch weiteres Verlängern des Spacers (B11.6) kam es zu einer vollständigen Verdrängung der Wabenstrukturen und es bildet sich eine korrelierte Schichtstruktur (Lam/ $p2mm$) als Tieftemperaturphase und die kubische „single diamond“-Phase ($Fd\bar{3}m$) aus.

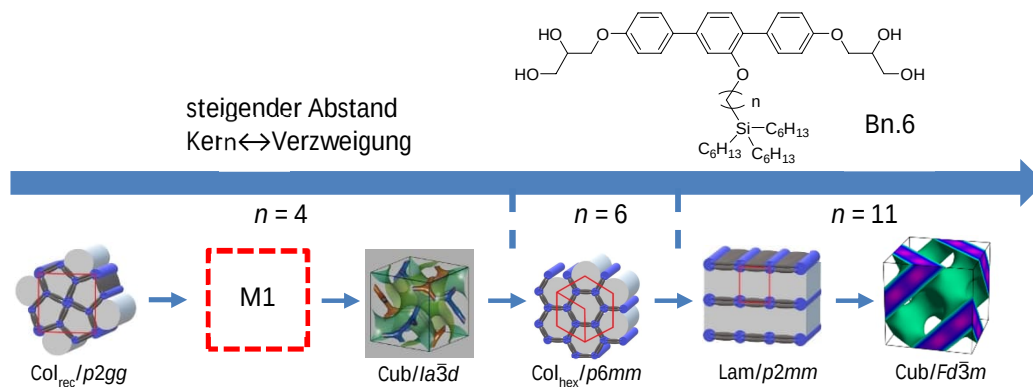


Abb.4.4: Phasensequenz der Verbindungsklasse Bn.6 in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Terphenylsegment und Verzweigungseinheit (nimmt von rechts nach links zu) bei konstanter Trihexylsilylgruppe ($m = 6$).

Bei Kernfluorierung des Bolapolyphils B4.6 ergab, bereits die Einführung von insgesamt 2 Fluoratomen am Terphenylsegment, eine signifikante Änderung der mesomorphen Eigenschaften. Die Ausbildung der Fünfeckwaben ($p2gg$) und die unbekannte M1-Phase wurden vollständig durch eine komplexe Wabenstruktur mit einer Kombination aus Fünfeck- und Sechseckwaben (Col_{hex,g}/p6mm) ersetzt, wobei die kubische $la\bar{3}d$ -Phase erhalten blieb.

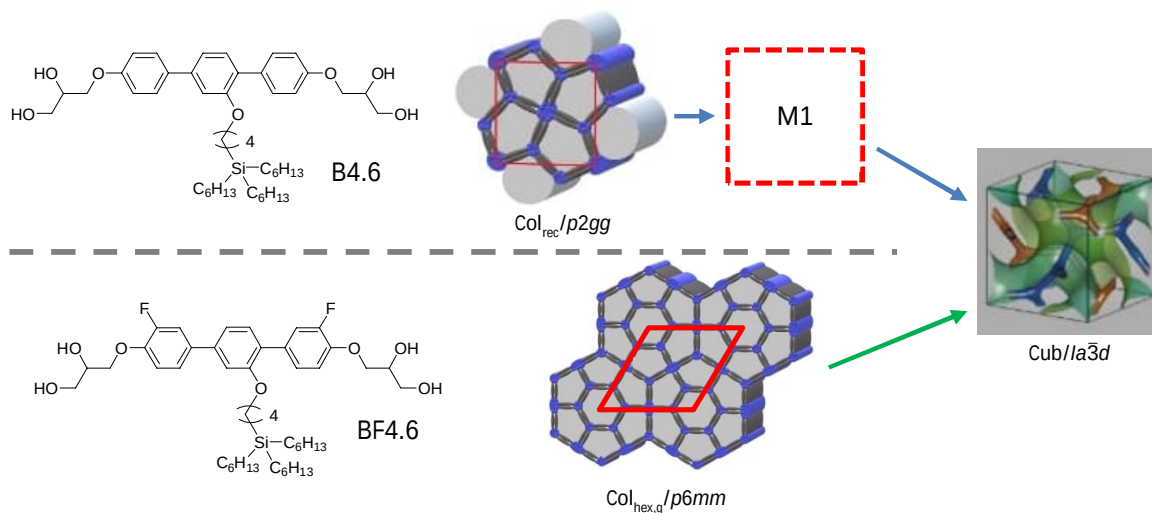


Abb.4.4: Vergleich der Phasensequenzen der Bolapolyphile B4.6 und BF4.6.

Durch die Einführung von drei verzweigten Ketten oder cyclischen Substituenten am Siliziumatom bleiben die Wabenstrukturen erhalten. Eine weitere Verzweigung der Seitenketten (B4.tert-6) verhindert jedoch die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen. Gleiches gilt für die Einführung einer POSS-Gruppe.

Das Anbringen einer zweiten verzweigten lateralen Kette ermöglichte es das Alkylkettenvolumen zu verdoppeln und führte zu unterschiedlichen Mesophasen. Die p -Terphenylderivate C4.m zeigten eine Phasensequenz angefangen von der kubischen Phase mit Netzwerkstrukturen ($la\bar{3}d$) über eine unbekannte LC-Phase M3, bis hin zu dreidimensionalen hexagonalen Mesophasen der Raumgruppe $P6/mmm$ (Abb. 4.5). Im Gegensatz zur hexagonalen Wabenstruktur, organisieren sich die Moleküle hier in longitudinalen aneinandergereihten Bündeln. Diese ist in Bezug auf die Position aliphatischer und

aromatischer Molekülsegmente invers zu den hexagonalen Waben. Die Säulen sind durch die Abfolge der Terphenylsegmente und der Glycerolgruppen zusätzlich moduliert und zueinander korreliert. Bei der Entkopplung des voluminösen Kettenendes durch einen längeren Spacer (C11.m) wurde eine Sequenz von der kubischen Mesophase mit einfacher Diamantstruktur ($Fd\bar{3}m$) über die kubische $Pn\bar{3}m$ -Phase mit Doppeldiamantstruktur bis zur $3D_{\text{hex}}$ -Phase der Raumgruppe $P6/mmm$ beobachtet (Abb. 4.5). Dabei ist festzustellen, dass eine räumliche Nähe der Verzweigung ($n = 4$) am Terphenylsegment die kubische Doppelgyroidstruktur ($Ia\bar{3}d$) begünstigt, wohingegen ein erhöhter Abstand ($n = 11$) die Einzel- und Doppeldiamantstrukturen ($Fd\bar{3}m$, $Pn\bar{3}m(2)$) bevorzugt, das heißt die tetraedrischen Vierfachknoten sind gegenüber trigonalen Dreifachknoten begünstigt. Dies konnte ebenfalls bei den *p*-Terphenylderivaten Dn.m/p mit drei langen Ketten an den Verzweigungspunkten (Abb. 4.6) beobachtet werden.

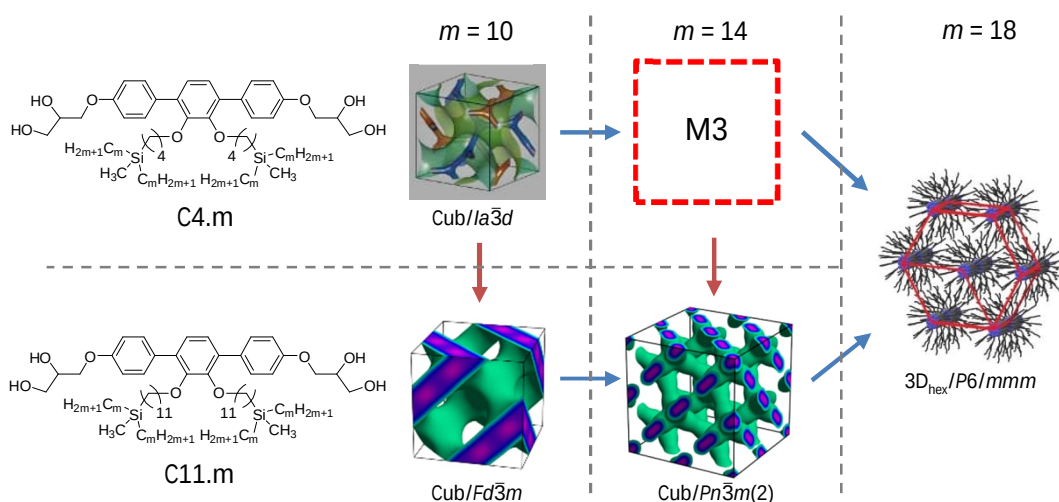


Abb.4.5: Vergleich der Phasensequenzen der Bolapolyphile **C4.m** und **C11.m** in Abhängigkeit des lateralen Volumens am Kettenende (von links nach rechts steigend) und in Abhängigkeit der Distanz des Kettenendes zum starren Kern (von oben nach unten steigend).

Der Einschub von Acetyleneinheiten zwischen die Benzenringe und die damit verbundene Verlängerung des starren Grundkörpers ($L_{\text{mol}} = 2.8 - 3.1$ nm) lieferte die Verbindungsklasse der Bistolane En.m. Diese bildeten hauptsächlich die bereits bekannten kubischen Mesophasen mit der Raumgruppen $Ia\bar{3}d$ (E4.14, E4.18, E11.10) und $Fd\bar{3}m$ (E11.14, E11.18). Auch hier zeigte sich, dass bei vergleichbaren Kettenvolumen Moleküle mit Verzweigungen nahe der Kernstruktur die kubische $Ia\bar{3}d$ -Phase begünstigen, wohingegen die $Fd\bar{3}m$ -Phase lange Spacereinheiten erfordert.

Durch die Einführung von 2 jeweils dreifachverzweigten lateralen Ketten (Fn.m/p) wurden hauptsächlich die kubischen Netzwerkphasen durch hexagonale 3D-Phasen verdrängt. Lediglich durch sehr lange Alkylketten konnte ein Übergang von den doppelbrechenden 3D-Mesophasen zu kubischen Phasen der Raumgruppen $Fd\bar{3}m$ (F4.6/E11.22) und $Pm\bar{3}m$ (F4.4/16) beobachtet werden (Abb. 4.6).

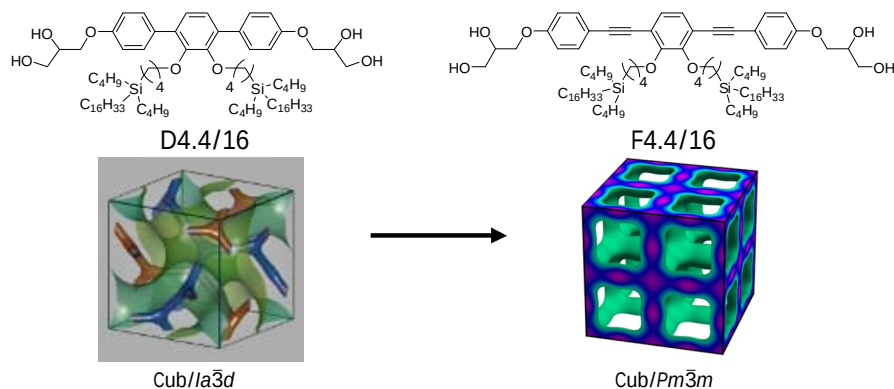


Abb.4.6: Übergang der kubischen $Ia\bar{3}d$ -Phase der Verbindung D4.4/16 (Terphenyl) zur kubischen $Pm\bar{3}m$ -Phase der Verbindung F4.4/16 (Bistolane) durch Verlängerung des rigidsten Kerns.

Die kernfluorierten Bistolane Gn.m zeigten ein sehr komplexes Mesophasenverhalten und konnten leider zum Großteil noch nicht einem direkten Phasentyp zugeordnet werden. Kurze Abstände zwischen Kern und Verzweigung bevorzugten auch hier eher kubische Mesophasen. Lediglich die Bolapolyphile G11.14 und G11.18 konnten einer hexagonalen $p6mm$ -Phase bestehend aus koaxialen Molekülbündeln zugeordnet werden. Diese Säulen sind, im Gegensatz zu den hexagonalen 3D-Phasen, nicht zueinander korreliert. Die Perfluorierung der äußeren Aromaten bewirkt, dass bei konstantem Alkylkettenvolumen und -länge die kubische $Fd\bar{3}m$ -Phase (vgl. E11.14, E11.18) vollständig von hexagonalen Mesophase aus koaxialen Molekülbündeln verdrängt wird (Abb. 4.7).

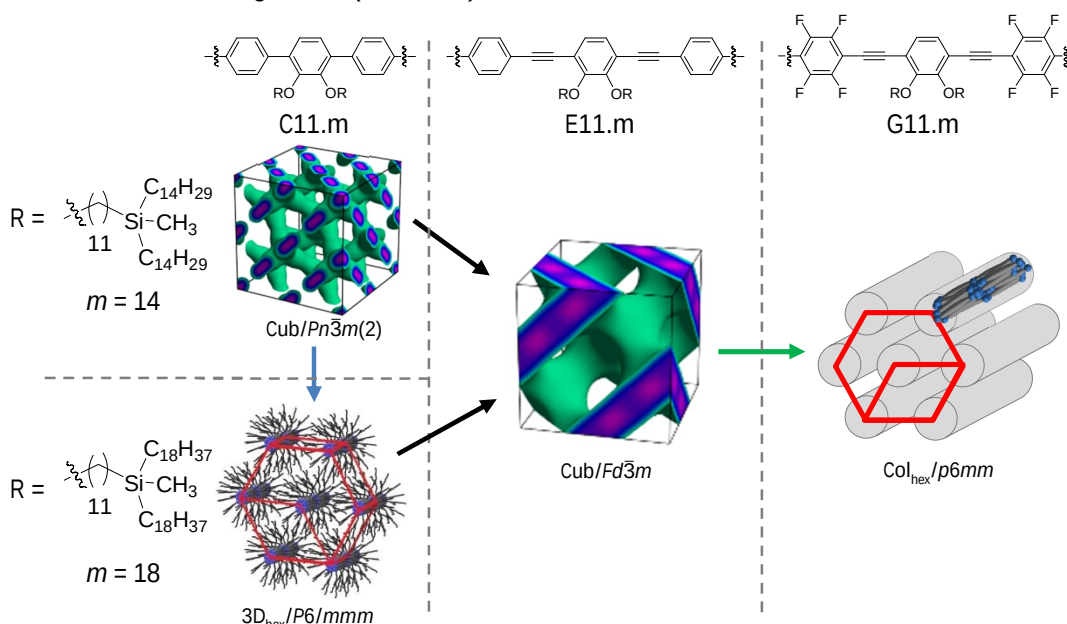


Abb.4.7: Phasensequenz der Bolapolyphile C11.m, E11.m und G11.m in Abhängigkeit der Struktur der rigidsten Einheit bei konstantem Kettenvolumen und -länge ($n = 11$, $m = 14/18$).

Die fluorierten Bolapolyphile Hn.m/p, welche 2 jeweils dreifach verzweigte Carbosilanreste mit jeweils 3 langen Alkylketten an den Siliziumatomen besitzen, zeigten ebenfalls ein komplexes Mesophasenverhalten. Auch hier ist zum großen Teil die Organisation der Moleküle innerhalb der flüssigkristallinen Phasen nicht abschließend geklärt und bedarf

weiterer Untersuchungen. Jedoch kann die Verbindung H4.4/16 mit analogen Verbindungen (D4.4/16, F4.4/16) verglichen und dabei festgestellt werden, dass durch die Fluorierung der äußeren Aromaten ein destabilisierender Effekt in Bezug auf die von Verbindung F4.4/16 gebildeten $Pm\bar{3}m$ -Phase erfolgt. Diese Mesophase wird vollständig von der kubischen Phase mit Doppelgyroidstruktur ($Ia\bar{3}d$) verdrängt, das heißt eine Ausbildung von Knoten niedriger Valenz wird von den fluorierten Verbindungen offensichtlich bevorzugt. Dies könnte auf einen sterischen Effekt der Fluoratome zurückzuführen sein, der die Ausbildung von Knoten höherer Valenz behindert.

Insgesamt zeigen die Bolapolyphile mit lateralen Carbosilanketten ein komplexes Mesophasenverhalten. Die Variation zwischen linearen und verzweigten Alkylketten konnten erweitert und somit ein besseres Verständnis für die Organisation der Moleküle innerhalb von flüssigkristallinen Systemen erarbeitet werden. Carbosilaneinheiten bieten ein sehr großes Potential neue Mesophasentypen gezielt zu erzeugen und deren mesomorphe Eigenschaften zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde ein Konzept etabliert bei dem auf schnelle und effiziente Weise diese verzweigten Ketten mit variabler Spacereinheit hergestellt werden können. Somit ist es möglich eine Vielfalt von lateralen Kettennetten zu generieren, welche sich sowohl von der Distanz des Kerns zum effektiven Kettenvolumen als auch durch das Kettenvolumen und die Kettenlänge unterscheiden. In folgenden Arbeiten können, basierend auf diesen Grundlagen, gezielt neue Verbindungen synthetisiert werden, welche ein hohes Potential haben komplexe neue flüssigkristalline Phasen auszubilden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Charakterisierungsmethoden

5.1.1 *Polarisationsmikroskopie*

Die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurden mit einem Polarisationsmikroskop DMRXP der Firma LEICA MICROSYSTEMS ausgestattet mit einem Heiztisch FP 82-HAT der Firma METTLER als Heizquelle und Probenhalter untersucht. Für die Dokumentation der Texturen wurde die Kamera NIKON Coolpix E 4500 bzw. LEICA MC 120 HD benutzt. Die Präparation der Proben erfolgte in der Regel durch Aufschmelzen der Substanz zwischen einem Objektträger und einem Deckgläschen in die isotrope Phase. Um dünnere Proben zu präparieren wurde die entsprechende Probe auf einem Objektträger in die isotrope Phase erwärmt. Anschließend wurde ein Deckgläschen neben der aufgeschmolzenen Substanz platziert und dieses an die Grenzfläche der Flüssigkeit gebracht. Dadurch wurde die Probe zwischen Objektträger und Deckgläschen über Kapillarkwirkung gezogen.

5.1.2 *Dynamische Differenzkalorimetrie*

Alle diskutierten Bolapolyphile wurden an dem Gerät DSC-7 der Firma PERKIN-ELMER mit einer konstanten Heiz- und Kühlrate von 10 K/min untersucht. Umwandlungstemperaturen und -enthalpien wurden, wenn nicht anders angegeben, der 1. Heizkurve entnommen. Durch Wasseraufnahme können LC-Phasen stark beeinflusst werden. Daher wurde für die Untersuchung eine definierte Menge der Probe in einem 30 μ L Aluminiumpfännchen für 5 min bei 200°C aufgeschmolzen, anschließend versiegelt und sofort vermessen. Zudem fand die Messung unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom statt.

5.1.3 *Röntgenbeugungsexperimente*

Die röntgenographischen Untersuchungen der Bolapolyphile erfolgten an einem Kreutztisch mit Hochspannungsgenerator Kristalloflex 760H der Firma SIEMENS/BRUKER (Cu-K_{α} -Strahlung, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) und wurden von Dr. Silvio POPPE und Dr. Mohamed ALAASAR am Institut für physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg durchgeführt. Die Substanzen wurden auf einem Glasplättchen in die isotrope Phase erwärmt und langsam in den Mesophasenbereich abgekühlt. Eine weitere Methode der Probenpräparation war, dass die Probe in die Isotrope geheizt und anschließend in eine Glaskapillare der Firma HILGENBERG gefüllt und vermessen wurde. Als Flächendetektor diente ein Vantec 500 der Firma BRUKER. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug für Kleinwinkelbereichsaufnahmen 26.80 cm und für Weitwinkelbereichsaufnahmen 9.00 cm. Mit Hilfe des Programms GADDS wurden die Röntgenbeugungsbilder ausgewertet.

Weiterführende röntgenographische Untersuchungen wurden von Prof. Dr. Feng LIU, State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials, Xi'an Jiaotong University China, am Shanghai Synchrotron durchgeführt. Hierzu wurden die Substanzen in eine Kapillare mit einem Durchmesser von 1 mm eingeführt, evakuiert und mit Hilfe eines Heiztischs der Firma LINKAM erwärmt. Die Detektion des Röntgenbeugungsbilds erfolgte mit einem MarCCD-Detektor.

5.1.4 Erstellung der Elektronendichtekarte

Elektronendichtekarten können mit Hilfe der relativen Intensität und der Indizierung der Reflexe rekonstruiert werden (Formel 5.1)^[91].

$$\rho_{hkl} = \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{[i2\pi(hx+ky+lz)]} \quad (\text{Formel 5.1})$$

Der Strukturfaktor des Diffraktionspeaks (F_{hkl}) ist in der Regel eine komplexe Zahl. Diese ist direkt proportional mit der gemessenen Intensität.

$$I_{hkl} = K \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Formel 5.2})$$

Die Information über das Vorzeichen des Strukturfaktors durch das Quadrieren geht verloren, was ein bekanntes Problem in der Röntgenbeugung ist. Hohe und niedrige Elektronendichte kann somit nicht direkt Bereichen zugeordnet werden. Die Konstante K ist abhängig vom Volumen der Probe, Intensität des einfallenden Strahls, etc. Für K kann ein Wert von 1 angenommen werden, da das Interesse nur den relativen Elektronendichten gilt.^[91] Somit ergibt sich für die die Elektronendichte:

$$E(x, y) = \sum_{hkl} \sqrt{I(hk)} \cdot e^{[i2\pi(hx+ky)+\phi_{hk}]} \quad (\text{Formel 5.3})$$

Im Falle einer zentrosymmetrischen Raum- und Ebenengruppe kann $F(hk)$ nur reale Werte und ϕ_{hk} nur 0 oder π annehmen. Somit ergibt sich, dass 2^n Elektronendichtekarten resultieren (n – Anzahl der Reflexe, welche zur Berechnung benötigt wurden)^[91].

Die Erstellung der Elektronendichtekarten erfolgte mit einer Software, welche im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn GRIEBBACH entwickelt wurde.^[92] Die resultierenden Elektronendichtekarten aus den Synchrotronaufnahmen wurden von Prof. Dr. Feng LIU generiert. In Kapitel 3.1 wurde bereits die Vorgehensweise zur Bestimmung der korrekten Elektronendichtekarte detailliert an einem exemplarischen Beispiel beschrieben (siehe S. 27).

5.1.5 Abschätzung des Volumens eines gebundenen Siliziumatoms

Da das Volumen eines gebundenen Siliziumatoms nicht im Volumeninkrementsystem von IMMIRZI^[78] aufgelistet ist, musste dieses auf einem anderen Wege berechnet werden. Silizium kristallisiert in einem kubischen Gitter der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (Diamant-Typ)^[93]. Der Gitterparameter beträgt dabei 543.10 pm^[94]. Daraus ergibt sich für das Volumen der Einheitszelle $V_{\text{Zelle}} = 160.19 \text{ \AA}^3$ ($V_{\text{Zelle}} = a^3$). In einer Einheitszelle befinden sich insgesamt 8 Siliziumatome, wobei sich 4 Atome davon vollständig in der Einheitszelle befinden. Auf jeder

Ecke des Kubus befindet sich ein Atom, wodurch $1/8$ Volumen jedes Atoms zur Einheitszelle gezählt wird. Zudem befindet sich auf jeder Fläche des Kubus ein Atom, wodurch die Hälfte des Volumens jedes Atoms zur Einheitszelle gezählt wird (siehe Formel 5.4).

$$n_{\text{Si}} = 4 + \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 8 \quad (\text{Formel 5.4})$$

Somit kann das Volumen eines Siliziumatoms nach Formel 5.5 ermittelt werden:

$$V_{\text{Si}} = \frac{V_{\text{Zelle}}}{n_{\text{Si}}} = \frac{160.19 \text{ \AA}^3}{8} = 20 \text{ \AA}^3 \quad (\text{Formel 5.5})$$

5.2 Allgemeine Betrachtungen

Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgt nach den in der Literatur beschriebenen Standardverfahren^[95]. Die angegebenen Ausbeuten der synthetisierten Verbindungen, welche nach Chromatographie, Umkristallisation oder Destillation erhalten wurden, wurden nicht optimiert. Säulenchromatographische Reinigungen wurden mit Kieselgel 60 der Firma MERCK durchgeführt. Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurde ebenfalls von der Firma MERCK kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet. Mit Hilfe von UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$ bzw. 366 nm) oder Sprühreagenz (12.5 g Phosphormolybdänsäure, 5 g Cer(IV)sulfat, 30 mL Schwefelsäure (konz.) in 470 mL Wasser für 30 min auf 100°C erwärmen) erfolgte die Detektion der DC-Untersuchungen.

Für den Nachweis der Identität der Verbindungen wurde die ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie verwendet und wurden an den Geräten VARIAN Gemini 2000 bzw. Unity Inova 500 durchgeführt. Die Standardmesstemperatur lag bei 27°C und als Standard wurde Trimethylsilan (TMS) benutzt. Auswertung der NMR-Messdaten erfolgte mittels MestReNova 6.0.2 der Firma MESTRELAB.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten an dem Gerät HR-ESI-TOF von der Firma BRUKER. Dazu wurden die Proben in THF (1 mg/mL) gelöst und mit LiCl (0.1 mg/mL) versetzt. An einem BOETIUS-Heiztischmikroskop wurden die Schmelzpunkte der Substanzen von mir bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV1-Boronsäure^[54]

Das Arylhalogenid (1 eq) wird in Tetrahydrofuran (abs.) in einer Inertgasatmosphäre unter Rühren bei -100°C vorgelegt. Zu dem Gemisch wird *n*-Butyllithium (1 eq; 1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft und nach der Zugabe 15 min gerührt. Anschließend wird Trimethylborat (3 eq) langsam zugegeben, sodass die Reaktion eine Temperatur von -90°C nicht überschreitet. Der Reaktionsansatz wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach erfolgter Reaktion wird entweder Salzsäure (10 %ig) oder Sörensen-Puffer (pH

= 5) zugegeben und für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt mittels Umkristallisation aus *n*-Pentan oder Chloroform gereinigt.

AAV2-Veretherung

Variante A:^[96]

Das entsprechende Phenol (1 eq) wird mit dem Alkylbromid (1.1 eq pro phenolischer OH-Gruppe) in *N,N*-Dimethylformamid unter einer Inertgasatmosphäre suspendiert. Anschließend wird Kaliumcarbonat (5 eq pro phenolischer OH-Gruppe) und eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumiodid zugegeben und bei 100°C für 24 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wird mit destilliertem Wasser gequenchet und das Gemisch mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknungsprozess wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan) aufgereinigt.

Variante B:^[87]

Das entsprechende Phenol (1 eq) und Kaliumcarbonat (3 eq pro phenolischer OH-Gruppe) wird in *N,N*-Dimethylformamid in einer Inertgasatmosphäre unter Eiskühlung suspendiert. Nun wird langsam tropfenweise das Alkylbromid (1.05 eq pro phenolischer OH-Gruppe) zugegeben. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird mit destilliertem Wasser gequenchet und das Gemisch mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan → CHCl₃) aufgereinigt.

AAV3-Sonogashira^[62]

Das Arylhalogenid (1 eq) und die entsprechende Acetylen-Verbindung (1.1 eq pro Halogen des Arylhalogenids) werden in Triethylamin unter einer Inertgasatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden die Katalysatoren Kupfer(I)-iodid (2 mol%) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3 mol%) zugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 24 Stunden bei 100°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (40°C; 175 mbar) abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl₃) aufgereinigt.

AAV4-Abspaltung der TMS-Schutzgruppe^[97]

Die Verbindung mit Trimethylsilyl-Schutzgruppe (1 eq) und Kaliumcarbonat (5 eq pro Schutzgruppe) werden in einer Mischung aus Methanol/Dichlormethan = 1/1 (v/v) vorgelegt. Das Gemisch wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Kaliumcarbonat wird durch Zugabe von destilliertem Wasser (50 mL) gelöst. Der Reaktionsansatz wird mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt über Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ = 1/1 (v/v)).

AAV5-Acetyl-Schutzgruppe einführen

Variante A:^[64]

Das entsprechende Phenol (1 eq) und Essigsäureanhydrid (1.1 eq pro phenolischer OH-Gruppe) werden in Dichlormethan (abs.) unter einer Inertgasatmosphäre vorgelegt. Nun wird langsam tropfenweise Triethylamin (1.1 eq pro phenolischer OH-Gruppe) zugegeben. Das Gemisch wird für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Eluent: CH_2Cl_2) und Umkristallisation aus *n*-Pentan gereinigt.

Variante B:^[98]

Das entsprechende Phenol (1 eq) wird in Acetonitril (abs.) vorgelegt. Nun wird langsam tropfenweise Essigsäureanhydrid (1.1 eq pro zu veresternder OH-Gruppe des Phenols) zugegeben, sodass durch DC-Kontrolle kein Ausgangsstoff mehr vorhanden ist (gegebenenfalls mehr Essigsäureanhydrid zugeben). Der Reaktionsansatz wird für 12 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (40°C; 226 mbar) abdestilliert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3) gereinigt.

AAV6-Suzuki-Kupplung^[71,72]

Das Arylhalogenid (1 eq) und die Arylboronsäure (1.1 eq pro Halogen des Arylhalogenids) wird in einer Mischung aus Tetrahydrofuran/gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung = 1/1 (v/v) unter einer Inertgasatmosphäre vorgelegt. Nun wird der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol%) zugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 24 Stunden bei 80°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird destilliertes Wasser (50 mL) zugegeben. Das Gemisch wird mit Essigsäureethylester (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck (40°C; 240 mbar) wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl_3 oder $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ = 4/1 (v/v)).

AAV7-Einführung einer TMS-Gruppe am Aromaten durch Metall-Metall-Austausch^[66]

Das substituierte Brenzcatechin (1 eq) wird in *n*-Hexan (abs.) und Tetramethylethylendiamin (abs.) vorgelegt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (1.1 eq) zugetropft und für 28 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wird auf -78°C gekühlt und tropfenweise Trimethylsilylchlorid (1.3 eq) zugegeben. Das Gemisch wird für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit destilliertem Wasser gequencht. Nun wird der Reaktionsansatz mit *n*-Hexan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 335 mbar) abdestilliert. Mittels Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃ oder *n*-Hexan) wird das Rohprodukt aufgereinigt.

AAV8-Herstellung von Alkylsilanen

Herstellung des Grignard-Reagenz:^[99]

Magnesium (1.1 eq) wird in Tetrahydrofuran (abs.) unter einer Inertgasatmosphäre unter leichtem Rühren vorgelegt. Um die Reaktion besser zu starten, wird 1,2-Dibromethan (1 mL) tropfenweise zugegeben, bis eine leichte Gasentwicklung sichtbar ist. Nun wird das entsprechende Alkylbromid (1 eq) langsam zugetropft, sodass nur eine leichte Gasentwicklung sichtbar ist. Anschließend wird der Grignard für 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Variante A (vollständige Substitution des Silanhalogenids):^[67]

Der zuvor hergestellte Grignard (1.2 eq pro Chlorid des Silanhalogenids) bzw. *n*-Butyllithium (1.2 eq pro Chlorid des Silanhalogenids) wird auf -20°C gekühlt und das entsprechende Silanhalogenid (1 eq) zugetropft. Um die Reaktivität des Grignards zu erhöhen, wird nun zu diesem Gemisch eine Spatelspitze trockenes Lithiumchlorid gegeben. Die Reaktion wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Um den überschüssigen Grignard zu deaktivieren, wird eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben. Das Gemisch wird mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert. Mittels Säulenchromatographie (Eluent: *n*-Hexan) wird das Produkt erhalten.

Variante B (teilweise Substitution des Silanhalogenids):^[67]

Das Silanhalogenid (1 eq) wird unter einer Argonatmosphäre in Diethylether (abs.) bei 0°C unter Rühren vorgelegt. Der zuvor hergestellte Grignard (1 eq pro auszutauschendes Chlorid des Silanhalogenids) wird langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe des Grignards wird der Reaktionsansatz für 4 Stunden auf 60°C erwärmt. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur gekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert. Mittels fraktionierter Vakuumdestillation kann das Produkt erhalten werden.

AAV9-Hydrosilylierung^[99]

Das entsprechende Alkenylbromid (1.2 eq) wird in Diethylether (abs.) unter einer Inertgasatmosphäre vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird der Karstedt-Katalysator (3 mol%) zugetropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird langsam das Alkylsilan (1 eq) zugetropft und der Reaktionsansatz für 6 Stunden bei 50°C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan).

AAV10-Acetyl-Schutzgruppe abspalten^[100]

Das Phenylacetat (1 eq) und Kaliumhydroxid (5 eq) wird in einer Mischung aus Ethanol/destilliertem Wasser = 2/1 (v/v) vorgelegt und für 24 Stunden bei 70°C gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit Salzsäure (10 %ig) neutralisiert und mit Chloroform (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck (40°C; 474 mbar) wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt über Säulenchromatographie (Eluent: CHCl₃/*n*-Hexan = 1/1 (v/v)) aufgereinigt.

AAV11-Abspaltung der Isopropyliden-Gruppe^[73]

Das Acetonid (1 eq) und Pyridinium *p*-Toluensulfonat (2 eq) werden in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran/Methanol = 1/1 (v/v) vorgelegt und für 24 Stunden bei 75 °C gerührt. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck (40°C; 374 – 337 mbar) abdestilliert. Die Produktreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)) und Umkristallisation aus Methanol/Tetrahydrofuran.

5.4 Verwendete Chemikalien

Im Nachfolgenden sind die kommerziell erworbenen Chemikalien, welche ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden, aufgelistet:

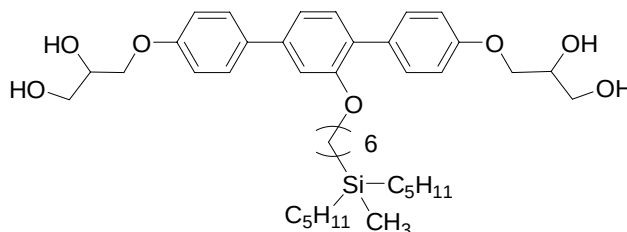
Chemikalien	Firma	Chemikalien	Firma
4-Brom-2-fluorphenol	ABCR	Tetrabutylammoniumfluorid	Aldrich
Imidazol	Ferak Berlin	PPTS	Aldrich
Triisopropylsilylchlorid	Aldrich	Bortribromid	ACROS
<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	Aldrich	Dichlormethylsilan	Aldrich
Trimethylborat	Merck	Trichlorsilan	Aldrich
D,L-1,2-Isopropylidenglycerol	Aldrich	1-Brompentan	Aldrich
Tosylchlorid	Aldrich	Magnesium	Aldrich
4-Bromphenol	Aldrich	1-Bromhexan	Merck
Tetrabutylammoniumiodid	Aldrich	1-Bromheptan	Aldrich
Bis(pinacolato)diboran	ABCR	1-Bromoctan	Merck
Kaliumacetat	ABCR	1-Bromdecan	Aldrich
Pd(dppf)Cl ₂	Aldrich	1-Bromdodecan	Aldrich
Trimethylsilylacetylen	Aldrich	1-Bromtetradeacan	Aldrich

Kupfer(I)iodid	Aldrich	1-Bromhexadecan	Merck
Pd(PPh ₃) ₄	Aldrich	Octadecylmagnesiumchlorid	Aldrich
Pentafluoriodbenzol	Aldrich	1-Bromdocosan	ABCR
2,5-Dibromanilin	ACROS	Octylmagnesiumbromid	Aldrich
Essigsäureanhydrid	Aldrich	Dodecylmagnesiumbromid	Aldrich
1,2-Dimethoxybenzol	Aldrich	4-Brom-1-buten	Aldrich
Trimethylsilylchlorid	TCI	6-Brom-1-hexen	Aldrich
TMEDA	Aldrich	Karstedt-Kat.	Merck
Iodmonochlorid	Aldrich	11-Brom-1-undecen	Aldrich

5.5 Zielverbindungen

2'-(6-(Di-*n*-pentylmethylsilyl)*n*-hexyl-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (A6.5)

Ansatz:



- 1.) 2'-(6-(Di-*n*-pentylmethylsilyl)*n*-hexyl-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.1) (430 mg; 0.555 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 70 mg; 0.101 mmol (18 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₄₁H₆₂O₇Si $M = 694.98 \text{ g/mol}$
Cr 71 [5.6] Col_{hex}/p6mm 170 [6.5] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.77 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 3.1 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.53 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.43 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.39 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.26 – 7.20 (m, 4H, Ar-*H*), 4.64 – 4.51 (m, 4H, O-CH₂-), 4.51 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.28 – 4.19 (m, 4H, O-CH₂-), 4.09 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.82 – 1.74 (m, 2H, -CH₂-), 1.53 – 1.45 (m, 2H, -CH₂-), 1.42 – 1.25 (m, 16H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃), 0.60 – 0.51 (m, 6H, Si-CH₂-), 0.04 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.75 (s).

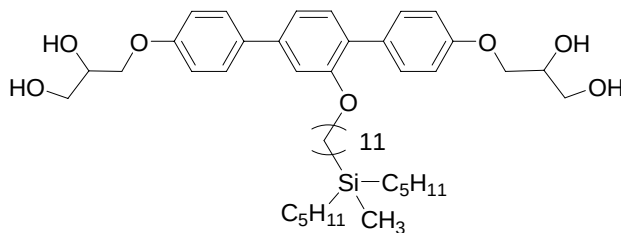
^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.39, 158.70, 156.71, 141.07, 133.53, 131.13, 131.09, 130.90, 129.05, 128.26, 119.33, 115.30, 114.41, 111.24 (Ar-C), 71.29 (O-CH-), 70.85, 70.71, 68.46, 64.18, 64.14 (O-CH₂-), 35.98, 33.40, 29.34, 25.85, 23.99, 23.65, 22.36 (-CH₂-), 13.98 (-CH₃), 13.79 (Si-CH₂-), -5.14 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₄₁H₆₂O₇SiLi: 701.4420

gef.: 701.4404

2'-((11-(Di-*n*-pentylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (A11.5)

Ansatz:



- 1.) 2'-((11-(Di-*n*-pentylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.2) (380 mg; 0.450 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 170 mg; 0.222 mmol (49 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₄₆H₇₂O₇Si $M = 765.11$ g/mol

Cr 71 [9.6] Col_{hex}/p6mm 180 [6.7] Iso (T/°C, [ΔH /kJ·mol⁻¹])

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.77 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.42 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.39 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.24 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.64 – 4.52 (m, 4H, O-CH₂-), 4.52 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.29 – 4.19 (m, 4H, O-CH₂-), 4.06 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2H, O-CH₂-), 1.79 – 1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.48 – 1.22 (m, 28H, -CH₂-), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, -CH₃), 0.63 – 0.52 (m, 6H, Si-CH₂-), 0.05 (s, 3H, Si-CH₃).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.75 (s).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.39, 158.71, 156.72, 141.07, 133.53, 131.12, 131.07, 130.91, 129.06, 128.27, 119.33, 115.31, 114.42, 111.25 (Ar-C), 71.29 (O-CH-), 70.84, 70.73, 68.45, 64.17, 64.14 (O-CH₂-), 36.00, 33.90, 29.72, 29.71, 29.46, 29.35, 26.19, 24.07, 23.66, 22.36 (-CH₂-), 13.98 (-CH₃), 13.84 (Si-CH₂-), -5.11 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₄₆H₇₂O₇SiLi: 771.5203

gef.: 771.5195

2'-(6-(Di-*n*-heptylmethylsilyl)*n*-hex-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (A6.7)

Ansatz:

- 1.) 2'-(6-(Di-*n*-heptylmethylsilyl)*n*-hex-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.3)

(400 mg; 0.481 mmol)

- 2.) PPTS

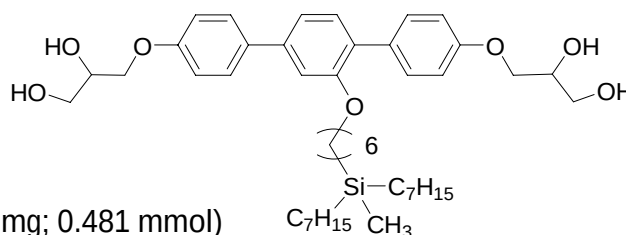
(Spatelspitze)

- 3.) THF

(25 mL)

- 4.) MeOH

(25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 244 mg; 0.325 mmol (68 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₄₅H₇₀O₇Si $M = 751.09 \text{ g/mol}$
Cr 69 [9.2] Col_{hex}/p6mm 174 [7.1] Iso (T/°C, [ΔH/kJ·mol⁻¹])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.80 – 7.74 (m, 4H, Ar-H), 7.53 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.26 – 7.20 (m, 4H, Ar-H), 4.63 – 4.51 (m, 4H, O-CH₂-), 4.51 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.29 – 4.20 (m, 4H, O-CH₂-), 4.09 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.83 – 1.75 (m, 2H, -CH₂-), 1.55 – 1.46 (m, 2H, -CH₂-), 1.44 – 1.20 (m, 24H, -CH₂-), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.63 – 0.54 (m, 6H, Si-CH₂-), 0.07 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.77 (s).

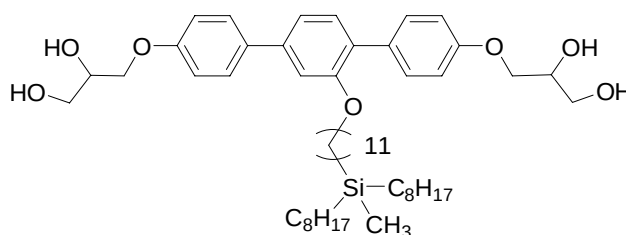
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 159.39, 158.70, 156.71, 141.07, 133.53, 131.12, 131.09, 130.90, 129.05, 128.26, 119.33, 115.30, 114.41, 111.24 (Ar-C), 71.28 (O-CH-), 70.84, 70.70, 68.47, 64.18, 64.14 (O-CH₂-), 33.82, 33.42, 31.86, 29.36, 29.08, 25.86, 24.07, 24.02, 22.75 (-CH₂-), 13.91(-CH₃), 13.86 (Si-CH₂-), -5.09 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₄₅H₇₀O₇SiLi: 757.5046 gef.: 757.5068

2'-(11-(Di-*n*-octylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (A11.8)

Ansatz:

- 1.) 2'-(11-(Di-*n*-octylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-



methoxy]- <i>p</i> -terphenyl (32.4)	(700 mg; 0.753 mmol)
2.) PPTS	(Spatelspitze)
3.) THF	(25 mL)
4.) MeOH	(25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 362 mg; 0.426 mmol (57 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₅₀H₈₄O₇Si $M = 849.27 \text{ g/mol}$
Cr 50 [5.0] Col_{rec}/c2mm 119 [0.8] Col_{rec}/p2mm 136 [2.0]
Cub/Fd $\bar{3}m$ 173 [2.5] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.77 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 5.2 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.53 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.42 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.39 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.23 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 5.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.64 – 4.51 (m, 4H, O-CH₂-), 4.51 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.28 – 4.18 (m, 4H, O-CH₂-), 4.06 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.80 – 1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.49 – 1.19 (m, 40H, -CH₂-), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.67 – 0.57 (m, 6H, Si-CH₂-), 0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.78 (s).

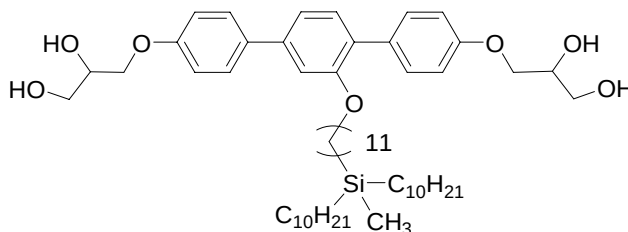
¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 159.38, 158.70, 156.71, 141.07, 133.52, 131.11, 131.07, 130.90, 129.05, 128.26, 119.33, 115.30, 114.41, 111.24 (Ar-C), 71.27 (O-CH-), 70.83, 70.71, 68.45, 64.16, 64.13 (O-CH₂-), 33.94, 33.86, 31.94, 29.74, 29.69, 29.50, 29.37, 29.33, 26.20, 24.12, 24.07, 22.71 (-CH₂-), 14.05(-CH₃), 13.99, 13.95 (Si-CH₂-), -5.05 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₅₀H₈₄O₇SiLi: 855.6142 gef.: 855.6179

2'-(11-(Di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (A11.10)

Ansatz:

- 1.) 2'-(11-(Di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.5) (300 mg; 0.304 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 300 mg; 0.304 mmol (49 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $C_{54}H_{92}O_7Si$ $M = 905.37$ g/mol

Cr 50 [8.3] $Col_{rec}/c2mm$ 85 [-] $Lam/p2mm$ 117 [1.4] $Cub/Fd\bar{3}m$ 179 [2.5]

Iso

($T/^\circ C$, [$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$])

1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.77 (dd, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, $^4J_{H,H} = 6.3$ Hz, 4H, Ar- H), 7.53 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, 1H, Ar- H), 7.42 (d, $^4J_{H,H} = 1.5$ Hz, 1H, Ar- H), 7.39 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.7$ Hz, 1H, Ar- H), 7.23 (dd, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, $^4J_{H,H} = 6.9$ Hz, 4H, Ar- H), 4.63 – 4.52 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.51 – 4.43 (m, 2H, O- CH -), 4.28 – 4.19 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.06 (t, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 1.79 – 1.71 (m, 2H, - CH_2 -), 1.49 – 1.16 (m, 48H, - CH_2 -), 0.86 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, - CH_3), 0.67 – 0.59 (m, 6H, Si- CH_2 -), 0.09 (s, 3H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.80 (s).

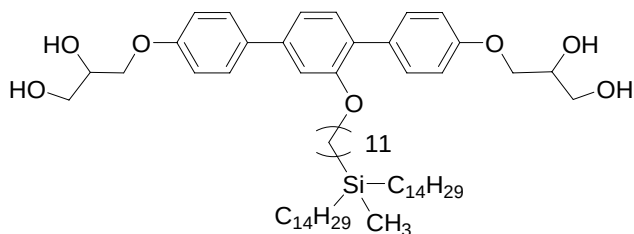
^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.63, 158.95, 156.95, 141.31, 133.77, 131.35, 131.31, 131.14, 129.30, 128.50, 119.57, 115.54, 114.65, 111.49 (Ar- C), 71.52 (O- CH -), 71.08, 70.96, 68.70, 64.41, 64.38 (O- CH_2 -), 34.19, 34.12, 32.13, 29.99, 29.97, 29.93, 29.75, 29.67, 29.62, 26.44, 24.37, 24.33, 22.94 (- CH_2 -), 14.28 (- CH_3), 14.25, 14.21 (Si- CH_2 -), -4.80 (Si- CH_3).

HR-ESI (m/z): $[M]+Li^+$ -ber. für $C_{54}H_{92}O_7SiLi$: 911.6768

gef.: 911.6812

2'-(11-(Di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (A11.14)

Ansatz:



5.) 2'-(11-(Di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.6) (800 mg; 0.729 mmol)

6.) PPTS (Spatelspitze)

7.) THF (25 mL)

8.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $CHCl_3/MeOH = 9/1$ (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 430 mg; 0.423 mmol (58 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $C_{62}H_{108}O_7Si$ $M = 1017.58$ g/mol

Cr 55 [9.0] Lam 133 [1.8] $Cub/Fd\bar{3}m$ 170 [2.2] Iso ($T/^\circ C$, [$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$])

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.75 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 4H, Ar- H), 7.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, Ar- H), 7.40 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, Ar- H), 7.37 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, Ar- H), 7.21 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 4H, Ar- H), 4.61 – 4.49 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.48 – 4.41 (m, 2H, O- CH -), 4.25 – 4.17 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.04 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 1.78 – 1.69 (m, 2H, - CH_2 -), 1.47 – 1.15 (m, 64H, - CH_2 -), 0.84 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, - CH_3), 0.66 – 0.58 (m, 6H, Si- CH_2 -), 0.08 (s, 3H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.78 (s).

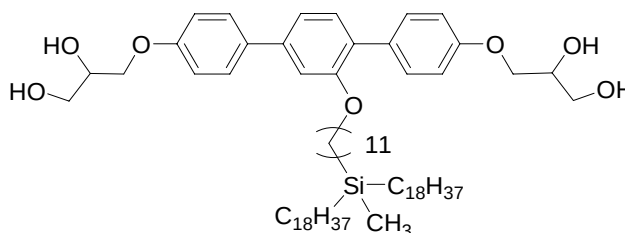
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.36, 158.68, 156.69, 141.04, 133.50, 131.09, 131.04, 130.87, 129.03, 128.23, 119.30, 115.27, 114.38, 111.22 (Ar-C), 71.25 (O- CH -), 70.81, 70.69, 68.44, 64.14, 64.11 (O- CH_2 -), 33.94, 33.85, 31.87, 29.79, 29.74, 29.69, 29.67, 29.50, 29.42, 29.36, 26.19, 24.11, 24.07, 22.68 (- CH_2 -), 14.02(- CH_3), 14.00, 13.94 (Si- CH_2 -), -5.06 (Si- CH_3).

HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{108}\text{O}_7\text{SiLi}$: 1023.8020

gef.: 1023.8088

2'-(11-(Di- n -octadecylmethylsilyl) n -undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)- p -terphenyl (A11.18)

Ansatz:



- 1.) 2'-(11-(Di- n -octadecylmethylsilyl) n -undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]- p -terphenyl (32.7) (600 mg; 0.496 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 438 mg; 0.388 mmol (78 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{72}\text{H}_{124}\text{O}_7\text{Si}$ $M = 1129.79$ g/mol
 Cr_1 38 [40.4] Cr_2 48 [4.5] Lam 137 [3.4] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.77 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 4H, Ar- H), 7.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, Ar- H), 7.43 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, Ar- H), 7.39 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, Ar- H), 7.24 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 4H, Ar- H), 4.63 – 4.52 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.51 – 4.43 (m, 2H, O- CH -), 4.29 – 4.19 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.07 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 1.80 – 1.71 (m, 2H, - CH_2 -), 1.51 – 1.17 (m, 80H, - CH_2 -), 0.86 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, - CH_3), 0.69 – 0.60 (m, 6H, Si- CH_2 -), 0.10 (s, 3H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.81 (s).

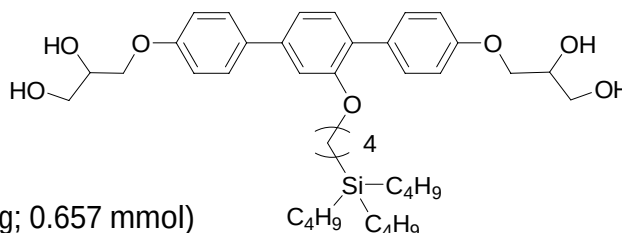
^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.39, 158.71, 156.72, 141.07, 133.53, 131.12, 131.07, 130.90, 129.06, 128.26, 119.33, 115.30, 114.41, 111.24 (Ar-C), 71.28 (O-CH-), 70.84, 70.72, 68.46, 64.18, 64.14 (O-CH₂-), 33.98, 33.88, 31.90, 29.82, 29.78, 29.76, 29.71, 29.70, 29.53, 29.44, 29.38, 26.22, 24.15, 24.09, 22.71 (-CH₂-), 14.05(-CH₃), 13.97 (Si-CH₂-), -5.03 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺+Li⁺-ber. für C₇₂H₁₂₄O₇SiLi: 1135.9272 gef.: 1135.9405

2'-(4-(Tri-*n*-butylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (B4.4)

Ansatz:

- 1.) 2'-(4-(Tri-*n*-butylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.8) (500 mg; 0.657 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 217 mg; 0.319 mmol (49 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₄₀H₆₀O₇Si *M* = 680.96 g/mol
Cr₁ 78 [10.3] Cr₂ 99 [0.6] Col_{rec}/p2gg 160 [6.1] Iso (*T*/°C, [Δ*H*/kJ·mol⁻¹])

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.77 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.44 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.24 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.63 – 4.53 (m, 4H, O-CH₂-), 4.51 – 4.45 (m, 2H, O-CH-), 4.29 – 4.20 (m, 4H, O-CH₂-), 4.13 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, O-CH₂-), 1.89 – 1.81 (m, 2H, -CH₂-), 1.62 – 1.52 (m, 2H, -CH₂-), 1.42 – 1.29 (m, 12H, -CH₂-), 0.91 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 9H, -CH₃), 0.64 – 0.55 (m, 8H, Si-CH₂-).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.02 (s).

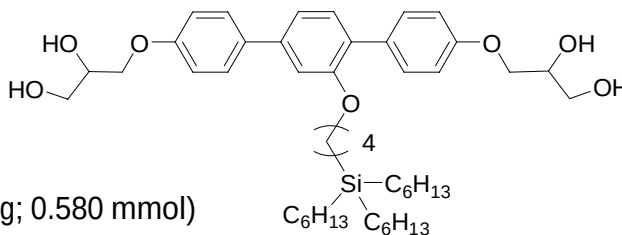
^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.38, 158.70, 156.72, 141.06, 133.53, 131.14, 131.09, 130.88, 128.97, 128.25, 119.28, 115.29, 114.40, 111.23 (Ar-C), 71.30, 71.29 (O-CH-), 70.84, 70.71, 68.04, 64.21, 64.13 (O-CH₂-), 33.51, 26.91, 26.28, 20.79 (-CH₂-), 13.79(-CH₃), 12.33, 12.21 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺+Li⁺-ber. für C₄₀H₆₀O₇SiLi: 687.4264 gef.: 687.4282

2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (B4.6)

Ansatz:

- 1.) 2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.9) (490 mg; 0.580 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 119 mg; 0.156 mmol (27 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₄₆H₇₂O₇Si $M = 765.12 \text{ g/mol}$
Cr 56 [4.6] Col_{rec}/p2gg (97 [1.2] M1) 116 [2.4] Cub/la $\bar{3}$ d 163 [2.1] Iso
(*T*/°C, [ΔH]/kJ·mol⁻¹)

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.78 (dd, ³J_{H,H} = 12.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.53 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.45 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.39 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.64 – 4.53 (m, 4H, O-CH₂-), 4.51 – 4.45 (m, 2H, O-CH-), 4.29 – 4.21 (m, 4H, O-CH₂-), 4.15 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.92 – 1.84 (m, 2H, -CH₂-), 1.66 – 1.57 (m, 2H, -CH₂-), 1.46 – 1.34 (m, 12H, -CH₂-), 1.34 – 1.24 (m, 12H, -CH₂-), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.70 – 0.60 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.06 (s).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 159.38, 158.71, 156.73, 141.07, 133.53, 131.15, 131.10, 130.89, 128.98, 128.25, 119.30, 115.29, 114.42, 111.16 (Ar-C), 71.29 (O-CH-), 70.84, 70.70, 68.04, 64.21, 64.14 (O-CH₂-), 33.65, 33.49, 31.57, 24.06, 22.69, 20.79 (-CH₂-), 14.09 (-CH₃), 12.56, 12.35 (Si-CH₂-).

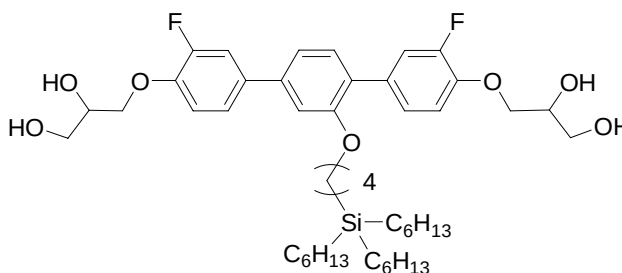
HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₄₆H₇₂O₇SiLi: 771.5203

gef.: 771.5201

2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-3,3''-difluor-*p*-terphenyl (BF4.6)

Ansatz:

- 1.) 2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-



- 3,3''-difluor-*p*-terphenyl (35) (240 mg; 0.263 mmol)
 2.) PPTS (Spatelspitze)
 3.) THF (25 mL)
 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 162 mg; 0.202 mmol (77 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₄₆H₇₀O₇F₂Si $M = 801.10 \text{ g/mol}$
 Cr 58 [4.5] Col_{hex,g}/p6mm 102 [1.9] Cub//Ia $\bar{3}d$ 139 [1.5] Iso
 ($T/^{\circ}\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.79 – 7.69 (m, 2H, Ar-H), 7.57 – 7.52 (m, 3H, Ar-H), 7.47 – 7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.42 – 7.33 (m, 3H, Ar-H), 4.68 – 4.61 (m, 4H, O-CH₂-), 4.60 – 4.53 (m, 2H, O-CH-), 4.31 – 4.23 (m, 4H, O-CH₂-), 4.19 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.96 – 1.88 (m, 2H, -CH₂-), 1.68 – 1.60 (m, 2H, -CH₂-), 1.47 – 1.36 (m, 12H, -CH₂-), 1.35 – 1.25 (m, 12H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.73 – 0.62 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.03 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -133.93 (d, ³J_{F,H} = 12.3 Hz, ⁴J_{F,H} = 9.1 Hz, Ar-F), -135.12 (d, ³J_{F,H} = 12.7 Hz, ⁴J_{F,H} = 9.1 Hz, Ar-F).

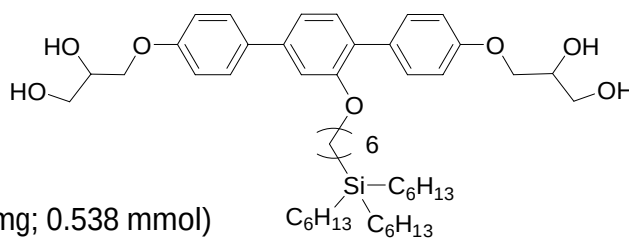
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 156.63, 153.55 (d, ¹J_{C,F} = 96.2 Hz, Ar-C), 151.61 (d, ¹J_{C,F} = 95.2 Hz, Ar-C), 147.22 (d, ²J_{C,F} = 10.9 Hz, Ar-C), 146.60 (d, ²J_{C,F} = 10.7 Hz, Ar-C), 140.30 (d, ⁴J_{C,F} = 1.6 Hz, Ar-C), 134.01 (d, ³J_{C,F} = 6.4 Hz, Ar-C), 131.55 (d, ³J_{C,F} = 6.8 Hz, Ar-C), 131.03, 128.13, 125.51 (d, ⁴J_{C,F} = 3.1 Hz, Ar-C), 119.31, 117.58, 117.43, 115.47, 114.86, 114.71, 114.61, 111.09 (Ar-C), 71.98, 71.83 (O-CH₂-), 71.14 (O-CH-), 68.09, 64.04, 63.97 (O-CH₂-), 33.60, 33.39, 31.54, 24.02, 22.66, 20.74 (-CH₂-), 14.05 (-CH₃), 12.50, 12.30 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₄₆H₇₀O₇F₂SiLi: 807.5014 gef.: 807.5058

2'-(6-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-hex-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (B6.6)

Ansatz:

- 1.) 2'-(6-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-hex-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.10) (470 mg; 0.538 mmol)
 2.) PPTS (Spatelspitze)
 3.) THF (25 mL)
 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 256 mg; 0.323 mmol (60 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₄₈H₇₆O₇Si $M = 793.16 \text{ g/mol}$

Cr 67 [6.7] Col_{hex}/p6mm 151 [2.7] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.80 – 7.74 (m, 4H, Ar-H), 7.53 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 5.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.64 – 4.43 (m, 6H, O-CH-, O-CH₂-), 4.29 – 4.19 (m, 4H, O-CH₂-), 4.10 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.86 – 1.76 (m, 2H, -CH₂-), 1.61 – 1.49 (m, 2H, -CH₂-), 1.49 – 1.23 (m, 28H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.80 – 0.73 (m, 1H, Si-CH₂-), 0.70 – 0.59 (m, 7H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.99 (s).

¹³C-NMR (101 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 159.39, 158.70, 156.71, 141.07, 133.52, 131.13, 130.89, 129.04, 128.26, 119.34, 115.30, 114.41, 111.23 (Ar-C), 71.28 (O-CH-), 70.84, 70.69, 68.46, 64.19, 64.14 (O-CH₂-), 33.63, 33.56, 31.69, 31.57, 29.37, 25.84, 24.07, 22.69 (-CH₂-), 14.09 (-CH₃), 12.60 (Si-CH₂-).

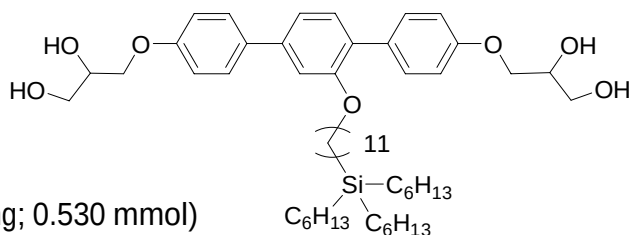
HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₄₈H₇₆O₇SiLi: 799.5516

gef.: 799.5522

2'-(11-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4'-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (B11.6)

Ansatz:

- 1.) 2'-(11-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.11) (500 mg; 0.530 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 310 mg; 0.359 mmol (68 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₅₃H₈₆O₇Si $M = 863.29 \text{ g/mol}$

Cr 51 [8.0] Lam_{Sm}/p2mm 149 [2.4] Cub/*Fd* $\bar{3}m$ 174 [2.2] Iso

($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.74 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 4H, Ar- H), 7.50 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, Ar- H), 7.39 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, Ar- H), 7.36 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, Ar- H), 7.20 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 4H, Ar- H), 4.60 – 4.48 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.48 – 4.40 (m, 2H, O- CH -), 4.25 – 4.16 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.03 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 1.75 – 1.67 (m, 2H, - CH_2 -), 1.48 – 1.19 (m, 40H, - CH_2 -), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 9H, - CH_3), 0.67 – 0.58 (m, 8H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.97 (s).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.36, 158.68, 156.68, 141.04, 133.50, 131.09, 130.87, 129.03, 128.23, 119.30, 115.27, 114.38, 111.22 (Ar-C), 71.26 (O- CH -), 70.81, 70.69, 68.43, 64.14, 64.11 (O- CH_2 -), 34.01, 33.62, 31.54, 29.72, 29.71, 29.67, 29.44, 29.36, 26.17, 24.11, 24.05, 22.67 (- CH_2 -), 14.06 (- CH_3), 12.61 (Si- CH_2 -).

HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{53}\text{H}_{86}\text{O}_7\text{SiLi}$: 869.6298

gef.: 869.6349

2'-(4-(Tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (B4.8)

Ansatz:

- 1.) 2'-(4-(Tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.12)

(500 mg; 0.538 mmol)

- 2.) PPTS

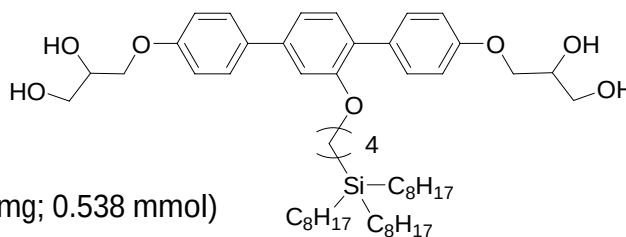
(Spatelspitze)

- 3.) THF

(25 mL)

- 4.) MeOH

(25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 332 mg; 0.391 mmol (73 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{O}_7\text{Si}$ $M = 849.27$ g/mol

Cr 64 [10.2] Tet/ $I4_1/acd$ 86 [1.2] Cub/ $Ia\bar{3}d$ 173 [2.9] Iso
($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.82 – 7.74 (m, 4H, Ar- H), 7.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, Ar- H), 7.45 (s, 1H, Ar- H), 7.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, Ar- H), 7.28 – 7.21 (m, 4H, Ar- H), 4.63 – 4.54 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.51 – 4.45 (m, 2H, O- CH -), 4.29 – 4.20 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.16 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 1.93 – 1.84 (m, 2H, - CH_2 -), 1.68 – 1.59 (m, 2H, - CH_2 -), 1.50 – 1.38 (m, 12H, - CH_2 -), 1.38 – 1.19 (m, 24H, - CH_2 -), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 9H, - CH_3), 0.72 – 0.64 (m, 8H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.10 (s).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.38, 158.71, 156.74, 141.06, 133.53, 131.15, 131.09, 130.89, 128.99, 128.24, 119.31, 115.29, 114.42, 111.16 (Ar-C), 71.29 (O-CH-), 70.84, 70.70, 68.06, 64.21, 64.14 (O-CH₂-), 34.00, 33.53, 31.95, 29.37, 29.35, 24.12, 22.72, 20.82 (-CH₂-), 14.05 (-CH₃), 12.58, 12.41 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₅₂H₈₄O₇SiLi: 855.6142

gef.: 855.6172

2'-(4-(Tri-*n*-dodecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (B4.12)

Ansatz:

- 1.) 2'-(4-(Tri-*n*-dodecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (32.13)

(600 mg; 0.547 mmol)

- 2.) PPTS

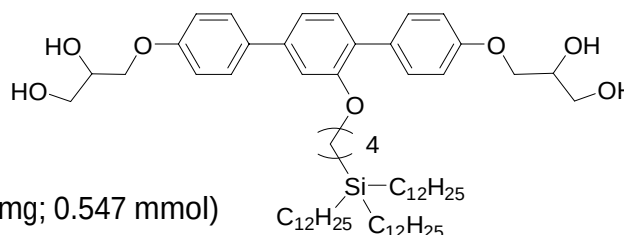
(Spatelspitze)

- 3.) THF

(25 mL)

- 4.) MeOH

(25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 285 mg; 0.280 mmol (51 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₆₄H₁₀₈O₇Si $M = 1017.58 \text{ g/mol}$

Cr 82 [20.2] M2 130 [-] Cub/*Fd* $\bar{3}m$ 159 [1.9] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.82 – 7.74 (m, 4H, Ar-*H*), 7.54 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.45 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.29 – 7.21 (m, 4H, Ar-*H*), 4.64 – 4.54 (m, 4H, O-CH₂-), 4.51 – 4.45 (m, 2H, O-CH-), 4.29 – 4.20 (m, 4H, O-CH₂-), 4.16 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-), 1.94 – 1.84 (m, 2H, -CH₂-), 1.70 – 1.59 (m, 2H, -CH₂-), 1.54 – 1.16 (m, 60H, -CH₂-), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 9H, -CH₃), 0.75 – 0.65 (m, 8H, Si-CH₂-).

^{29}Si -NMR (80 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.14 (s).

^{13}C -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.37, 158.70, 156.73, 141.06, 133.52, 131.15, 131.09, 130.89, 128.98, 128.24, 119.30, 115.28, 114.42, 111.14 (Ar-C), 71.28 (O-CH-), 70.83, 70.70, 68.06, 64.20, 64.13 (O-CH₂-), 34.02, 31.89, 29.82, 29.77, 29.74, 29.71, 29.44, 29.39, 24.14, 22.70, 20.83 (-CH₂-), 14.04 (-CH₃), 12.59 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₆₄H₁₀₈O₇SiLi: 1023.8020

gef.: 1023.8132

3'-(11-(Di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-2'-(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (C11.10/18)

Ansatz:

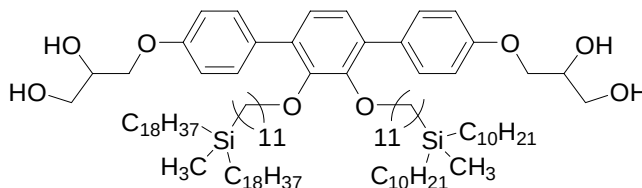
- 1.) 3'-(11-(Di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-2'-(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.1)

(130 mg; 76.25 μmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)

- 3.) THF (25 mL)

- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 40 mg; 24.62 μmol (32 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{104}\text{H}_{190}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1624.74 \text{ g/mol}$
Cr 62 [27.1] Cub/ $Pn\bar{3}m$ 105 [1.4] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar-*H*), 7.32 (s, 2H, Ar-*H*), 7.26 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}$, 4H, Ar-*H*), 4.64 – 4.55 (m, 4H, O- CH_2 -, O- CH -), 4.49 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 4.29 – 4.21 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.01 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, O- CH_2 -), 1.77 – 1.69 (m, 4H, - CH_2 -), 1.52 – 1.18 (m, 128H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, - CH_3), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, - CH_3), 0.70 – 0.62 (m, 12H, Si- CH_2 -), 0.12 (s, 6H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.84 (s), 2.83 (s).

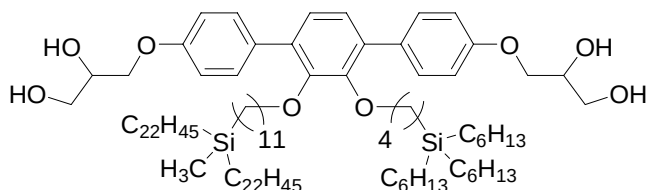
^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 158.99, 150.94, 131.03, 130.75, 125.58, 114.56 (Ar-C), 73.53, 71.29 (O- CH -), 70.77, 64.19 (O- CH_2 -), 34.02, 33.92, 33.90, 31.93, 31.91, 30.53, 29.87, 29.84, 29.80, 29.79, 29.77, 29.73, 29.71, 29.64, 29.58, 29.47, 29.42, 29.39, 26.30, 24.18, 24.12, 22.73, 22.72 (- CH_2 -), 14.06, 14.05 (- CH_3), 14.00 (Si- CH_2 -), -5.00 (Si- CH_3).

HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{104}\text{H}_{190}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Li}$: 1630.4156 gef.: 1630.4236

2'-(11-(Di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-3'-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (D4.6/C11.22)

Ansatz:

- 1.) 2'-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-3'-(4-(tri-*n*-



hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-
bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-
yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.2) (370 mg; 0.221 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
3.) THF (25 mL)
4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 191 mg; 0.120 mmol (54 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₂H₁₈₆O₈Si₂ $M = 1596.69 \text{ g/mol}$
Cr₁ 50 [80.4] Cr₂ 63 [4.5] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.81 – 7.74 (m, 4H, Ar-*H*), 7.29 (s, 2H, Ar-*H*), 7.26 – 7.21 (m, 4H, Ar-*H*), 4.61 – 4.51 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.48 – 4.43 (m, 2H, O-CH₂-), 4.26 – 4.18 (m, 4H, O-CH₂-), 4.06 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.01 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.88 – 1.80 (m, 2H, -CH₂-), 1.77 – 1.69 (m, 2H, -CH₂-), 1.59 – 1.51 (m, 2H, -CH₂-), 1.50 – 1.16 (m, 120H, -CH₂-), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.85 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃), 0.69 – 0.59 (m, 14H, Si-CH₂-), 0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.00 (s), 2.81 (s).

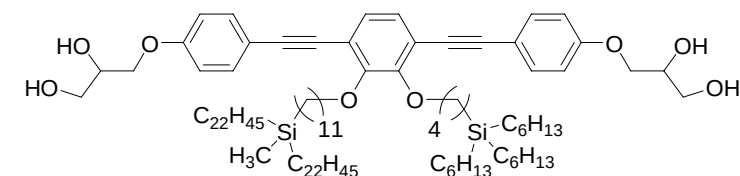
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.95, 158.93, 150.95, 150.90, 130.99, 130.71, 130.66, 125.58, 114.53 (Ar-C), 73.51, 73.39 (O-CH₂-), 71.25 (O-CH-), 70.73, 70.67, 64.18, 64.16 (O-CH₂-), 34.73, 34.01, 33.87, 33.68, 31.89, 31.60, 30.57, 29.88, 29.85, 29.81, 29.77, 29.71, 29.69, 29.66, 29.58, 29.43, 29.38, 26.33, 24.16, 24.06, 22.72, 22.70, 20.88 (-CH₂-), 14.12, 14.03 (-CH₃), 13.96, 12.73, 12.59 (Si-CH₂-), -5.04 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₂H₁₈₆O₈Si₂Li: 1602.3843 gef.: 1602.3942

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-3-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (F4.6/E11.22)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-3-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.1)



(430 mg; 0.249 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)

- 3.) THF (25 mL)
 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 275 mg; 0.167 mmol (67 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₆H₁₈₆O₈Si₂ $M = 1644.74 \text{ g/mol}$

Cr₁ 45 [60.5] Cr₂ 87 [29.4] Cub/*Fd* $\bar{3}m$ 156 [3.8] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.74 – 7.68 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (s, 2H, Ar-H), 7.16 – 7.11 (m, 4H, Ar-H), 4.58 – 4.45 (m, 6H, O-CH₂-, O-CH-), 4.44 – 4.39 (m, 4H, O-CH₂-), 4.24 – 4.17 (m, 4H, O-CH₂-), 2.17 – 2.09 (m, 2H, -CH₂-), 2.07 – 1.99 (m, 2H, -CH₂-), 1.85 – 1.76 (m, 2H, -CH₂-), 1.76 – 1.67 (m, 2H, -CH₂-), 1.54 – 1.16 (m, 118H, -CH₂-), 0.92 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 9H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.82 – 0.75 (m, 2H, Si-CH₂), 0.73 – 0.62 (m, 12H, Si-CH₂-), 0.12 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.06 (s), 2.81 (s).

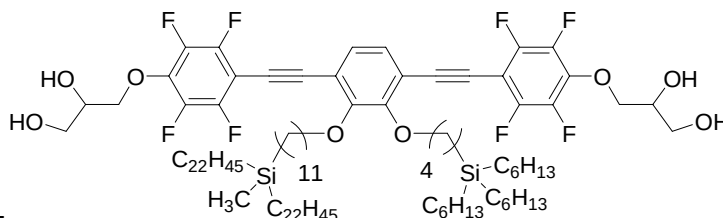
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 159.99, 154.03, 153.92, 133.22, 127.87, 119.69, 119.64, 115.38, 115.18 (Ar-C), 95.51, 85.21 (-C≡C-), 74.29, 74.03 (O-CH₂-), 71.08 (O-CH-), 70.83, 64.02, 64.00 (O-CH₂-), 34.83, 33.96, 33.86, 33.68, 31.87, 31.59, 30.76, 29.87, 29.79, 29.76, 29.69, 29.67, 29.53, 29.42, 29.36, 26.48, 24.13, 24.07, 22.72, 22.68, 20.89 (-CH₂-), 14.10, 14.02 (-CH₃), 13.94, 12.71, 12.59 (Si-CH₂-), -5.05 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₆H₁₈₆O₈Si₂Li: 1650.3843 gef.: 1650.3890

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-3-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (H4.6/G11.22)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-3-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.2)



(450 mg; 0.241 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
 3.) THF (25 mL)
 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF
 Ausbeute: 192 mg; 0.107 mmol (45 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff
 Analytik: C₁₀₆H₁₇₈O₈F₈Si₂ $M = 1788.66 \text{ g/mol}$
 Cr₁ 49 [66.3] Cr₂ 92 [8.4] Cub/*Fd* $\bar{3}m$ 139 [3.4] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.40 (s, 2H, Ar-H), 4.88 – 4.83 (m, 2H, O-CH₂-), 4.78 – 4.73 (m, 2H, O-CH₂-), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.45 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.39 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.19 – 4.15 (m, 4H, O-CH₂-), 2.17 – 2.09 (m, 2H, -CH₂-), 2.08 – 1.99 (m, 2H, -CH₂-), 1.81 – 1.72 (m, 2H, -CH₂-), 1.71 – 1.62 (m, 2H, -CH₂-), 1.52 – 1.15 (m, 118H, -CH₂-), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, -CH₃), 0.85 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.81 – 0.74 (m, 2H, Si-CH₂), 0.70 – 0.60 (m, 12H, Si-CH₂-), 0.10 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.04 (s), 2.81 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -138.40 – -138.59 (m, Ar-F), -156.78 – -156.96 (m, Ar-F).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 154.35, 154.25, 147.39 (d, ¹J_{C,F} = 260.1 Hz, Ar-C), 141.18 (d, ¹J_{C,F} = 247.1 Hz, Ar-C), 139.85 (d, ²J_{C,F} = 61.7 Hz, Ar-C), 128.21, 119.27, 119.20 (Ar-C), 97.38, 96.76 (-C≡C-), 80.16, 77.56, 74.69, 74.46 (O-CH₂-), 71.67 (O-CH-), 63.49 (O-CH₂-), 34.67, 33.96, 33.87, 33.70, 31.89, 31.60, 30.57, 29.85, 29.81, 29.77, 29.72, 29.70, 29.69, 29.53, 29.43, 29.38, 26.27, 24.13, 24.07, 22.73, 22.70, 20.78 (-CH₂-), 14.09, 14.02 (-CH₃), 13.95, 12.69, 12.56 (Si-CH₂-), -5.06 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₆H₁₇₈O₈F₈Si₂Li: 1794.3089 gef.: 1794.3226

2',3'-Bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (D4.6)

Ansatz:

- 1.) 2',3'-Bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (36.3)

(300 mg; 0.250 mmol)

- 2.) PPTS

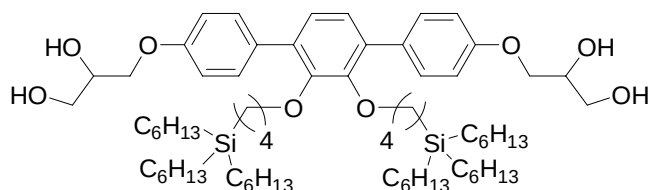
(Spatelspitze)

- 3.) THF

(25 mL)

- 4.) MeOH

(25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 53 mg; 47.33 μmol (19 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $C_{68}H_{118}O_8Si_2$ $M = 1119.82 \text{ g/mol}$
 Cr 49 [23.2] Cub// $la\bar{3}d$ 151 [5.4] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.78 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar- H), 7.29 (s, 2H, Ar- H), 7.23 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 4H, Ar- H), 4.62 – 4.52 (m, 4H, O- CH_2 -, O- CH -), 4.46 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 4.26 – 4.18 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, O- CH_2 -), 1.89 – 1.81 (m, 4H, - CH_2 -), 1.59 – 1.50 (m, 4H, - CH_2 -), 1.46 – 1.35 (m, 22H, - CH_2 -), 1.35 – 1.25 (m, 26H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 18H, - CH_3), 0.68 – 0.59 (m, 16H, Si- CH_2 -).

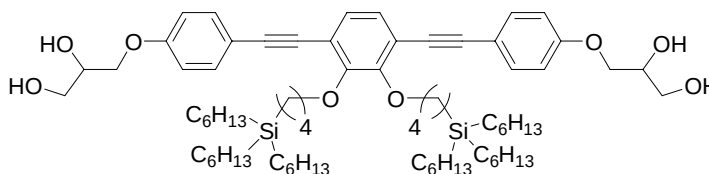
$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.02 (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 158.93, 150.94, 131.01, 130.67, 125.58, 114.53 (Ar-C), 73.41 (O- CH_2 -), 71.26 (O- CH -), 70.68, 64.20 (O- CH_2 -), 34.78, 33.66, 31.58, 24.05, 22.70, 20.88 (- CH_2 -), 14.09 (- CH_3), 12.72, 12.58 (Si- CH_2 -).

HR-ESI (m/z): $[M] + \text{Li}^+$ -ber. für $C_{68}H_{118}O_8Si_2Li$: 1125.8521 gef.: 1125.8573

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (F4.6)

Ansatz:



1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.3) (300 mg; 0.240 mmol)

2.) PPTS (Spatelspitze)

3.) THF (25 mL)

4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 76 mg; 65.08 μmol (27 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $C_{72}H_{118}O_8Si_2$ $M = 1167.86 \text{ g/mol}$
 Cr <20 [-] $3D_{\text{Hex}}/P6/mmm$ 141 [1.4] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.69 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}$, 4H, Ar- H), 7.35 (s, 2H, Ar- H), 7.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9 \text{ Hz}$, 4H, Ar- H), 4.56 – 4.44 (m, 8H, O- CH_2 -, O- CH -), 4.39 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 4.21 – 4.14 (m, 4H, O- CH_2 -), 2.16 – 2.08 (m, 4H, - CH_2 -), 1.83 – 1.74 (m, 4H, - CH_2 -), 1.47 – 1.25 (m, 22H, - CH_2 -), 1.34 – 1.25 (m, 26H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 18H, - CH_3), 0.80 – 0.73 (m, 4H, Si- CH_2), 0.69 – 0.61 (m, 12H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.07 (s).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 159.99, 153.96, 133.23, 127.83, 119.64, 115.40, 115.19 (Ar-C), 95.57, 85.24 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 74.05 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 71.09 ($\text{O}-\text{CH}-$), 70.84, 64.03 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 34.88, 33.68, 31.58, 24.07, 22.71, 20.89 ($-\text{CH}_2-$), 14.09 ($-\text{CH}_3$), 12.73, 12.59 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$).

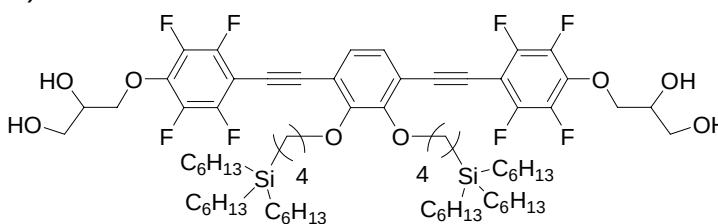
HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{118}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Li}$: 1173.8521

gef.: 1173.8572

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (H4.6)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.4)



- 2.) PPTS

(400 mg; 0.287 mmol)

- 3.) THF

(Spatelspitze)

- 4.) MeOH

(25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 117 mg; 89.19 μmol (31 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{72}\text{H}_{110}\text{O}_8\text{F}_8\text{Si}_2$ $M = 1311.78$ g/mol

Cr 44 [2.0] M8 111 [0.4] M9 122 [2.0] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.39 (s, 2H, Ar-*H*), 4.86 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.76 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.54 – 4.48 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}-$), 4.46 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.19 – 4.15 (m, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.19 – 2.09 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 – 1.72 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.48 – 1.35 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 1.35 – 1.24 (m, 26H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 18H, $-\text{CH}_3$), 0.81 – 0.74 (m, 4H, $\text{Si}-\text{CH}_2$), 0.70 – 0.61 (m, 12H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.05 (s).

^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = -138.45 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.3$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 7.0$ Hz, Ar-*F*), -156.85 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.2$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.7$ Hz, Ar-*F*).

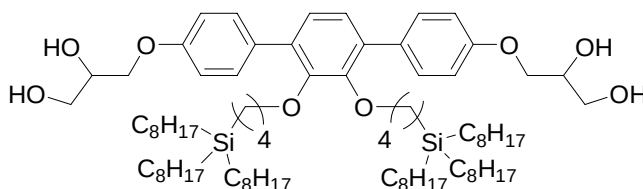
^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 154.28, 148.46 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 254.6$ Hz, Ar-C), 141.19 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 247.0$ Hz, Ar-C), 139.85 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 62.1$ Hz, Ar-C), 128.21, 119.20 (Ar-C), 97.42, 96.80 (-

$C\equiv C-$), 80.16, 77.58, 74.46 (O-CH₂-), 71.67 (O-CH-), 63.49 (O-CH₂-), 34.70, 33.68, 31.58, 24.05, 22.71, 20.77 (-CH₂-), 14.07 (-CH₃), 12.69, 12.55 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₇₂H₁₁₀O₈F₈Si₂Li: 1317.7767 gef.: 1317.7820

2',3'-Bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (D4.8)

Ansatz:



- 1.) 2',3'-Bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (36.4) (350 mg; 0.256 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 271 mg; 0.210 mmol (82 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₀H₁₄₂O₈Si₂ *M* = 1288.10 g/mol
Cr <20 [-] Cub//Ia $\bar{3}$ d 153 [6.9] Iso (*T*/°C, [ΔH]/kJ·mol⁻¹)

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.78 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.28 (s, 2H, Ar-*H*), 7.23 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.62 – 4.51 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.45 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.27 – 4.17 (m, 4H, O-CH₂-), 4.08 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.91 – 1.82 (m, 4H, -CH₂-), 1.63 – 1.52 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 – 1.20 (m, 72H, -CH₂-), 0.85 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 18H, -CH₃), 0.73 – 0.62 (m, 16H, Si-CH₂-).

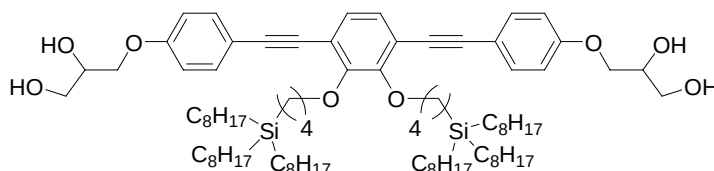
²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.02 (s).

¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.93, 150.94, 131.02, 130.67, 125.58, 114.53 (Ar-C), 73.41 (O-CH₂-), 71.26 (O-CH-), 70.67, 64.19 (O-CH₂-), 34.81, 34.04, 31.97, 29.39, 29.38, 24.13, 22.73, 20.93 (-CH₂-), 14.05 (-CH₃), 12.78, 12.62 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₀H₁₄₂O₈Si₂Li: 1294.0399 gef.: 1294.0460

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (F4.8)

Ansatz:



- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.5) (400 mg; 0.282 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 286 mg; 0.214 mmol (76 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₄H₁₄₂O₈Si₂ $M = 1336.15 \text{ g/mol}$
Cr <20 [-] 3D_{Hex} 153 [4.0] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.72 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.38 (s, 2H, Ar-H), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.59 – 4.46 (m, 8H, O-CH₂-, O-CH-), 4.42 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.24 – 4.16 (m, 4H, O-CH₂-), 2.21 – 2.11 (m, 4H, -CH₂-), 1.89 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.23 (m, 72H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 18H, -CH₃), 0.86 – 0.78 (m, 4H, Si-CH₂), 0.76 – 0.68 (m, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.15 (s).

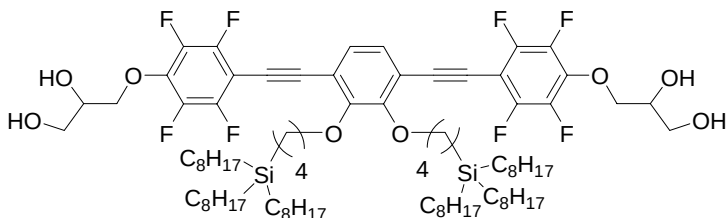
¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 160.01, 154.00, 133.25, 127.87, 119.67, 115.44, 115.22 (Ar-C), 95.58, 85.26 (-C≡C-), 74.08 (O-CH₂-), 71.11 (O-CH-), 70.86, 64.05 (O-CH₂-), 34.93, 34.07, 32.00, 29.42, 29.42, 24.17, 22.76, 20.95 (-CH₂-), 14.08 (-CH₃), 12.80, 12.65 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₄H₁₄₂O₈Si₂Li: 1342.0399 gef.: 1342.0486

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (H4.8)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.6) (500 mg; 0.320 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF
 Ausbeute: 284 mg; 0.192 mmol (60 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff
 Analytik: C₈₄H₁₃₄O₈F₈Si₂ $M = 1480.07 \text{ g/mol}$
 Cr 42 [3.0] 3D 132 [3.8] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.40 (s, 2H, Ar-H), 4.87 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.77 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.55 – 4.49 (m, 2H, O-CH-), 4.47 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 4.20 – 4.15 (m, 4H, O-CH₂-), 2.20 – 2.12 (m, 4H, -CH₂-), 1.85 – 1.76 (m, 4H, -CH₂-), 1.53 – 1.20 (m, 72H, -CH₂-), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 18H, -CH₃), 0.84 – 0.78 (m, 4H, Si-CH₂), 0.74 – 0.67 (m, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.12 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -138.43 (dd, ³J_{F,F} = 21.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-F), -156.83 (dd, ³J_{F,F} = 21.2 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.7 Hz, Ar-F).

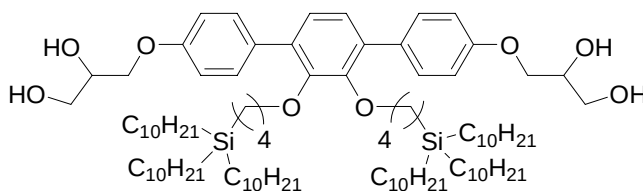
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 154.30, 147.41 (d, ¹J_{C,F} = 251.2 Hz, Ar-C), 141.15 (d, ¹J_{C,F} = 260.4 Hz, Ar-C), 139.92 (d, ²J_{C,F} = 75.6 Hz, Ar-C), 128.23, 119.21 (Ar-C), 97.42, 96.81 (-C≡C-), 80.17, 77.59, 74.47 (O-CH₂-), 71.68 (O-CH-), 63.50 (O-CH₂-), 34.73, 34.06, 31.98, 29.39, 24.13, 22.73, 20.82 (-CH₂-), 14.04 (-CH₃), 12.74, 12.59 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₄H₁₃₄O₈F₈Si₂Li: 1485.9646 gef.: 1485.9833

2',3'-Bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (D4.10)

Ansatz:

- 1.) 2',3'-Bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl (36.5) (400 mg; 0.260 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF
 Ausbeute: 301 mg; 0.207 mmol (80 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff
 Analytik: C₉₂H₁₆₆O₈Si₂ $M = 1456.40 \text{ g/mol}$
 Cr <20 [-] Cub//a3d 138 [6.3] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.78 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 4H, Ar- H), 7.28 (s, 2H, Ar- H), 7.23 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar- H), 4.61 – 4.51 (m, 4H, O- CH_2 -, O- CH -), 4.45 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.26 – 4.17 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.91 – 1.82 (m, 4H, - CH_2 -), 1.63 – 1.53 (m, 4H, - CH_2 -), 1.53 – 1.16 (m, 96H, - CH_2 -), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 18H, - CH_3), 0.75 – 0.63 (m, 16H, Si- CH_2 -).

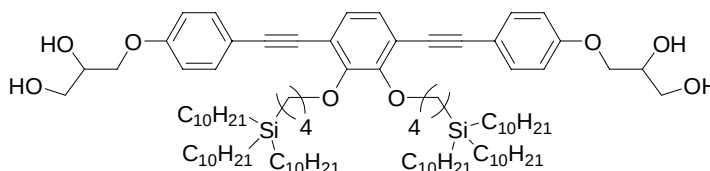
$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.13 (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 158.96, 150.97, 131.04, 130.70, 125.62, 114.56 (Ar-C), 73.44 (O- CH_2 -), 71.28 (O- CH -), 70.70, 64.22 (O- CH_2 -), 34.86, 34.10, 31.96, 29.82, 29.80, 29.51, 29.46, 24.19, 22.74, 20.98 (- CH_2 -), 14.07 (- CH_3), 12.84, 12.68 (Si- CH_2 -).

HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{92}\text{H}_{166}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Li}$: 1462.2278 gef.: 1462.2412

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (F4.10)

Ansatz:



1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.7) (500 mg; 0.316 mmol)

2.) PPTS (Spatelspitze)

3.) THF (25 mL)

4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 329 mg; 0.219 mmol (69 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{96}\text{H}_{166}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1504.45$ g/mol
Cr <20 [-] $3D_{\text{Hex}}$ 146 [4.8] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.72 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar- H), 7.38 (s, 2H, Ar- H), 7.14 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 4H, Ar- H), 4.59 – 4.47 (m, 8H, O- CH_2 -, O- CH -), 4.42 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.24 – 4.16 (m, 4H, O- CH_2 -), 2.22 – 2.12 (m, 4H, - CH_2 -), 1.91 – 1.80 (m, 4H, - CH_2 -), 1.58 – 1.21 (m, 96H, - CH_2 -), 0.94 – 0.80 (m, 22H, - CH_3 , Si- CH_2), 0.79 – 0.70 (m, 12H, Si- CH_2 -).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.18 (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 160.02, 154.02, 133.26, 127.88, 119.68, 115.45, 115.22 (Ar-C), 95.58, 85.26 (- $\text{C}\equiv\text{C}$ -), 74.08 (O- CH_2 -), 71.11 (O- CH -), 70.86, 64.06 (O- CH_2 -), 34.94,

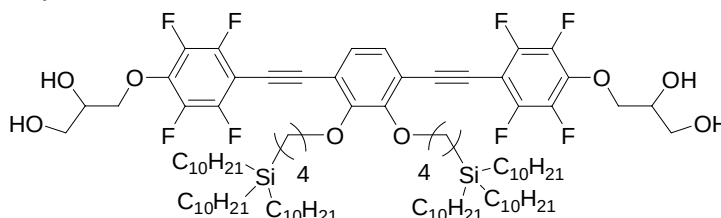
34.11, 31.96, 29.82, 29.80, 29.51, 29.47, 24.20, 22.75, 20.98 (-CH₂-), 14.08 (-CH₃), 12.83, 12.68 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₉₆H₁₆₆O₈Si₂Li: 1510.2278 gef.: 1510.2355

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (H4.10)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.8)



(600 mg; 0.347 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 339 mg; 0.206 mmol (60 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₉₆H₁₅₈O₈F₈Si₂ M = 1648.37 g/mol

Cr <20 [-] 3D 135 [4.8] Iso (T/°C, [ΔH/kJ·mol⁻¹])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.40 (s, 2H, Ar-H), 4.86 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.76 (dd, ³J_{H,H} = 10.2 Hz, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.54 – 4.49 (m, 2H, O-CH-), 4.47 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 4.19 – 4.15 (m, 4H, O-CH₂-), 2.21 – 2.12 (m, 4H, -CH₂-), 1.86 – 1.77 (m, 4H, -CH₂-), 1.55 – 1.18 (m, 96H, -CH₂-), 0.91 – 0.80 (m, 22H, -CH₃, Si-CH₂), 0.77 – 0.69 (m, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.12 (s).

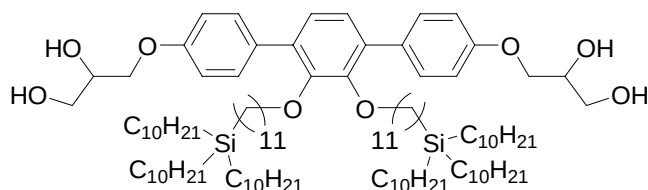
¹⁹F-NMR (470 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -138.33 (dd, ³J_{F,F} = 20.8 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.4 Hz, Ar-F), -156.64 (dd, ³J_{F,F} = 21.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.6 Hz, Ar-F).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 154.30, 147.42 (d, ¹J_{C,F} = 250.3 Hz, Ar-C), 141.10 (d, ¹J_{C,F} = 246.5 Hz, Ar-C), 139.93 (d, ²J_{C,F} = 75.9 Hz, Ar-C), 128.22, 119.20 (Ar-C), 97.43, 96.80 (-C≡C-), 80.15, 77.57, 74.45 (O-CH₂-), 71.65 (O-CH-), 63.48 (O-CH₂-), 34.72, 34.07, 31.92, 29.78, 29.76, 29.46, 29.43, 24.14, 22.71, 20.82 (-CH₂-), 14.02 (-CH₃), 12.75, 12.60 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₉₆H₁₅₈O₈F₈Si₂Li: 1654.1524 gef.: 1654.1602

2',3'-Bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (D11.10)

Ansatz:



- 1.) 2',3'-Bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.6) (400 mg; 0.231 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 250 mg; 0.151 mmol (66 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₆H₁₉₄O₈Si₂ $M = 1652.78 \text{ g/mol}$
Cr 114 [1.3] 3D_{Hex}/P6/*mmm* 148 [2.1] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.78 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.30 (s, 2H, Ar-*H*), 7.24 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.62 – 4.53 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.46 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.26 – 4.19 (m, 4H, O-CH₂-), 3.99 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.76 – 1.68 (m, 4H, -CH₂-), 1.55 – 1.20 (m, 128H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 18H, -CH₃), 0.77 – 0.68 (m, 16H, Si-CH₂-).

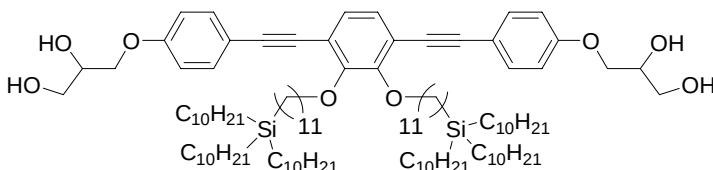
²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.13 (s).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.96, 150.92, 131.00, 130.69, 125.56, 114.53 (Ar-C), 73.50 (O-CH₂-), 71.26 (O-CH-), 70.73, 64.15 (O-CH₂-), 34.14, 34.03, 31.93, 30.52, 29.88, 29.85, 29.77, 29.73, 29.66, 29.57, 29.44, 29.43, 26.29, 24.23, 24.16, 22.73 (-CH₂-), 14.06 (-CH₃), 12.75, 12.68 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₆H₁₉₄O₈Si₂Li: 1658.4469 gef.: 1658.4516

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (F11.10)

Ansatz:



- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.9) (500 mg; 0.281 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
 3.) THF (25 mL)
 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 356 mg; 0.209 mmol (75 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₉₄O₈Si₂ $M = 1700.83 \text{ g/mol}$
 Cr 76 [25.3] M5 125 [1.2] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.68 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.36 (s, 2H, Ar-H), 7.10 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.55 – 4.46 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.41 – 4.34 (m, 6H, O-CH₂-), 4.21 – 4.14 (m, 4H, O-CH₂-), 2.03 – 1.94 (m, 4H, -CH₂-), 1.71 – 1.62 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.19 (m, 124H, -CH₂-), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 18H, -CH₃), 0.76 – 0.67 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.08 (s).

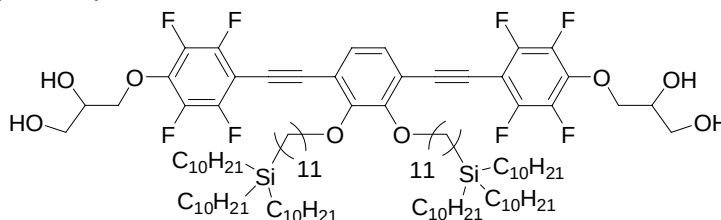
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 160.00, 154.00, 133.22, 127.88, 119.69, 115.38, 115.19 (Ar-C), 95.55, 85.20 (-C≡C-), 74.29 (O-CH₂-), 71.07 (O-CH-), 70.83, 64.00 (O-CH₂-), 34.11, 34.02, 31.92, 30.71, 29.88, 29.87, 29.84, 29.76, 29.72, 29.54, 29.43, 29.42, 26.45, 24.21, 24.15, 22.72 (-CH₂-), 14.05 (-CH₃), 12.73, 12.68 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺+Li⁺-ber. für C₁₁₀H₁₉₄O₈Si₂Li: 1706.4469 gef.: 1706.4583

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (H11.10)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.10) (500 mg; 0.260 mmol)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
 3.) THF (25 mL)
 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 384 mg; 0.208 mmol (80 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $C_{110}H_{186}O_8F_8Si_2$ $M = 1844.75 \text{ g/mol}$
 Cr 57 [15.5] M10 70 [2.9] Col_{hex}/p6mm 164 [5.9] Iso
 ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.40 (s, 2H, Ar-*H*), 4.86 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 3.9 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 4.75 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 4.54 – 4.47 (m, 2H, O-*CH*-), 4.36 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, O- CH_2 -), 4.19 – 4.14 (m, 4H, O- CH_2 -), 2.08 – 1.97 (m, 4H, - CH_2 -), 1.71 – 1.60 (m, 4H, - CH_2 -), 1.57 – 1.18 (m, 124H, - CH_2 -), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$, 18H, - CH_3), 0.78 – 0.66 (m, 16H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (80 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 3.08 (s).

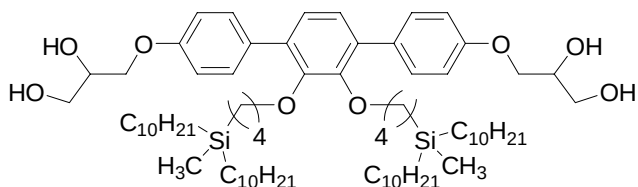
^{19}F -NMR (376 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = -138.01 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 6.8 \text{ Hz}$, Ar-*F*), -156.34 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 6.9 \text{ Hz}$, Ar-*F*).

^{13}C -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 154.30, 147.41 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 232.1 \text{ Hz}$, Ar-*C*), 141.03 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 247.3 \text{ Hz}$, Ar-*C*), 139.77 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 37.0 \text{ Hz}$, Ar-*C*), 128.24, 119.23 (Ar-*C*), 97.36, 96.72 (- $\text{C}\equiv\text{C}$ -), 80.16, 77.53, 74.67 (O- CH_2 -), 71.66 (O-*CH*-), 63.46 (O- CH_2 -), 34.09, 34.00, 31.91, 30.50, 29.84, 29.75, 29.71, 29.51, 29.42, 29.41, 26.23, 24.18, 24.13, 22.70 (- CH_2 -), 14.02 (- CH_3), 12.70, 12.65 (Si- CH_2 -).

HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $C_{110}H_{186}O_8F_8Si_2\text{Li}$: 1850.3715 gef.: 1850.3776

2',3'-Bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (C4.10)

Ansatz:



- 1.) 2',3'-Bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.7) (400 mg; 0.334 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 170 mg; 0.141 mmol (60 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $C_{74}H_{130}O_8Si_2$ $M = 1204.54 \text{ g/mol}$
 Cr 51 [17.7] Cub// $Ia\bar{3}d$ 147 [4.6] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 4H, Ar- H), 7.30 (s, 2H, Ar- H), 7.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 4H, Ar- H), 4.62 – 4.53 (m, 4H, O- CH_2 -, O- CH -), 4.47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.27 – 4.19 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.06 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.87 – 1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.57 – 1.47 (m, 4H, - CH_2 -), 1.47 – 1.16 (m, 68H, - CH_2 -), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12H, - CH_3), 0.67 – 0.55 (m, 12H, Si- CH_2 -), 0.09 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.82 (s).

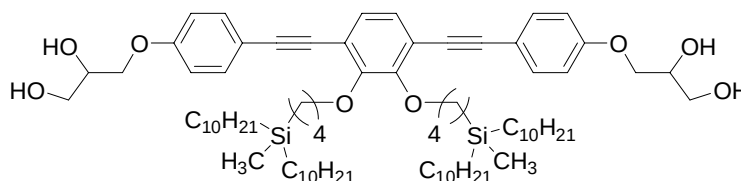
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 158.94, 150.94, 131.02, 130.70, 125.58, 114.54 (Ar-C), 73.43 (O- CH_2 -), 71.27 (O- CH -), 70.69, 64.20 (O- CH_2 -), 34.65, 33.93, 31.91, 29.76, 29.74, 29.48, 29.41, 24.09, 22.70, 20.87 (- CH_2 -), 14.04 (- CH_3), 14.01, 13.95 (Si- CH_2 -), -5.06 (Si- CH_3).

HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{130}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Li}$: 1209.9460 gef.: 1209.9561

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (E4.10)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-benzol (37.11)



- | | |
|----------|----------------------|
| | (400 mg; 0.300 mmol) |
| 2.) PPTS | (Spatelspitze) |
| 3.) THF | (25 mL) |
| 4.) MeOH | (25 mL) |

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 155 mg; 0.124 mmol (41 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{78}\text{H}_{130}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1252.59$ g/mol
Cr 68 [24.1] M4 150 [2.8] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar- H), 7.37 (s, 2H, Ar- H), 7.12 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar- H), 4.56 – 4.47 (m, 4H, O- CH_2 -, O- CH -), 4.44 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 4.40 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.22 – 4.15 (m, 4H, O- CH_2 -), 2.14 – 2.05 (m, 4H, - CH_2 -), 1.81 – 1.72 (m, 4H, - CH_2 -), 1.47 – 1.17 (m, 64H, - CH_2 -), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12H, - CH_3), 0.77 – 0.70 (m, 4H, Si- CH_2 -), 0.68 – 0.60 (m, 8H, Si- CH_2 -), 0.10 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.89 (s).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 160.01, 154.00, 133.25, 127.86, 119.68, 115.40, 115.21 (Ar-C), 95.57, 85.23 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 74.09 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 71.10 ($\text{O}-\text{CH}-$), 70.85, 64.03 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 34.76, 33.94, 31.91, 29.76, 29.75, 29.48, 29.41, 24.10, 22.71, 20.88 ($-\text{CH}_2-$), 14.04 ($-\text{CH}_3$), 13.95 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$), -5.07 ($\text{Si}-\text{CH}_3$).

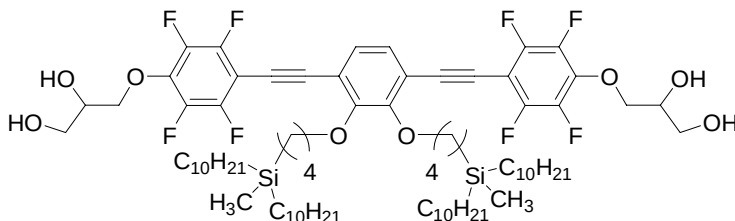
HR-ESI (m/z): $[\text{M}]^+\text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{78}\text{H}_{130}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Li}$: 1257.9460

gef.: 1257.9484

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (G4.10)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.12)



(400 mg; 0.271 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 180 mg; 0.129 mmol (48 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{78}\text{H}_{122}\text{O}_8\text{F}_8\text{Si}_2$ $M = 1396.51$ g/mol

Cr 66 [9.6] 3D 132 [2.9] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.41 (s, 2H, Ar-*H*), 4.86 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.76 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.55 – 4.49 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}-$), 4.44 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.20 – 4.15 (m, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.17 – 2.08 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 – 1.71 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.48 – 1.16 (m, 64H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$), 0.79 – 0.71 (m, 4H, $\text{Si}-\text{CH}_2$), 0.69 – 0.61 (m, 8H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.12 (s, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.89 (s).

^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = -138.44 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.1$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.7$ Hz, Ar-F), -156.84 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.1$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.6$ Hz, Ar-F).

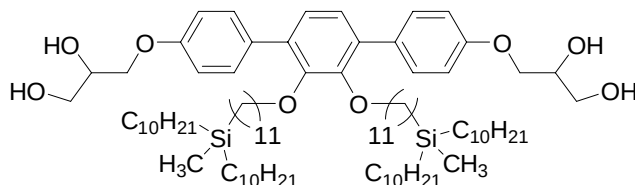
^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 154.32, 147.41 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 256.9$ Hz, Ar-C), 141.15 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 232.4$ Hz, Ar-C), 139.87 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 61.5$ Hz, Ar-C), 128.24, 119.23 (Ar-C), 97.42, 96.79 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 80.17, 77.59, 74.49 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 71.68 ($\text{O}-\text{CH}-$), 63.50 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 34.59, 33.94, 31.91, 29.76, 29.75, 29.48, 29.41, 24.09, 22.71, 20.75 ($-\text{CH}_2-$), 14.03 ($-\text{CH}_3$), 14.01, 13.91 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$), -5.19 ($\text{Si}-\text{CH}_3$).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₇₈H₁₂₂O₈F₈Si₂Li: 1401.8707

gef.: 1401.8777

2',3'-Bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (C11.10)

Ansatz:



- 1.) 2',3'-Bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.8) (350 mg; 0.236 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 220 mg; 0.157 mmol (67 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₅₈O₈Si₂ $M = 1400.30$ g/molCr 80 [10.6] Cub/*Fd* $\bar{3}m$ 105 [0.4] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.78 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.30 (s, 2H, Ar-*H*), 7.24 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.62 – 4.53 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.47 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.27 – 4.19 (m, 4H, O-CH₂-), 3.99 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.76 – 1.67 (m, 4H, -CH₂-), 1.48 – 1.18 (m, 96H, -CH₂-), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.69 – 0.60 (m, 12H, Si-CH₂-), 0.10 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.81 (s).

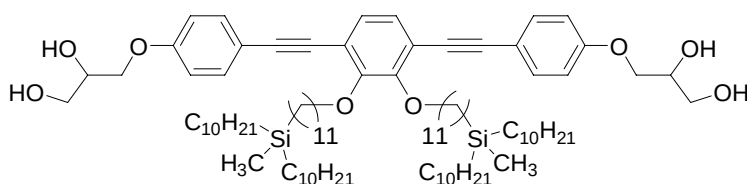
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.97, 150.92, 131.01, 130.70, 125.56, 114.54 (Ar-C), 73.51 (O-CH₂-), 71.27 (O-CH-), 70.57, 64.17 (O-CH₂-), 33.99, 33.89, 31.90, 30.50, 29.84, 29.81, 29.74, 29.70, 29.61, 29.55, 29.44, 29.39, 26.27, 24.15, 24.09, 22.71 (-CH₂-), 14.04 (-CH₃), 14.03, 13.97 (Si-CH₂-), -5.03 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₈H₁₅₈O₈Si₂Li: 1406.1659

gef.: 1406.1738

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (E11.10)

Ansatz:



- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-decyl-

methylsilyl) <i>n</i> -undec-1-yloxy)-	
benzol (37.13)	(400 mg; 0.262 mmol)
2.) PPTS	(Spatelspitze)
3.) THF	(25 mL)
4.) MeOH	(25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 250 mg; 0.173 mmol (66 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₉₂H₁₅₈O₈Si₂ $M = 1448.35 \text{ g/mol}$
Cr 95 [23.0] Cub//*Ia*3*d* 154 [1.9] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.68 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.36 (s, 2H, Ar-*H*), 7.10 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.46 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.42 – 4.34 (m, 6H, O-CH₂-), 4.21 – 4.14 (m, 4H, O-CH₂-), 2.02 – 1.93 (m, 4H, -CH₂-), 1.70 – 1.61 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 – 1.15 (m, 92H, -CH₂-), 0.85 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.69 – 0.58 (m, 12H, Si-CH₂), 0.09 (s, 6H, Si-CH₃).

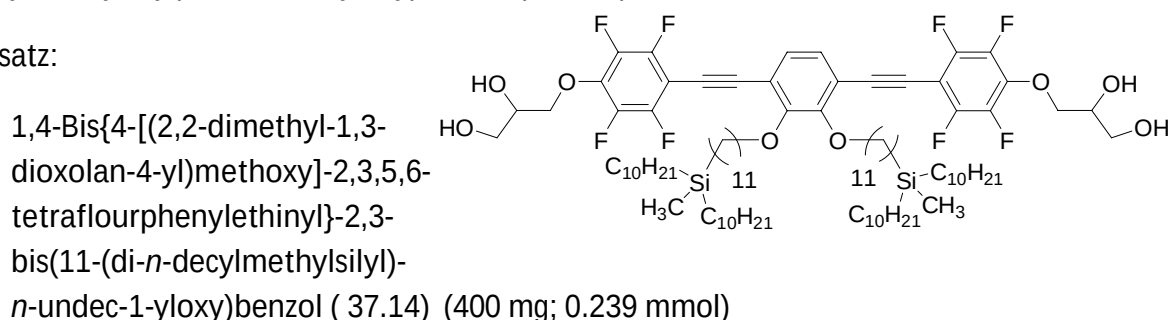
²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.80 (s).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 160.01, 154.00, 133.23, 127.87, 119.70, 115.37, 115.20 (Ar-C), 95.56, 85.21 (-C≡C-), 74.29 (O-CH₂-), 71.09 (O-CH-), 70.84, 64.01 (O-CH₂-), 33.96, 33.88, 31.89, 30.69, 29.84, 29.83, 29.79, 29.73, 29.69, 29.52, 29.43, 29.38, 26.43, 24.13, 24.08, 22.70 (-CH₂-), 14.03 (-CH₃), 14.01, 13.96 (Si-CH₂-), -5.04 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₉₂H₁₅₈O₈Si₂Li: 1454.1661 gef.: 1454.1782

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (G11.10)

Ansatz:



1.) PPTS	(Spatelspitze)
2.) THF	(25 mL)
3.) MeOH	(25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 220 mg; 0.138 mmol (58 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $C_{92}H_{150}O_8F_8Si_2$ $M = 1592.27$ g/mol

Cr 102 [16.7] M6 120 [5.6] M7 139 [1.6] Iso ($T/^\circ C$, [$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$])

1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.40 (s, 2H, Ar-H), 4.86 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.0$ Hz, 2H, O-CH₂-), 4.76 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 2H, O-CH₂-), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.36 (t, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 4H, O-CH₂-), 4.19 – 4.15 (m, 4H, O-CH₂-), 2.05 – 1.97 (m, 4H, -CH₂-), 1.68 – 1.59 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 – 1.17 (m, 92H, -CH₂-), 0.85 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, -CH₃), 0.68 – 0.59 (m, 12H, Si-CH₂), 0.09 (s, 6H, Si-CH₃).

^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.80 (s).

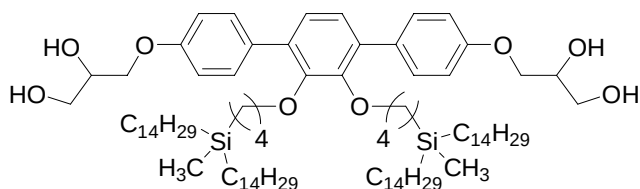
^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = -138.55 (dd, $^3J_{F,F} = 21.1$ Hz, $^4J_{F,F} = 6.8$ Hz, Ar-F), -156.89 (dd, $^3J_{F,F} = 21.1$ Hz, $^4J_{F,F} = 6.6$ Hz, Ar-F).

^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 154.32, 147.45 (d, $^1J_{C,F} = 253.4$ Hz, Ar-C), 141.12 (d, $^1J_{C,F} = 233.1$ Hz, Ar-C), 139.54 (d, $^2J_{C,F} = 61.7$ Hz, Ar-C), 128.25, 119.26 (Ar-C), 97.44, 96.78 (-C≡C-), 80.16, 77.56, 74.69 (O-CH₂-), 71.69 (O-CH-), 63.49 (O-CH₂-), 33.95, 33.88, 31.89, 30.50, 29.82, 29.80, 29.79, 29.73, 29.69, 29.66, 29.51, 29.43, 29.38, 26.22, 24.12, 24.08, 22.70 (-CH₂-), 14.02 (-CH₃), 14.00, 13.96 (Si-CH₂-), -5.06 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für $C_{92}H_{150}O_8F_8Si_2Li$: 1598.0898 gef.: 1598.1031

2',3'-Bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (C4.14)

Ansatz:



- 1.) 2',3'-Bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.9) (400 mg; 0.265 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 230 mg; 0.161 mmol (61 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $C_{90}H_{162}O_8Si_2$ $M = 1428.36$ g/mol

Cr 45 [102.0] M3 105 [0.7] Iso ($T/^\circ C$, [$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$])

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.81 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.32 (s, 2H, Ar-*H*), 7.26 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.65 – 4.54 (m, 4H, O- CH_2 -, O-*CH*-), 4.48 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.29 – 4.20 (m, 4H, O- CH_2 -), 4.08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.90 – 1.80 (m, 4H, - CH_2 -), 1.61 – 1.50 (m, 4H, - CH_2 -), 1.50 – 1.19 (m, 96H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12H, - CH_3), 0.70 – 0.58 (m, 12H, Si- CH_2 -), 0.11 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.86 (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 158.95, 150.96, 131.04, 130.71, 125.60, 114.55 (Ar-C), 73.44 (O- CH_2 -), 71.29 (O-*CH*-), 70.70, 64.21 (O- CH_2 -), 34.68, 33.97, 31.93, 29.89, 29.84, 29.82, 29.80, 29.73, 29.53, 29.42, 24.13, 22.73, 20.90 (- CH_2 -), 14.06 (- CH_3), 14.04, 13.98 (Si- CH_2 -), -5.03 (Si- CH_3).

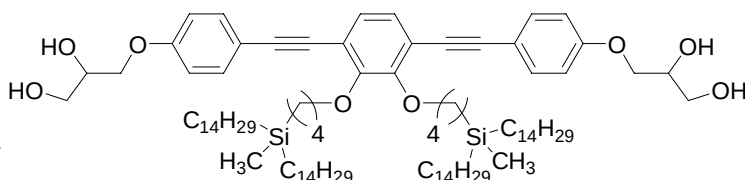
HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{90}\text{H}_{162}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Li}$: 1434.1965

gef.: 1434.2047

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (E4.14)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.15)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
3.) THF (25 mL)
4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)

Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 296 mg; 0.200 mmol (69 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{94}\text{H}_{162}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1476.41$ g/mol

Cr_1 30 [14.9] Cr_2 57 [25.7] Cub/ $la\bar{3}d$ 148 [3.4] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.72 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.39 (s, 2H, Ar-*H*), 7.14 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.59 – 4.38 (m, 6H, O- CH_2 -, O-*CH*-), 4.47 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 4.24 – 4.15 (m, 4H, O- CH_2 -), 2.17 – 2.08 (m, 4H, - CH_2 -), 1.85 – 1.74 (m, 4H, - CH_2 -), 1.52 – 1.18 (m, 96H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, - CH_3), 0.80 – 0.73 (m, 4H, Si- CH_2), 0.72 – 0.63 (m, 8H, Si- CH_2 -), 0.13 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.93 (s).

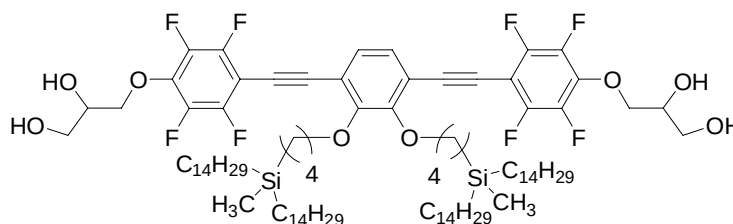
^{13}C -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 160.03, 154.03, 133.27, 127.89, 119.70, 115.43, 115.23 (Ar-C), 95.58, 85.24 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 74.11 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 71.11 ($\text{O}-\text{CH}-$), 70.87, 64.05 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 34.79, 33.97, 31.92, 29.89, 29.84, 29.82, 29.80, 29.74, 29.53, 29.42, 24.14, 22.73, 20.92 ($-\text{CH}_2-$), 14.08 ($-\text{CH}_3$), 14.06, 13.98 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$), -5.03 ($\text{Si}-\text{CH}_3$).

HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{94}\text{H}_{162}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Li}$: 1482.1965 gef.: 1482.2049

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (G4.14)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.16)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 116 mg; 71.59 μmol (24 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{94}\text{H}_{154}\text{O}_8\text{F}_8\text{Si}_2$ $M = 1620.33$ g/mol
Cr 35 [67.4] Cub 134 [3.9] Iso ($T/^\circ\text{C}$, $[\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$)

^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.43 (s, 2H, Ar-H), 4.88 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.78 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.57 – 4.50 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}-$), 4.46 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.21 – 4.17 (m, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.20 – 2.09 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.84 – 1.73 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.54 – 1.18 (m, 96H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 12H, $-\text{CH}_3$), 0.82 – 0.75 (m, 4H, $\text{Si}-\text{CH}_2$), 0.73 – 0.64 (m, 8H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.15 (s, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

^{29}Si -NMR (80 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.93 (s).

^{19}F -NMR (376 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = -138.41 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.5$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 7.2$ Hz, Ar-F), -156.82 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.3$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.9$ Hz, Ar-F).

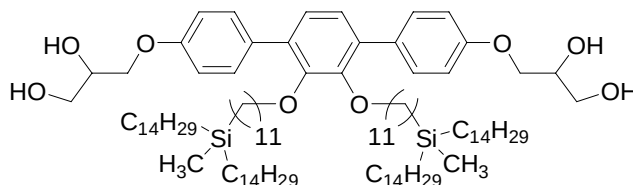
^{13}C -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 154.35, 147.51 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 252.7$ Hz, Ar-C), 141.10 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 246.5$ Hz, Ar-C), 139.83 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 36.8$ Hz, Ar-C), 128.26, 119.26 (Ar-C), 97.46, 96.81 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 80.18, 77.60, 74.51 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 71.70 ($\text{O}-\text{CH}-$), 63.51 ($\text{O}-\text{CH}_2-$), 34.62, 33.98, 31.93, 29.89, 29.84, 29.82, 29.81, 29.74, 29.71, 29.52, 29.42, 24.12, 22.73, 20.79 ($-\text{CH}_2-$), 14.05 ($-\text{CH}_3$), 13.94 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$), -5.15 ($\text{Si}-\text{CH}_3$).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₉₄H₁₅₄O₈F₈Si₂Li: 1626.1211

gef.: 1626.1297

2',3'-Bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (C11.14)

Ansatz:



- 1.) 2',3'-Bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.10) (500 mg; 0.293 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 256 mg; 0.158 mmol (54 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₄H₁₉₀O₈Si₂ $M = 1624.72$ g/mol
Cr 61 [31.3] Cub/*Pn* $\bar{3}m$ 111 [1.1] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.80 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.32 (s, 2H, Ar-*H*), 7.26 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.64 – 4.54 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.48 (dd, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.29 – 4.19 (m, 4H, O-CH₂-), 4.01 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.79 – 1.68 (m, 4H, -CH₂-), 1.53 – 1.18 (m, 128H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃), 0.72 – 0.62 (m, 12H, Si-CH₂-), 0.13 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.84 (s).

¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.98, 150.94, 131.02, 130.71, 125.57, 114.55 (Ar-C), 73.52 (O-CH₂-), 71.28 (O-CH-), 70.75, 64.18 (O-CH₂-), 34.03, 33.92, 31.93, 30.53, 29.88, 29.85, 29.81, 29.80, 29.75, 29.73, 29.65, 29.59, 29.48, 29.42, 26.30, 24.19, 24.12, 22.73 (-CH₂-), 14.07 (-CH₃), 14.00 (Si-CH₂-), -5.00 (Si-CH₃).

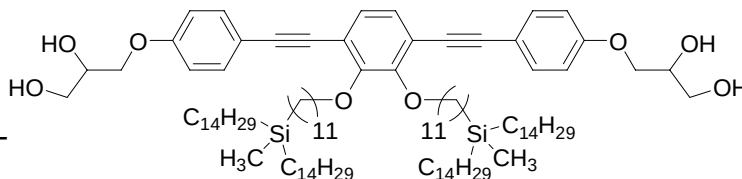
HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₄H₁₈₀O₈Si₂Li: 1630.4156

gef.: 1630.4183

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (E11.14)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.17)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
3.) THF (25 mL)
4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 313 mg; 0.187 mmol (66 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₈H₁₉₀O₈Si₂ $M = 1672.77 \text{ g/mol}$
Cr 86 [23.2] Cub/*Fd* $\bar{3}m$ 144 [2.2] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.70 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.39 (s, 2H, Ar-*H*), 7.13 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.58 – 4.47 (m, 6H, O-CH₂-, O-CH-), 4.44 – 4.36 (m, 4H, O-CH₂-), 4.24 – 4.16 (m, 4H, O-CH₂-), 2.06 – 1.95 (m, 4H, -CH₂-), 1.74 – 1.64 (m, 4H, -CH₂-), 1.53 – 1.18 (m, 124H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃), 0.73 – 0.62 (m, 12H, Si-CH₂), 0.13 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.84 (s).

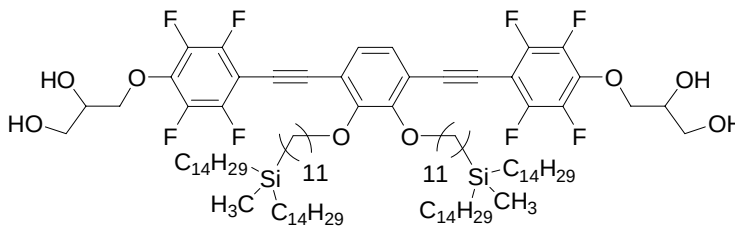
¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 160.02, 154.02, 133.25, 127.90, 119.72, 115.40, 115.21 (Ar-C), 95.57, 85.23 (-C $\equiv$ C-), 74.31 (O-CH₂-), 71.10 (O-CH-), 70.86, 64.03 (O-CH₂-), 34.00, 33.92, 31.93, 30.73, 29.89, 29.85, 29.81, 29.80, 29.75, 29.73, 29.57, 29.48, 29.42, 26.48, 24.17, 24.12, 22.73 (-CH₂-), 14.07 (-CH₃), 14.05, 14.00 (Si-CH₂-), -5.00 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₈H₁₉₀O₈Si₂Li: 1678.4156 gef.: 1678.4134

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (G11.14)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.18) (400 mg; 0.211 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9/1$ (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 294 mg; 0.162 mmol (77 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: $\text{C}_{108}\text{H}_{182}\text{O}_8\text{F}_8\text{Si}_2$ $M = 1816.69 \text{ g/mol}$
 Cr_1 15 [39.6] Cr_2 85 [20.9] $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 146 [3.1] Iso
($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 7.42 (s, 2H, Ar-*H*), 4.88 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 4.77 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 4.56 – 4.49 (m, 2H, O-*CH*-), 4.39 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, O- CH_2 -), 4.21 – 4.16 (m, 4H, O- CH_2 -), 2.10 – 2.00 (m, 4H, - CH_2 -), 1.72 – 1.63 (m, 4H, - CH_2 -), 1.53 – 1.20 (m, 124H, - CH_2 -), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 12H, - CH_3), 0.73 – 0.63 (m, 12H, Si- CH_2 -), 0.14 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 2.85 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = -138.52 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 6.9 \text{ Hz}$, Ar-*F*), -156.87 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 21.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 7.0 \text{ Hz}$, Ar-*F*).

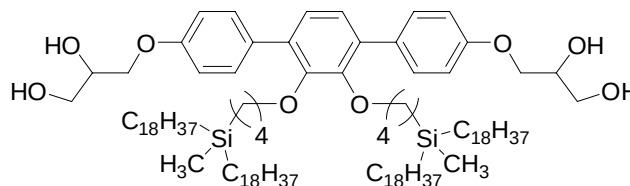
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridin- d_5), δ [ppm] = 154.34, 147.44 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 251.2 \text{ Hz}$, Ar-*C*), 141.08 (d, $^1J_{\text{C,F}} = 246.2 \text{ Hz}$, Ar-*C*), 139.83 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 41.5 \text{ Hz}$, Ar-*C*), 128.27, 119.28 (Ar-*C*), 97.41, 96.77 (- $\text{C}\equiv\text{C}$ -), 80.19, 77.57, 74.71 (O- CH_2 -), 71.70 (O-*CH*-), 63.51 (O- CH_2 -), 34.01, 33.93, 31.94, 30.55, 29.87, 29.83, 29.82, 29.77, 29.75, 29.73, 29.57, 29.50, 29.43, 26.28, 24.17, 24.13, 22.74 (- CH_2 -), 14.06 (- CH_3), 14.05, 14.00 (Si- CH_2 -), -5.01 (Si- CH_3).

HR-ESI (m/z): $[\text{M}] + \text{Li}^+$ -ber. für $\text{C}_{108}\text{H}_{182}\text{O}_8\text{F}_8\text{Si}_2\text{Li}$: 1822.3402 gef.: 1822.3401

2',3'-Bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (C4.18)

Ansatz:

- 1.) 2',3'-Bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.11) (400 mg; 0.231 mmol)
- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 191 mg; 0.115 mmol (50 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₆H₁₉₄O₈Si₂ $M = 1654.80 \text{ g/mol}$
Cr 47 [98.9] 3D_{Hex}/P6/*mmm* 121 [1.5] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.79 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.30 (s, 2H, Ar-*H*), 7.25 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.62 – 4.53 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.47 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.27 – 4.19 (m, 4H, O-CH₂-), 4.07 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.88 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.59 – 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 – 1.18 (m, 128H, -CH₂-), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃), 0.69 – 0.57 (m, 12H, Si-CH₂-), 0.10 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.85 (s).

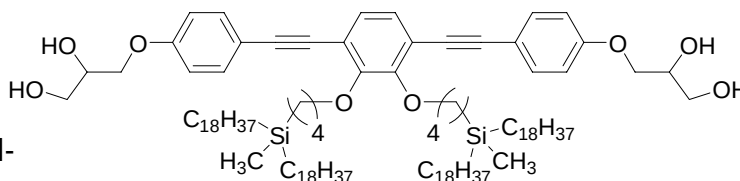
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.94, 150.95, 131.02, 130.69, 125.59, 114.54 (Ar-C), 73.43 (O-CH₂-), 71.27 (O-CH-), 70.69, 64.20 (O-CH₂-), 34.67, 33.96, 31.91, 29.89, 29.84, 29.83, 29.82, 29.80, 29.78, 29.77, 29.71, 29.52, 29.39, 24.12, 22.71, 20.89 (-CH₂-), 14.04 (-CH₃), 14.03, 13.97 (Si-CH₂-), -5.03 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₆H₁₉₄O₈Si₂Li: 1658.4469 gef.: 1658.4529

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (E4.18)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.19)



(400 mg; 0.224 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
3.) THF (25 mL)
4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 250 mg; 0.147 mmol (66 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₉₄O₈Si₂ $M = 1702.85 \text{ g/mol}$
Cr 49 [117.9] Cub//Ia $\bar{3}d$ 147 [4.2] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.70 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.37 (s, 2H, Ar-*H*), 7.12 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.57 – 4.47 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.45 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, O-CH₂-), 4.41 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.22 – 4.15 (m, 4H, O-CH₂-), 2.15 – 2.07 (m, 4H, -CH₂-), 1.83 – 1.74 (m, 4H, -CH₂-), 1.50 – 1.16 (m, 128H, -CH₂-), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃), 0.79 – 0.72 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.71 – 0.62 (m, 8H, Si-CH₂-), 0.12 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.92 (s).

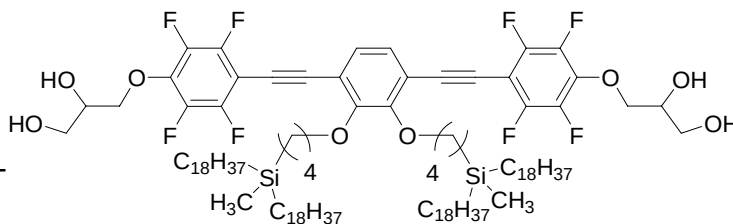
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 160.01, 154.02, 133.25, 127.87, 119.69, 115.42, 115.22 (Ar-C), 95.57, 85.23 (-C $\equiv$ C-), 74.09 (O-CH₂-), 71.10 (O-CH-), 70.86, 64.03 (O-CH₂-), 34.79, 33.96, 31.90, 29.88, 29.83, 29.81, 29.79, 29.78, 29.76, 29.70, 29.52, 29.39, 24.12, 22.70, 20.90 (-CH₂-), 14.07 (-CH₃), 14.04, 13.96 (Si-CH₂-), -5.04 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺+Li⁺-ber. für C₁₁₀H₁₉₄O₈Si₂Li: 1706.4469 gef.: 1706.4538

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (G4.18)

Ansatz:

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.20)



- | | |
|----------|----------------|
| 1.) PPTS | (Spatelspitze) |
| 2.) THF | (25 mL) |
| 3.) MeOH | (25 mL) |

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 150 mg; 81.22 μmol (31 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₁₀H₁₈₆O₈F₈Si₂ *M* = 1846.77 g/mol
Cr 55 [114.7] Cub 135 [2.9] Iso (*T*/°C, [Δ*H*/kJ·mol⁻¹])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.41 (s, 2H, Ar-*H*), 4.87 (dd, ³*J*_{H,H} = 10.1 Hz, ³*J*_{H,H} = 4.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.77 (dd, ³*J*_{H,H} = 10.1 Hz, ³*J*_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.55 – 4.49 (m, 2H, O-CH-), 4.44 (t, ³*J*_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 4.20 – 4.14 (m, 4H, O-CH₂-), 2.18 – 2.08 (m, 4H, -CH₂-), 1.82 – 1.72 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 – 1.15 (m, 128H, -CH₂-), 0.85 (t, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.80 – 0.73 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.71 – 0.63 (m, 8H, Si-CH₂-), 0.13 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.91 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -138.43 (dd, ³*J*_{F,F} = 21.2 Hz, ⁴*J*_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-*F*), -156.84 (dd, ³*J*_{F,F} = 21.3 Hz, ⁴*J*_{F,F} = 6.7 Hz, Ar-*F*).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 154.34, 147.31 (d, ¹*J*_{C,F} = 253.1 Hz, Ar-C), 141.47 (d, ¹*J*_{C,F} = 245.2 Hz, Ar-C), 140.81 (d, ²*J*_{C,F} = 40.5 Hz, Ar-C), 128.25, 119.24 (Ar-C), 97.42, 96.79 (-C≡C-), 77.59, 74.50 (O-CH₂-), 71.68 (O-CH-), 63.50 (O-CH₂-), 34.61, 33.95, 31.89, 29.87, 29.82, 29.81, 29.79, 29.77, 29.76, 29.70, 29.50, 29.38, 24.10, 22.70, 20.77 (-CH₂-), 14.04 (-CH₃), 14.03, 13.92 (Si-CH₂-), -5.16 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺+Li⁺-ber. für C₁₁₀H₁₈₆O₈F₈Si₂Li: 1850.3715 gef.: 1850.3785

2',3'-Bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (C11.18)

Ansatz:

- 1.) 2',3'-Bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-

p-terphenyl (36.12)

(130 mg; 67.74 μ mol)

- 2.) PPTS

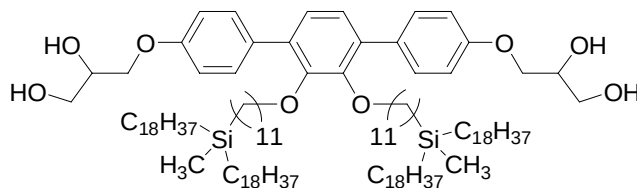
(Spatelspitze)

- 3.) THF

(25 mL)

- 4.) MeOH

(25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 83 mg; 44.89 μ mol (67 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₂₀H₂₂₂O₈Si₂ $M = 1849.14$ g/mol

Cr 44 [84.4] 3D_{Hex}/P6/*mmm* 139 [1.7] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.77 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.30 (s, 2H, Ar-*H*), 7.24 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.61 – 4.52 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.46 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.26 – 4.18 (m, 4H, O-CH₂-), 3.99 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.75 – 1.67 (m, 4H, -CH₂-), 1.50 – 1.17 (m, 160H, -CH₂-), 0.85 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃), 0.69 – 0.61 (m, 12H, Si-CH₂-), 0.10 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.82 (s).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.96, 150.92, 131.00, 130.69, 125.55, 114.53 (Ar-C), 73.50 (O-CH₂-), 71.26 (O-CH-), 70.73, 64.16 (O-CH₂-), 34.01, 33.89, 31.89, 30.51, 29.86, 29.83, 29.78, 29.78, 29.76, 29.75, 29.72, 29.69, 29.63, 29.57, 29.45, 29.38, 26.28, 24.16, 24.09, 22.70 (-CH₂-), 14.03 (-CH₃), 13.97 (Si-CH₂-), -5.02 (Si-CH₃).

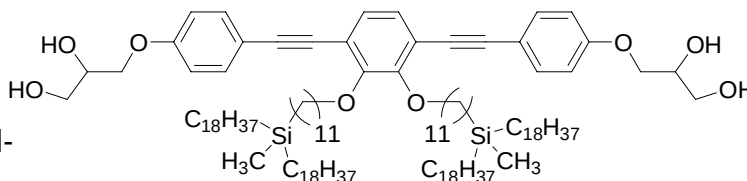
HR-ESI (m/z): [M]⁺+Li⁺-ber. für C₁₂₀H₂₂₂O₈Si₂Li: 1854.6660

gef.: 1854.6680

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (E11.18)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.21)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
3.) THF (25 mL)
4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 332 mg; 0.176 mmol (69 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₂₄H₂₂₂O₈Si₂ M = 1897.19 g/mol

Cr₁ 49 [77.5] Cr₂ 73 [14.6] Cub/*Fd* $\bar{3}$ *m* 139 [2.3] Iso (*T*/°C, [ΔH]/kJ·mol⁻¹)

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.71 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.39 (s, 2H, Ar-*H*), 7.13 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.58 – 4.48 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.44 – 4.36 (m, 6H, O-CH₂-), 4.24 – 4.16 (m, 4H, O-CH₂-), 2.06 – 1.96 (m, 4H, -CH₂-), 1.75 – 1.64 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.17 (m, 156H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃), 0.73 – 0.63 (m, 12H, Si-CH₂), 0.13 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.85 (s).

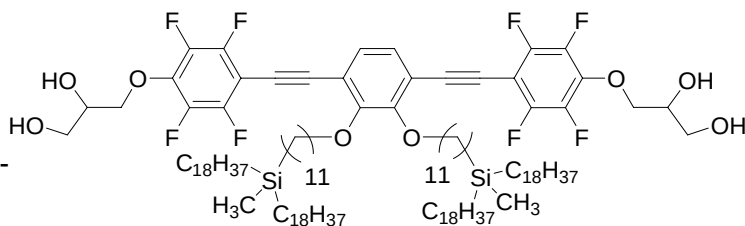
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 160.03, 154.03, 133.25, 127.90, 119.72, 115.41, 115.21 (Ar-C), 95.57, 85.23 (-C $\equiv$ C-), 74.31 (O-CH₂-), 71.11 (O-CH-), 70.87, 64.04 (O-CH₂-), 34.01, 33.92, 31.92, 30.73, 29.89, 29.89, 29.85, 29.81, 29.81, 29.79, 29.78, 29.75, 29.72, 29.57, 29.48, 29.41, 26.48, 24.18, 24.12, 22.73 (-CH₂-), 14.06 (-CH₃), 14.00 (Si-CH₂-), -4.99 (Si-CH₃).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₂₄H₂₂₂O₈Si₂Li: 1902.6660 gef.: 1902.6658

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (G11.18)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.22) (600 mg; 0.282 mmol)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH

Ausbeute: 205 mg; 0.100 mmol (36 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₂₄H₂₁₄O₈F₈Si₂ $M = 2041.11 \text{ g/mol}$
Cr₁ 53 [65.9] Cr₂ 66 [17.9] Col_{hex}/p6mm 154 [5.5] Iso
(*T*/°C, [ΔH /kJ·mol⁻¹])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.40 (s, 2H, Ar-*H*), 4.86 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 3.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.76 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.37 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, O-CH₂-), 4.19 – 4.15 (m, 4H, O-CH₂-), 2.07 – 1.98 (m, 4H, -CH₂-), 1.69 – 1.60 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 – 1.15 (m, 156H, -CH₂-), 0.85 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃), 0.70 – 0.60 (m, 12H, Si-CH₂), 0.11 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 2.82 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -138.54 (dd, ³J_{F,F} = 21.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.8 Hz, Ar-*F*), -156.88 (dd, ³J_{F,F} = 21.0 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.5 Hz, Ar-*F*).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 154.33, 147.44 (d, ¹J_{C,F} = 252.3 Hz, Ar-C), 141.15 (d, ¹J_{C,F} = 234.2 Hz, Ar-C), 139.40 (d, ²J_{C,F} = 60.9 Hz, Ar-C), 128.26, 119.26 (Ar-C), 97.42, 96.76 (-C≡C-), 77.56, 74.69 (O-CH₂-), 71.69 (O-CH-), 63.49 (O-CH₂-), 33.97, 33.89, 31.89, 30.52, 29.85, 29.82, 29.81, 29.78, 29.78, 29.76, 29.75, 29.72, 29.69, 29.53, 29.45, 29.38, 26.25, 24.13, 24.09, 22.70 (-CH₂-), 14.02 (-CH₃), 13.97 (Si-CH₂-), -5.03 (Si-CH₃).

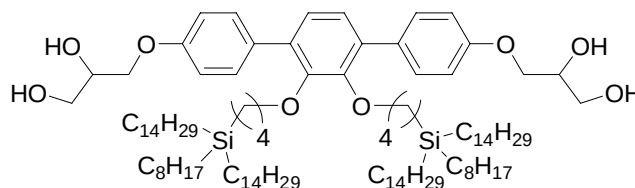
HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₂₄H₂₁₄O₈F₈Si₂Li: 2046.5907

gef.: 2046.5946

2',3'-Bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (D4.14/8)

Ansatz:

- 1.) 2',3'-Bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.13)



(400 mg; 0.235 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 103 mg; 63.40 μmol (27 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₄H₁₉₀O₈Si₂ $M = 1624.72$ g/mol
Cr 25 [2.3] 3D_{Hex}/P6/*mmm* 122 [2.8] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.80 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.30 (s, 2H, Ar-*H*), 7.25 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.62 – 4.53 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.47 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.27 – 4.19 (m, 4H, O-CH₂-), 4.09 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.92 – 1.84 (m, 4H, -CH₂-), 1.64 – 1.56 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.17 (m, 120H, -CH₂-), 0.91 – 0.82 (m, 18H, -CH₃), 0.76 – 0.65 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.11 (s).

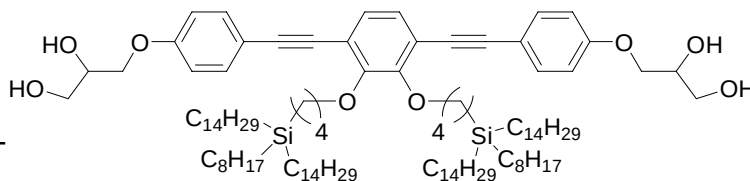
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.94, 150.96, 131.02, 130.68, 125.60, 114.53 (Ar-C), 73.42 (O-CH₂-), 71.25 (O-CH-), 70.68, 64.19 (O-CH₂-), 34.84, 34.08, 32.00, 31.90, 29.88, 29.83, 29.81, 29.78, 29.72, 29.50, 29.43, 29.42, 29.40, 24.17, 22.76, 22.71, 20.96 (-CH₂-), 14.07, 14.04 (-CH₃), 12.82, 12.66 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₄H₁₉₀O₈Si₂Li: 1630.4156 gef.: 1630.4247

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (F4.14/8)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.23)



(500 mg; 0.285 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
3.) THF (25 mL)
4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 317 mg; 0.190 mmol (67 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₈H₁₉₀O₈Si₂ $M = 1672.77$ g/mol
3D_{Hex}/P6/*mmm* 130 [3.2] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.72 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.38 (s, 2H, Ar-*H*), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.59 – 4.47 (m, 8H, O-CH₂-, O-CH-), 4.42 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.24 – 4.16 (m, 4H, O-CH₂-), 2.22 – 2.12 (m, 4H, -CH₂-), 1.92 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.58 – 1.18 (m, 120H, -CH₂-), 0.95 – 0.80 (m, 22H, -CH₃, Si-CH₂), 0.80 – 0.69 (m, 12H, Si-CH₂).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.19 (s).

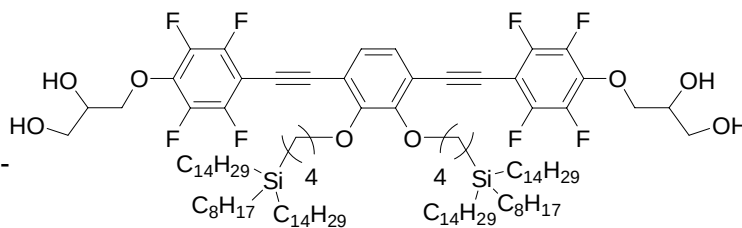
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 159.99, 154.00, 133.23, 127.85, 119.66, 115.43, 115.19 (Ar-C), 95.55, 85.24 (-C≡C-), 74.06 (O-CH₂-), 71.08 (O-CH-), 70.84, 64.03 (O-CH₂-), 34.93, 34.08, 32.01, 31.91, 29.89, 29.84, 29.82, 29.80, 29.80, 29.73, 29.50, 29.43, 29.41, 24.18, 22.76, 22.71, 20.96 (-CH₂-), 14.08, 14.04 (-CH₃), 12.81, 12.66 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₁₀₈H₁₉₀O₈Si₂Li: 1678.4156 gef.: 1678.4231

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (H4.14/8)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.24)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 106 mg; 58.35 μmol (19 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₁₀₈H₁₈₂O₈F₈Si₂ M = 1816.69 g/mol
Cr <20 [-] Cub 106 [2.9] Iso (T/°C, [ΔH/kJ·mol⁻¹])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.41 (s, 2H, Ar-H), 4.87 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.77 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.55 – 4.50 (m, 2H, O-CH-), 4.48 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 4.19 – 4.16 (m, 4H, O-CH₂-), 2.22 – 2.13 (m, 4H, -CH₂-), 1.88 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.57 – 1.17 (m, 120H, -CH₂-), 0.93 – 0.80 (m, 22H, -CH₃, Si-CH₂), 0.78 – 0.69 (m, 12H, Si-CH₂).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.16 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -138.41 (dd, ³J_{F,F} = 21.2 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-F), -156.82 (dd, ³J_{F,F} = 21.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.6 Hz, Ar-F).

¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 154.33, 147.45 (d, ¹J_{C,F} = 242.9 Hz, Ar-C), 141.15 (d, ¹J_{C,F} = 262.2 Hz, Ar-C), 139.93 (d, ²J_{C,F} = 76.1 Hz, Ar-C), 128.25, 119.22 (Ar-C), 97.31, 96.83 (-C≡C-), 77.59, 74.48 (O-CH₂-), 71.67 (O-CH-), 63.49 (O-CH₂-), 34.76, 34.09, 32.01, 31.91, 29.88, 29.84, 29.81, 29.79, 29.72, 29.49, 29.43, 29.41, 24.16, 22.76, 22.71, 20.85 (-CH₂-), 14.06, 14.03 (-CH₃), 12.78, 12.62 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺+Li⁺-ber. für C₁₀₈H₁₈₂O₈F₈Si₂Li: 1822.3402 gef.: 1822.3529

2',3'-Bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (D4.6/12)

Ansatz:

- 1.) 2',3'-Bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.14)

(500 mg; 0.365 mmol)

- 2.) PPTS

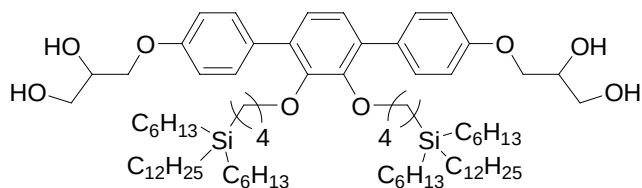
(Spatelspitze)

- 3.) THF

(25 mL)

- 4.) MeOH

(25 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 370 mg; 0.287 mmol (79 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₀H₁₄₂O₈Si₂ $M = 1288.14 \text{ g/mol}$
Cr <20 [-] Cub//Ia $\bar{3}$ d 148 [6.0] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.81 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.32 (s, 2H, Ar-H), 7.26 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.65 – 4.54 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.48 (dd, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.30 – 4.20 (m, 4H, O-CH₂-), 4.11 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.94 – 1.84 (m, 4H, -CH₂-), 1.65 – 1.54 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.18 (m, 72H, -CH₂-), 0.92 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.75 – 0.63 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.08 (s).

¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.96, 150.97, 131.04, 130.70, 125.61, 114.55 (Ar-C), 73.44 (O-CH₂-), 71.29 (O-CH-), 70.70, 64.22 (O-CH₂-), 34.83, 34.07, 33.71, 31.91, 31.63, 29.85, 29.80, 29.78, 29.73, 29.48, 29.41, 24.15, 24.11, 22.75, 22.72, 20.94 (-CH₂-), 14.14, 14.05 (-CH₃), 12.78, 12.64 (Si-CH₂-).

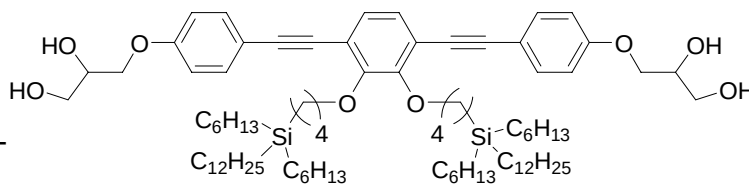
HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₀H₁₄₂O₈Si₂Li: 1294.0399

gef.: 1294.0496

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (F4.6/12)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.25)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 331 mg; 0.248 mmol (62 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₄₂O₈Si₂ $M = 1336.19 \text{ g/mol}$
Cr <20 [-] 3D_{Hex} 153 [3.9] Iso (T/°C, [ΔH/kJ·mol⁻¹])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.72 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.38 (s, 2H, Ar-H), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.59 – 4.46 (m, 8H, O-CH₂-, O-CH-), 4.42 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.25 – 4.16 (m, 4H, O-CH₂-), 2.21 – 2.10 (m, 4H, -CH₂-), 1.88 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.18 (m, 72H, -CH₂-), 0.92 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.84 – 0.77 (m, 4H, Si-CH₂), 0.76 – 0.66 (m, 12H, Si-CH₂).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.13 (s).

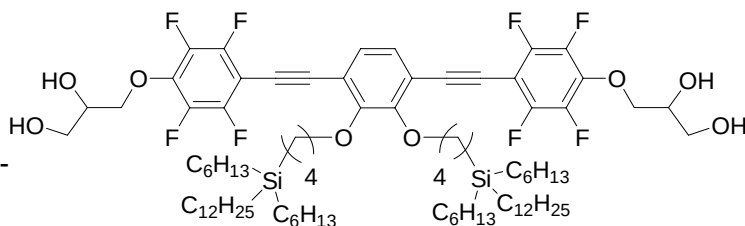
¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 160.02, 154.00, 133.26, 127.87, 119.67, 115.44, 115.22 (Ar-C), 95.59, 85.27 (-C≡C-), 74.08 (O-CH₂-), 71.11 (O-CH-), 70.86, 64.06 (O-CH₂-), 34.92, 34.07, 33.73, 31.92, 31.64, 29.86, 29.80, 29.78, 29.73, 29.48, 29.41, 24.16, 24.12, 22.76, 22.72, 20.94 (-CH₂-), 14.14, 14.06 (-CH₃), 12.78, 12.65 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₈H₁₄₂O₈Si₂Li: 1342.0399 gef.: 1342.0424

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (H4.6/12)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.26)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 194 mg; 0.131 mmol (51 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₃₄O₈F₈Si₂ $M = 1480.11 \text{ g/mol}$
Cr <20 [-] 3D 128 [3.1] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.43 (s, 2H, Ar-*H*), 4.89 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.79 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.57 – 4.52 (m, 2H, O-CH-), 4.49 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 4.22 – 4.17 (m, 4H, O-CH₂-), 2.23 – 2.13 (m, 4H, -CH₂-), 1.88 – 1.76 (m, 4H, -CH₂-), 1.56 – 1.18 (m, 72H, -CH₂-), 0.92 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.85 – 0.79 (m, 4H, Si-CH₂), 0.78 – 0.66 (m, 12H, Si-CH₂).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.11 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -138.41 (dd, ³J_{F,F} = 21.7 Hz, ⁴J_{F,F} = 7.4 Hz, Ar-*F*), -156.81 (dd, ³J_{F,F} = 21.3 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-*F*).

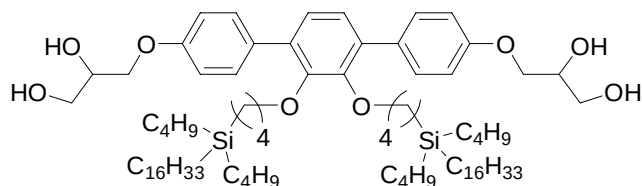
¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 154.32, 147.46 (d, ¹J_{C,F} = 250.0 Hz, Ar-C), 141.10 (d, ¹J_{C,F} = 246.6 Hz, Ar-C), 139.82 (d, ²J_{C,F} = 37.5 Hz, Ar-C), 128.26, 119.23 (Ar-C), 97.47, 96.83 (-C≡C-), 77.61, 74.49 (O-CH₂-), 71.70 (O-CH-), 63.52 (O-CH₂-), 34.75, 34.07, 33.73, 31.92, 31.63, 29.85, 29.80, 29.78, 29.73, 29.47, 29.41, 24.14, 24.11, 22.75, 22.72, 20.83 (-CH₂-), 14.11, 14.04 (-CH₃), 12.74, 12.61 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺+Li⁺-ber. für C₈₈H₁₃₄O₈F₈Si₂Li: 1485.9646 gef.: 1485.9615

2',3'-Bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis(2,3-dihydroxypropyloxy)-*p*-terphenyl (D4.4/16)

Ansatz:

- 1.) 2',3'-Bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.15)



(400 mg; 0.292 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
 3.) THF (25 mL)
 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 254 mg; 0.197 mmol (68 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₀H₁₄₂O₈Si₂ $M = 1288.14$ g/mol
 Cr₁ 25 [24.6] Cr₂ 52 [15.7] Cub//Ia $\bar{3}d$ 139 [3.3] Iso ($T/^{\circ}\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.81 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.32 (s, 2H, Ar-*H*), 7.26 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.65 – 4.54 (m, 4H, O-CH₂-, O-CH-), 4.48 (dd, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.30 – 4.20 (m, 4H, O-CH₂-), 4.10 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.93 – 1.82 (m, 4H, -CH₂-), 1.62 – 1.51 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 – 1.19 (m, 72H, -CH₂-), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, -CH₃), 0.73 – 0.59 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.08 (s).

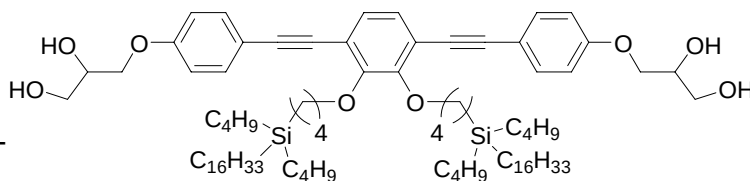
¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 158.96, 150.97, 131.05, 130.71, 125.61, 114.55 (Ar-C), 73.44 (O-CH₂-), 71.29 (O-CH-), 70.70, 64.22 (O-CH₂-), 34.82, 34.08, 31.92, 29.88, 29.84, 29.82, 29.80, 29.79, 29.78, 29.72, 29.49, 29.41, 26.97, 26.37, 24.13, 22.73, 20.90 (-CH₂-), 14.07, 13.85 (-CH₃), 12.74, 12.62, 12.33 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₀H₁₄₂O₈Si₂Li: 1294.0399 gef.: 1294.0403

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (F4.4/16)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.27)



(500 mg; 0.353 mmol)

- 2.) PPTS (Spatelspitze)
 3.) THF (25 mL)
 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
 Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 374 mg; 0.280 mmol (79 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₄₂O₈Si₂ $M = 1336.19 \text{ g/mol}$
 Cr <20 [-] Cub/*Pm* $\bar{3}$ *m* 149 [4.0] Iso (*T*/°C, [ΔH /kJ·mol⁻¹])

¹H-NMR (500 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.69 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.35 (s, 2H, Ar-*H*), 7.11 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.56 – 4.43 (m, 8H, O-CH₂-, O-CH-), 4.39 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.21 – 4.14 (m, 4H, O-CH₂-), 2.15 – 2.07 (m, 4H, -CH₂-), 1.81 – 1.72 (m, 4H, -CH₂-), 1.48 – 1.16 (m, 72H, -CH₂-), 0.93 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃), 0.84 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.78 – 0.71 (m, 4H, Si-CH₂), 0.70 – 0.59 (m, 12H, Si-CH₂).

²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.08 (s).

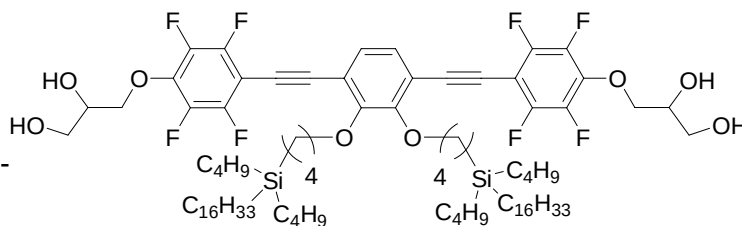
¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 159.99, 153.98, 133.23, 127.84, 119.65, 115.40, 115.19 (Ar-C), 95.57, 85.23 (-C $\equiv$ C-), 74.05 (O-CH₂-), 71.09 (O-CH-), 70.84, 64.02 (O-CH₂-), 34.89, 34.04, 31.88, 29.83, 29.79, 29.78, 29.76, 29.75, 29.74, 29.68, 29.44, 29.37, 26.94, 26.33, 24.10, 22.69, 20.87 (-CH₂-), 14.03, 13.81 (-CH₃), 12.72, 12.56, 12.29 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₈H₁₄₂O₈Si₂Li: 1342.0399 gef.: 1342.0415

1,4-Bis[4-(2,3-dihydroxypropyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (H4.4/16)

Ansatz:

- 1.) 1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.28) (600 mg; 0.385 mmol)



- 2.) PPTS (Spatelspitze)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) MeOH (25 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV11 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃/MeOH = 9/1 (v/v)
Umkristallisation aus MeOH/THF

Ausbeute: 312 mg; 0.211 mmol (55 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Analytik: C₈₈H₁₃₄O₈F₈Si₂ $M = 1480.11$ g/mol
Cr₁ 45 [45.3] Cr₂ 57 [6.7] Cub/*la*3d 117 [2.1] Iso ($T/^\circ\text{C}$, [$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$])

¹H-NMR (400 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 7.43 (s, 2H, Ar-H), 4.89 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.79 (dd, ³J_{H,H} = 10.0 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.57 – 4.51 (m, 2H, O-CH-), 4.48 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 4.22 – 4.17 (m, 4H, O-CH₂-), 2.21 – 2.11 (m, 4H, -CH₂-), 1.85 – 1.73 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.18 (m, 72H, -CH₂-), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃), 0.83 – 0.76 (m, 4H, Si-CH₂), 0.74 – 0.62 (m, 12H, Si-CH₂).

²⁹Si-NMR (80 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 3.10 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = -138.42 (dd, ³J_{F,F} = 21.6 Hz, ⁴J_{F,F} = 7.3 Hz, Ar-F), -156.81 (dd, ³J_{F,F} = 21.3 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-F).

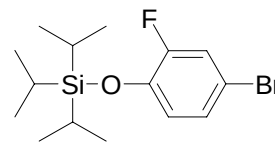
¹³C-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅), δ [ppm] = 154.32, 147.46 (d, ¹J_{C,F} = 256.6 Hz, Ar-C), 141.10 (d, ¹J_{C,F} = 246.3 Hz, Ar-C), 139.83 (d, ²J_{C,F} = 37.2 Hz, Ar-C), 128.25, 119.23 (Ar-C), 97.47, 96.83 (-C≡C-), 77.62, 74.49 (O-CH₂-), 71.70 (O-CH-), 63.52 (O-CH₂-), 34.75, 34.07, 31.91, 29.86, 29.82, 29.80, 29.79, 29.78, 29.71, 29.46, 29.39, 26.96, 26.34, 24.11, 22.72, 20.78 (-CH₂-), 14.04, 13.79 (-CH₃), 12.71, 12.55, 12.28 (Si-CH₂-).

HR-ESI (m/z): [M]⁺Li⁺-ber. für C₈₈H₁₃₄O₈F₈Si₂Li: 1485.9646 gef.: 1485.9662

5.6 Zwischenstufen

(4-Brom-2-fluorphenoxy)triisopropylsilan (5)^[58]

4-Brom-2-fluorphenol (5.0 g; 2.9 mL; 26.18 mmol) und Imidazol (3.5 g; 2.8 mL; 51.41 mmol) werden in *N,N*-Dimethylformamid (100 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird langsam Triisopropylsilylchlorid (6.1 g; 6.8 mL; 31.64 mmol) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bei Raumtemperatur für 4 Stunden gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit destilliertem Wasser (50 mL) verdünnt und mit *n*-Hexan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 335 mbar) abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: *n*-Hexan).



Ausbeute: 8.8 g; 25.34 mmol (85 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₁₅H₂₄OBrFSi $M = 347.34$ g/mol

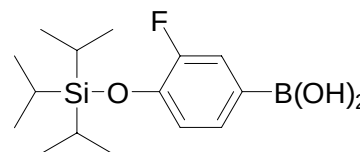
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.20 (dd, ³J_{H,F} = 10.1 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.12 – 7.07 (m, 1H, Ar-*H*), 6.81 (dd, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H,F} = 8.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 1.31 – 1.20 (m, 3H, Si-*CH*-), 1.09 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 18H, -*CH*₃).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -128.70 (dd, ³J_{F,H} = 9.5 Hz, ⁴J_{F,H} = 9.5 Hz, Ar-*F*).

3-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)phenylboronsäure (6)^[101]

Ansatz:

- 1.) (4-Brom-2-fluorphenoxy)-triisopropylsilan (5) (8.8 g; 25.34 mmol)
- 2.) *n*-Butyllithium (15.8 mL; 1.6 M in *n*-Hexan; 25.34 mmol)
- 3.) Trimethylborat (4.7 g; 5.1 mL; 76.02 mmol)
- 4.) THF (abs.) (100 mL)
- 5.) HCl (10 %ig) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV1 durchgeführt.

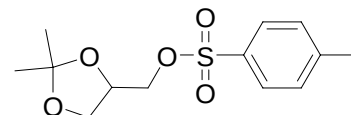
Reinigung: Umkristallisation aus *n*-Pentan
 Ausbeute: 4.7 g; 15.05 mmol (59 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 218°C Lit.: 220°C^[101]
 Analytik: C₁₅H₂₆O₃BFSi $M = 312.26$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.86 – 7.81 (m, 2H, Ar-*H*), 7.05 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H,F}} = 8.1$ Hz, 1H, Ar-*H*), 1.37 – 1.27 (m, 3H, Si-*CH*-), 1.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 18H, -*CH*₃).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -133.07 (dd, $^3J_{\text{F,H}} = 10.7$ Hz, $^4J_{\text{F,H}} = 8.4$ Hz, Ar-*F*).

2,2-Dimethyl-4-(*p*-toluensulfonyloxymethyl)-1,3-dioxolan (1)^[102]

D,L-1,2-Isopropylidenglycerol (60.0 g; 0.46 mol) und Natriumhydroxid (27.2 g; 0.68 mol) werden in einer Mischung aus Tetrahydrofuran (400 mL) und destilliertem Wasser (100 mL) unter Eiskühlung vorgelegt. Zu dem Gemisch wird portionsweise Tosylchlorid (95.4 g; 0.50 mol) zugegeben, sodass der Reaktionsansatz eine Temperatur von 5°C nicht überschreitet. Das Gemisch wird unter Eiskühlung für 3 Stunden gerührt. Anschließend wird die Reaktion mit Wasser (200 mL) verdünnt. Das Gemisch wird mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Umkristallisation aus *n*-Pentan.^[102]



Ausbeute: 125.6 g; 0.44 mmol (95 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 48°C Lit.: 49 – 50°C^[103]

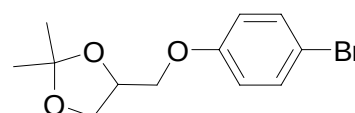
Analytik: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ $M = 286.33$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 2H, Ar-*H*), 4.30 – 4.24 (m, 1H, O-*CH*-), 4.07 – 3.93 (m, 3H, O-*CH*₂-), 3.79 – 3.73 (m, 1H, O-*CH*₂-), 2.44 (s, 3H, Ar-*CH*₃), 1.33 (s, 3H, -*CH*₃), 1.30 (s, 3H, -*CH*₃).

4-(4-Bromphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (2)^[104]

Ansatz:

- 1.) 2,2-Dimethyl-4-(*p*-toluensulfonyloxymethyl)-1,3-dioxolan (1) (20.4 g; 71.30 mmol)
- 2.) 4-Bromphenol (12.3 g; 71.30 mmol)
- 3.) K_2CO_3 (42.0 g; 0.30 mol)
- 4.) DMF (100 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Umkristallisation aus *n*-Pentan

Ausbeute: 19.8 g; 68.90 mmol (97 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 32°C Lit.: 33°C^[104]

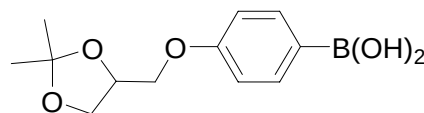
Analytik: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$ $M = 287.14$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.38 – 7.32 (m, 2H, Ar-H), 6.81 – 6.76 (m, 2H, Ar-H), 4.47 – 4.42 (m, 1H, O-CH-), 4.15 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, O-CH₂-), 4.01 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, O-CH₂-), 3.94 – 3.85 (m, 2H, O-CH₂-), 1.45 (s, 3H, -CH₃), 1.39 (s, 3H, -CH₃).

4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure (3)^[54]

Ansatz:

- 1.) 4-(4-Bromphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (2) (24.3 g; 84.63 mmol)
- 2.) *n*-Butyllithium (84.0 mL; 1.6 M in *n*-Hexan; 84.63 mmol)
- 3.) Trimethylborat (27.0 g; 29.6 mL; 0.26 mol)
- 4.) THF (abs.) (200 mL)
- 5.) Sörensen-Puffer (pH = 5; 380 mL)



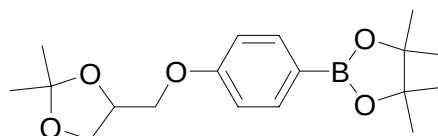
Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV1 durchgeführt.

Reinigung: Umkristallisation aus CHCl_3
 Ausbeute: 8.6 g; 34.12 mmol (43 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 98°C Lit.: 95°C^[54]
 Analytik: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{B}$ $M = 252.06$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6), δ [ppm] = 7.82 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.48 – 4.43 (m, 1H, O-CH-), 4.15 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, O-CH₂-), 4.10 – 4.02 (m, 2H, O-CH₂-), 3.86 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 1H, O-CH₂-), 2.79 (s, 2H, -OH), 1.38 (s, 3H, -CH₃), 1.33 (s, 3H, -CH₃).

4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäurepinakolester (4)

4-(4-Bromphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (2) (5.0 g; 17.41 mmol), Bis(pinacolato)diboran (4.0 g; 15.67 mmol) und Kaliumacetat (5.1 g; 52.23 mmol) werden unter einer Inertatmosphäre in *N,N*-



Dimethylformamid (100 mL) vorgelegt. Anschließend wird der Katalysator $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.38 g; 0.522 mmol) zugegeben und das Gemisch für 24 Stunden auf 80°C erwärmt. Nach erfolgter Reaktion wird destilliertes Wasser (50 mL) zugegeben. Der Reaktionsansatz wird mit Essigsäureethylester (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 240 mbar) abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt über eine Säulenchromatographie (Eluent: CHCl_3).^[57]

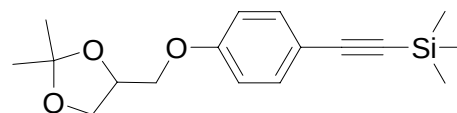
Ausbeute: 3.1 g; 9.15 mmol (58 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{B}$ $M = 334.20$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.76 – 7.71 (m, 2H, Ar-*H*), 6.92 – 6.87 (m, 2H, Ar-*H*), 4.52 – 4.44 (m, 1H, O-*CH*-), 4.16 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, O-*CH*₂-), 4.08 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, O-*CH*₂-), 3.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, O-*CH*₂-), 3.90 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 1H, O-*CH*₂-), 1.46 (s, 3H, -*CH*₃), 1.40 (s, 3H, -*CH*₃) 1.33 (s, 12H, -*CH*₃).

4-(4-Trimethylsilylethynylphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (7)^[104]

Ansatz:

- 1.) 4-(4-Bromphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (2) (10.0 g; 40.00 mmol)
- 2.) Trimethylsilylacetylen (5.1 g; 7.3 mL; 52.00 mmol)
- 3.) Et_3N (100 mL)
- 4.) CuI (0.16 g; 0.80 mmol)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.2 g; 1.04 mmol)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan} = 4/1$ (v/v)

Ausbeute: 10.9 g; 35.80 mmol (90 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

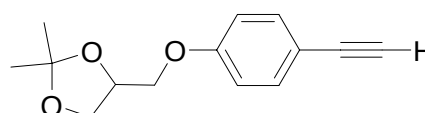
Analytik: $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$ $M = 304.36$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.41 – 7.37 (m, 2H, Ar-*H*), 6.83 – 6.79 (m, 2H, Ar-*H*), 4.46 – 4.41 (m, 1H, O-*CH*-), 4.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, O-*CH*₂-), 4.02 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, O-*CH*₂-), 3.91 – 3.87 (m, 2H, O-*CH*₂-), 1.44 (s, 3H, -*CH*₃), 1.39 (s, 3H, -*CH*₃), 0.23 (s, 9H, Si-*CH*₃).

4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylen (8)^[104]

Ansatz:

- 1.) 4-(4-Trimethylsilylethynylphenoxy)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (7) (10.9 g; 35.80 mmol)
- 2.) K_2CO_3 (24.9 g; 0.18 mol)
- 3.) MeOH (50 mL)
- 4.) CH_2Cl_2 (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV4 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 3.3 g; 14.21 mmol (40 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ $M = 232.27$ g/mol

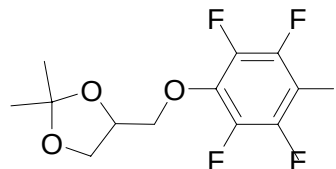
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.42 – 7.38 (m, 2H, Ar-*H*), 6.86 – 6.81 (m, 2H, Ar-*H*), 4.47 – 4.41 (m, 1H, O-*CH*-), 4.13 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, O-*CH*₂-), 4.02 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$

Hz, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 1H, O-CH₂-), 3.91 – 3.86 (m, 2H, O-CH₂-), 3.00 (s, 1H, Alkynyl-H), 1.44 (s, 3H, -CH₃), 1.38 (s, 3H, -CH₃).

4-(4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (9)^[105]

Ansatz:

- | | |
|------------------------------------|----------------------|
| 1.) D,L-1,2-Isopropylidenglycerol | (25.5 g; 87.00 mmol) |
| 2.) Pentafluoriodbenzol | (11.5 g; 87.00 mmol) |
| 3.) K ₂ CO ₃ | (60.0 g; 0.44 mol) |
| 4.) DMF | (100 mL) |
| 5.) TBAI | (Spatelspitze) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 29.1 g; 71.66 mmol (82 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₂H₁₁O₃F₄I M = 406.10 g/mol

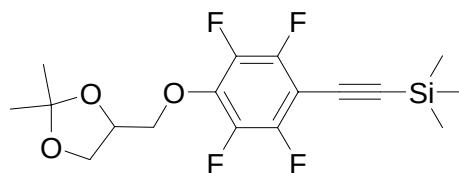
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 4.48 – 4.41 (m, 1H, O-CH-), 4.30 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.2$ Hz, 1H, O-CH₂-), 4.19 (dd, $^3J_{H,H} = 10.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.7$ Hz, 1H, O-CH₂-), 4.15 (dd, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 1H, O-CH₂-), 3.95 (dd, $^3J_{H,H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.5$ Hz, 1H, O-CH₂-), 1.42 (s, 3H, -CH₃), 1.38 (s, 3H, -CH₃).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -121.09 (td, $^3J_{F,F} = 10.3$ Hz, $^4J_{F,F} = 5.0$ Hz, Ar-F), -154.12 (td, $^3J_{F,F} = 10.2$ Hz, $^4J_{F,F} = 5.0$ Hz, Ar-F).

4-(4-Trimethylsilylethynyl-2,3,5,6-tetrafluorphenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (10)^[105]

Ansatz:

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1.) 4-(4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (9) | (13.6 g; 33.49 mmol) |
| 2.) Trimethylsilylacetylen | (3.9 g; 5.6 mL; 40.19 mmol) |
| 3.) Et ₃ N | (100 mL) |
| 4.) CuI | (0.13 g; 0.67 mmol) |
| 5.) Pd(PPh ₃) ₄ | (1.2 g; 1.00 mmol) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 12.5 g; 33.21 mmol (99 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₇H₂₀O₃F₄Si M = 376.41 g/mol

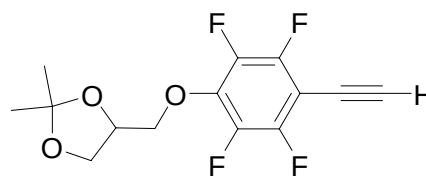
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 4.46 – 4.40 (m, 1H, O-CH-), 4.30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 1H, O-CH₂-), 4.21 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H, O-CH₂-), 4.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, O-CH₂-), 3.94 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H, O-CH₂-), 1.42 (s, 3H, -CH₃), 1.37 (s, 3H, -CH₃), 0.27 (s, 9H, Si-CH₃).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -137.49 (td, $^3J_{\text{F,F}} = 10.3$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 3.4$ Hz, Ar-F), -157.15 (td, $^3J_{\text{F,F}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 3.0$ Hz, Ar-F).

4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11)^[105]

Ansatz:

- 1.) 4-(4-Trimethylsilylethynyl-2,3,5,6-tetrafluorphenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (10) (12.5 g; 33.21 mmol)
- 2.) K_2CO_3 (22.9 g; 0.17 mol)
- 3.) MeOH (50 mL)
- 4.) CH_2Cl_2 (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV4 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3/n -Hexan = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 5.2 g; 17.09 mmol (52 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

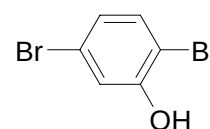
Analytik: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{F}_4$ $M = 304.23$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 4.48 – 4.40 (m, 1H, O-CH-), 4.32 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz, 1H, O-CH₂-), 4.23 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H, O-CH₂-), 4.15 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, O-CH₂-), 3.94 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H, O-CH₂-), 3.55 (s, 1H, Alkynyl-H), 1.42 (s, 3H, -CH₃), 1.38 (s, 3H, -CH₃).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -137.48 (td, $^3J_{\text{F,F}} = 10.7$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 4.0$ Hz, Ar-F), -156.71 (td, $^3J_{\text{F,F}} = 10.6$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 3.9$ Hz, Ar-F).

2,5-Dibromphenol (12)^[63]

2,5-Dibromanilin (25.0 g; 0.10 mol) wird in konzentrierter Schwefelsäure (85 mL) unter Eiskühlung vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird eine Lösung aus Natriumnitrit (7.6 g; 0.11 mol) und konzentrierter Schwefelsäure (85 mL), welche ebenfalls unter Eiskühlung vorbereitet wurde, langsam tropfenweise zugegeben, sodass das Gemisch eine Temperatur von 5°C nicht überschreitet. Anschließend wird das Gemisch unter Eiskühlung 2 Stunden gerührt. Zu dem Reaktionsansatz wird nun destilliertes Wasser (100 mL) zugegeben und auf 100°C erwärmt. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Stickstoffentwicklung mehr sichtbar ist. Der Ansatz wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Anschließend wird das Gemisch mit



Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C, 850 mbar) abdestilliert. Dabei ist zu beachten, dass das Produkt leicht sublimieren kann. Anschließend wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Eluent: CH₂Cl₂) und Umkristallisation aus *n*-Pentan/CH₂Cl₂ gereinigt.^[63]

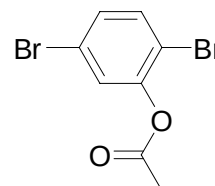
Ausbeute: 17.4 g; 69.08 mmol (69 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 72°C Lit.: 73 – 74°C^[63]
 Analytik: C₆H₄OBr₂ $M = 251.89 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.31 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.19 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.95 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 5.54 (s, 1H, Ar-OH).

2,5-Dibromphenylacetat (13)^[106]

Ansatz:

- 1.) 2,5-Dibromphenol (12) (5.0 g; 19.85 mmol)
- 2.) Essigsäureanhydrid (2.2 g; 2.1 mL; 21.83 mmol)
- 3.) Triethylamin (2.2 g; 3.0 mL; 21.83 mmol)
- 4.) Dichlormethan (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV5 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CH₂Cl₂
 Umkristallisation aus *n*-Pentan

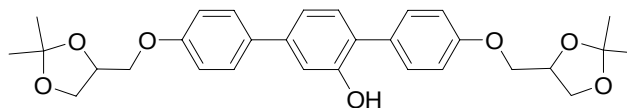
Ausbeute: 4.0 g; 13.61 mmol (69 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 55°C Lit.: 57 – 58°C^[106]
 Analytik: C₈H₆O₂Br $M = 293.93 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.30 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.26 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.3 Hz, 1H, Ar-*H*), 2.35 (s, 3H, -CH₃).

4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31)^[51]

Ansatz:

- 1.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-phenylboronsäure (3) (7.5 g; 29.94 mmol)
- 2.) 2,5-Dibromphenylacetat (13) (4.0 g; 13.61 mmol)
- 3.) THF (50 mL)
- 4.) NaHCO₃-Lsg. (50 mL)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (0.8 g; 0.681 mmol)
- 6.) NaOH (2.2 g; 54.44 mmol)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 4/1$ (v/v)
Umkristallisation aus EtOH

Ausbeute: 6.2 g; 12.24 mmol (90 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 136°C Lit.: $138 - 140^\circ\text{C}$ ^[51]

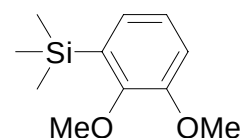
Analytik: $\text{C}_{54}\text{H}_{84}\text{O}_7\text{Si}$ $M = 873.28$ g/mol

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.26 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.19 – 7.16 (m, 2H, Ar-*H*), 7.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6.99 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 2H, Ar-*H*), 5.21 (s, 1H, Ar-OH), 4.55 – 4.47 (m, 2H, O-CH-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-CH₂-), 4.14 – 4.09 (m, 2H, O-CH₂-), 4.03 – 3.97 (m, 2H, O-CH₂-), 3.95 – 3.91 (m, 2H, O-CH₂-), 1.48 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃).

1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol (15)^[107]

Ansatz:

- 1.) 1,2-Dimethoxybenzol (20.0 g; 0.14 mol)
- 2.) *n*-Butyllithium (100 mL; 1.6 M in *n*-Hexan; 0.16 mol)
- 3.) Trimethylsilylchlorid (19.6 g; 22.5 mL; 0.18 mol)
- 4.) TMEDA (20 mL)
- 5.) *n*-Hexan (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV7 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 31.0 g; 0.14 mol (100 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

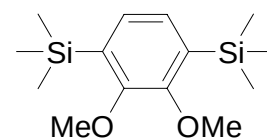
Analytik: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ $M = 210.34$ g/mol

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.08 – 7.03 (m, 1H, Ar-*H*), 6.98 – 6.93 (m, 2H, Ar-*H*), 3.87 (s, 3H, O-CH₃), 3.86 (s, 3H, O-CH₃), 0.29 (s, 9H, Si-CH₃).

1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (16)^[107]

Ansatz:

- 1.) 1-Trimethylsilyl-2,3-dimethoxybenzol (15) (31.0 g; 0.14 mol)
- 2.) *n*-Butyllithium (100 mL; 1.6 M in *n*-Hexan; 0.16 mol)
- 3.) Trimethylsilylchlorid (19.6 g; 22.5 mL; 0.18 mol)
- 4.) TMEDA (20 mL)
- 5.) *n*-Hexan (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV7 durchgeführt.

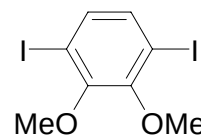
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 27.3 g; 94.61 mmol (68 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: $C_{14}H_{26}O_2Si_2$ $M = 288.56 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.11 (s, 2H, Ar-H), 3.83 (s, 6H, O-CH₃), 0.29 (s, 18H, Si-CH₃).

3,6-Diiod-1,2-dimethoxybenzol (17)^[107]

1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dimethoxybenzol (16) (27.3 g; 94.61 mmol) wird in Dichlormethan (abs.; 100 mL) unter Eiskühlung vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird Iodmonochlorid (32.3 g; 0.20 mol) in Dichlormethan (abs.; 100 mL) langsam zugetropft. Nach der Zugabe wird der Reaktionsansatz für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die überschüssigen Halogenide mittels einer gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung vernichtet. Das Gemisch wird mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 850 mbar) abdestilliert. Das Produkt wird mittels Umkristallisation aus absolutem Ethanol erhalten.^[107]

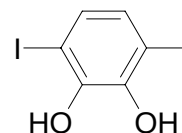


Ausbeute: 11.4 g; 29.24 mmol (31 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 45°C Lit.: 46-47°C^[66]
 Analytik: $C_8H_6O_2I_2$ $M = 389.94 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.24 (s, 2H, Ar-H), 3.87 (s, 6H, O-CH₃).

3,6-Diiodocatechol (18)^[107]

3,6-Diiod-1,2-dimethoxybenzol (17) (11.4 g; 29.24 mmol) wird in Dichlormethan (abs.; 100 mL) bei -78°C (MeOH/N₂-Kältebad) vorgelegt. Anschließend wird Bortribromid (30.1 g; 11.1 mL; 0.12 mol) in Dichlormethan (abs.; 50 mL) tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe wird das Gemisch für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Bortribromid wird mit destilliertem Wasser vernichtet. Der Reaktionsansatz wird mit Essigsäureethylester (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck (40°C; 240 mbar) abdestilliert. Mittels Säulenchromatographie (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 50/1$ (v/v)) erfolgt die Reinigung des Produktes.^[107]



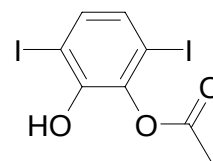
Ausbeute: 8.8 g; 24.32 mmol (83 % d.Th.)
 Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 102°C Lit.: 105 – 106°C^[66]
 Analytik: $C_6H_4O_2I_2$ $M = 361.89 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.00 (s, 2H, Ar-H), 5.61 (s, 2H, Ar-OH).

3,6-Diiod-2-hydroxyphenylacetat (20)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiodcatechol (18) (5.0 g; 13.80 mmol)
- 2.) Essigsäureanhydrid (1.4 g; 1.3 mL; 13.80 mmol)
- 3.) Acetonitril (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV5 Variante B durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 4.5 g; 11.14 mmol (81 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 155°C

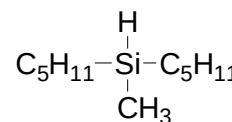
Analytik: C₈H₆O₃I₂ M = 403.94 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.28 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 5.42 (s, 1H, Ar-OH), 2.40 (s, 3H, -CH₃).

Di-*n*-pentylmethylsilan (24.1)^[100]

Ansatz:

- 1.) Dichlormethylsilan (3.0 g; 2.7 mL; 26.08 mmol)
- 2.) 1-Brompentan (9.1 g; 7.4 mL; 59.98 mmol)
- 3.) Magnesium (1.6 g; 65.20 mmol)
- 4.) Diethylether (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 4.7 g; 25.21 mmol (97 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₁H₂₆Si M = 186.40 g/mol

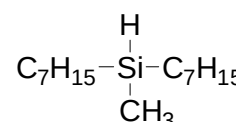
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.80 – 3.70 (m, 1H, Si-H), 1.41 – 1.21 (m, 12H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃), 0.65 – 0.49 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.04 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -9.82 (s).

Di-*n*-heptylmethylsilan (24.2)^[108]

Ansatz:

- 1.) Dichlormethylsilan (3.0 g; 2.7 mL; 26.08 mmol)
- 2.) 1-Bromheptan (10.7 g; 9.4 mL; 59.98 mmol)
- 3.) Magnesium (1.6 g; 65.20 mmol)
- 4.) THF (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan
 Ausbeute: 6.2 g; 25.57 mmol (98 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₁₅H₃₄Si $M = 242.51$ g/mol

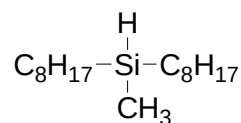
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.79 – 3.70 (m, 1H, Si-*H*), 1.39 – 1.18 (m, 20H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃), 0.65 – 0.49 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.03 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -9.84 (s).

Di-*n*-octylmethylsilan (24.3)^[109]

Ansatz:

- 1.) Dichlormethylsilan (3.8 g; 3.4 mL; 32.79 mmol)
- 2.) 1-Bromooctan (14.6 g; 13.0 mL; 75.42 mmol)
- 3.) Magnesium (2.0 g; 81.98 mmol)
- 4.) THF (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan
 Ausbeute: 7.9 g; 29.20 mmol (89 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₁₂H₃₈Si $M = 270.56$ g/mol

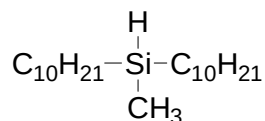
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.78 – 3.73 (m, 1H, Si-*H*), 1.39 – 1.21 (m, 24H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃), 0.65 – 0.51 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.04 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -9.84 (s).

Di-*n*-decylmethylsilan (24.4)^[110]

Ansatz:

- 1.) Dichlormethylsilan (3.8 g; 3.4 mL; 32.79 mmol)
- 2.) 1-Bromodecan (16.7 g; 15.6 mL; 75.42 mmol)
- 3.) Magnesium (2.0 g; 81.98 mmol)
- 4.) THF (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan
 Ausbeute: 8.3 g; 25.41 mmol (77 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₂₁H₄₆Si $M = 326.66$ g/mol

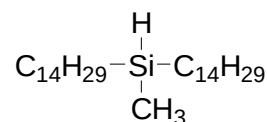
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.78 – 3.72 (m, 1H, Si-H), 1.42 – 1.18 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.68 – 0.50 (m, 4H, Si- CH_2-), 0.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 3H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -9.85 (s).

Di-*n*-tetradecylmethylsilan (24.5)

Ansatz:

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 1.) Dichlormethylsilan | (3.8 g; 3.4 mL; 32.79 mmol) |
| 2.) 1-Bromtetradecan | (20.0 g; 21.5 mL; 72.13 mmol) |
| 3.) Magnesium | (1.8 g; 75.41 mmol) |
| 4.) THF (abs.) | (100 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 11.9 g; 27.12 mmol (83 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 36°C

Analytik: $\text{C}_{29}\text{H}_{62}\text{Si}$ $M = 438.87$ g/mol

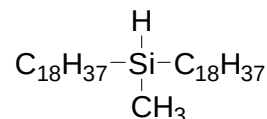
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.79 – 3.71 (m, 1H, Si-H), 1.41 – 1.18 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.65 – 0.50 (m, 4H, Si- CH_2-), 0.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 3H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -9.85 (s).

Di-*n*-octadecylmethylsilan (24.6)^[111]

Ansatz:

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| 1.) Dichlormethylsilan | (2.9 g; 2.6 mL; 25.04 mmol) |
| 2.) Octadecylmagnesiumchlorid | (15.7 g; 100 mL; 50.07 mmol) |
| 3.) THF (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 10.2 g; 18.51 mmol (74 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 56°C

Analytik: $\text{C}_{37}\text{H}_{78}\text{Si}$ $M = 551.08$ g/mol

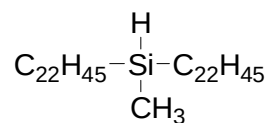
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.78 – 3.72 (m, 1H, Si-H), 1.41 – 1.18 (m, 64H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.65 – 0.50 (m, 4H, Si- CH_2-), 0.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 3H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -9.85 (s).

Di-*n*-docosylmethylsilan (24.7)^[112]

Ansatz:

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| 1.) Dichlormethylsilan | (1.4 g; 1.3 mL; 12.20 mmol) |
| 2.) 1-Bromdocosan | (10.0 g; 25.70 mmol) |
| 3.) Magnesium | (0.7 g; 26.90 mmol) |
| 4.) THF (abs.) | (50 mL) |

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 4.5 g; 6.78 mmol (56 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 56°C

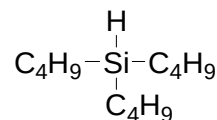
Analytik: C₄₅H₉₄Si *M* = 663.28 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.79 – 3.70 (m, 1H, Si-H), 1.46 – 1.16 (m, 80H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃), 0.65 – 0.48 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.03 (d, ³J_{H,H} = 3.7 Hz, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -9.85 (s).Tri-*n*-butylsilan (26.1)^[113]

Ansatz:

- | | |
|----------------------------|--|
| 1.) Trichlorsilan | (6.8 g; 5.1 mL; 50.00 mmol) |
| 2.) <i>n</i> -Butyllithium | (100 mL; 1.6 M in <i>n</i> -Hexan; 0.16 mol) |

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Das Produkt konnte ohne weitere Aufreinigung erhalten werden.

Ausbeute: 9.1 g; 45.40 mmol (91 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

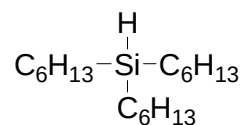
Analytik: C₁₂H₂₈Si *M* = 200.43 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.70 – 3.64 (m, 1H, Si-H), 1.41 – 1.24 (m, 12H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.66 – 0.52 (m, 6H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -6.30 (s).Tri-*n*-hexylsilan (26.2)^[114]

Ansatz:

- | | |
|-------------------|-------------------------------|
| 1.) Trichlorsilan | (3.6 g; 2.7 mL; 26.34 mmol) |
| 2.) 1-Bromhexan | (14.3 g; 12.2 mL; 86.92 mmol) |
| 3.) Magnesium | (2.2 g; 92.19 mmol) |
| 4.) THF (abs.) | (100 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 4.2 g; 14.76 mmol (56 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{18}H_{40}Si$ $M = 284.59$ g/mol

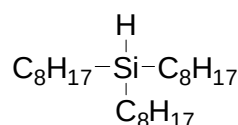
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 3.69 – 3.64 (m, 1H, Si-H), 1.41 – 1.21 (m, 24H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 9H, $-CH_3$), 0.63 – 0.52 (m, 6H, Si- CH_2-).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = -6.46 (s).

Tri-*n*-octylsilan (26.3)^[115]

Ansatz:

- 1.) Trichlorsilan (5.0 g; 3.8 mL; 36.58 mmol)
- 2.) 1-Bromooctan (23.3 g; 21.0 mL; 0.12 mol)
- 3.) Magnesium (3.1 g; 0.13 mol)
- 4.) THF (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 13.2 g; 35.80 mmol (98 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{24}H_{52}Si$ $M = 368.74$ g/mol

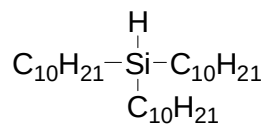
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 3.69 – 3.64 (m, 1H, Si-H), 1.47 – 1.19 (m, 36H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 9H, $-CH_3$), 0.66 – 0.53 (m, 6H, Si- CH_2-).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = -6.47 (s).

Tri-*n*-decylsilan (26.4)^[116]

Ansatz:

- 1.) Trichlorsilan (3.6 g; 2.7 mL; 26.34 mmol)
- 2.) 1-Bromodecan (18.6 g; 17.4 mL; 84.29 mmol)
- 3.) Magnesium (2.2 g; 92.19 mmol)
- 4.) THF (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 9.9 g; 21.86 mmol (83 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{30}H_{64}Si$ $M = 452.90$ g/mol

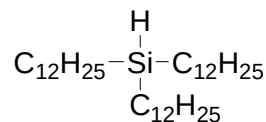
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.69 – 3.65 (m, 1H, Si-H), 1.42 – 1.20 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 9H, $-\text{CH}_3$), 0.61 – 0.54 (m, 6H, Si- CH_2-).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -6.46 (s).

Tri-*n*-dodecylsilan (26.5)^[117]

Ansatz:

- 1.) Trichlorsilan (3.6 g; 2.7 mL; 26.34 mmol)
- 2.) 1-Bromdodecan (21.7 g; 20.8 mL; 86.92 mmol)
- 3.) Magnesium (2.2 g; 92.19 mol)
- 4.) THF (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante A* durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 11.4 g; 21.23 mmol (81 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{Si}$ $M = 537.05$ g/mol

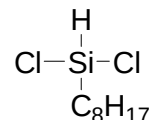
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.69 – 3.64 (m, 1H, Si-H), 1.41 – 1.20 (m, 60H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 9H, $-\text{CH}_3$), 0.63 – 0.54 (m, 6H, Si- CH_2-).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -6.47 (s).

Dichlor-*n*-octylsilan (28.1)^[118]

Ansatz:

- 1.) Trichlorsilan (27.1 g; 20.2 mL; 0.20 mol)
- 2.) Octylmagnesiumbromid (43.5 g; 100 mL; 0.20 mol)
- 3.) Et_2O (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante B* durchgeführt.

Reinigung: Vakuumdestillation (50 °C; 0.5 mbar)

Ausbeute: 13.5 g; 63.32 mmol (32 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Si}$ $M = 213.21$ g/mol

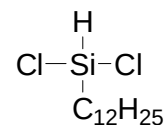
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 5.51 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H), 1.58 – 1.49 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.44 – 1.23 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 1.23 – 1.17 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 11.59 (s).

Dichlor-*n*-dodecylsilan (28.2)^[119]

Ansatz:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1.) Trichlorsilan | (13.6 g; 10.1 mL; 0.10 mol) |
| 2.) Dodecylmagnesiumbromid | (27.4 g; 100 mL; 0.10 mol) |
| 3.) Et ₂ O (abs.) | (100 mL) |

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante B* durchgeführt.

Reinigung: Vakuumdestillation (115 °C; 0.2 mbar)

Ausbeute: 18.9 g; 70.17 mmol (70 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

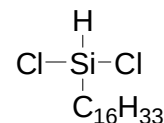
Analytik: C₁₂H₂₆Cl₂Si $M = 269.33 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 5.52 (t, ³J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H), 1.59 – 1.49 (m, 2H, -CH₂-), 1.44 – 1.35 (m, 2H, -CH₂-), 1.35 – 1.23 (m, 16H, -CH₂-), 1.23 – 1.18 (m, 2H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, -CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 11.56 (s).Dichlor-*n*-hexadecylsilan (28.3)

Ansatz:

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| 1.) Trichlorsilan | (13.6 g; 10.1 mL; 0.10 mol) |
| 2.) 1-Bromhexadecan | (33.6 g; 33.6 mL; 0.11 mol) |
| 3.) Magnesium | (3.2 g; 0.13 mol) |
| 4.) Et ₂ O (abs.) | (200 mL) |

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 *Variante B* durchgeführt.

Reinigung: Vakuumdestillation (165 °C; 0.5 mbar)

Ausbeute: 9.2 g; 28.27 mmol (28 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₆H₃₄Cl₂Si $M = 325.44 \text{ g/mol}$

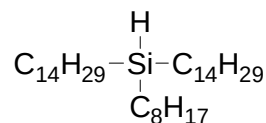
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 5.51 (t, ³J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H), 1.59 – 1.48 (m, 2H, -CH₂-), 1.44 – 1.34 (m, 2H, -CH₂-), 1.34 – 1.23 (m, 24H, -CH₂-), 1.23 – 1.17 (m, 2H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 11.59 (s).

Di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilan (29.1)

Ansatz:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1.) Dichlor- <i>n</i> -octylsilan (28.1) | (6.0 g; 28.14 mmol) |
| 2.) 1-Bromtetradecan | (18.0 g; 19.3 mL; 64.72 mmol) |
| 3.) Magnesium | (1.7 g; 70.35 mol) |
| 4.) THF (abs.) | (100 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 10.9 g; 20.30 mmol (72 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₆H₇₆Si $M = 537.05 \text{ g/mol}$

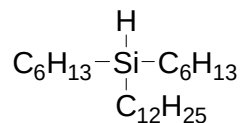
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.69 – 3.63 (m, 1H, Si-*H*), 1.38 – 1.19 (m, 60H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 9H, -CH₃), 0.61 – 0.53 (m, 6H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -6.47 (s).

Di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilan (29.2)

Ansatz:

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1.) Dichlor- <i>n</i> -dodecylsilan (28.2) | (4.0 g; 14.85 mmol) |
| 2.) 1-Bromhexan | (5.6 g; 4.7 mL; 34.16 mmol) |
| 3.) Magnesium | (0.9 g; 37.13 mol) |
| 4.) THF (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 3.0 g; 8.14 mmol (55 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₄H₅₂Si $M = 368.76 \text{ g/mol}$

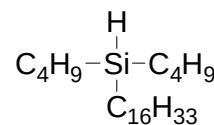
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.69 – 3.64 (m, 1H, Si-*H*), 1.41 – 1.20 (m, 36H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 3H, -CH₃), 0.62 – 0.54 (m, 6H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -6.46 (s).

Di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilan (29.3)

Ansatz:

- 1.) Dichlor-*n*-hexadecylsilan (28.3) (5.0 g; 15.36 mmol)
 2.) *n*-Butyllithium (2.2 g; 21.1 mL; 33.80 mmol)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV8 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Das Produkt wurde ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.

Ausbeute: 5.6 g; 15.19 mmol (99 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

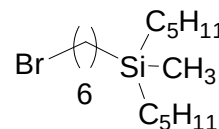
Analytik: $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Si}$ $M = 368.76 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.70 – 3.65 (m, 1H, Si-H), 1.38 – 1.22 (m, 36H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.62 – 0.55 (m, 6H, Si- CH_2-).

 $^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -6.35 (s).(6-Brom-*n*-hexyl)di-*n*-pentylmethyilsilan (25.1)

Ansatz:

- 1.) Di-*n*-pentylmethyilsilan (24.1) (1.0 g; 5.36 mmol)
 2.) 6-Brom-1-hexen (1.0 g; 0.8 mL; 5.90 mmol)
 3.) Karstedt-Kat. (0.15 g; 0.09 mL; 0.161 mmol)
 4.) Et_2O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.0 g; 2.86 mmol (53 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

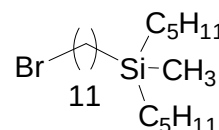
Analytik: $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{BrSi}$ $M = 349.45 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.41 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.91 – 1.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.47 – 1.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.37 – 1.21 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.53 – 0.42 (m, 6H, Si- CH_2-), -0.08 (s, 3H, Si- CH_3).

 $^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.83 (s).(11-Brom-*n*-undecyl)di-*n*-pentylmethyilsilan (25.2)

Ansatz:

- 1.) Di-*n*-pentylmethyilsilan (24.1) (1.0 g; 5.36 mmol)
 2.) 11-Brom-1-undecen (1.4 g; 1.3 mL; 5.90 mmol)
 3.) Karstedt-Kat. (0.15 g; 0.09 mL; 0.161 mmol)
 4.) Et_2O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 0.9 g; 2.15 mmol (40 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₂H₄₇BrSi $M = 419.58$ g/mol

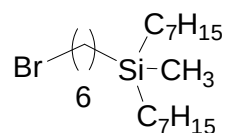
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.41 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.90 – 1.80 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.47 – 1.37 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.37 – 1.18 (m, 26H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃), 0.55 – 0.40 (m, 6H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.81 (s).

(6-Brom-*n*-hexyl)di-*n*-heptylmethylsilan (25.3)

Ansatz:

- 1.) Di-*n*-heptylmethylsilan (24.2) (1.0 g; 4.12 mmol)
- 2.) 6-Brom-1-hexen (0.7 g; 0.6 mL; 4.58 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.12 g; 0.07 mL; 0.124 mmol)
- 4.) Et₂O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.0 g; 2.47 mmol (60 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₁H₄₅BrSi $M = 405.56$ g/mol

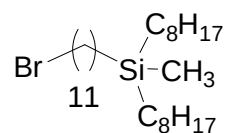
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.41 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.91 – 1.79 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.48 – 1.38 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.38 – 1.17 (m, 24H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.55 – 0.41 (m, 6H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.81 (s).

(11-Brom-*n*-undecyl)di-*n*-octylmethylsilan (25.4)

Ansatz:

- 5.) Di-*n*-octylmethylsilan (24.3) (3.0 g; 11.09 mmol)
- 6.) 11-Brom-1-undecen (2.8 g; 2.7 mL; 12.20 mmol)
- 7.) Karstedt-Kat. (0.43 g; 0.24 mL; 0.400 mmol)
- 8.) Et₂O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 3.5 g; 6.95 mmol (63 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{28}H_{59}BrSi$ $M = 503.74 \text{ g/mol}$

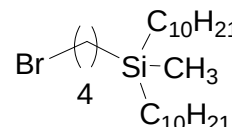
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 3.41 (t, $^3J_{H,H} = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, $-CH_2-Br$), 1.90 – 1.82 (m, 2H, $-CH_2-CH_2-Br$), 1.46 – 1.39 (m, 2H, $-CH_2-CH_2-CH_2-Br$), 1.35 – 1.21 (m, 38H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.0 \text{ Hz}$, 6H, $-CH_3$), 0.51 – 0.43 (m, 6H, $Si-CH_2-$), -0.08 (s, 3H, $Si-CH_3$).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.80 (s).

(4-Brom-*n*-butyl)di-*n*-decylmethylsilan (25.5)

Ansatz:

- 1.) Di-*n*-decylmethylsilan (24.4) (3.2 g; 9.80 mmol)
- 2.) 4-Brom-1-buten (1.5 g; 1.1 mL; 10.78 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.35 g; 0.19 mL; 0.323 mmol)
- 4.) Et_2O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.6 g; 3.47 mmol (35 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{25}H_{53}BrSi$ $M = 461.66 \text{ g/mol}$

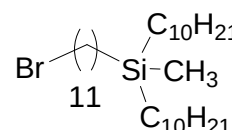
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 3.42 (t, $^3J_{H,H} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, $-CH_2-Br$), 1.91 – 1.82 (m, 2H, $-CH_2-CH_2-Br$), 1.47 – 1.38 (m, 2H, $-CH_2-CH_2-CH_2-Br$), 1.35 – 1.19 (m, 32H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0 \text{ Hz}$, 6H, $-CH_3$), 0.56 – 0.43 (m, 6H, $Si-CH_2-$), -0.07 (s, 3H, $Si-CH_3$).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 3.01 (s).

(11-Brom-*n*-undecyl)di-*n*-decylmethylsilan (25.6)

Ansatz:

- 1.) Di-*n*-decylmethylsilan (24.4) (2.0 g; 6.12 mmol)
- 2.) 11-Brom-1-undecen (1.6 g; 1.5 mL; 6.73 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.22 g; 0.12 mL; 0.202 mmol)
- 4.) Et_2O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.4 g; 2.50 mmol (41 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{32}H_{67}BrSi$ $M = 559.84 \text{ g/mol}$

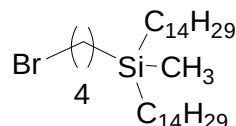
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.41 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Br}$), 1.90 – 1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 1.46 – 1.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 1.35 – 1.20 (m, 46H, $-\text{CH}_2\text{-}$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.53 – 0.42 (m, 6H, $\text{Si-CH}_2\text{-}$), -0.09 (s, 3H, Si-CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.79 (s).

(4-Brom-*n*-butyl)di-*n*-tetradecylmethylsilan (25.7)

Ansatz:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 5.) Di- <i>n</i> -tetradecylmethylsilan (24.5) | (5.0 g; 11.39 mmol) |
| 6.) 4-Brom-1-buten | (1.7 g; 1.3 mL; 12.53 mmol) |
| 7.) Karstedt-Kat. | (0.37 g; 0.20 mL; 0.342 mmol) |
| 8.) Et_2O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.8 g; 4.88 mmol (43 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{33}\text{H}_{69}\text{BrSi}$ $M = 573.87$ g/mol

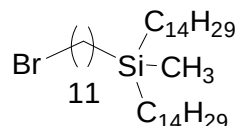
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.42 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Br}$), 1.91 – 1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 1.48 – 1.36 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 1.36 – 1.17 (m, 48H, $-\text{CH}_2\text{-}$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.54 – 0.42 (m, 6H, $\text{Si-CH}_2\text{-}$), -0.07 (s, 3H, Si-CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.00 (s).

(11-Brom-*n*-undecyl)di-*n*-tetradecylmethylsilan (25.8)

Ansatz:

- | | |
|--|-----------------------------|
| 5.) Di- <i>n</i> -tetradecylmethylsilan (24.5) | (5.0 g; 11.39 mmol) |
| 6.) 11-Brom-1-undecen | (2.9 g; 2.8 mL; 12.53 mmol) |
| 7.) Karstedt-Kat. | (0.4 g; 0.2 mL; 0.342 mmol) |
| 8.) Et_2O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 5.3 g; 7.89 mmol (69 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{40}\text{H}_{83}\text{BrSi}$ $M = 672.05$ g/mol

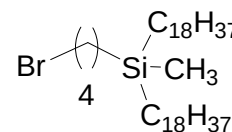
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.41 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Br}$), 1.91 – 1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 1.47 – 1.37 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 1.35 – 1.18 (m, 62H, $-\text{CH}_2\text{-}$), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.52 – 0.41 (m, 6H, $\text{Si-CH}_2\text{-}$), -0.09 (s, 3H, Si-CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.80 (s).

(4-Brom-*n*-butyl)di-*n*-octadecylmethylsilan (25.9)

Ansatz:

- 1.) Di-*n*-octadecylmethylsilan (24.6) (12.1 g; 21.96 mmol)
- 2.) 4-Brom-1-buten (3.3 g; 2.5 mL; 24.15 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.8 g; 0.4 mL; 0.724 mmol)
- 4.) Et_2O (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 8.2 g; 11.95 mmol (54 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{41}\text{H}_{85}\text{BrSi}$ $M = 686.08 \text{ g/mol}$

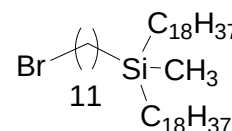
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.42 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.92 – 1.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.48 – 1.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.35 – 1.18 (m, 64H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.55 – 0.43 (m, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), -0.07 (s, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.01 (s).

(11-Brom-*n*-undecyl)di-*n*-octadecylmethylsilan (25.10)

Ansatz:

- 1.) Di-*n*-octadecylmethylsilan (24.6) (10.2 g; 18.51 mmol)
- 2.) 11-Brom-1-undecen (4.7 g; 4.5 mL; 20.36 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.60 g; 0.34 mL; 0.560 mmol)
- 4.) Et_2O (abs.) (100 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 9.0 g; 11.48 mmol (62 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{48}\text{H}_{99}\text{BrSi}$ $M = 784.26 \text{ g/mol}$

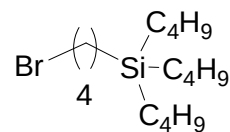
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 3.41 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.90 – 1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.47 – 1.36 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$), 1.36 – 1.18 (m, 78H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.55 – 0.40 (m, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_2-$), -0.09 (s, 3H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.79 (s).

(4-Brom-*n*-butyl)tri-*n*-butylsilan (27.1)^[120]

Ansatz:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1.) Tri- <i>n</i> -butylsilan (26.1) | (2.0 g; 9.98 mmol) |
| 2.) 4-Brom-1-buten | (1.6 g; 1.2 mL; 11.97 mmol) |
| 3.) Karstedt-Kat. | (0.39 g; 0.22 mL; 0.360 mmol) |
| 4.) Et ₂ O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.2 g; 6.56 mmol (66 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

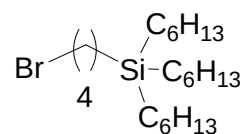
Analytik: C₁₆H₃₅BrSi $M = 335.43$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.43 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.92 – 1.82 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.48 – 1.38 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.38 – 1.20 (m, 12H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 9H, -CH₃), 0.55 – 0.45 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.16 (s).(4-Brom-*n*-butyl)tri-*n*-hexylsilan (27.2)

Ansatz:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1.) Tri- <i>n</i> -hexylsilan (26.2) | (2.0 g; 7.03 mmol) |
| 2.) 4-Brom-1-buten | (1.0 g; 0.8 mL; 7.73 mmol) |
| 3.) Karstedt-Kat. | (0.25 g; 0.14 mL; 0.232 mmol) |
| 4.) Et ₂ O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.9 g; 4.53 mmol (64 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₂H₄₇BrSi $M = 419.59$ g/mol

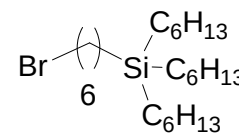
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.42 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.92 – 1.81 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.47 – 1.37 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.36 – 1.19 (m, 24H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, -CH₃), 0.55 – 0.43 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.09 (s).

(6-Brom-*n*-hexyl)tri-*n*-hexylsilan (27.3)

Ansatz:

- 1.) Tri-*n*-hexylsilan (26.2) (2.0 g; 7.03 mmol)
- 2.) 6-Brom-1-hexen (1.3 g; 1.0 mL; 7.73 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.25 g; 0.14 mL; 0.232 mmol)
- 4.) Et₂O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.1 g; 2.46 mmol (35 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₄H₅₁BrSi $M = 447.63 \text{ g/mol}$

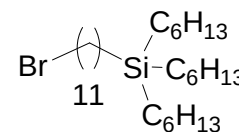
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.41 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.89 – 1.81 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.47 – 1.39 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.37 – 1.20 (m, 28H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.54 – 0.42 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.91 (s).

(11-Brom-*n*-undecyl)tri-*n*-hexylsilan (27.4)

Ansatz:

- 1.) Tri-*n*-hexylsilan (26.2) (2.0 g; 7.03 mmol)
- 2.) 11-Brom-1-undecen (2.0 g; 1.9 mL; 8.44 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.25 g; 0.14 mL; 0.232 mmol)
- 4.) Et₂O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.1 g; 2.12 mmol (30 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₉H₆₁BrSi $M = 517.76 \text{ g/mol}$

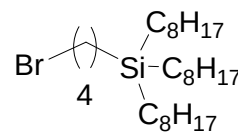
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.41 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.90 – 1.80 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.47 – 1.38 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.38 – 1.19 (m, 38H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, -CH₃), 0.54 – 0.42 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.90 (s).

(4-Brom-*n*-butyl)tri-*n*-octylsilan (27.5)

Ansatz:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1.) Tri- <i>n</i> -octylsilan (26.3) | (2.0 g; 5.43 mmol) |
| 2.) 4-Brom-1-buten | (0.9 g; 0.7 mL; 6.52 mmol) |
| 3.) Karstedt-Kat. | (0.21 g; 0.12 mL; 0.196 mmol) |
| 4.) Et ₂ O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.2 g; 2.38 mmol (44 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

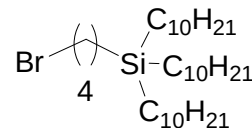
Analytik: C₂₈H₅₉BrSi $M = 503.74$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.42 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.91 – 1.82 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.46 – 1.38 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.35 – 1.21 (m, 36H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.53 – 0.45 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.11 (s).(4-Brom-*n*-butyl)tri-*n*-decylsilan (27.6)

Ansatz:

- | | |
|--------------------------------------|------------------------------|
| 1.) Tri- <i>n</i> -decylsilan (26.4) | (4.9 g; 10.82 mmol) |
| 2.) 4-Brom-1-buten | (1.8 g; 1.3 mL; 12.98 mmol) |
| 3.) Karstedt-Kat. | (0.4 g; 0.24 mL; 0.391 mmol) |
| 4.) Et ₂ O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 3.1 g; 5.27 mmol (49 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₃₄H₇₁BrSi $M = 587.89$ g/mol

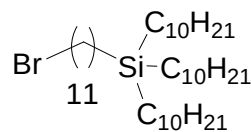
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.42 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.91 – 1.81 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.47 – 1.37 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.36 – 1.18 (m, 48H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 9H, -CH₃), 0.55 – 0.43 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.10 (s).

(11-Brom-*n*-undecyl)tri-*n*-decylsilan (27.7)

Ansatz:

- 1.) Tri-*n*-decylsilan (26.4) (7.6 g; 16.78 mmol)
- 2.) 11-Brom-1-undecen (4.7 g; 4.4 mL; 20.14 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.65 g; 0.37 mL; 0.606 mmol)
- 4.) Et₂O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.2 g; 3.21 mmol (19 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

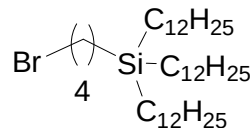
Analytik: C₄₁H₈₅BrSi $M = 686.08$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.40 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.90 – 1.80 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.47 – 1.36 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.36 – 1.18 (m, 62H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 9H, -CH₃), 0.52 – 0.42 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.91 (s).(4-Brom-*n*-butyl)tri-*n*-dodecylsilan (27.8)

Ansatz:

- 1.) Tri-*n*-dodecylsilan (26.5) (4.0 g; 7.45 mmol)
- 2.) 4-Brom-1-buten (1.2 g; 0.9 mL; 8.94 mmol)
- 3.) Karstedt-Kat. (0.29 g; 0.16 mL; 0.269 mmol)
- 4.) Et₂O (abs.) (50 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 0.7 g; 1.04 mmol (14 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₄₀H₈₃BrSi $M = 672.05$ g/mol

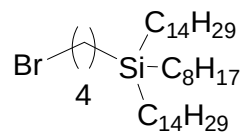
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.42 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.91 – 1.81 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.48 – 1.37 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.36 – 1.18 (m, 60H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, -CH₃), 0.56 – 0.43 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.10 (s).

(4-Brom-*n*-butyl)di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilan (30.1)

Ansatz:

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1.) Di- <i>n</i> -tetradecyl- <i>n</i> -octylsilan (29.1) | (5.0 g; 9.31 mmol) |
| 2.) 4-Brom-1-buten | (1.5 g; 1.1 mL; 11.17 mmol) |
| 3.) Karstedt-Kat. | (0.34 g; 0.17 mL; 0.307 mmol) |
| 4.) Et ₂ O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 3.3 g; 4.91 mmol (53 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

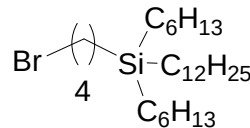
Analytik: C₄₀H₈₃BrSi $M = 672.05$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.43 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.91 – 1.82 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.47 – 1.37 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.37 – 1.19 (m, 60H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.53 – 0.45 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.11 (s).(4-Brom-*n*-butyl)di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilan (30.2)

Ansatz:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1.) Di- <i>n</i> -hexyl- <i>n</i> -dodecylsilan (29.2) | (3.0 g; 8.14 mmol) |
| 2.) 4-Brom-1-buten | (1.3 g; 1.0 mL; 9.76 mmol) |
| 3.) Karstedt-Kat. | (0.32 g; 0.17 mL; 0.294 mmol) |
| 4.) Et ₂ O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.1 g; 4.17 mmol (51 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₂₈H₅₉BrSi $M = 503.76$ g/mol

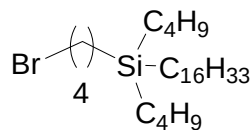
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.42 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.92 – 1.82 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.48 – 1.37 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.36 – 1.18 (m, 36H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, -CH₃), 0.56 – 0.43 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.10 (s).

(4-Brom-*n*-butyl)di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilan (30.3)

Ansatz:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1.) Di- <i>n</i> -butyl- <i>n</i> -hexadecylsilan (29.3) | (5.6 g; 15.19 mmol) |
| 2.) 4-Brom-1-buten | (2.5 g; 1.9 mL; 18.22 mmol) |
| 3.) Karstedt-Kat. | (0.59 g; 0.32 mL; 0.549 mmol) |
| 4.) Et ₂ O (abs.) | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV9 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.9 g; 5.76 mmol (38 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

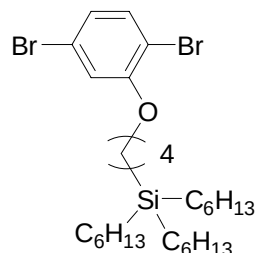
Analytik: C₂₈H₅₉BrSi $M = 503.76$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.42 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-Br), 1.91 – 1.82 (m, 2H, -CH₂-CH₂-Br), 1.48 – 1.38 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-Br), 1.37 – 1.19 (m, 36H, -CH₂-), 0.92 – 0.84 (m, 9H, -CH₃), 0.54 – 0.45 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.14 (s).1,4-Dibrom-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (14)

Ansatz:

- | | |
|---|---------------------|
| 1.) 2,5-Dibromphenol (12) | (0.8 g; 3.10 mmol) |
| 2.) (4-Brom- <i>n</i> -butyl)tri- <i>n</i> -hexylsilan (27.2) | (1.3 g; 3.10 mmol) |
| 3.) K ₂ CO ₃ | (2.1 g; 15.50 mmol) |
| 4.) DMF | (50 mL) |
| 5.) TBAI | (Spatelspitze) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.4 g; 2.37 mmol (77 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

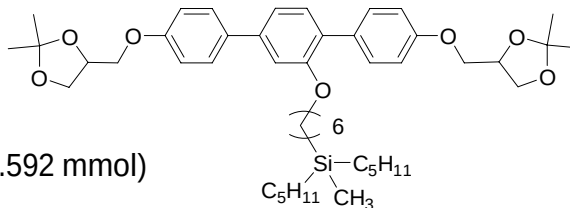
Analytik: C₂₈H₅₀OBr₂Si $M = 590.57$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.37 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.00 (d, ⁴J_{H,H} = 2.1 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.95 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 4.01 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.89 – 1.80 (m, 2H, -CH₂-), 1.56 – 1.46 (m, 2H, -CH₂-), 1.35 – 1.19 (m, 24H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, -CH₃), 0.59 – 0.46 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.05 (s).

2'-(6-(Di-*n*-pentylmethylsilyl)*n*-hex-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.1)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (300 mg; 0.592 mmol)
- 2.) (6-Brom-*n*-hexyl)-di-*n*-pentylmethylsilan (25.1) (250 mg; 0.712 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.4 g; 2.96 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 430 mg; 0.555 mmol (94 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

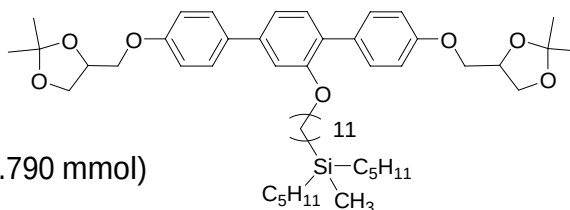
Analytik: C₄₇H₇₀O₇Si $M = 775.10$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.57 – 7.51 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-CH₂-), 4.12 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-CH₂-), 3.93 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.78 – 1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.48 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃), 1.38 – 1.22 (m, 18H, -CH₂-), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, -CH₃), 0.52 – 0.42 (m, 6H, Si-CH₂-), -0.08 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.83 (s).

2'-(11-(Di-*n*-pentylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.2)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-pentylmethylsilan (25.2) (400 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 380 mg; 0.450 mmol (57 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

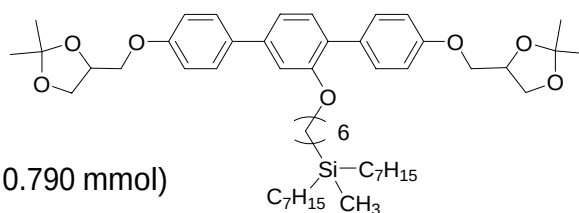
Analytik: $C_{52}H_{80}O_7Si$ $M = 845.23 \text{ g/mol}$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.58 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.48 (m, 2H, O-*CH*-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-*CH*₂-), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.79 – 1.70 (m, 2H, -*CH*₂-), 1.49 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.37 – 1.19 (m, 28H, -*CH*₂-), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, -*CH*₃), 0.52 – 0.42 (m, 6H, Si-*CH*₂-), -0.09 (s, 3H, Si-*CH*₃).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.81 (s).

2'-(6-(Di-*n*-heptylmethylsilyl)*n*-hex-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.3)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (6-Brom-*n*-hexyl)-di-*n*-heptylmethylsilan (25.3) (400 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K_2CO_3 (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $CHCl_3$

Ausbeute: 400 mg; 0.481 mmol (61 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

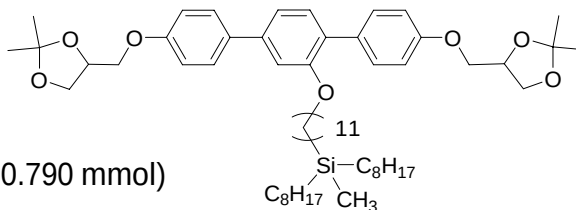
Analytik: $C_{51}H_{78}O_7Si$ $M = 831.21 \text{ g/mol}$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.03 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.48 (m, 2H, O-*CH*-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-*CH*₂-), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.4 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.79 – 1.70 (m, 2H, -*CH*₂-), 1.49 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.38 – 1.19 (m, 26H, -*CH*₂-), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0 \text{ Hz}$, 6H, -*CH*₃), 0.52 – 0.42 (m, 6H, Si-*CH*₂-), -0.08 (s, 3H, Si-*CH*₃).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.81 (s).

2'-(11-(Di-*n*-octylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.4)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-octylmethylsilan (25.4) (500 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 700 mg; 0.753 mmol (95 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

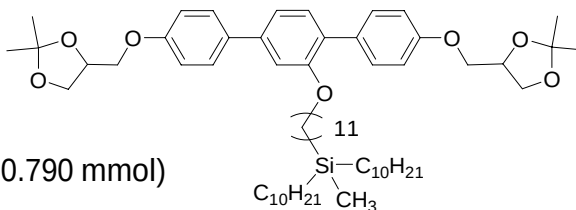
Analytik: C₅₈H₇₀O₇Si $M = 929.39 \text{ g/mol}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (dd, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (d, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-H), 4.55 – 4.47 (m, 2H, O-CH-), 4.22 – 4.16 (m, 2H, O-CH₂-), 4.12 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-CH₂-), 3.93 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.79 – 1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.48 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃), 1.36 – 1.18 (m, 40H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.51 – 0.41 (m, 6H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.78 (s).

2'-(11-(Di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.5)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-decylmethylsilan (25.6) (500 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 300 mg; 0.304 mmol (39 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

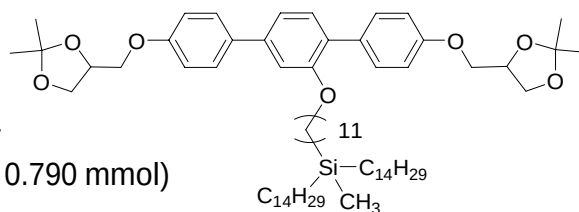
Analytik: $C_{62}H_{100}O_7Si$ $M = 985.49 \text{ g/mol}$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.58 – 7.49 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, $^4J_{H,H} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.03 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.49 (m, 2H, O-*CH*-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-*CH*₂-), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.4 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.79 – 1.70 (m, 2H, -*CH*₂-), 1.49 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.37 – 1.19 (m, 48H, -*CH*₂-), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, -*CH*₃), 0.52 – 0.42 (m, 6H, Si-*CH*₂-), -0.08 (s, 3H, Si-*CH*₃).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.78 (s).

2'-((11-(Di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.6)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-tetradecylmethylsilan (25.8)(700 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K_2CO_3 (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $CHCl_3$

Ausbeute: 800 mg; 0.729 mmol (92 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

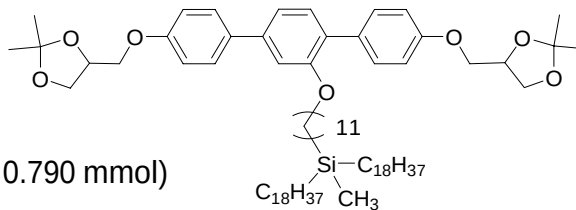
Analytik: $C_{70}H_{116}O_7Si$ $M = 1097.70 \text{ g/mol}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.58 – 7.49 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, $^3J_{H,H} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.11 (d, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.47 (m, 2H, O-*CH*-), 4.22 – 4.16 (m, 2H, O-*CH*₂-), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{H,H} = 8.4 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.79 – 1.69 (m, 2H, -*CH*₂-), 1.48 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.35 – 1.18 (m, 64H, -*CH*₂-), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, -*CH*₃), 0.51 – 0.42 (m, 6H, Si-*CH*₂-), -0.09 (s, 3H, Si-*CH*₃).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.78 (s).

2'-(11-(Di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.7)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-octadecylmethylsilan (25.10) (700 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 600 mg; 0.496 mmol (63 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

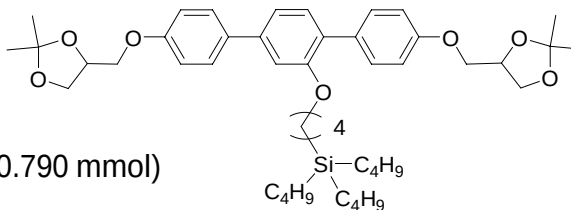
Analytik: C₇₈H₁₃₂O₇Si $M = 1209.91$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-CH₂-), 4.12 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-CH₂-), 3.93 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.78 – 1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.49 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃), 1.35 – 1.19 (m, 80H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃), 0.51 – 0.42 (m, 6H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.78 (s).

2'-(4-(Tri-*n*-butylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.8)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-tri-*n*-butylsilan (27.1) (300 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 500 mg; 0.657 mmol (83 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

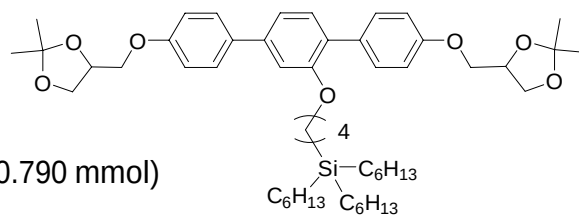
Analytik: $C_{46}H_{68}O_7Si$ $M = 761.08 \text{ g/mol}$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.02 – 6.92 (m, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.47 (m, 2H, O-*CH*-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-*CH*₂-), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.06 – 3.96 (m, 4H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.81 – 1.73 (m, 2H, -*CH*₂-), 1.48 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.37 – 1.19 (m, 14H, -*CH*₂-), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$, 9H, -*CH*₃), 0.56 – 0.45 (m, 8H, Si-*CH*₂-).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 3.04 (s).

2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.9)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-tri-*n*-hexylsilan (27.2) (400 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K_2CO_3 (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $CHCl_3$

Ausbeute: 490 mg; 0.580 mmol (73 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

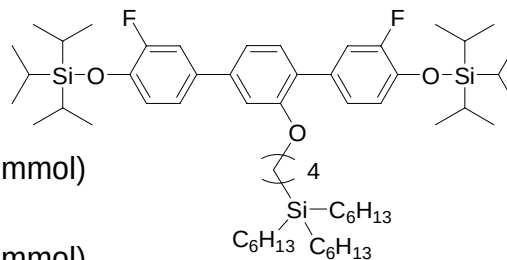
Analytik: $C_{52}H_{80}O_7Si$ $M = 845.24 \text{ g/mol}$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.58 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.47 (m, 2H, O-*CH*-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-*CH*₂-), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.05 – 3.96 (m, 4H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.81 – 1.73 (m, 2H, -*CH*₂-), 1.49 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.34 – 1.20 (m, 26H, -*CH*₂-), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0 \text{ Hz}$, 9H, -*CH*₃), 0.56 – 0.44 (m, 8H, Si-*CH*₂-).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.99 (s).

2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-3,3''-difluor-4,4''-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl
(33)

Ansatz:



- 1.) 1,4-Dibrom-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (14) (500 mg; 0.847 mmol)
- 2.) 3-Fluor-4-(triisopropylsilyloxy)-Phenylboronsäure (6) (600 mg; 1.863 mmol)
- 3.) THF (25 mL)
- 4.) NaHCO₃-Lsg. (25 mL)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (49 mg; 42.35 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 600 mg; 0.621 mmol (73 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{58}H_{98}O_3F_2Si_3$ $M = 965.64 \text{ g/mol}$

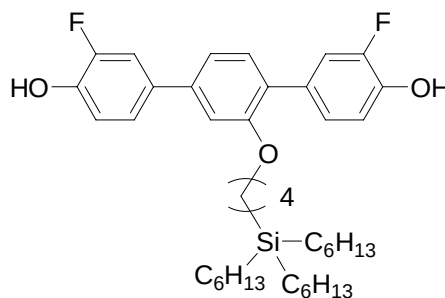
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.37 – 7.30 (m, 3H, Ar-*H*), 7.19 – 7.14 (m, 2H, Ar-*H*), 7.10 (d, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.03 – 6.93 (m, 3H, Ar-*H*), 4.02 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.82 – 1.72 (m, 2H, -CH₂-), 1.48 – 1.37 (m, 2H, -CH₂-), 1.37 – 1.18 (m, 30H, -CH₂-, Si-CH-), 1.14 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 36H, -CH₃), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, -CH₃), 0.60 – 0.41 (m, 8H, Si-CH₂-).

 ^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.98 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -131.69 (dd, ³J_{F,H} = 11.9 Hz, ⁴J_{F,H} = 8.9 Hz, Ar-F), -132.73 (dd, ³J_{F,H} = 12.2 Hz, ⁴J_{F,H} = 9.0 Hz, Ar-F).

2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)3,3''-difluor-*p*-terphenyl -4,4''-diol (34)

2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-3,3'-difluor-4,4'-bis(triisopropylsilyloxy)-*p*-terphenyl (33) (600 mg; 0.621 mmol) wird in Tetrahydrofuran (50 mL) vorgelegt.



Anschließend wird langsam Tetrabutylammoniumfluorid (65 mg; 0.3 mL; 0.249 mmol) zugetropft und der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur für 4 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch (Eluent: CHCl_3)

Ausbeute: 240 mg; 0.368 mmol (59 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 65°C

Analytik: $C_{40}H_{58}O_3F_2Si$ $M = 652.97 \text{ g/mol}$

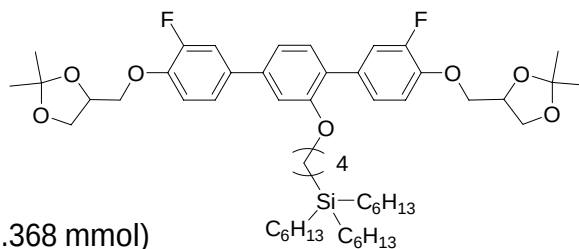
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.40 – 7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.27 – 7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.10 – 7.05 (m, 2H, Ar-H), 7.05 – 7.00 (m, 1H, Ar-H), 5.16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$ Hz, 1H, Ar-OH), 5.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz, 1H, Ar-OH), 4.04 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2H, O-CH₂-), 1.82 – 1.74 (m, 2H, -CH₂-), 1.47 – 1.38 (m, 2H, -CH₂-), 1.33 – 1.20 (m, 24H, -CH₂-), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 9H, -CH₃), 0.55 – 0.44 (m, 8H, Si-CH₂-).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.97 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -140.65 – -140.73 (m, Ar-F), -141.82 – -141.90 (m, Ar-F).

2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-3,3''-difluor-*p*-terphenyl (35)

Ansatz:



- 1.) 2'-(4-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-*p*-terphenyl -3,3''-difluor-4,4''-diol (34) (240 mg; 0.368 mmol)
- 2.) 2,2-Dimethyl-4-(*p*-toluenesulfonyloxymethyl)-1,3-dioxolan (1) (230 mg; 0.809 mmol)
- 3.) K_2CO_3 (0.5 g; 3.68 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 240 mg; 0.263 mmol (71 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{O}_7\text{F}_2\text{Si}$ $M = 913.24$ g/mol

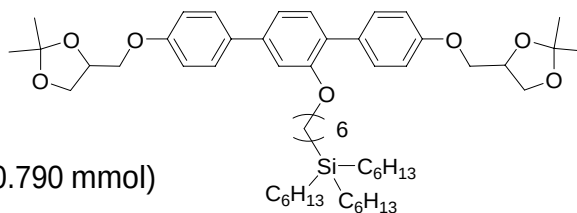
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.40 – 7.27 (m, 5H, Ar-H), 7.15 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.08 – 6.99 (m, 2H, Ar-H), 4.55 – 4.49 (m, 2H, O-CH-), 4.22 – 4.15 (m, 4H, O-CH₂-), 4.08 – 4.02 (m, 4H, O-CH₂-), 4.01 – 3.96 (m, 2H, O-CH₂-), 1.82 – 1.75 (m, 2H, -CH₂-), 1.48 (s, 6H, -CH₃), 1.47 – 1.39 (m, 2H, -CH₂-), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.33 – 1.19 (m, 24H, -CH₂-), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 9H, -CH₃), 0.56 – 0.44 (m, 8H, Si-CH₂-).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.99 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -133.37 (dd, $^3J_{\text{F,H}} = 12.0$ Hz, $^4J_{\text{F,H}} = 8.8$ Hz, Ar-F), -134.57 (dd, $^3J_{\text{F,H}} = 12.5$ Hz, $^4J_{\text{F,H}} = 8.9$ Hz, Ar-F).

2'-(6-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-hex-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.10)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (6-Brom-*n*-hexyl)-tri-*n*-hexylsilan (27.3) (400 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 470 mg; 0.538 mmol (58 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

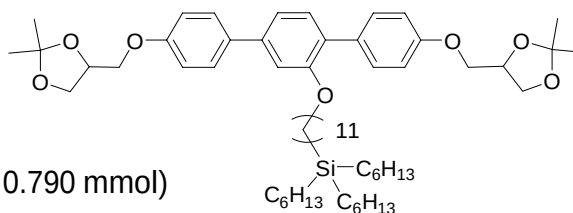
Analytik: C₅₄H₈₄O₇Si $M = 873.28$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.22 – 4.17 (m, 2H, O-CH₂-), 4.12 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-CH₂-), 3.93 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.79 – 1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.49 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃), 1.37 – 1.20 (m, 30H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, -CH₃), 0.54 – 0.43 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.91 (s).

2'-(11-(Tri-*n*-hexylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.11)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-tri-*n*-hexylsilan (27.4) (500 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 500 mg; 0.530 mmol (67 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

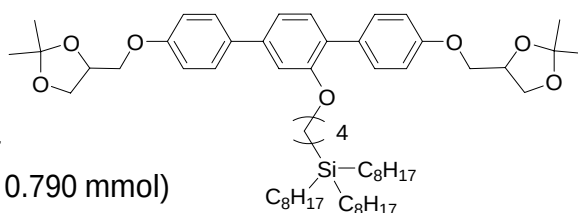
Analytik: $C_{59}H_{94}O_7Si$ $M = 943.41 \text{ g/mol}$

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.47 (m, 2H, O-*CH*-), 4.22 – 4.16 (m, 2H, O-*CH*₂-), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{H,H} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.79 – 1.69 (m, 2H, -*CH*₂-), 1.48 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.36 – 1.18 (m, 40H, -*CH*₂-), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9 \text{ Hz}$, 9H, -*CH*₃), 0.54 – 0.42 (m, 8H, Si-*CH*₂-).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.89 (s).

2'-(4-(Tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.12)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-tri-*n*-octylsilan (27.5) (500 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K_2CO_3 (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: $CHCl_3$

Ausbeute: 500 mg; 0.538 mmol (68 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

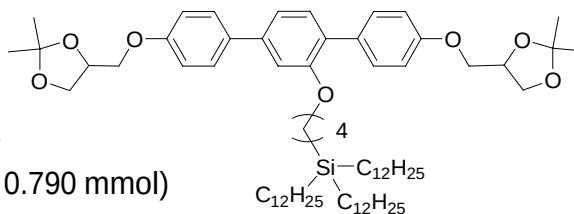
Analytik: $C_{58}H_{92}O_7Si$ $M = 929.39 \text{ g/mol}$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.57 – 7.50 (m, 4H, Ar-*H*), 7.35 (d, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.18 (dd, $^3J_{H,H} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.12 (d, $^4J_{H,H} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.02 – 6.93 (m, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.47 (m, 2H, O-*CH*-), 4.22 – 4.16 (m, 2H, O-*CH*₂-), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.05 – 3.96 (m, 4H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.80 – 1.72 (m, 2H, -*CH*₂-), 1.48 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.33 – 1.19 (m, 38H, -*CH*₂-), 0.87 (t, $^3J_{H,H} = 7.0 \text{ Hz}$, 9H, -*CH*₃), 0.55 – 0.44 (m, 8H, Si-*CH*₂-).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.99 (s).

2'-(4-(Tri-*n*-dodecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (32.13)

Ansatz:



- 1.) 4,4''-Bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]-*p*-terphenyl-2'-ol (31) (400 mg; 0.790 mmol)
- 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-tri-*n*-dodecylsilan (27.8) (700 mg; 0.948 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.6 g; 3.95 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 600 mg; 0.547 mmol (69 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

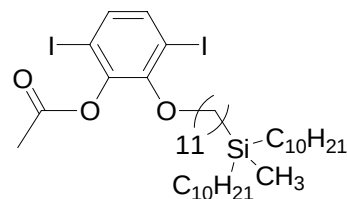
Analytik: C₇₀H₁₁₆O₇Si $M = 1097.70$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.56 – 7.48 (m, 4H, Ar-*H*), 7.33 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.16 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.11 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.01 – 6.91 (m, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.45 (m, 2H, O-CH-), 4.21 – 4.15 (m, 2H, O-CH₂-), 4.10 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.03 – 3.95 (m, 4H, O-CH₂-), 3.92 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.80 – 1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.15 (m, 62H, -CH₂-), 0.86 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 9H, -CH₃), 0.53 – 0.42 (m, 8H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.98 (s).

3,6-Diiod-2-(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)phenylacetate (21.1)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-2-hydroxy-Phenylacetat (20) (0.9 g; 2.23 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-decylmethylsilan (25.6) (1.3 g; 2.34 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (0.9 g; 6.68 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante B durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan → CHCl₃

Ausbeute: 0.5 g; 0.57 mmol (25 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₄₀H₇₂O₃I₂Si $M = 882.87$ g/mol

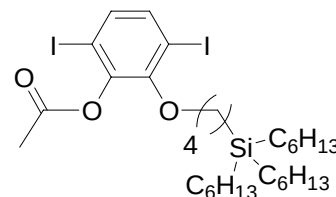
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, Ar-*H*), 3.92 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 2.37 (s, 3H, - CH_3), 1.83 – 1.75 (m, 2H, - CH_2 -), 1.52 – 1.42 (m, 2H, - CH_2 -), 1.41 – 1.19 (m, 46H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, - CH_3), 0.51 – 0.42 (m, 6H, Si- CH_2 -), -0.09 (s, 3H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.79 (s).

3,6-Diiod-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)phenylacetate (21.2)

Ansatz:

- | | |
|--|---------------------|
| 1.) 3,6-Diiod-2-hydroxy-Phenylacetat (20) | (2.0 g; 4.95 mmol) |
| 2.) (4-Brom- <i>n</i> -butyl)-tri- <i>n</i> -hexylsilan (27.2) | (2.2 g; 5.20 mmol) |
| 3.) K_2CO_3 | (2.1 g; 14.85 mmol) |
| 4.) DMF | (50 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante B durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan $\rightarrow$ CHCl_3

Ausbeute: 1.1 g; 1.48 mmol (30 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_3\text{I}_2\text{Si}$ $M = 742.62$ g/mol

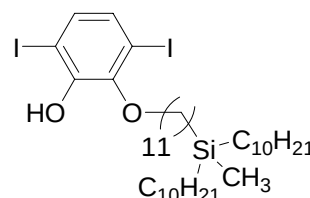
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 1H, Ar-*H*), 3.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 2.38 (s, 3H, - CH_3), 1.86 – 1.78 (m, 2H, - CH_2 -), 1.53 – 1.45 (m, 2H, - CH_2 -), 1.36 – 1.22 (m, 24H, - CH_2 -), 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 9H, - CH_3), 0.61 – 0.47 (m, 8H, Si- CH_2 -).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.98 (s).

3,6-Diiod-2-(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)phenol (22.1)

Ansatz:

- | | |
|--|--------------------|
| 1.) 3,6-Diiod-2-(11-(di- <i>n</i> -decylmethylsilyl) <i>n</i> -undec-1-yloxy)phenylacetat (21.1) | (0.5 g; 2.23 mmol) |
| 2.) KOH | (0.2 g; 2.83 mmol) |
| 3.) EtOH | (20 mL) |
| 4.) H_2O | (10 mL) |



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV10 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ CHCl_3 = 1/1 (v/v)

Ausbeute: 320 mg; 0.38 mmol (67 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{38}H_{70}O_2I_2Si$ $M = 840.84 \text{ g/mol}$

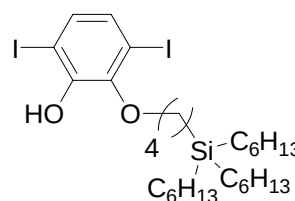
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.16 (d, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.05 (d, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 5.97 (s, 1H, Ar-OH), 3.99 (t, $^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 1.90 – 1.80 (m, 2H, - CH_2 -), 1.53 – 1.44 (m, 2H, - CH_2 -), 1.42 – 1.17 (m, 46H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, - CH_3), 0.52 – 0.42 (m, 6H, Si- CH_2 -), -0.09 (s, 3H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.79 (s).

3,6-Diiod-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)phenol (22.2)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiod-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-phenylacetate (21.2) (1.1 g; 1.48 mmol)
- 2.) KOH (0.4 g; 7.41 mmol)
- 3.) EtOH (20 mL)
- 4.) H_2O (10 mL)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV10 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan/ $CHCl_3 = 1/1$ (v/v)

Ausbeute: 0.9 g; 1.23 mmol (83 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{28}H_{50}O_2I_2Si$ $M = 700.59 \text{ g/mol}$

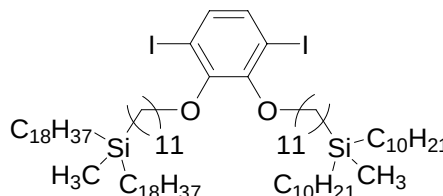
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.17 (d, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 7.06 (d, $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar-*H*), 5.97 (s, 1H, Ar-OH), 4.02 (t, $^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}$, 2H, O- CH_2 -), 1.92 – 1.84 (m, 2H, - CH_2 -), 1.54 – 1.47 (m, 2H, - CH_2 -), 1.35 – 1.23 (m, 24H, - CH_2 -), 0.90 (t, $^3J_{H,H} = 6.9 \text{ Hz}$, 9H, - CH_3), 0.62 – 0.56 (m, 2H, Si- CH_2 -), 0.55 – 0.48 (m, 6H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 3.00 (s).

3,6-Diiod-2-(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-1-(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (23.1)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiod-2-(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)phenol (22.1) (320 mg; 0.38 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-octadecylmethylsilan (25.10) (358 mg; 0.46 mmol)
- 3.) K_2CO_3 (260 mg; 1.91 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)



5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 320 mg; 0.21 mmol (54 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{86}H_{168}O_2I_2Si_2$ $M = 1544.19$ g/mol

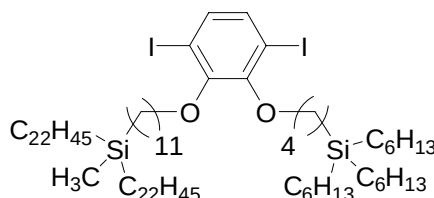
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.21 (s, 2H, Ar-*H*), 3.98 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.87 – 1.77 (m, 4H, - CH_2 -), 1.52 – 1.44 (m, 4H, - CH_2 -), 1.41 – 1.18 (m, 124H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12H, - CH_3), 0.51 – 0.42 (m, 12H, Si- CH_2 -), -0.09 (s, 6H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.78 (s).

3,6-Diod-1-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (23.2)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diod-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)phenol (22.2) (0.9 g; 1.23 mmol)
- 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-
- 3.) di-*n*-docosylmethylsilan (25.11) (1.3 g; 1.47 mmol)
- 4.) K_2CO_3 (0.9 g; 6.15 mmol)
- 5.) DMF (50 mL)
- 6.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.6 g; 1.06 mmol (86 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 29°C

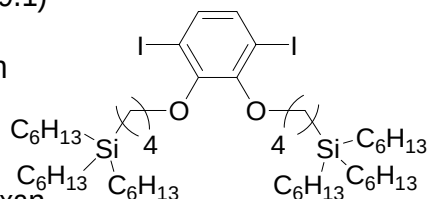
Analytik: $C_{84}H_{164}O_2I_2Si_2$ $M = 1516.14$ g/mol

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-*H*), 4.04 – 3.96 (m, 4H, O- CH_2 -), 1.88 – 1.79 (m, 4H, - CH_2 -), 1.53 – 1.46 (m, 4H, - CH_2 -), 1.42 – 1.18 (m, 88H, - CH_2 -), 0.90 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 9H, - CH_3), 0.89 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, - CH_3), 0.61 – 0.55 (m, 2H, Si- CH_2 -), 0.54 – 0.43 (m, 12H, Si- CH_2 -), -0.08 (s, 3H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.99 (s), 2.79 (s).

3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.1)

Die Substanz konnte als Nebenprodukt bei der Synthese von 3,6-Diiod-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)phenylacetat (20.2) isoliert werden.



Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.1 g; 1.06 mmol (21 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{50}H_{96}O_2I_2Si_2$ $M = 1039.24$ g/mol

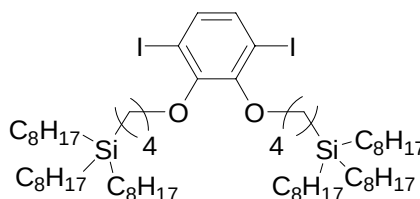
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar-*H*), 4.00 (t, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.88 – 1.78 (m, 4H, $-CH_2$ -), 1.56 – 1.44 (m, 4H, $-CH_2$ -), 1.36 – 1.19 (m, 32H, $-CH_2$ -), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 18H, $-CH_3$), 0.61 – 0.54 (m, 4H, Si- CH_2 -), 0.53 – 0.46 (m, 12H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.98 (s).

3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.2)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiodcatechol (18) (0.7 g; 1.99 mmol)
- 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-tri-*n*-octylsilan (27.5) (2.1 g; 4.17 mmol)
- 3.) K_2CO_3 (2.8 g; 19.90 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.5 g; 1.24 mmol (62 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{62}H_{120}O_2I_2Si_2$ $M = 1207.55$ g/mol

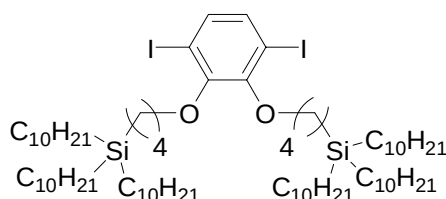
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.21 (s, 2H, Ar-*H*), 4.00 (t, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.87 – 1.78 (m, 4H, $-CH_2$ -), 1.55 – 1.46 (m, 4H, $-CH_2$ -), 1.35 – 1.19 (m, 72H, $-CH_2$ -), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 18H, $-CH_3$), 0.60 – 0.53 (m, 4H, Si- CH_2 -), 0.53 – 0.46 (m, 12H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.99 (s).

3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.3)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiodcatechol (18) (0.8 g; 2.21 mmol)
- 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-tri-*n*-decylsilan (27.6) (2.7 g; 4.64 mmol)



- 3.) K_2CO_3 (3.1 g; 22.11 mmol)
 4.) DMF (50 mL)
 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.6 g; 1.89 mmol (86 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{74}H_{144}O_2I_2Si_2$ $M = 1375.85$ g/mol

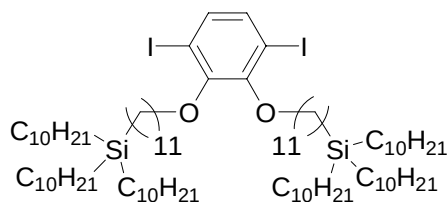
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.21 (s, 2H, Ar-H), 4.00 (t, $^3J_{H,H} = 6.5$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.87 – 1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.56 – 1.45 (m, 4H, - CH_2 -), 1.36 – 1.17 (m, 96H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 18H, - CH_3), 0.60 – 0.53 (m, 4H, Si- CH_2 -), 0.53 – 0.45 (m, 12H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.99 (s).

3,6-Diiod-1,2-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.4)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiodcatechol (18) (0.6 g; 1.53 mmol)
 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-
 tri-*n*-decylsilan (27.7) (2.2 g; 3.21 mmol)
 3.) K_2CO_3 (2.1 g; 15.30 mmol)
 4.) DMF (50 mL)
 5.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.9 g; 1.21 mmol (79 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{88}H_{172}O_2I_2Si_2$ $M = 1572.23$ g/mol

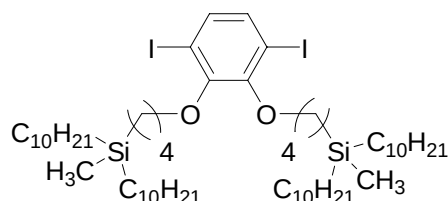
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.21 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.86 – 1.77 (m, 4H, - CH_2 -), 1.53 – 1.44 (m, 4H, - CH_2 -), 1.41 – 1.17 (m, 124H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 18H, - CH_3), 0.52 – 0.42 (m, 16H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.91 (s).

3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.5)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiodcatechol (18) (0.6 g; 1.65 mmol)
 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-di-*n*-
 decylmethylsilan (25.5) (1.6 g; 3.47 mmol)



- 3.) K_2CO_3 (2.3 g; 16.50 mmol)
 4.) DMF (50 mL)
 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.5 g; 1.34 mmol (81 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{56}H_{108}O_2I_2Si_2$ $M = 1123.39$ g/mol

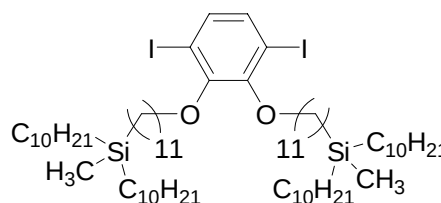
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar-H), 4.00 (t, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 4H, O-CH₂-), 1.88 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.55 – 1.46 (m, 4H, -CH₂-), 1.33 – 1.20 (m, 64H, -CH₂-), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, -CH₃), 0.59 – 0.53 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.53 – 0.46 (m, 8H, Si-CH₂-), -0.06 (s, 6H, Si-CH₃).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.91 (s).

3,6-Diod-1,2-bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.6)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diodcatechol (18) (0.8 g; 2.21 mmol)
 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-decylmethylsilan (25.6) (2.6 g; 4.64 mmol)
 3.) K_2CO_3 (3.1 g; 22.10 mmol)
 4.) DMF (50 mL)
 5.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.1 g; 1.59 mmol (72 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{70}H_{136}O_2I_2Si_2$ $M = 1319.75$ g/mol

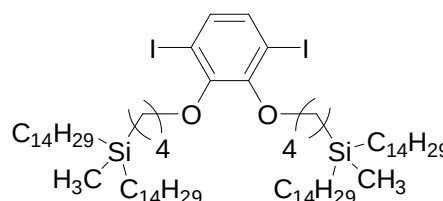
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 4H, O-CH₂-), 1.87 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.52 – 1.45 (m, 4H, -CH₂-), 1.40 – 1.20 (m, 92H, -CH₂-), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, -CH₃), 0.51 – 0.42 (m, 12H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 6H, Si-CH₃).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.79 (s).

3,6-Diod-1,2-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.7)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diodcatechol (18) (0.8 g; 2.21 mmol)
 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-di-*n*-tetradecylmethylsilan (25.7) (2.7 g; 4.64 mmol)



- 3.) K_2CO_3 (3.1 g; 22.10 mmol)
 4.) DMF (50 mL)
 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.8 g; 1.34 mmol (60 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{72}\text{H}_{140}\text{O}_2\text{I}_2\text{Si}_2$ $M = 1347.81 \text{ g/mol}$

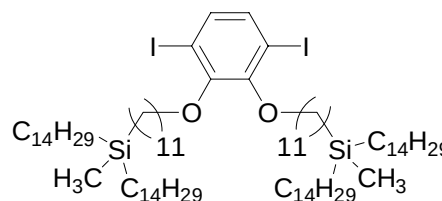
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar-H), 4.00 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6 \text{ Hz}$, 4H, O- CH_2 -), 1.88 – 1.80 (m, 4H, - CH_2 -), 1.55 – 1.48 (m, 4H, - CH_2 -), 1.34 – 1.20 (m, 96H, - CH_2 -), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 12H, - CH_3), 0.59 – 0.54 (m, 4H, Si- CH_2 -), 0.53 – 0.46 (m, 8H, Si- CH_2 -), -0.05 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.91 (s).

3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.8)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiodcatechol (18) (0.8 g; 2.21 mmol)
 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-tetradecylmethylsilan (25.8) (3.1 g; 4.64 mmol)
 3.) K_2CO_3 (3.1 g; 22.10 mmol)
 4.) DMF (50 mL)
 5.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.8 g; 1.17 mmol (53 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{76}\text{H}_{168}\text{O}_2\text{I}_2\text{Si}_2$ $M = 1544.17 \text{ g/mol}$

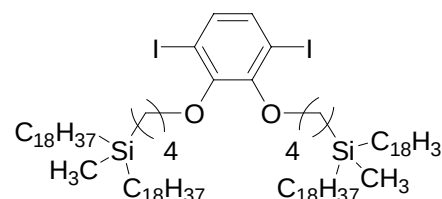
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7 \text{ Hz}$, 4H, O- CH_2 -), 1.87 – 1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.53 – 1.45 (m, 4H, - CH_2 -), 1.41 – 1.19 (m, 102H, - CH_2 -), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 12H, - CH_3), 0.52 – 0.43 (m, 12H, Si- CH_2 -), -0.08 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.79 (s).

3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.9)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiodcatechol (18) (0.8 g; 2.21 mmol)
 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-di-*n*-octadecylmethylsilan (25.9) (3.2 g; 4.64 mmol)



- 3.) K_2CO_3 (3.1 g; 22.10 mmol)
 4.) DMF (50 mL)
 5.) TBAI (Spatelspitze)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 3.1 g; 1.97 mmol (89 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{88}H_{172}O_2I_2Si_2$ $M = 1572.22$ g/mol

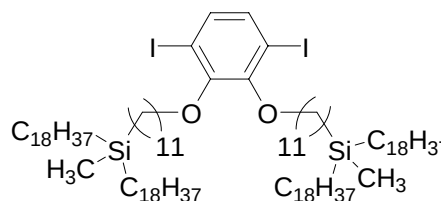
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.21 (s, 2H, Ar-*H*), 3.99 (t, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.88 – 1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.55 – 1.45 (m, 4H, - CH_2 -), 1.36 – 1.17 (m, 128H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12H, - CH_3), 0.60 – 0.53 (m, 4H, Si- CH_2 -), 0.52 – 0.45 (m, 8H, Si- CH_2 -), -0.06 (s, 6H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (80 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.90 (s).

3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.10)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiodcatechol (18) (0.8 g; 2.21 mmol)
 2.) (11-Brom-*n*-undecyl)-di-*n*-octadecylmethylsilan (19.10) (3.6 g; 4.64 mmol)
 3.) K_2CO_3 (3.1 g; 22.10 mmol)
 4.) DMF (50 mL)
 5.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.5 g; 1.41 mmol (64 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $C_{102}H_{200}O_2I_2Si_2$ $M = 1768.59$ g/mol

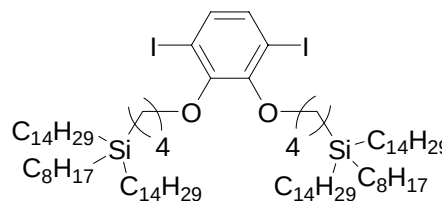
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar-*H*), 3.98 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.86 – 1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.52 – 1.45 (m, 4H, - CH_2 -), 1.41 – 1.18 (m, 102H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, - CH_3), 0.50 – 0.43 (m, 12H, Si- CH_2 -), -0.09 (s, 6H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm] = 2.78 (s).

3,6-Diod-1,2-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.11)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diodcatechol (18) (0.8 g; 2.21 mmol)
- 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilylan (30.1) (3.3 g; 4.86 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (3.1 g; 22.10 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 2.2 g; 1.42 mmol (65 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

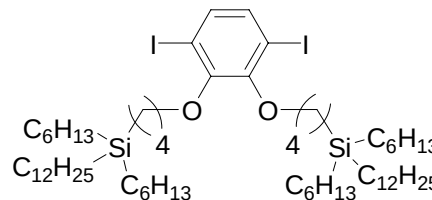
Analytik: C₈₆H₁₆₈O₂I₂Si₂ $M = 1097.70$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar-H), 4.00 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.87 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.55 – 1.47 (m, 4H, -CH₂-), 1.36 – 1.19 (m, 120H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 18H, -CH₃), 0.60 – 0.54 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.54 – 0.46 (s, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 3.00 (s).3,6-Diod-1,2-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.12)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diodcatechol (18) (0.7 g; 1.99 mmol)
- 2.) (4-Brom-*n*-butyl)-di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilylan (30.2) (2.1 g; 4.17 mmol)
- 3.) K₂CO₃ (2.8 g; 19.90 mmol)
- 4.) DMF (50 mL)
- 5.) TBAI (Spatelspitze)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV2 Variante A durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: *n*-Hexan

Ausbeute: 1.9 g; 1.57 mmol (79 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₆₂H₁₂₀O₂I₂Si₂ $M = 1207.59$ g/mol

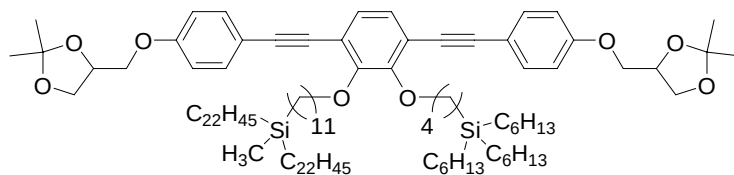
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.21 (s, 2H, Ar-H), 4.00 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.88 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.56 – 1.46 (m, 4H, -CH₂-), 1.36 – 1.18 (m, 72H, -CH₂-), 0.93 – 0.84 (m, 18H, -CH₃), 0.60 – 0.53 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.53 – 0.45 (s, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.98 (s).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.89 (s), 2.77 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-3-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.1)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (23.2) (400 mg; 0.264 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylene (8) (130 mg; 0.580 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 5.28 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (9 mg; 7.92 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 430 mg; 0.249 mmol (94 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

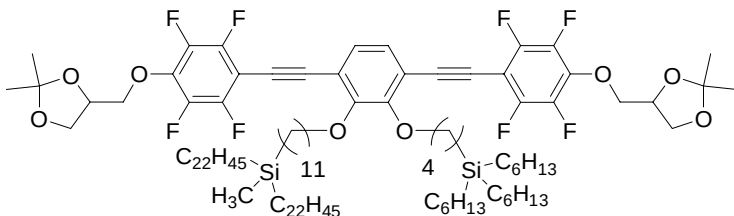
Analytik: C₁₁₂H₁₉₄O₈Si₂ $M = 1724.86$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.48 – 7.44 (m, 4H, Ar-*H*), 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.52 – 4.46 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.13 (m, 4H, O-CH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.99 – 3.94 (m, 4H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.39 – 1.17 (m, 118H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.59 – 0.52 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.51 – 0.42 (m, 12H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.92 (s), 2.77 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-3-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.2)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1-(11-(di-*n*-docosylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-2-(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (23.2) (400 mg; 0.264 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (180 mg; 0.580 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)

- 4.) CuI (1 mg; 5.28 μ mol)
 5.) Pd(PPh₃)₄ (9 mg; 7.92 μ mol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 450 mg; 0.241 mmol (91 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₁₂H₁₈₆O₈F₈Si₂ $M = 1868.78$ g/mol

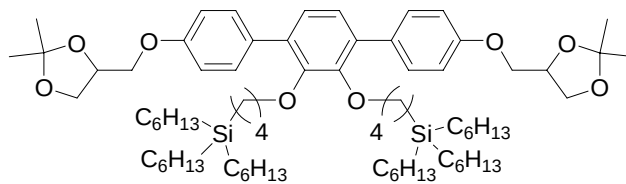
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-H), 4.49 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.34 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.21 – 4.14 (m, 6H, O-CH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 – 1.41 (m, 4H, -CH₂-), 1.44 (s, 6H, -CH₃), 1.39 (s, 6H, -CH₃), 1.37 – 1.16 (m, 118H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, -CH₃), 0.59 – 0.52 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.51 – 0.42 (m, 12H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 3H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.91 (s), 2.77 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -137.22 – -137.30 (m, Ar-F), -156.81 – -156.90 (m, Ar-F).

2',3'-Bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.3)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-benzol (19.1) (300 mg; 0.289 mmol)
 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure (3) (160 mg; 0.623 mmol)
 3.) THF (30 mL)
 4.) NaHCO₃-Lsg. (30 mL)
 5.) Pd(PPh₃)₄ (17 mg; 14.45 μ mol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 300 mg; 0.250 mmol (87 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₇₄H₁₂₆O₈Si₂ $M = 1199.94$ g/mol

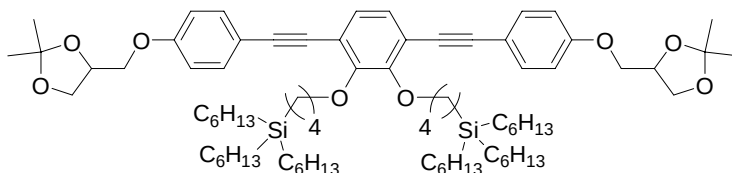
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.53 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.09 (s, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.55 – 4.49 (m, 2H, O-CH-), 4.20 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.13 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.95 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.79 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz,

4H, O-CH₂-), 1.61 – 1.53 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 (s, 6H, -CH₃), 1.43 (s, 6H, -CH₃), 1.35 – 1.20 (m, 52H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 18H, -CH₃), 0.50 – 0.38 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.90 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.3)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-benzol (19.1) (300 mg; 0.289 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylene (8) (150 mg; 0.653 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 5.78 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (10 mg; 8.67 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 300 mg; 0.240 mmol (83 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

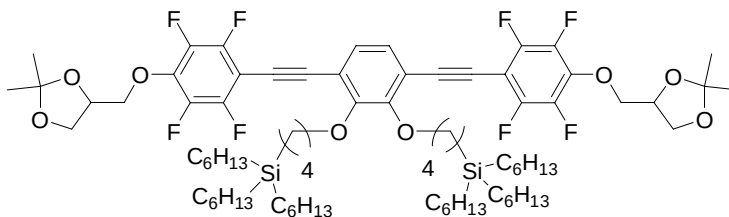
Analytik: C₇₈H₁₂₆O₈Si₂ *M* = 1247.98 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.14 (s, 2H, Ar-*H*), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.52 – 4.44 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 – 1.43 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.33 – 1.17 (m, 48H, -CH₂-), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 18H, -CH₃), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.50 – 0.42 (m, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.92 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.4)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-hexylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.1) (300 mg; 0.289 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-

- tetrafluorphenylacetylen (11) (190 mg; 0.635 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 5.78 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (10 mg; 8.67 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.287 mmol (99 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₇₈H₁₁₈O₈F₈Si₂ $M = 1391.90$ g/mol

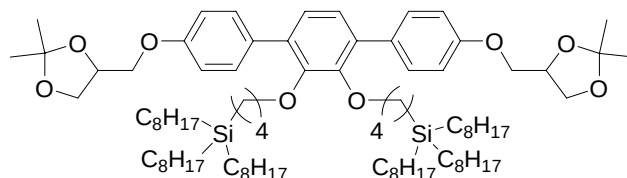
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.24 (s, 2H, Ar-H), 4.49 – 4.44 (m, 2H, O-CH-), 4.35 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.25 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.22 – 4.15 (m, 6H, O-CH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.82 (m, 4H, -CH₂-), 1.50 – 1.42 (m, 4H, -CH₂-), 1.45 (s, 6H, -CH₃), 1.40 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.19 (m, 48H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 18H, -CH₃), 0.58 – 0.51 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.51 – 0.43 (m, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.92 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -137.23 (dd, ³J_{F,F} = 20.3 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-F), -156.83 (dd, ³J_{F,F} = 20.5 Hz, ⁴J_{F,F} = 7.0 Hz, Ar-F).

2',3'-Bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.4)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diod-1,2-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-benzol (19.2) (400 mg; 0.331 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenyl-boronsäurepinakolester (4) (240 mg; 0.729 mmol)
- 3.) THF (30 mL)
- 4.) K₃PO₄-Lsg. (30 mL)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (19 mg; 16.55 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 350 mg; 0.256 mmol (77 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

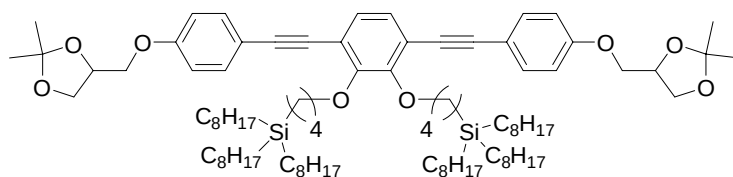
Analytik: C₈₆H₁₅₀O₈Si₂ $M = 1368.22$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.08 (s, 2H, Ar-*H*), 6.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.46 (m, 2H, O-*CH*-), 4.19 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 4.11 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.98 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.93 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.77 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 4H, O-*CH*₂-), 1.60 – 1.51 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.48 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.35 – 1.17 (m, 76H, -*CH*₂-), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 18H, -*CH*₃), 0.50 – 0.37 (m, 16H, Si-*CH*₂-).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.89 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.5)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-benzol (19.2) (400 mg; 0.331 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylene (8) (170 mg; 0.728 mmol)
- 3.) Et_3N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.62 μmol)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11 mg; 9.93 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 400 mg; 0.282 mmol (85 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

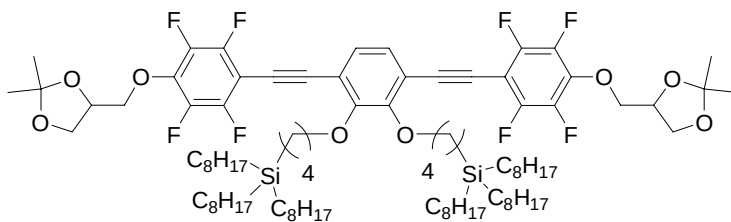
Analytik: $\text{C}_{90}\text{H}_{150}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1416.27$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.14 (s, 2H, Ar-*H*), 6.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.52 – 4.44 (m, 2H, O-*CH*-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O-*CH*₂-), 4.07 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.91 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 1.90 – 1.81 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.52 – 1.44 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.47 (s, 6H, -*CH*₃), 1.41 (s, 6H, -*CH*₃), 1.34 – 1.17 (m, 72H, -*CH*₂-), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 18H, -*CH*₃), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si-*CH*₂-), 0.50 – 0.41 (m, 12H, Si-*CH*₂-).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.92 (s).

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.6)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.2) (400 mg; 0.331 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-Tetrafluorphenylacetylen (11) (220 mg; 0.728 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.62 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (11 mg; 9.93 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 500 mg; 0.320 mmol (97 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₉₀H₁₄₂O₈F₈Si₂ $M = 1560.19$ g/mol

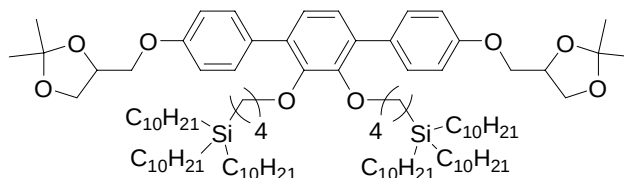
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-*H*), 4.49 – 4.42 (m, 2H, O-*CH*-), 4.33 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 4.21 – 4.13 (m, 6H, O-*CH*₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 1.90 – 1.80 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.50 – 1.40 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.43 (s, 6H, -*CH*₃), 1.39 (s, 6H, -*CH*₃), 1.34 – 1.17 (m, 72H, -*CH*₂-), 0.87 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 18H, -*CH*₃), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si-*CH*₂-), 0.50 – 0.41 (m, 12H, Si-*CH*₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.92 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -137.23 (dd, ³J_{F,F} = 20.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.8 Hz, Ar-*F*), -156.84 (dd, ³J_{F,F} = 20.3 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-*F*).

2',3'-Bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.5)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.3) (500 mg; 0.363 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäurepinakolester (4) (270 mg; 0.799 mmol)

- 3.) THF (30 mL)
 4.) K₃PO₄-Lsg. (30 mL)
 5.) Pd(PPh₃)₄ (21 mg; 18.15 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.260 mmol (72 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

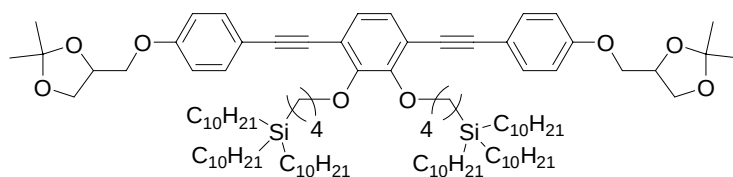
Analytik: C₉₈H₁₇₄O₈Si₂ $M = 1536.52$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.52 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Ar-H), 6.95 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.47 (m, 2H, O-CH-), 4.19 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.11 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.98 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.94 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.77 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.60 – 1.51 (m, 4H, -CH₂-), 1.48 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃), 1.35 – 1.18 (m, 100H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 18H, -CH₃), 0.49 – 0.37 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.89 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.7)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-benzol (19.3) (500 mg; 0.363 mmol)
 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylene (8) (190 mg; 0.799 mmol)
 3.) Et₃N (50 mL)
 4.) CuI (1 mg; 7.26 μmol)
 5.) Pd(PPh₃)₄ (13 mg; 10.89 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 500 mg; 0.316 mmol (87 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₀₂H₁₇₄O₈Si₂ $M = 1584.57$ g/mol

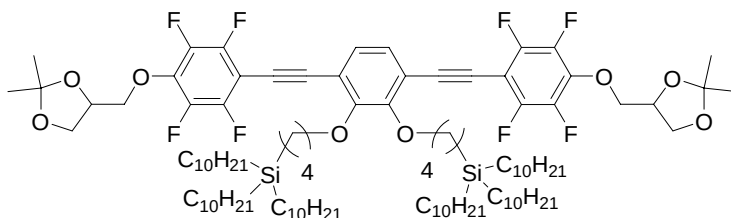
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.14 (s, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.44 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.55 – 1.44 (m, 4H, -

CH_2 -), 1.47 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.41 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.34 – 1.16 (m, 96H, $-\text{CH}_2$ -), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 18H, $-\text{CH}_3$), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si- CH_2 -), 0.50 – 0.41 (m, 12H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.92 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.8)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(tri-*n*-decylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.3) (500 mg; 0.363 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (240 mg; 0.799 mmol)
- 3.) Et_3N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 7.26 μmol)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11 mg; 10.89 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 600 mg; 0.347 mmol (96 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{102}\text{H}_{166}\text{O}_8\text{F}_8\text{Si}_2$ $M = 1728.49$ g/mol

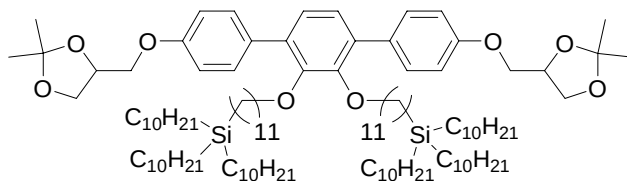
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar- H), 4.49 – 4.42 (m, 2H, O- CH -), 4.33 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.24 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.21 – 4.13 (m, 6H, O- CH_2 -), 3.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 1.90 – 1.80 (m, 4H, $-\text{CH}_2$ -), 1.50 – 1.40 (m, 4H, $-\text{CH}_2$ -), 1.43 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.39 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.34 – 1.17 (m, 96H, $-\text{CH}_2$ -), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 18H, $-\text{CH}_3$), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si- CH_2 -), 0.50 – 0.41 (m, 12H, Si- CH_2 -).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.91 (s).

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -137.22 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.2$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.8$ Hz, Ar- F), -156.83 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.3$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.9$ Hz, Ar- F).

2',3'-Bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.6)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-benzol (19.4) (500 mg; 0.318 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäurepinakolester (4) (230 mg; 0.699 mmol)
- 3.) THF (30 mL)
- 4.) K₃PO₄-Lsg. (30 mL)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (18 mg; 15.90 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.231 mmol (73 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

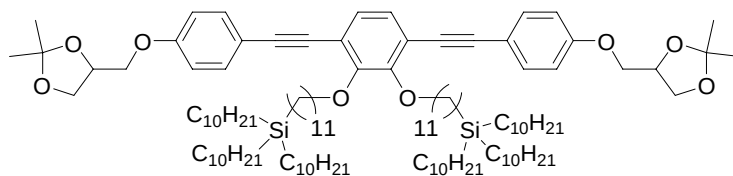
Analytik: C₁₁₂H₂₀₂O₈Si₂ $M = 1732.90$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.51 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.09 (s, 2H, Ar-*H*), 6.96 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.20 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.12 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.94 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.77 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.57 – 1.48 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 (s, 6H, -CH₃), 1.43 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.14 (m, 128H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 18H, -CH₃), 0.52 – 0.43 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.90 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.9)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-benzol (19.4) (500 mg; 0.318 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylene (8) (160 mg; 0.699 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.36 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (11 mg; 9.54 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

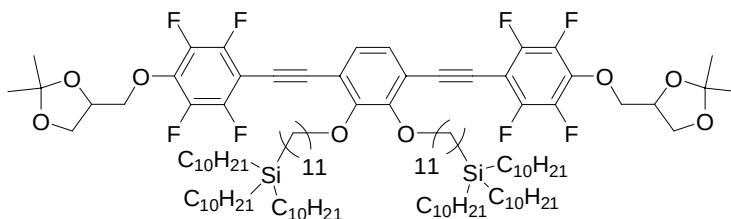
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃
 Ausbeute: 500 mg; 0.281 mmol (88 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₁₁₆H₂₀₂O₈Si₂ $M = 1780.95$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.15 (s, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.44 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.11 (m, 6H, O-CH₂-), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.87 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.57 – 1.47 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.38 – 1.17 (m, 124H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 18H, -CH₃), 0.52 – 0.41 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.90 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.10)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(tri-*n*-decylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.4) (500 mg; 0.318 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (210 mg; 0.699 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 5.6.36 μ mol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (11 mg; 9.54 μ mol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃
 Ausbeute: 500 mg; 0.260 mmol (82 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₁₁₆H₁₉₄O₈F₈Si₂ $M = 1924.87$ g/mol

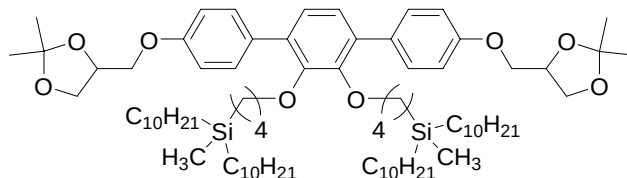
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-H), 4.49 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.34 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.25 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.19 – 4.14 (m, 6H, O-CH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.87 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 – 1.43 (m, 4H, -CH₂-), 1.44 (s, 6H, -CH₃), 1.39 (s, 6H, -CH₃), 1.37 – 1.19 (m, 124H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 18H, -CH₃), 0.52 – 0.43 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.90 (s).

^{19}F -NMR (470 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -137.28 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.2$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.8$ Hz, Ar-F), -156.87 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.3$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 7.0$ Hz, Ar-F).

2',3'-Bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.7)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.5) (400 mg; 0.334 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure (3) (200 mg; 0.735 mmol)
- 3.) THF (30 mL)
- 4.) K_3PO_4 -Lsg. (30 mL)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (19 mg; 16.70 mmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 300 mg; 0.234 mmol (70 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

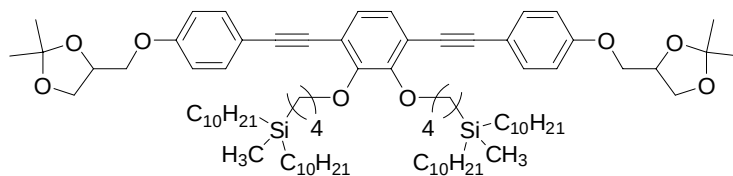
Analytik: $\text{C}_{80}\text{H}_{138}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1284.66$ g/mol

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.08 (s, 2H, Ar-*H*), 6.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.19 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2H, O-CH₂-), 4.11 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 2H, O-CH₂-), 3.98 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 2H, O-CH₂-), 3.94 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 2H, O-CH₂-), 3.78 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 4H, O-CH₂-), 1.59 – 1.52 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.19 (m, 68H, -CH₂-), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12H, -CH₃), 0.48 – 0.37 (m, 12H, Si-CH₂-), -0.11 (s, 6H, Si-CH₃).

^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.78 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.11)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.5) (400 mg; 0.334 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylene (8) (160 mg; 0.701 mmol)
- 3.) Et_3N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.68 μmol)

5.) Pd(PPh₃)₄ (12 mg; 10.02 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.300 mmol (90 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

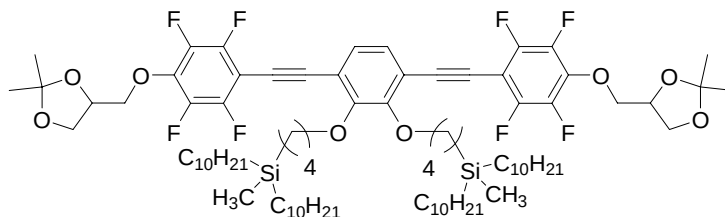
Analytik: C₈₄H₁₃₈O₈Si₂ $M = 1332.71$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.15 (s, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.45 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.14 (m, 6H, O-CH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.82 (m, 4H, -CH₂-), 1.53 – 1.44 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.18 (m, 64H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.49 – 0.42 (m, 8H, Si-CH₂-), -0.10 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.83 (s).

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.12)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-decylmethylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.5) (400 mg; 0.334 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (210 mg; 0.701 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.68 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (12 mg; 10.02 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.271 mmol (81 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₈₄H₁₃₀O₈F₈Si₂ $M = 1476.63$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-H), 4.49 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.34 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.22 – 4.14 (m, 6H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 – 1.42 (m, 4H, -CH₂-), 1.44 (s, 6H, -CH₃), 1.39 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.19 (m, 64H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.49 – 0.42 (m, 8H, Si-CH₂-), -0.10 (s, 6H, Si-CH₃).

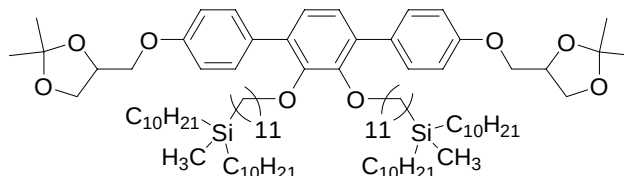
$-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, $-CH_3$), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si- CH_2-), 0.49 – 0.42 (m, 8H, Si- CH_2-), -0.10 (s, 6H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.82 (s).

^{19}F -NMR (470 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -137.23 (dd, $^3J_{F,F} = 20.3$ Hz, $^4J_{F,F} = 6.9$ Hz, Ar-F), -156.84 (dd, $^3J_{F,F} = 20.5$ Hz, $^4J_{F,F} = 7.1$ Hz, Ar-F).

2',3'-Bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.8)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.6) (400 mg; 0.283 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure (3) (160 mg; 0.623 mmol)
- 3.) THF (30 mL)
- 4.) K_3PO_4 -Lsg. (30 mL)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (16 mg; 14.15 mmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 350 mg; 0.236 mmol (84 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

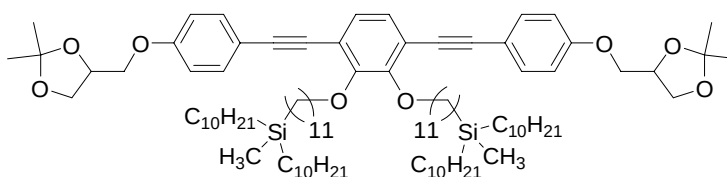
Analytik: $\text{C}_{94}\text{H}_{166}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1480.42$ g/mol

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.51 (d, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.08 (s, 2H, Ar-*H*), 6.96 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-*CH*-), 4.19 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.12 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 3.99 (dd, $^3J_{H,H} = 9.4$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.1$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 3.94 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 3.76 (t, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.57 – 1.50 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.49 (s, 6H, $-CH_3$), 1.42 (s, 6H, $-CH_3$), 1.34 – 1.12 (m, 96H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 12H, $-CH_3$), 0.50 – 0.42 (m, 12H, Si- CH_2-), -0.09 (s, 6H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.78 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.13)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.6) (400 mg; 0.283 mmol)

- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylene (8) (140 mg; 0.594 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 5.66 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (10 mg; 8.49 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.262 mmol (93 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₉₈H₁₆₆O₈Si₂ $M = 1528.47$ g/mol

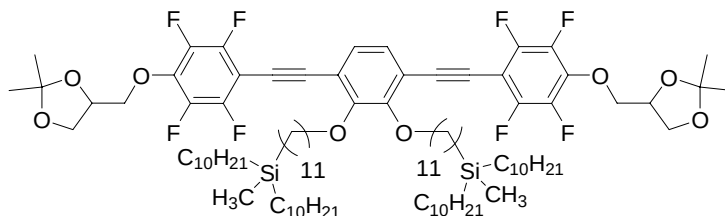
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.15 (s, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.45 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 4.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.86 – 1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.57 – 1.49 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.38 – 1.19 (m, 92H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃), 0.51 – 0.43 (m, 12H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.78 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.14)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-decylmethylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.6) (400 mg; 0.283 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (200 mg; 0.594 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 5.66 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (10 mg; 8.49 μmol)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.239 mmol (85 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₉₈H₁₅₈O₈F₈Si₂ $M = 2121.23$ g/mol

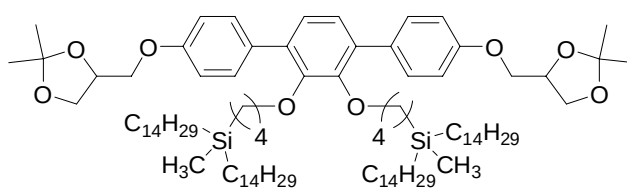
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-*H*), 4.48 – 4.43 (m, 2H, O-*CH*-), 4.34 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.24 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.19 – 4.14 (m, 6H, O- CH_2 -), 3.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 1.86 – 1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.51 – 1.43 (m, 4H, - CH_2 -), 1.43 (s, 6H, - CH_3), 1.39 (s, 6H, - CH_3), 1.37 – 1.19 (m, 92H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12H, - CH_3), 0.50 – 0.43 (m, 12H, Si- CH_2 -), -0.09 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.77 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -137.28 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.2$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.8$ Hz, Ar-*F*), -156.87 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.4$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 7.0$ Hz, Ar-*F*).

2',3'-Bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.9)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.7) (500 mg; 0.371 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboron-säurepinakolester (4) (290 mg; 0.868 mmol)
- 3.) THF (30 mL)
- 4.) K_3PO_4 -Lsg. (30 mL)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (21 mg; 18.55 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 400 mg; 0.265 mmol (72 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

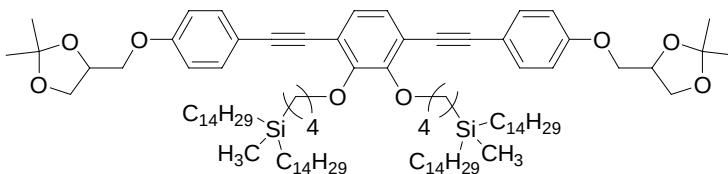
Analytik: $\text{C}_{96}\text{H}_{170}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1508.48$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.09 (s, 2H, Ar-*H*), 6.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-*CH*-), 4.20 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 4.12 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 3.99 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 3.94 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2H, O- CH_2 -), 3.78 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 4H, O- CH_2 -), 1.60 – 1.52 (m, 4H, - CH_2 -), 1.49 (s, 6H, - CH_3), 1.43 (s, 6H, - CH_3), 1.34 – 1.18 (m, 100H, - CH_2 -), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12H, - CH_3), 0.49 – 0.36 (m, 12H, Si- CH_2 -), -0.11 (s, 6H, Si- CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.78 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.15)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.7) (500 mg; 0.371 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylene (8) (190 mg; 0.816 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 7.42 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (13 mg; 11.13 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 450 mg; 0.289 mmol (78 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

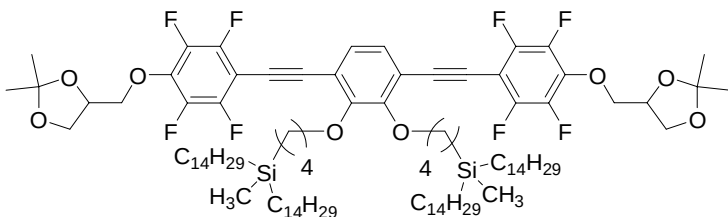
Analytik: C₁₀₀H₁₇₀O₈Si₂ $M = 1556.53$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.14 (s, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.45 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.45 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.35 – 1.16 (m, 96H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.49 – 0.41 (m, 8H, Si-CH₂-), -0.10 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.82 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.16)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.7) (500 mg; 0.371 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (250 mg; 0.667 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 7.42 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (13 mg; 11.13 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 500 mg; 0.294 mmol (79 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₀₀H₁₆₂O₈F₈Si₂ $M = 1700.45$ g/mol

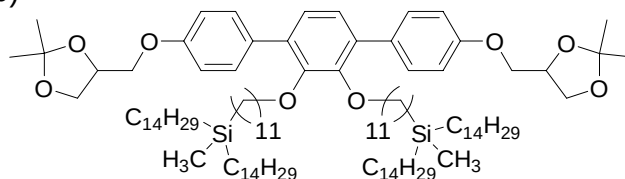
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-*H*), 4.49 – 4.43 (m, 2H, O-*CH*-), 4.34 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 4.20 – 4.15 (m, 6H, O-*CH*₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 1.90 – 1.81 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.51 – 1.42 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.44 (s, 6H, -*CH*₃), 1.39 (s, 6H, -*CH*₃), 1.34 – 1.18 (m, 96H, -*CH*₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -*CH*₃), 0.57 – 0.51 (m, 4H, Si-*CH*₂-), 0.50 – 0.42 (m, 8H, Si-*CH*₂-), -0.10 (s, 6H, Si-*CH*₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.82 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -137.22 (dd, ³J_{F,F} = 20.2 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-*F*), -156.84 (dd, ³J_{F,F} = 20.4 Hz, ⁴J_{F,F} = 7.0 Hz, Ar-*F*).

2',3'-Bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.10)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.8) (500 mg; 0.324 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäurepinakolester (4) (250 mg; 0.745 mmol)
- 3.) THF (30 mL)
- 4.) NaHCO₃-Lsg. (30 mL)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (19 mg; 16.20 μ mol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 500 mg; 0.293 mmol (91 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₁₀H₁₉₈O₈Si₂ $M = 1704.84$ g/mol

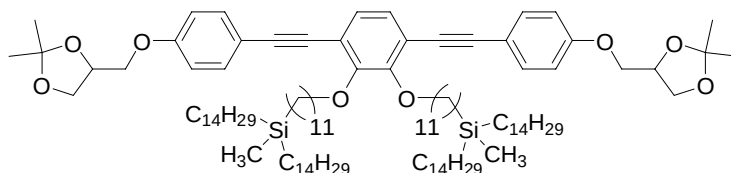
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.51 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.08 (s, 2H, Ar-*H*), 6.95 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.55 – 4.47 (m, 2H, O-*CH*-), 4.19 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 4.11 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.94 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.76 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, O-*CH*₂-), 1.58 – 1.50 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.48 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.35 – 1.12 (m,

128H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12H, $-CH_3$), 0.52 – 0.41 (m, 12H, Si- CH_2-), -0.09 (s, 6H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.77 (s).

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethysilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.17)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethysilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.8) (500 mg; 0.324 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylene (8) (170 mg; 0.713 mmol)
- 3.) Et_3N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.48 μmol)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11 mg; 9.72 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 500 mg; 0.285 mmol (88 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

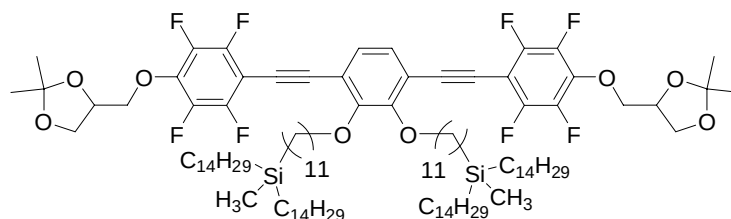
Analytik: $\text{C}_{114}\text{H}_{198}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1752.89$ g/mol

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.46 (d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 6.89 (d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.52 – 4.46 (m, 2H, O-*CH*-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O- CH_2-), 4.08 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz, 2H, O- CH_2-), 3.97 (dd, $^3J_{H,H} = 9.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.9$ Hz, 2H, O- CH_2-), 3.91 (dd, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz, 2H, O- CH_2-), 1.87 – 1.79 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.57 – 1.49 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.47 (s, 6H, $-CH_3$), 1.41 (s, 6H, $-CH_3$), 1.39 – 1.17 (m, 124H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 12H, $-CH_3$), 0.52 – 0.42 (m, 12H, Si- CH_2-), -0.09 (s, 6H, Si- CH_3).

^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.78 (s).

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethysilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.18)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-tetradecylmethysilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.8) (500 mg; 0.324 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-

tetrafluorphenylacetylen (11)	(220 mg; 0.713 mmol)
3.) Et ₃ N	(50 mL)
4.) CuI	(1 mg; 6.48 µmol)
5.) Pd(PPh ₃) ₄	(11 mg; 9.72 µmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.211 mmol (65 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₁₁₄H₁₉₀O₈F₈Si₂ $M = 1896.81$ g/mol

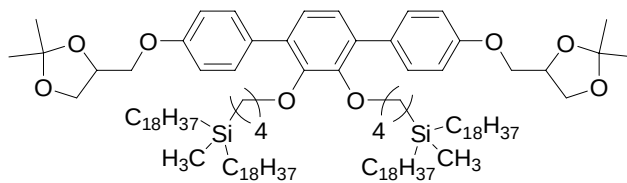
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-H), 4.49 – 4.42 (m, 2H, O-CH-), 4.34 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.19 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.87 – 1.77 (m, 4H, -CH₂-), 1.52 – 1.41 (m, 4H, -CH₂-), 1.43 (s, 6H, -CH₃), 1.38 (s, 6H, -CH₃), 1.37 – 1.16 (m, 124H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 12H, -CH₃), 0.51 – 0.40 (m, 12H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.77 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -137.28 (dd, ³J_{F,F} = 20.0 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.8 Hz, Ar-F), -156.87 (dd, ³J_{F,F} = 20.1 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.8 Hz, Ar-F).

2',3'-Bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.11)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.9) (500 mg; 0.334 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure (3) (200 mg; 0.700 mmol)
- 3.) THF (30 mL)
- 4.) K₃PO₄ -Lsg. (30 mL)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (18 mg; 15.90 µmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.231 mmol (73 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 30°C

Analytik: C₁₁₂H₂₀₂O₈Si₂ $M = 1734.92$ g/mol

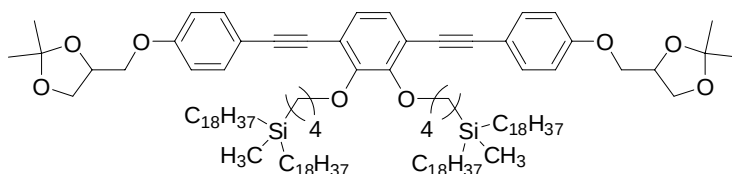
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.52 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.09 (s, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.55 – 4.49 (m, 2H, O-CH-), 4.20 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.12 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} =

6.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.95 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.78 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.60 – 1.52 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 (s, 6H, -CH₃), 1.43 (s, 6H, -CH₃), 1.35 – 1.18 (m, 132H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.49 – 0.37 (m, 12H, Si-CH₂-), -0.10 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.79 (s).

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.19)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.9) (500 mg; 0.318 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylene (8) (150 mg; 0.667 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.36 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (11 mg; 9.54 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.224 mmol (71 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 31°C

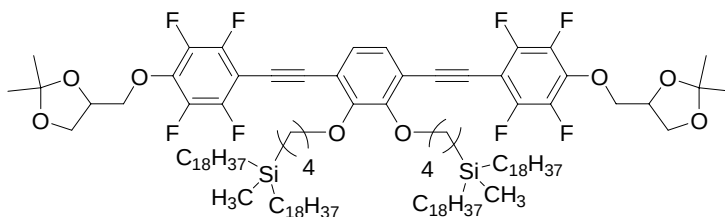
Analytik: C₁₁₆H₂₀₂O₈Si₂ M = 1782.97 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.47 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.16 (s, 2H, Ar-H), 6.90 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.46 (m, 2H, O-CH-), 4.21 – 4.14 (m, 6H, O-CH₂-), 4.09 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.97 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.92 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.91 – 1.82 (m, 4H, -CH₂-), 1.55 – 1.46 (m, 4H, -CH₂-), 1.48 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃), 1.35 – 1.19 (m, 128H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.58 – 0.51 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.50 – 0.42 (m, 8H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.84 (s).

1,4-Bis[4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl]-2,3-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.20)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.9) (500 mg; 0.318 mmol)

- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (200 mg; 0.667 mmol)
 3.) Et₃N (50 mL)
 4.) CuI (1 mg; 6.36 µmol)
 5.) Pd(PPh₃)₄ (11 mg; 9.54 µmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 500 mg; 0.259 mmol (82 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 34°C

Analytik: C₁₁₆H₁₉₄O₈F₈Si₂ M = 1926.89 g/mol

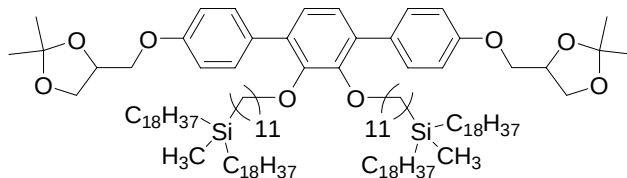
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.24 (s, 2H, Ar-H), 4.50 – 4.44 (m, 2H, O-CH-), 4.35 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.25 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.21 – 4.15 (m, 6H, O-CH₂-), 3.98 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.91 – 1.82 (m, 4H, -CH₂-), 1.52 – 1.43 (m, 4H, -CH₂-), 1.45 (s, 6H, -CH₃), 1.40 (s, 6H, -CH₃), 1.35 – 1.19 (m, 128H, -CH₂-), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 12H, -CH₃), 0.58 – 0.51 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.51 – 0.43 (m, 8H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.83 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -137.21 (dd, ³J_{F,F} = 20.3 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-F), -156.83 (dd, ³J_{F,F} = 20.6 Hz, ⁴J_{F,F} = 7.1 Hz, Ar-F).

2',3'-Bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.12)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diod-1,2-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.10) (500 mg; 0.283 mmol)
 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäure (3) (160 mg; 0.623 mmol)
 3.) THF (30 mL)
 4.) NaHCO₃-Lsg. (30 mL)
 5.) Pd(PPh₃)₄ (16 mg; 14.15 µmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 130 mg; 67.74 µmol (24 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 32°C

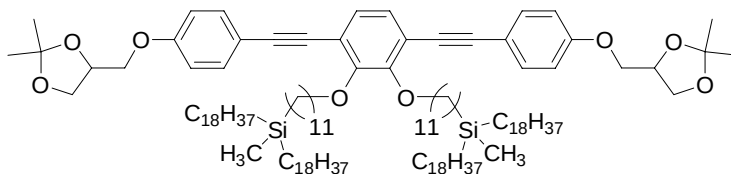
Analytik: C₁₂₆H₂₃₀O₈Si₂ M = 1929.26 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.51 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.08 (s, 2H, Ar-*H*), 6.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-*CH*-), 4.19 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 4.11 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.99 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.94 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.76 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 4H, O-*CH*₂-), 1.57 – 1.50 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.49 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.34 – 1.12 (m, 160H, -*CH*₂-), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12H, -*CH*₃), 0.50 – 0.43 (m, 12H, Si-*CH*₂-), -0.09 (s, 6H, Si-*CH*₃).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.77 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.21)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.10) (500 mg; 0.283 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylene (8) (160 mg; 0.623 mmol)
- 3.) Et_3N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 5.66 μmol)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg; 8.49 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 500 mg; 0.253 mmol (89 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 31°C

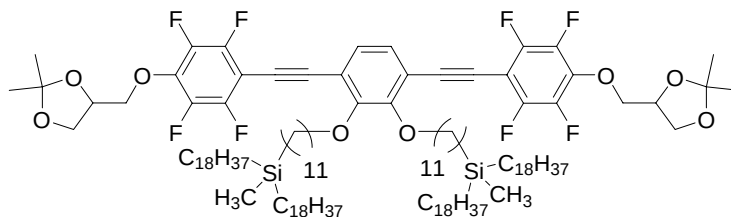
Analytik: $\text{C}_{130}\text{H}_{230}\text{O}_8\text{Si}_2$ $M = 1977.31$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-*H*), 7.15 (s, 2H, Ar-*H*), 6.89 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$ Hz, 4H, Ar-*H*), 4.51 – 4.46 (m, 2H, O-*CH*-), 4.20 – 4.12 (m, 6H, O-*CH*₂-), 4.08 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.97 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.91 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2H, O-*CH*₂-), 1.86 – 1.78 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.58 – 1.48 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.47 (s, 6H, -*CH*₃), 1.41 (s, 6H, -*CH*₃), 1.38 – 1.17 (m, 156H, -*CH*₂-), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 12H, -*CH*₃), 0.50 – 0.42 (m, 12H, Si-*CH*₂-), -0.09 (s, 6H, Si-*CH*₃).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.77 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (37.22)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(11-(di-*n*-octadecylmethylsilyl)-*n*-undec-1-yloxy)benzol (19.10) (500 mg; 0.283 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (200 mg; 0.594 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 5.66 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (10 mg; 8.49 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 600 mg; 0.282 mmol (99 % d.Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff Smp.: 32°C

Analytik: C₁₃₀H₂₂₂O₈F₈Si₂ M = 2121.23 g/mol

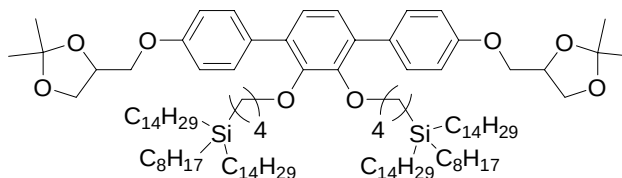
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-*H*), 4.48 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.34 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.18 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.87 – 1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.52 – 1.41 (m, 4H, -CH₂-), 1.43 (s, 6H, -CH₃), 1.39 (s, 6H, -CH₃), 1.37 – 1.17 (m, 156H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.51 – 0.41 (m, 12H, Si-CH₂-), -0.09 (s, 6H, Si-CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.77 (s).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -137.28 (dd, ³J_{F,F} = 20.2 Hz, ⁴J_{F,F} = 6.9 Hz, Ar-F), -156.87 (dd, ³J_{F,F} = 20.4 Hz, ⁴J_{F,F} = 7.0 Hz, Ar-F).

2',3'-Bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)-4,4'-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.13)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.11) (500 mg; 0.324 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäurepinakolester (4) (240 mg; 0.712 mmol)
- 3.) THF (30 mL)

- 4.) NaHCO₃-Lsg. (30 mL)
 5.) Pd(PPh₃)₄ (19 mg; 16.19 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.235 mmol (72 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

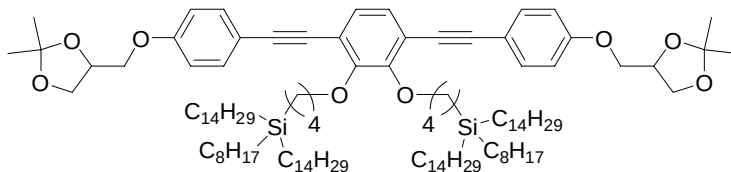
Analytik: C₁₁₀H₁₉₈O₈Si₂ $M = 1704.84$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.52 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.09 (s, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.20 (dd, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.12 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.94 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.78 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.60 – 1.53 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 (s, 6H, -CH₃), 1.43 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.19 (m, 124H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 18H, -CH₃), 0.49 – 0.38 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.90 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.23)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.11) (500 mg; 0.324 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylen (8) (170 mg; 0.713 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.48 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (11 mg; 9.72 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 500 mg; 0.285 mmol (88 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

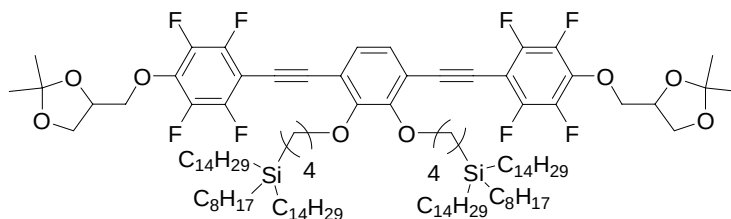
Analytik: C₁₁₄H₁₉₈O₈Si₂ $M = 1752.89$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.45 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.14 (s, 2H, Ar-H), 6.88 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.44 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.95 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.91 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.53 – 1.44 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.16 (m, 120H, -CH₂-), 0.91 – 0.84 (m, 18H, -CH₃), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.50 – 0.41 (m, 12H, Si-CH₂-).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.93 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.24)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-tetradecyl-*n*-octylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.11) (500 mg; 0.324 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (220 mg; 0.713 mmol)
- 3.) Et_3N (50 mL)
- 4.) CuI (1 mg; 6.48 μmol)
- 5.) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11 mg; 9.72 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl_3

Ausbeute: 600 mg; 0.316 mmol (98 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: $\text{C}_{114}\text{H}_{190}\text{O}_8\text{F}_8\text{Si}_2$ $M = 1896.81 \text{ g/mol}$

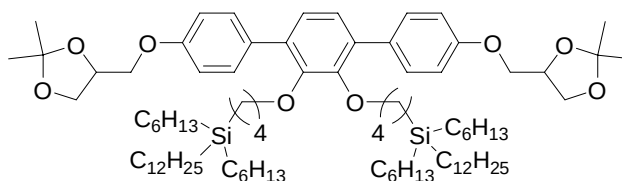
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, Ar-*H*), 4.49 – 4.42 (m, 2H, O-*CH*-), 4.33 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.23 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O-*CH*₂-), 3.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$, 2H, O-*CH*₂-), 1.90 – 1.79 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.50 – 1.39 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.43 (s, 6H, -*CH*₃), 1.39 (s, 6H, -*CH*₃), 1.34 – 1.16 (m, 120H, -*CH*₂-), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 12H, -*CH*₃), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, -*CH*₃), 0.57 – 0.50 (m, 4H, Si-*CH*₂-), 0.50 – 0.41 (m, 12H, Si-*CH*₂-).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = 2.92 (s).

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -137.21 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 6.8 \text{ Hz}$, Ar-*F*), -156.83 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 6.9 \text{ Hz}$, Ar-*F*).

2',3'-Bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.14)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.12) (500 mg; 0.414 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-

- 4-yl)methoxy]phenyl-
 boronsäurepinakolester (4) (300 mg; 0.911 mmol)
 3.) THF (30 mL)
 4.) K₃PO₄-Lsg. (30 mL)
 5.) Pd(PPh₃)₄ (24 mg; 20.70 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

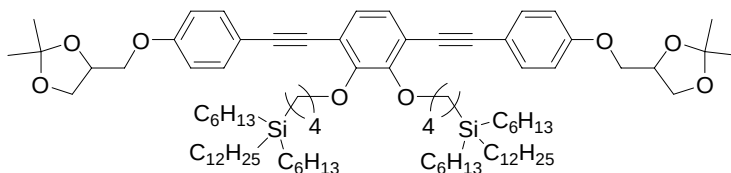
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃
 Ausbeute: 500 mg; 0.365 mmol (88 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₈₆H₁₅₀O₈Si₂ $M = 1368.26$ g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.52 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.09 (s, 2H, Ar-H), 6.96 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 4.54 – 4.48 (m, 2H, O-CH-), 4.20 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.12 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.99 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.94 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.78 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, O-CH₂-), 1.60 – 1.53 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 (s, 6H, -CH₃), 1.43 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.19 (m, 76H, -CH₂-), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 12H, -CH₃), 0.88 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, -CH₃), 0.50 – 0.38 (m, 16H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.90 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.25)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.12) (500 mg; 0.414 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methoxy]phenylacetylen (8) (210 mg; 0.911 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (2 mg; 8.28 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (14 mg; 12.42 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃
 Ausbeute: 570 mg; 0.402 mmol (97 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₉₀H₁₅₀O₈Si₂ $M = 1416.31$ g/mol

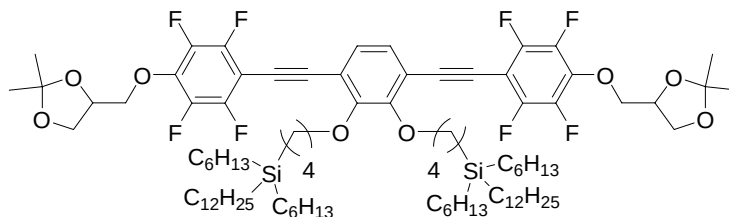
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.15 (s, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.46 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.14 (m, 6H, O-CH₂-), 4.08 (dd,

$^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-), 3.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0 \text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.82 (m, 4H, -CH₂-), 1.53 – 1.45 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃), 1.33 – 1.19 (m, 72H, -CH₂-), 0.91 – 0.85 (m, 18H, -CH₃), 0.57 – 0.51 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.50 – 0.42 (m, 12H, Si-CH₂-).

^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.92 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.26)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-hexyl-*n*-dodecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.12) (500 mg; 0.414 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (280 mg; 0.911 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (2 mg; 8.28 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (14 mg; 12.42 μmol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.256 mmol (62 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₉₀H₁₄₂O₈F₈Si₂ $M = 1560.23 \text{ g/mol}$

^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-*H*), 4.49 – 4.43 (m, 2H, O-CH-), 4.34 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1 \text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-), 4.24 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7 \text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-), 4.21 – 4.14 (m, 6H, O-CH₂-), 3.97 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.49 – 1.41 (m, 4H, -CH₂-), 1.44 (s, 6H, -CH₃), 1.39 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.18 (m, 72H, -CH₂-), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, -CH₃), 0.87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 12H, -CH₃), 0.57 – 0.51 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.50 – 0.43 (m, 12H, Si-CH₂-).

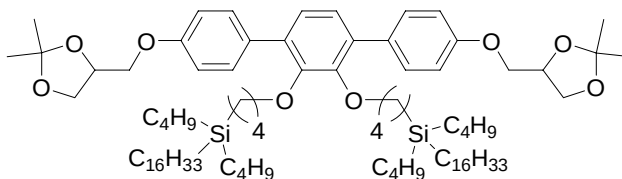
^{29}Si -NMR (100 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.91 (s).

^{19}F -NMR (470 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = -137.22 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 6.9 \text{ Hz}$, Ar-*F*), -156.84 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 7.0 \text{ Hz}$, Ar-*F*).

2',3'-Bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)-4,4''-bis[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-*p*-terphenyl (36.15)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.13) (500 mg; 0.414 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylboronsäurepinakolester (4) (300 mg; 0.911 mmol)
- 3.) THF (30 mL)
- 4.) K₃PO₄-Lsg. (30 mL)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (24 mg; 20.70 μmol)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV6 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃

Ausbeute: 400 mg; 0.292 mmol (71 % d.Th.)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Analytik: C₈₆H₁₅₀O₈Si₂ $M = 1368.26$ g/mol

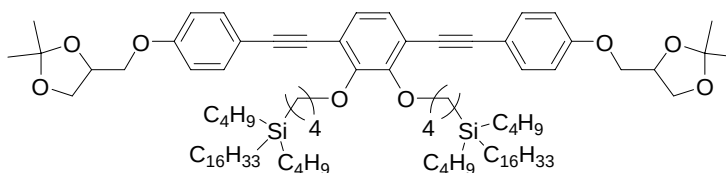
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.52 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.08 (s, 2H, Ar-*H*), 6.95 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 4H, Ar-*H*), 4.54 – 4.47 (m, 2H, O-*CH*-), 4.19 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 4.11 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.98 (dd, ³J_{H,H} = 9.4 Hz, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.94 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, O-*CH*₂-), 3.78 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, O-*CH*₂-), 1.60 – 1.52 (m, 4H, -*CH*₂-), 1.48 (s, 6H, -*CH*₃), 1.42 (s, 6H, -*CH*₃), 1.36 – 1.18 (m, 76H, -*CH*₂-), 0.91 – 0.84 (m, 18H, -*CH*₃), 0.50 – 0.37 (m, 16H, Si-*CH*₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.93 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (37.27)

Ansatz:

- 1.) 3,6-Diiod-1,2-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)*n*-but-1-yloxy)benzol (19.13) (500 mg; 0.414 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]phenylacetylene (8) (210 mg; 0.911 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (2 mg; 8.28 μmol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (14 mg; 12.42 μmol)



Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

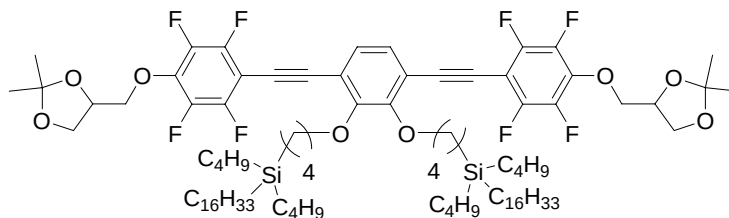
Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃
 Ausbeute: 500 mg; 0.353 mmol (85 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₉₀H₁₅₀O₈Si₂ $M = 1416.31$ g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.14 (s, 2H, Ar-H), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 4.52 – 4.45 (m, 2H, O-CH-), 4.20 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 4.07 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 9.5 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, O-CH₂-), 3.91 (dd, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.91 – 1.81 (m, 4H, -CH₂-), 1.54 – 1.44 (m, 4H, -CH₂-), 1.47 (s, 6H, -CH₃), 1.41 (s, 6H, -CH₃), 1.34 – 1.17 (m, 72H, -CH₂-), 0.91 – 0.83 (m, 18H, -CH₃), 0.58 – 0.51 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.50 – 0.42 (m, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.95 (s).

1,4-Bis{4-[(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylethynyl}-2,3-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (37.28)

Ansatz:



- 1.) 3,6-Diod-1,2-bis(4-(di-*n*-butyl-*n*-hexadecylsilyl)-*n*-but-1-yloxy)benzol (19.13) (500 mg; 0.414 mmol)
- 2.) 4-[(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methoxy]-2,3,5,6-tetrafluorphenylacetylen (11) (280 mg; 0.911 mmol)
- 3.) Et₃N (50 mL)
- 4.) CuI (2 mg; 8.28 μ mol)
- 5.) Pd(PPh₃)₄ (14 mg; 12.42 μ mol)

Verfahrensvorschrift: Die Reaktion wurde nach der AAV3 durchgeführt.

Reinigung: Säulenchromatographie, Eluent: CHCl₃
 Ausbeute: 600 mg; 0.385 mmol (93 % d.Th.)
 Eigenschaften: farblose Flüssigkeit
 Analytik: C₉₀H₁₄₂O₈F₈Si₂ $M = 1560.23$ g/mol

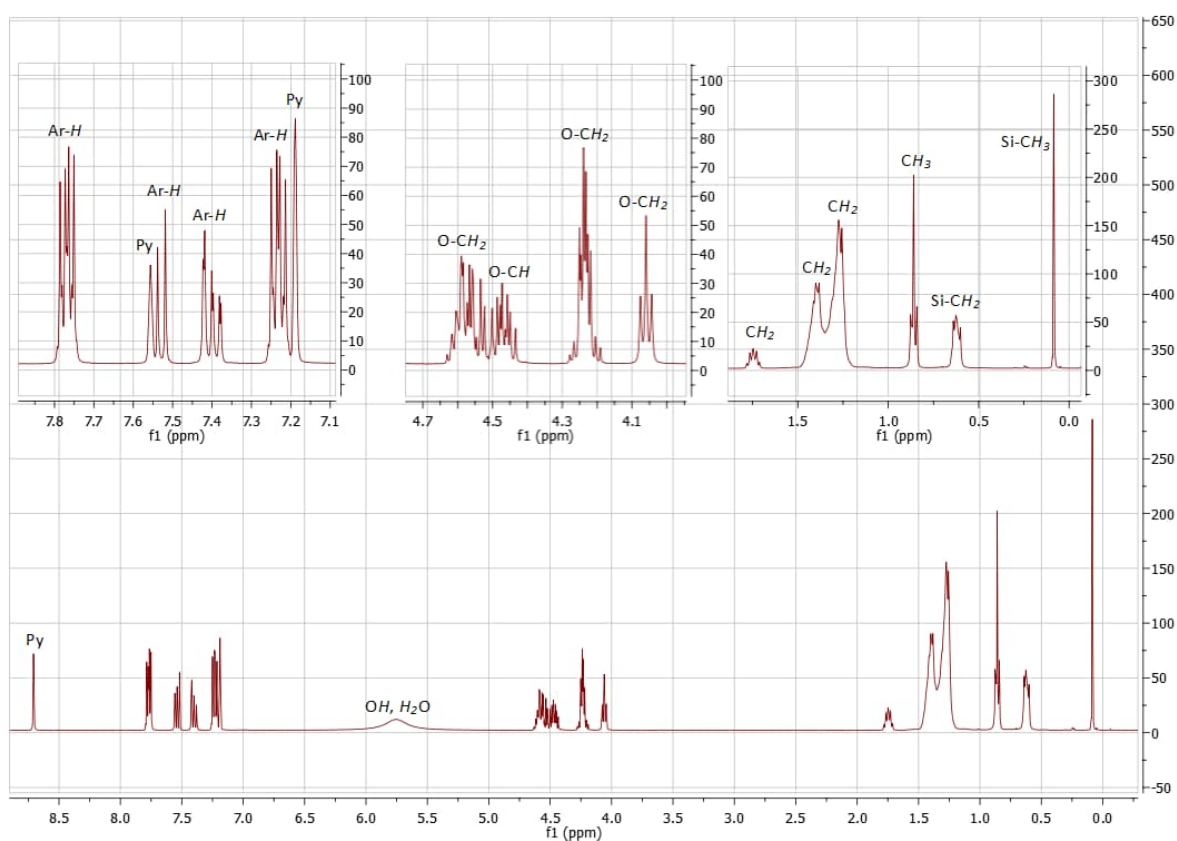
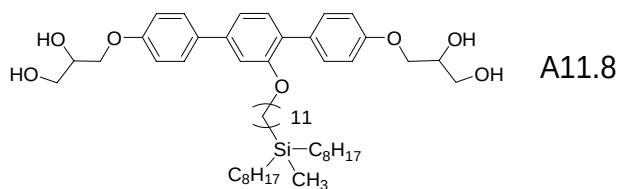
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, Ar-H), 4.49 – 4.42 (m, 2H, O-CH-), 4.33 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.1 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.24 (dd, ³J_{H,H} = 10.1 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 4.21 – 4.13 (m, 6H, O-CH₂-), 3.96 (dd, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, 2H, O-CH₂-), 1.90 – 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.50 – 1.40 (m, 4H, -CH₂-), 1.43 (s, 6H, -CH₃), 1.39 (s, 6H, -CH₃), 1.35 – 1.17 (m, 72H, -CH₂-), 0.91 – 0.82 (m, 18H, -CH₃), 0.58 – 0.51 (m, 4H, Si-CH₂-), 0.51 – 0.43 (m, 12H, Si-CH₂-).

²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃), δ [ppm] = 2.95 (s).

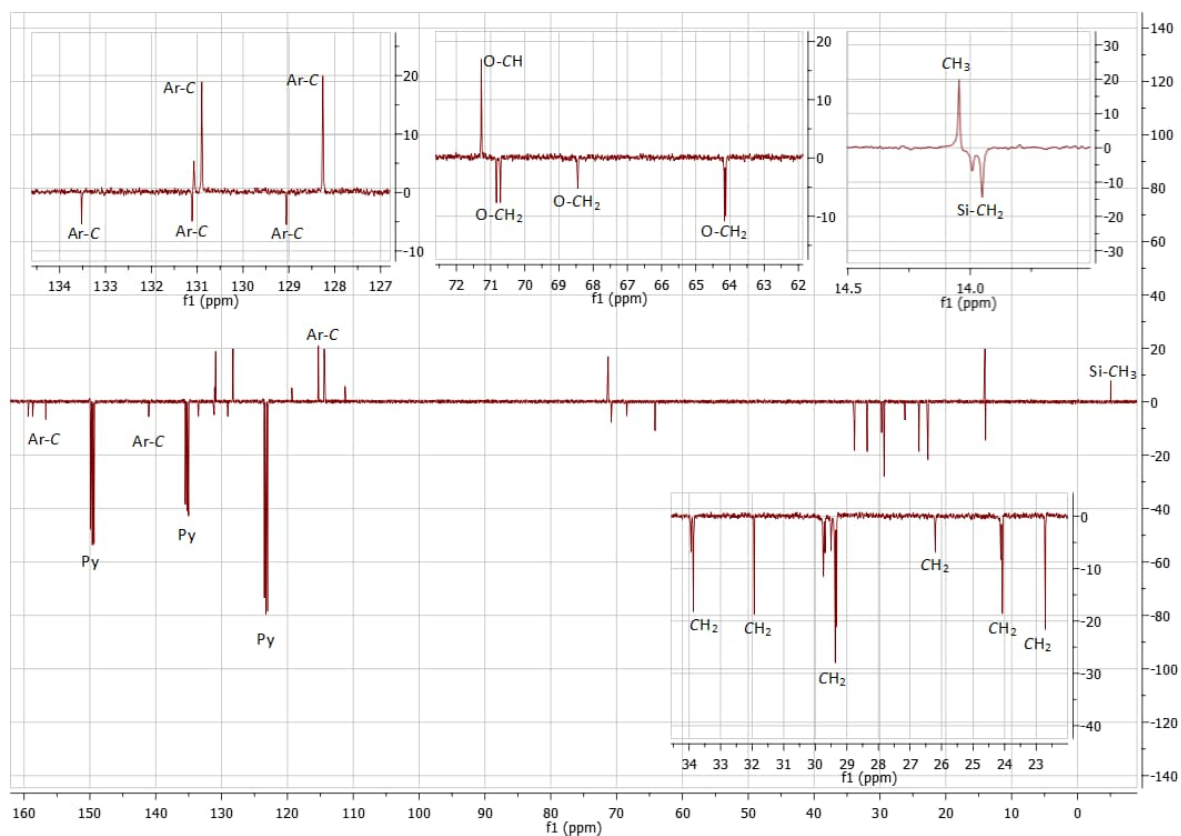
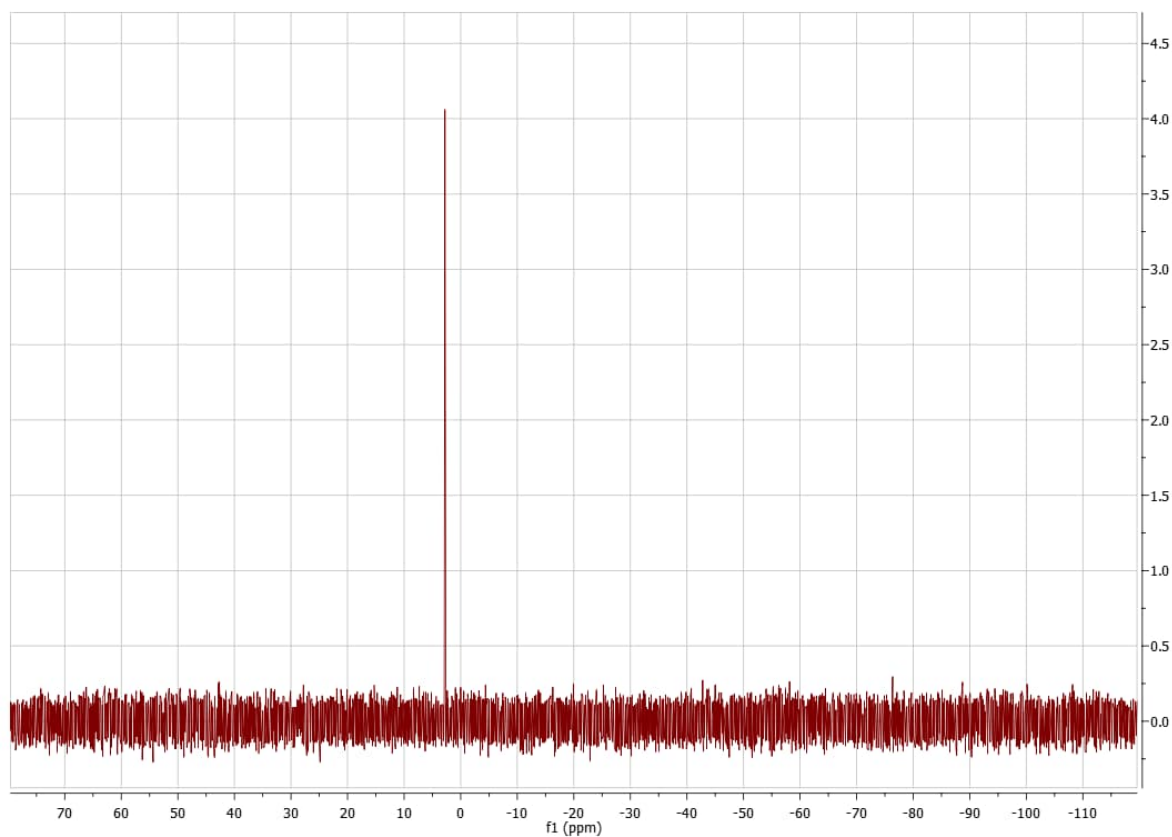
^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3), δ [ppm] = -137.24 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.1$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.8$ Hz, Ar-*F*), -156.84 (dd, $^3J_{\text{F,F}} = 20.3$ Hz, $^4J_{\text{F,F}} = 6.9$ Hz, Ar-*F*).

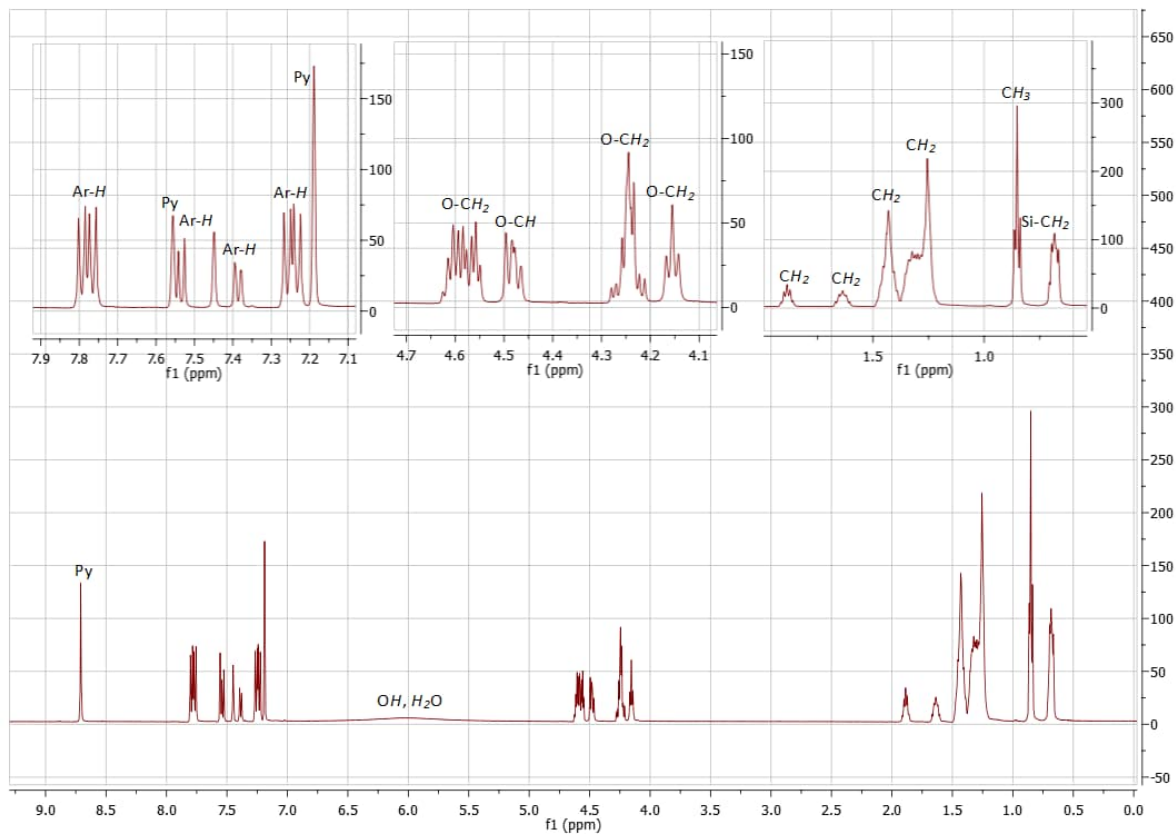
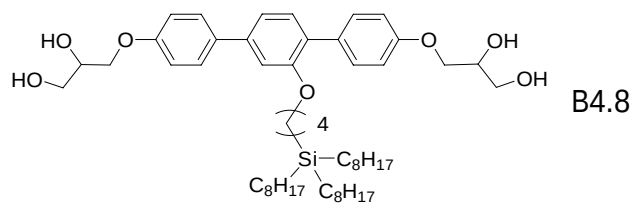
Anhang

Ausgewählte NMR-Spektren der Verbindungsklassen A – H

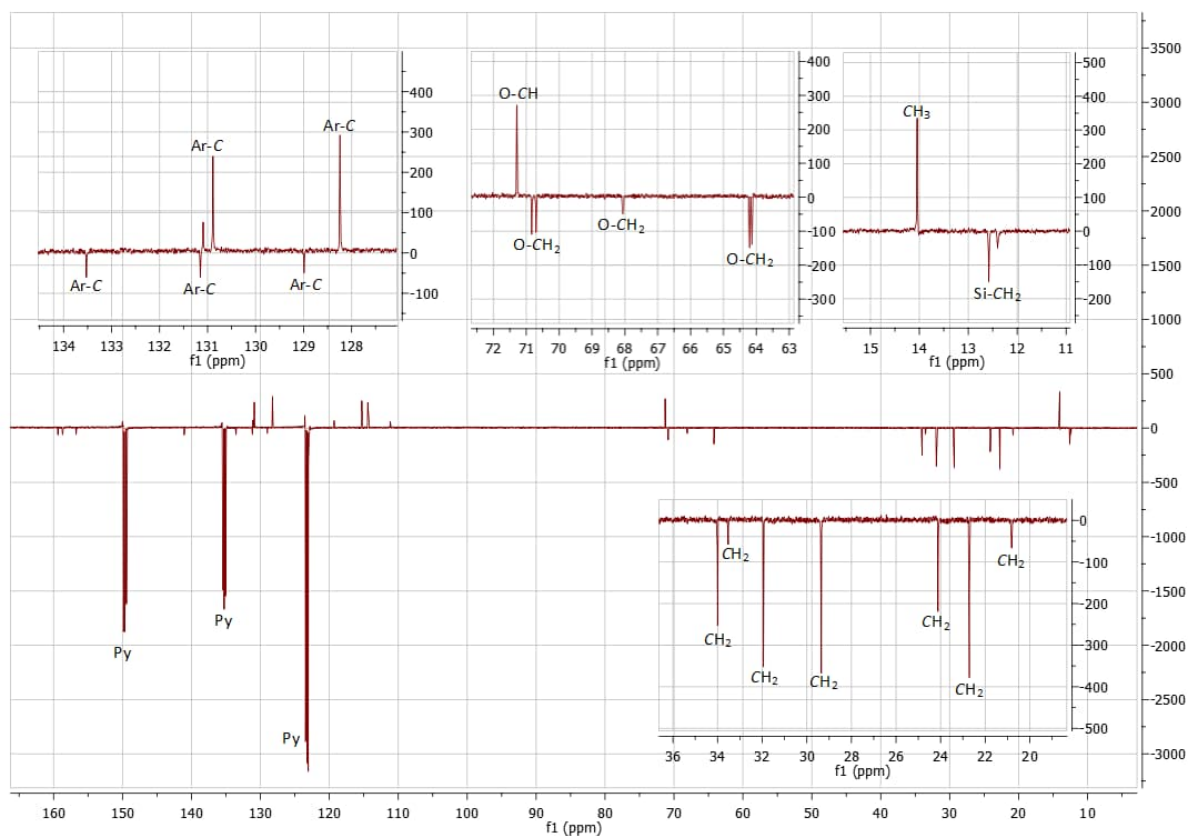


Anhang 1: ^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung A11.8.

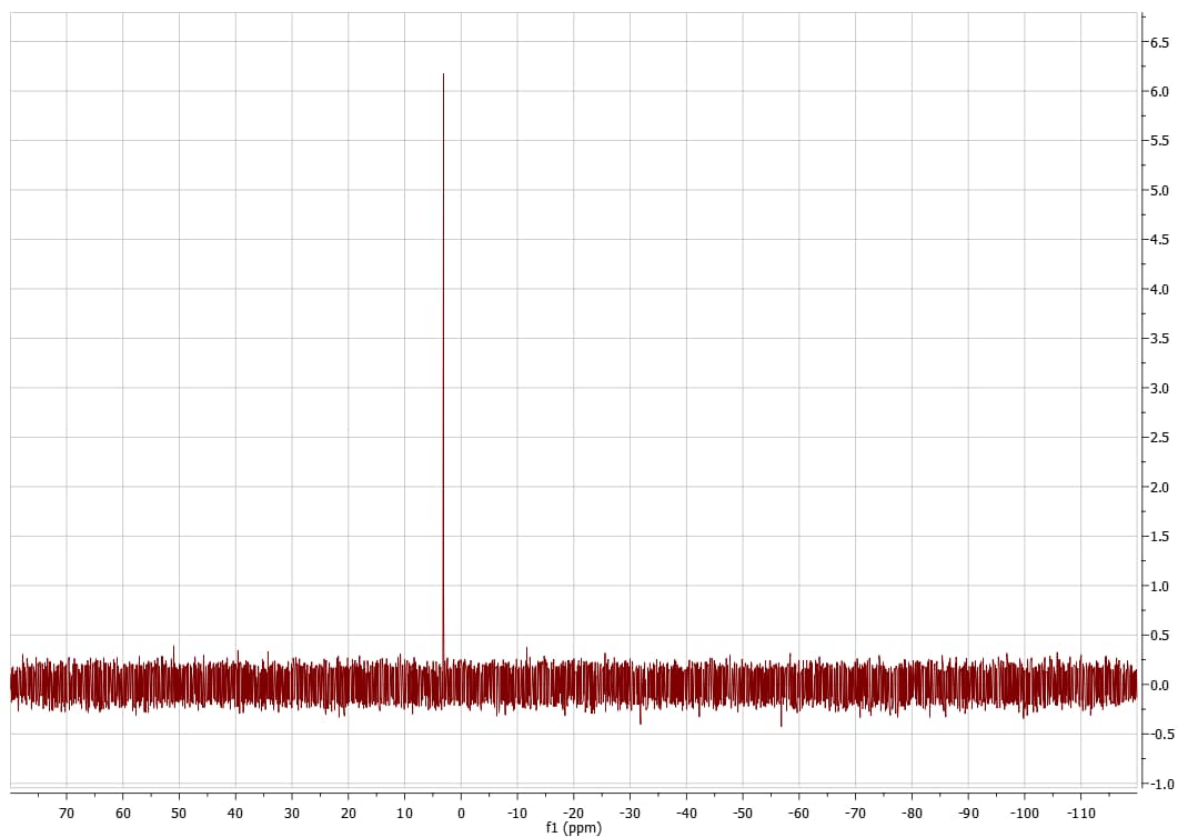
Anhang 2: ^{13}C -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung A11.8.Anhang 3: ^{29}Si -NMR (80 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung A11.8.



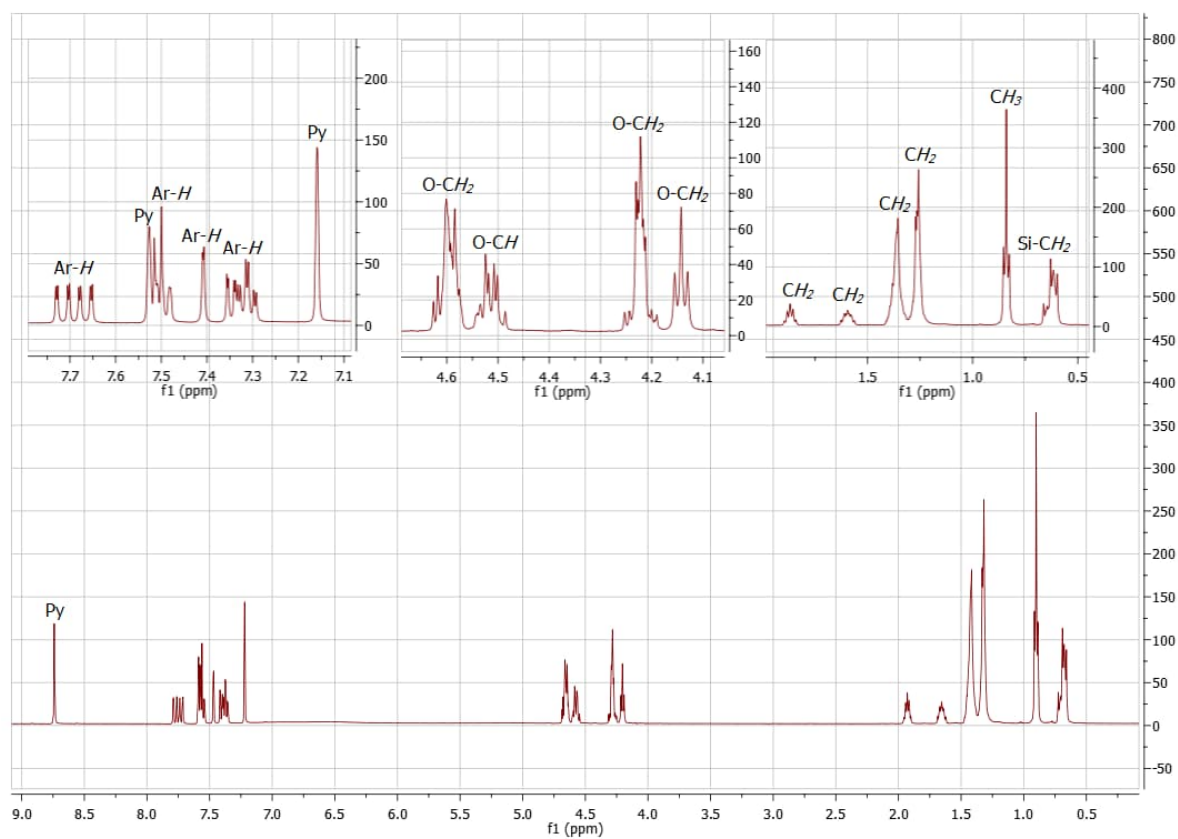
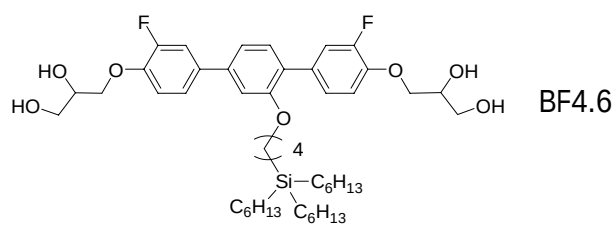
Anhang 4: ^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung B4.8.



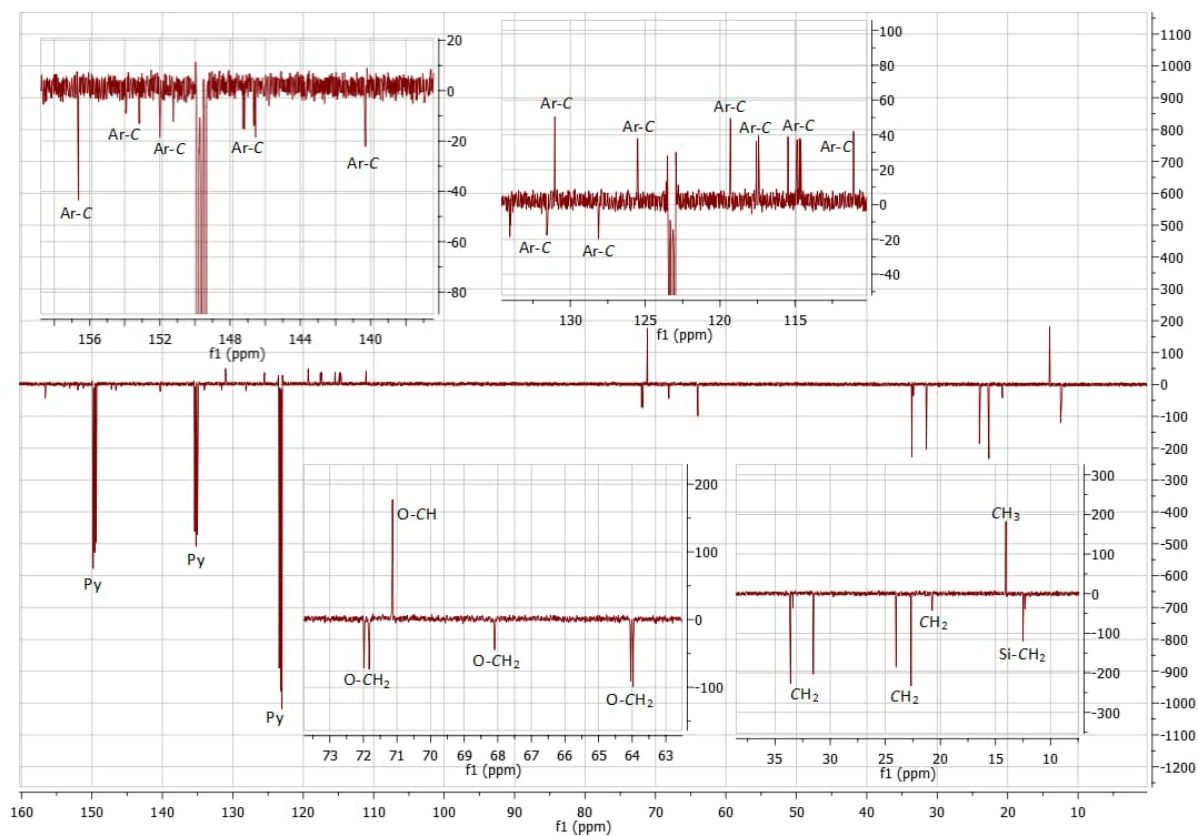
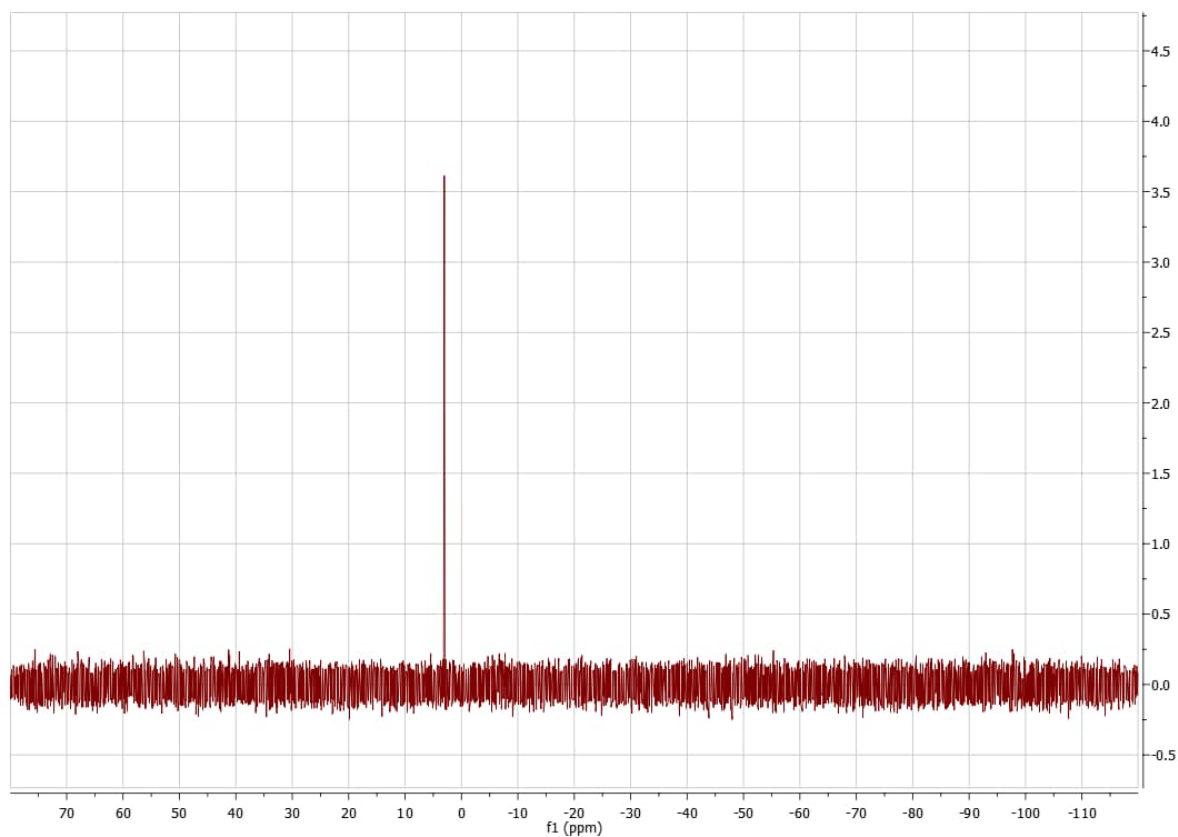
Anhang 5: ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin-d_5) der Verbindung B4.8.

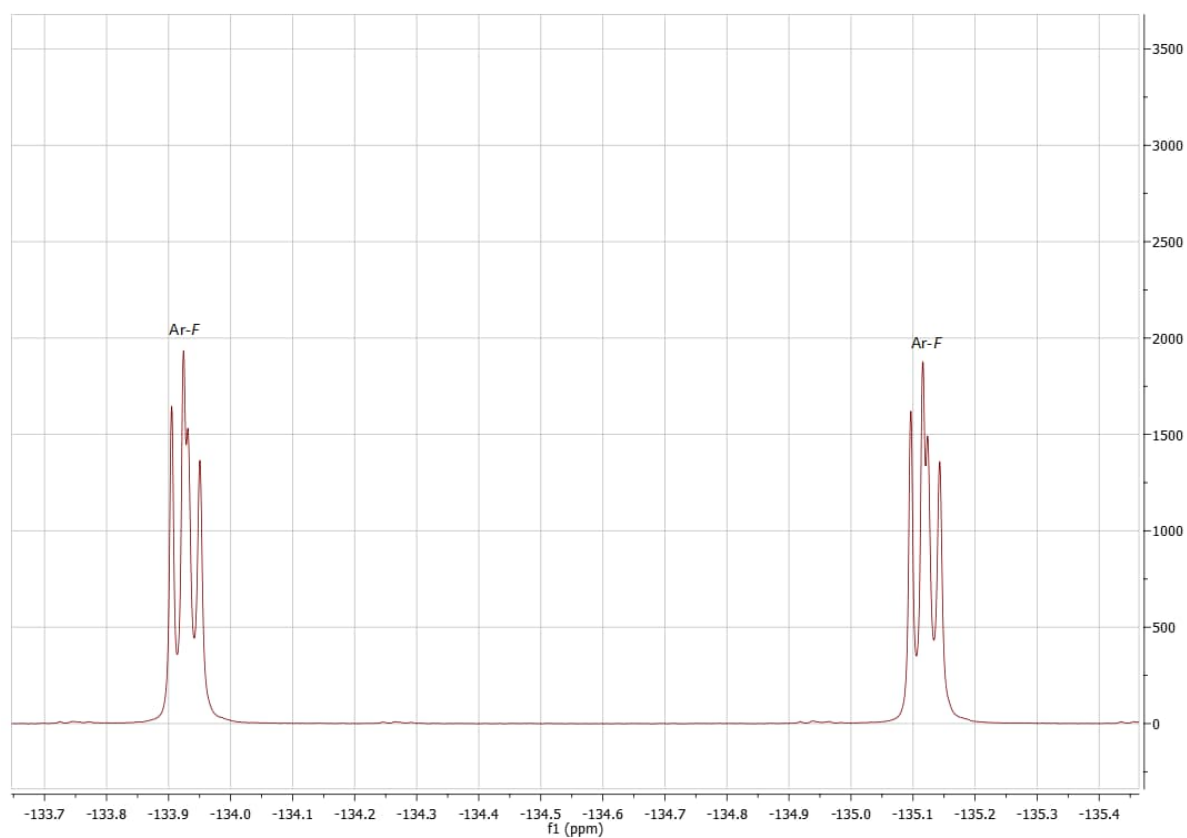


Anhang 6: ^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin-d_5) der Verbindung B4.8.

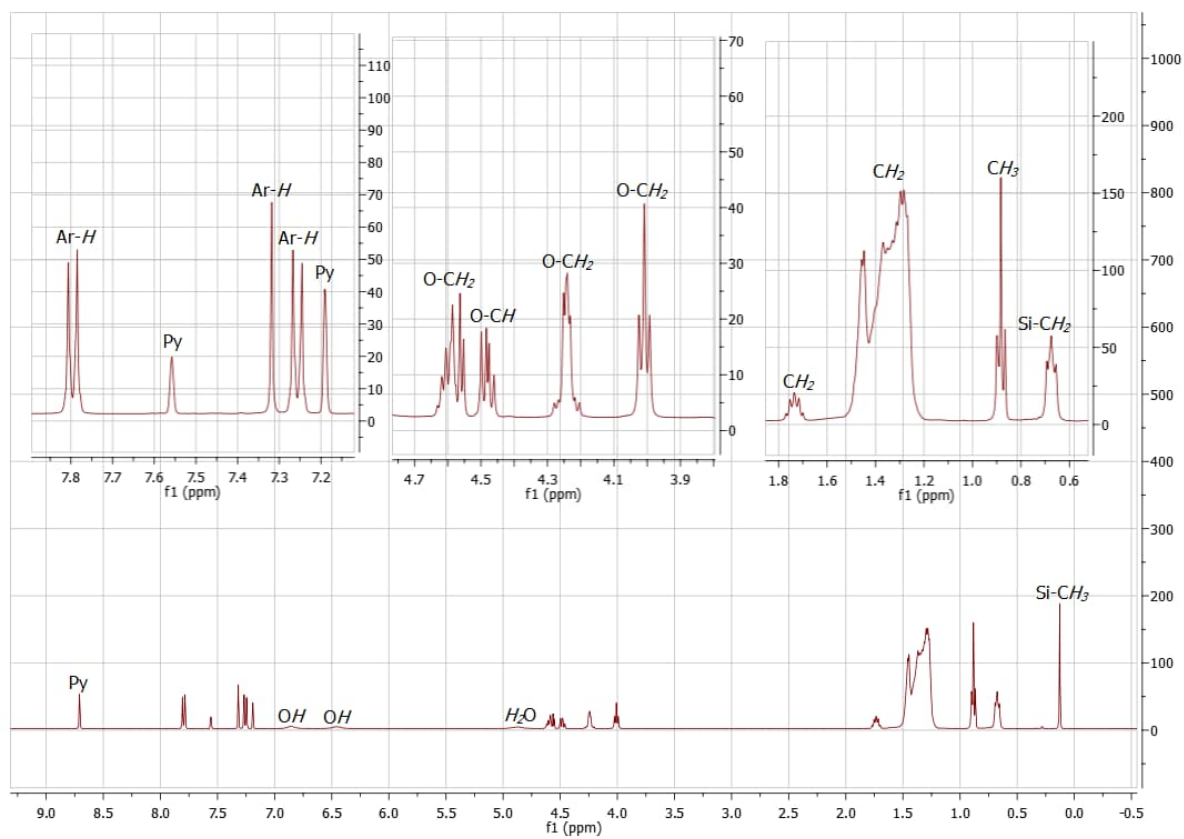
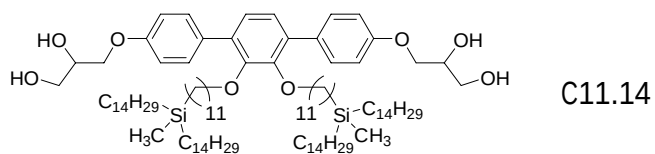


Anhang 7: ^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung BF4.6.

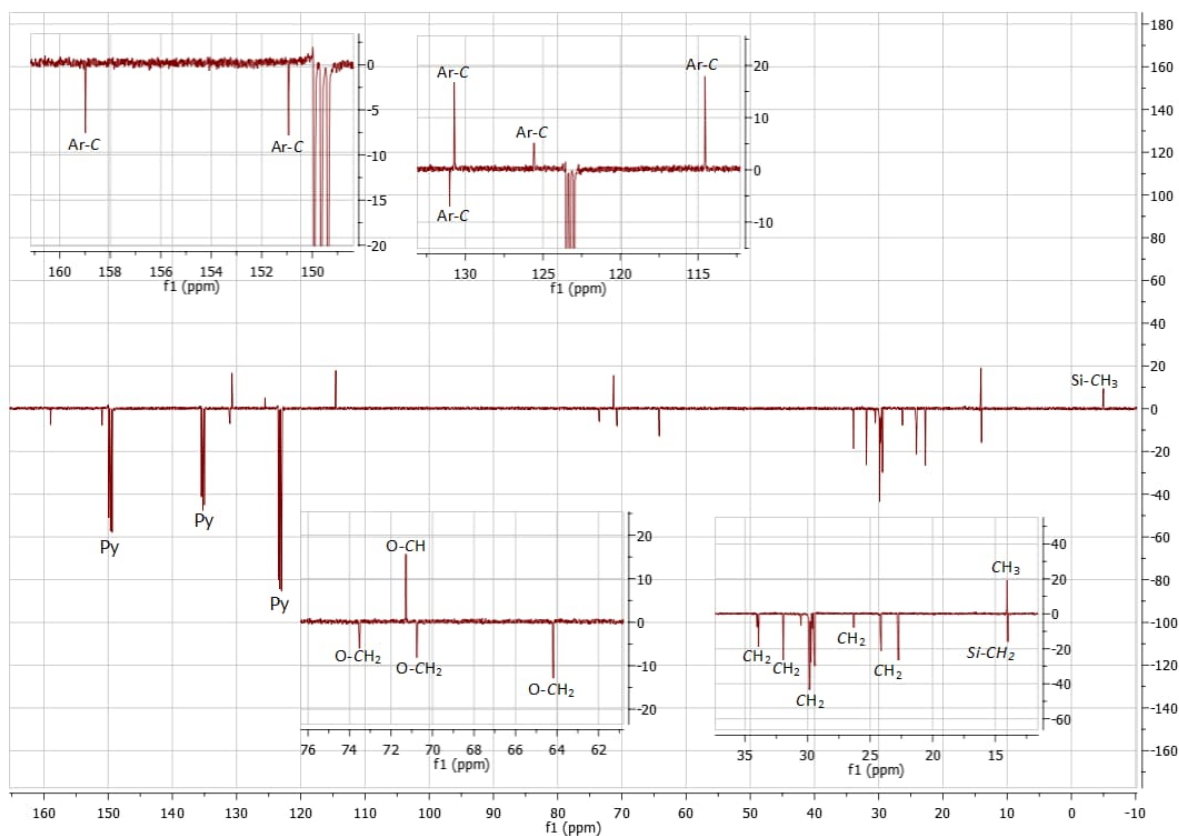
Anhang 8: ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung BF4.6.Anhang 9: ^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung BF4.6.



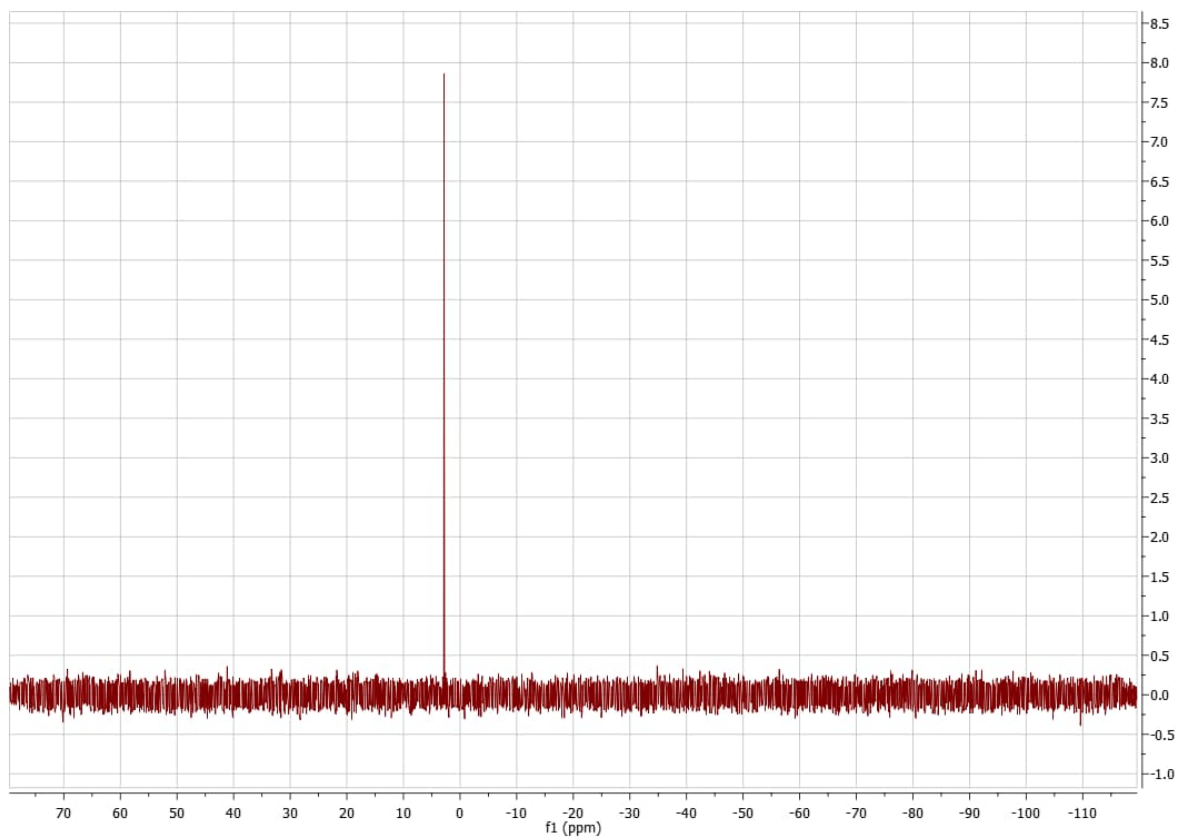
Anhang 10: ^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung BF4.6.



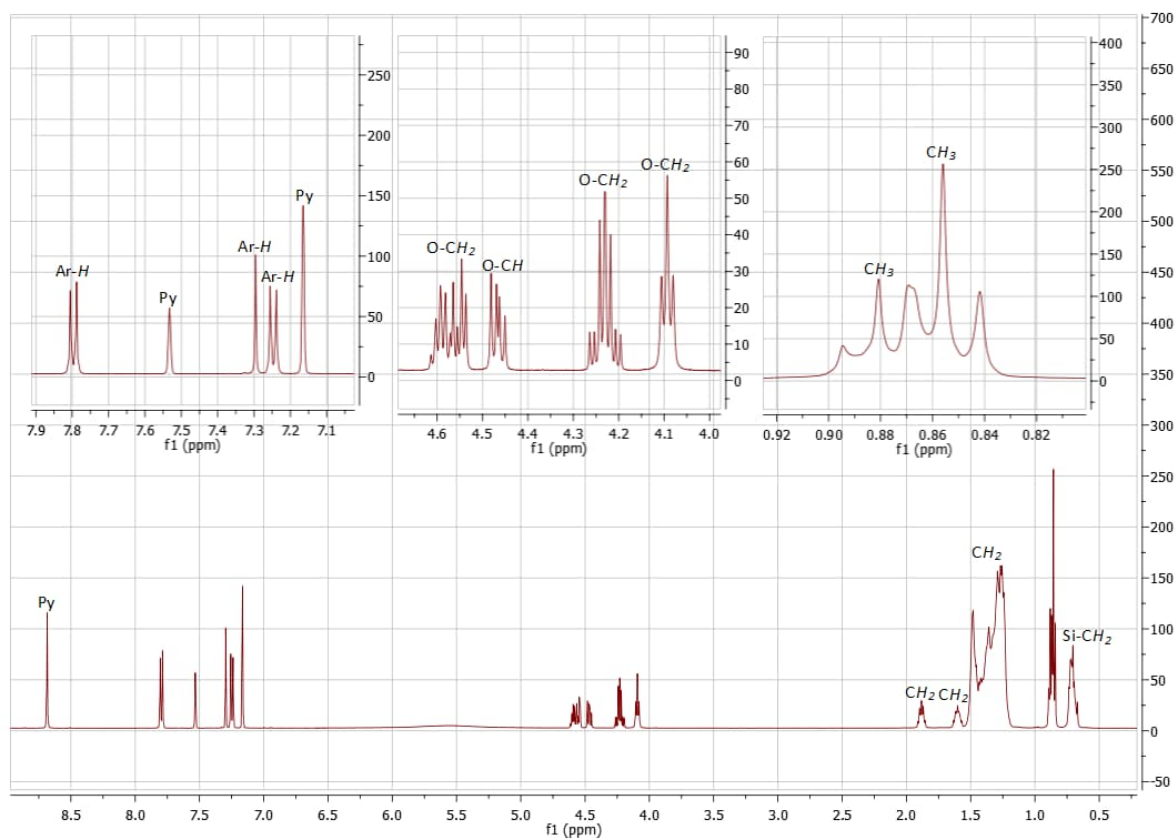
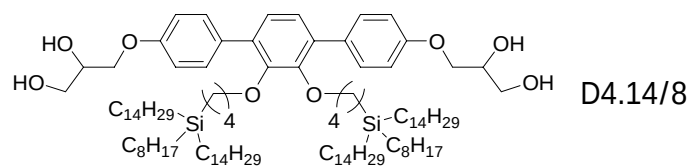
Anhang 11: ^1H -NMR (400 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung C11.14.



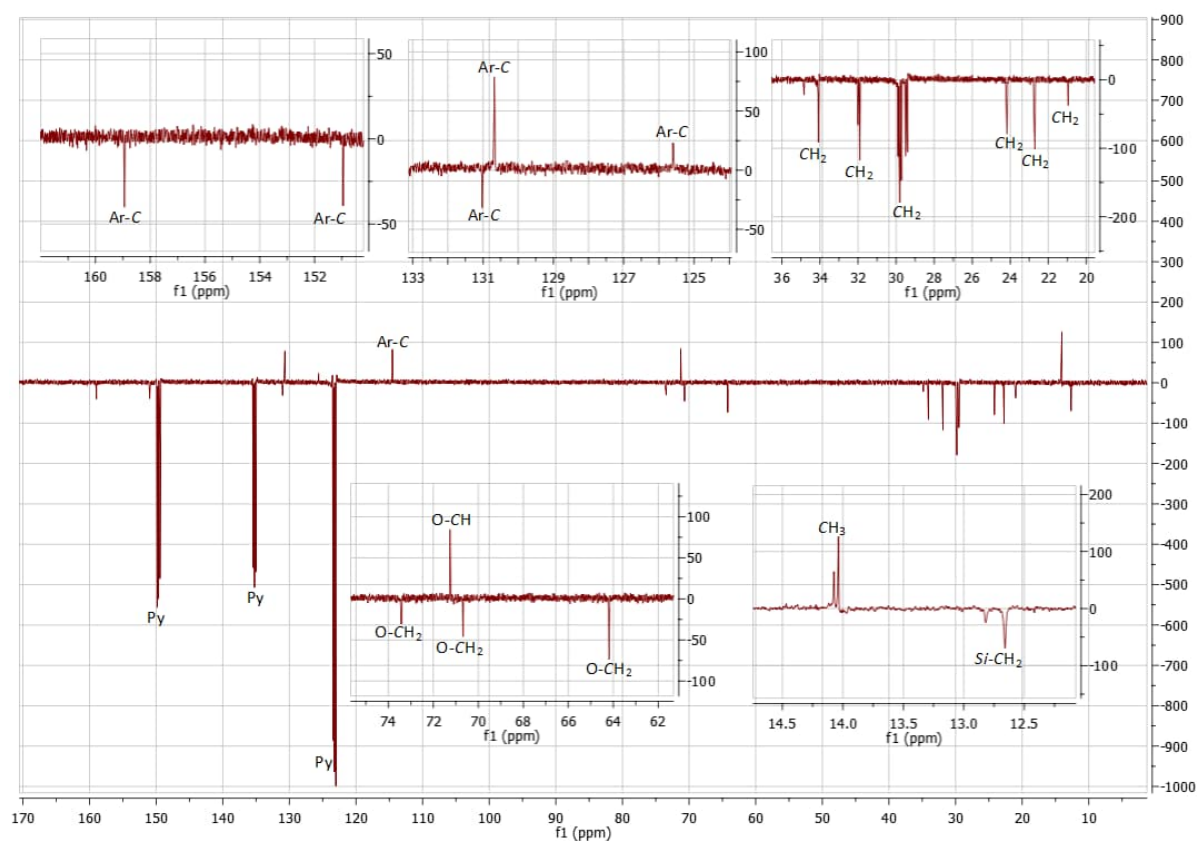
Anhang 12: ^{13}C -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung C11.14.



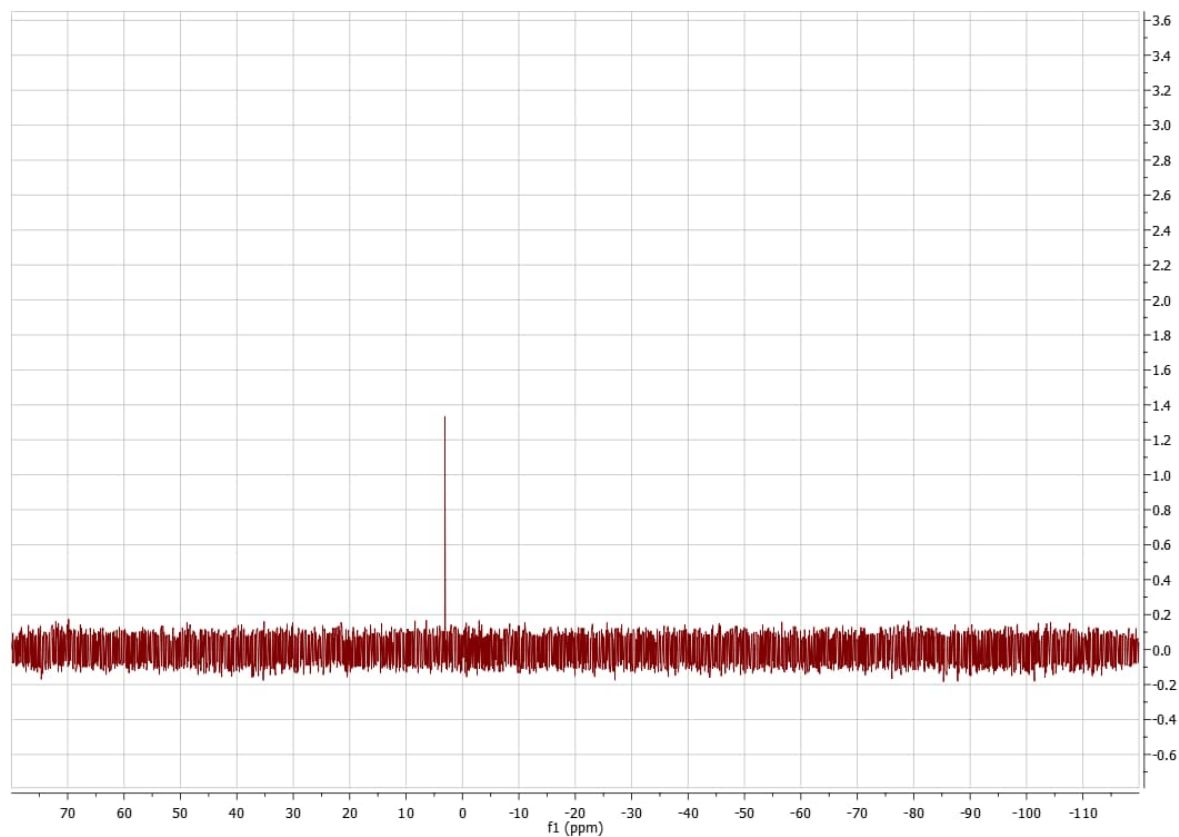
Anhang 13: ^{29}Si -NMR (80 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung C11.14.



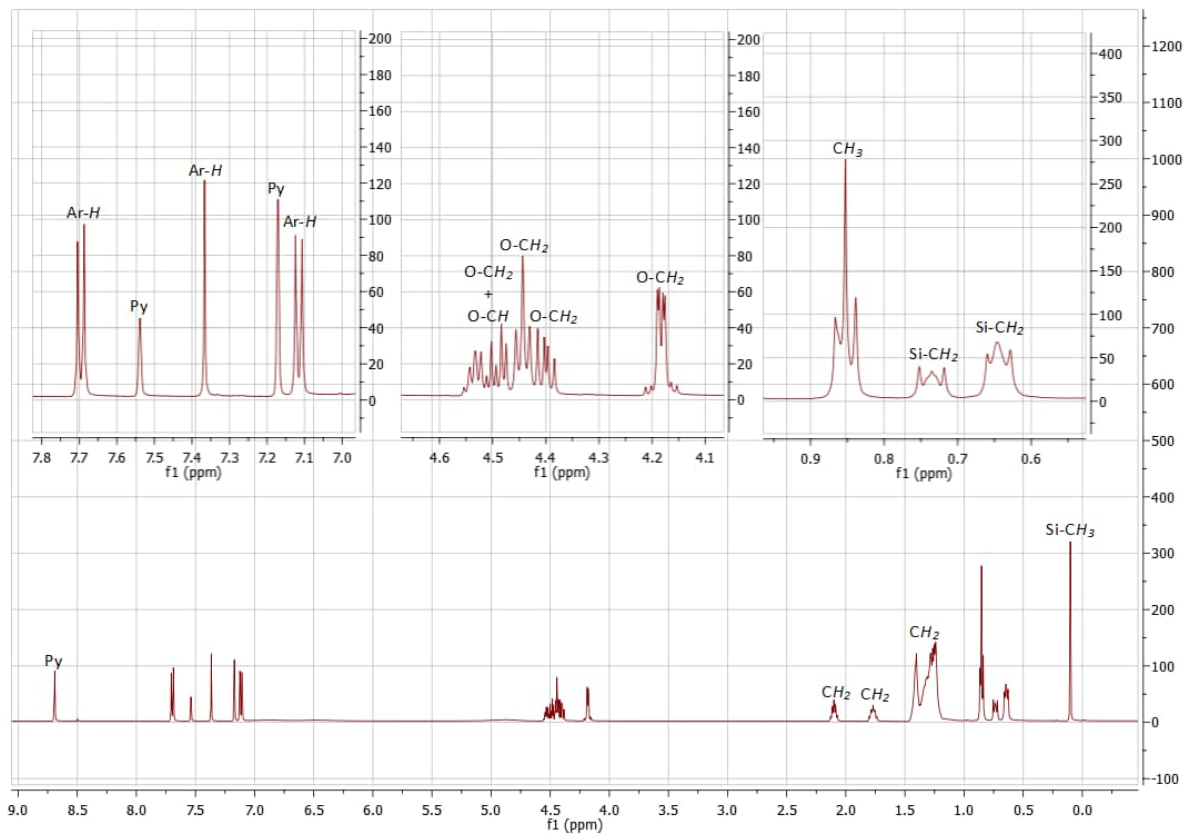
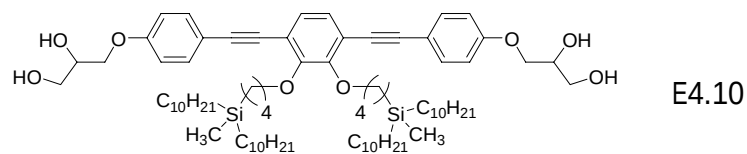
Anhang 14: ^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung D4.14/8.



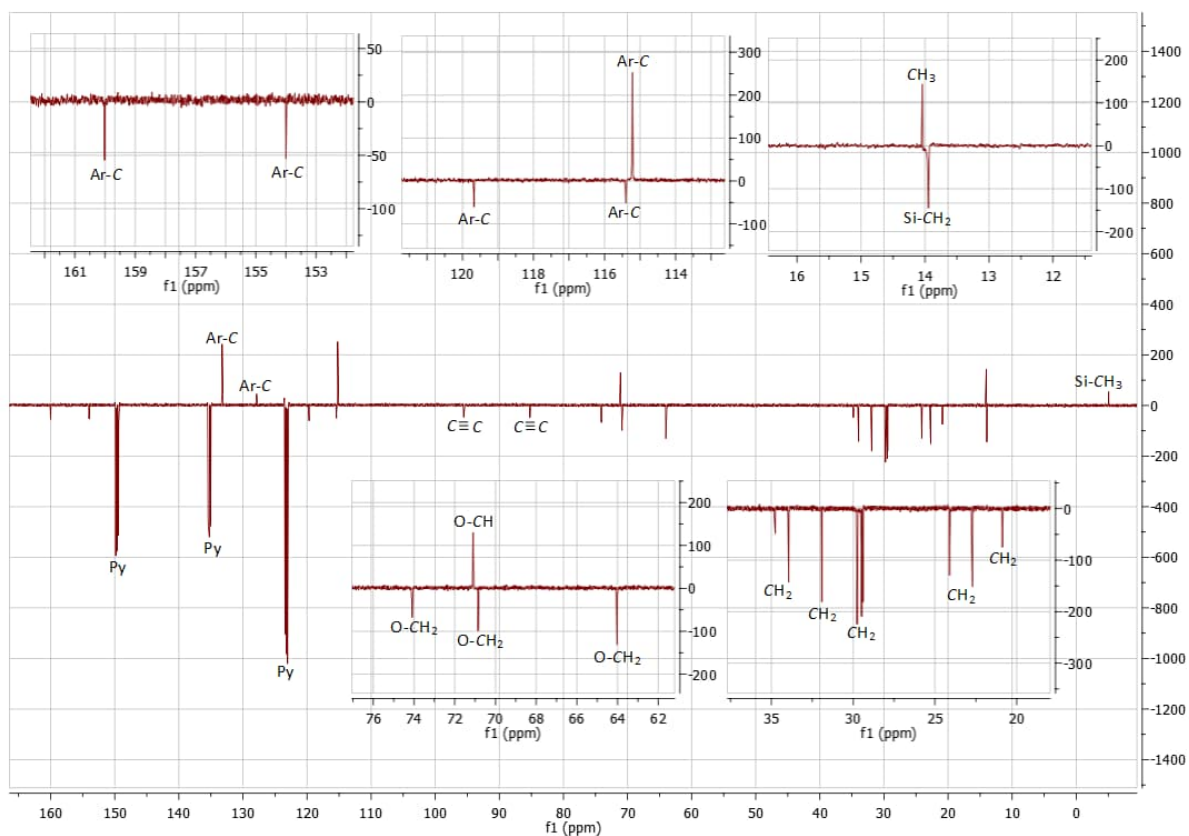
Anhang 15: ¹³C-NMR (126 MHz, Pyridin-d₅) der Verbindung D4.14/8.



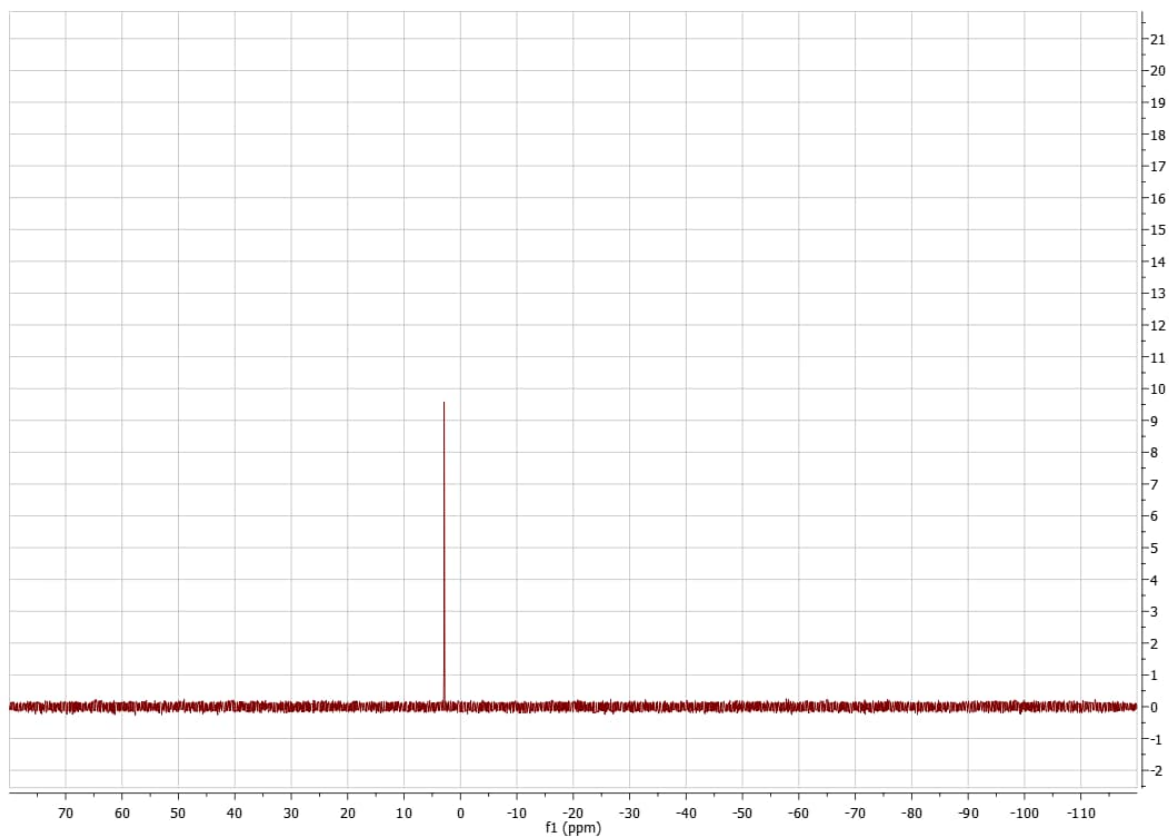
Anhang 16: ²⁹Si-NMR (100 MHz, Pyridin-d₅) der Verbindung D4.14/8.



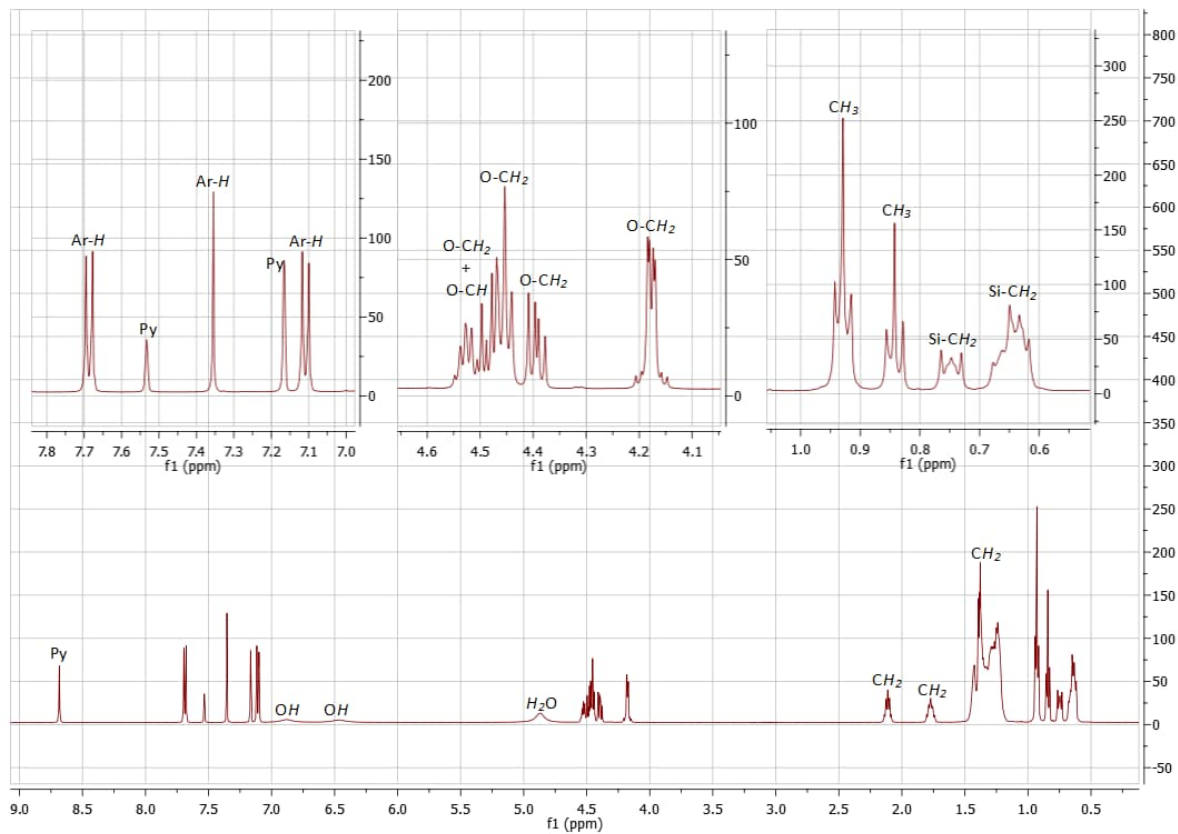
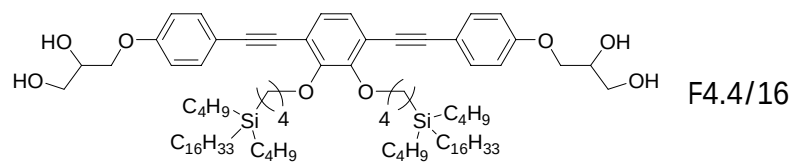
Anhang 17: ^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung E4.10.



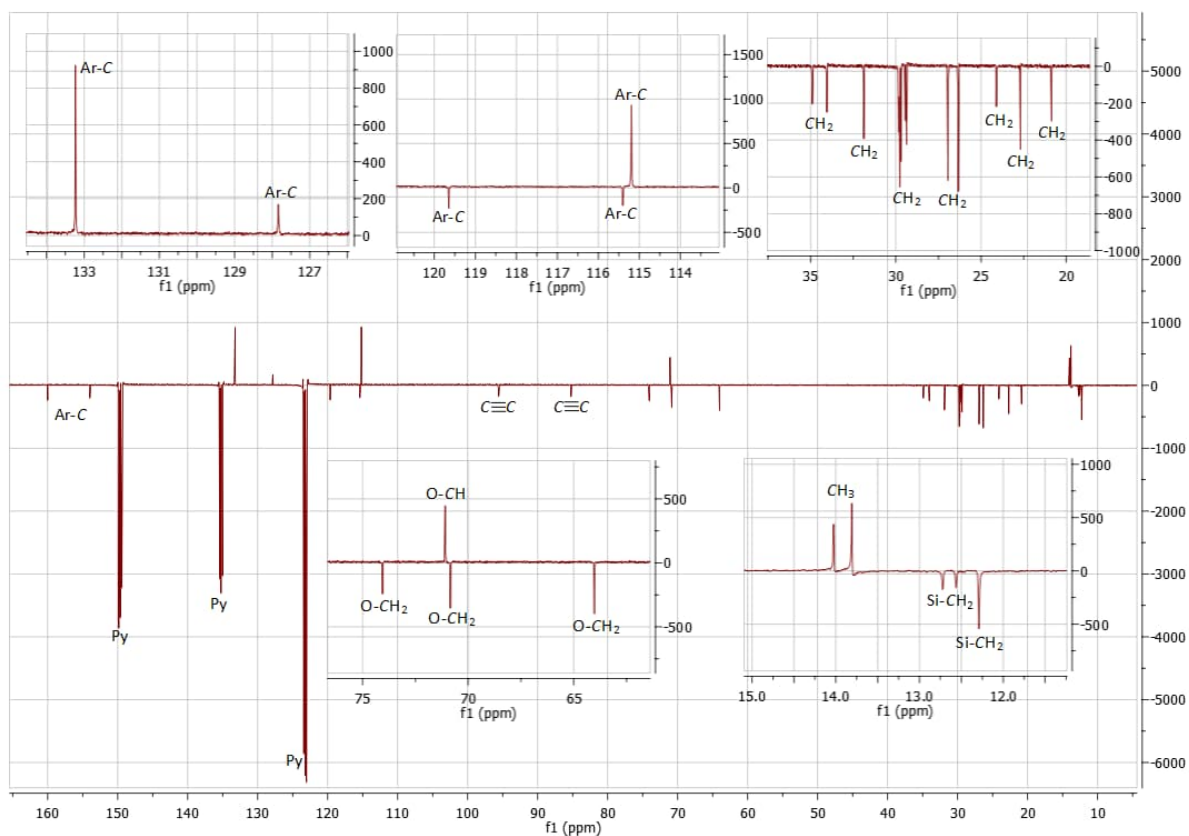
Anhang 18: ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung E4.10.



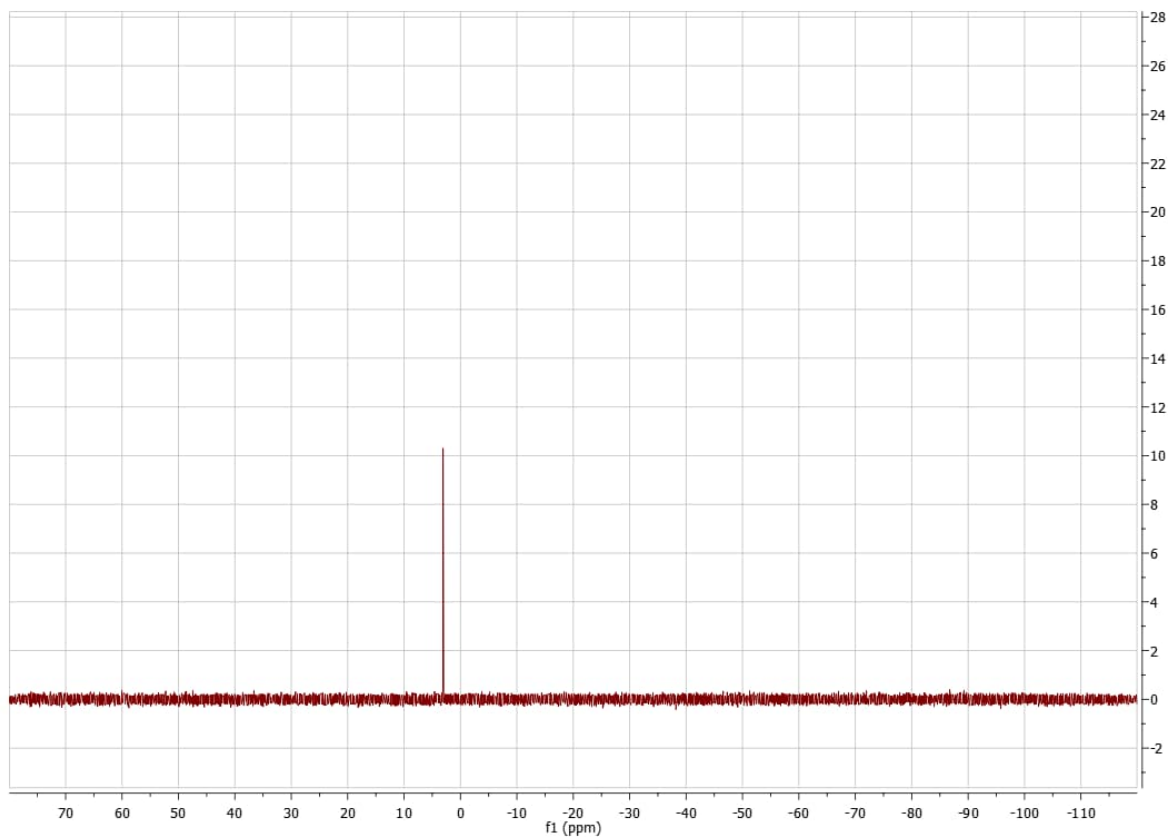
Anhang 19: ^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung E4.10.



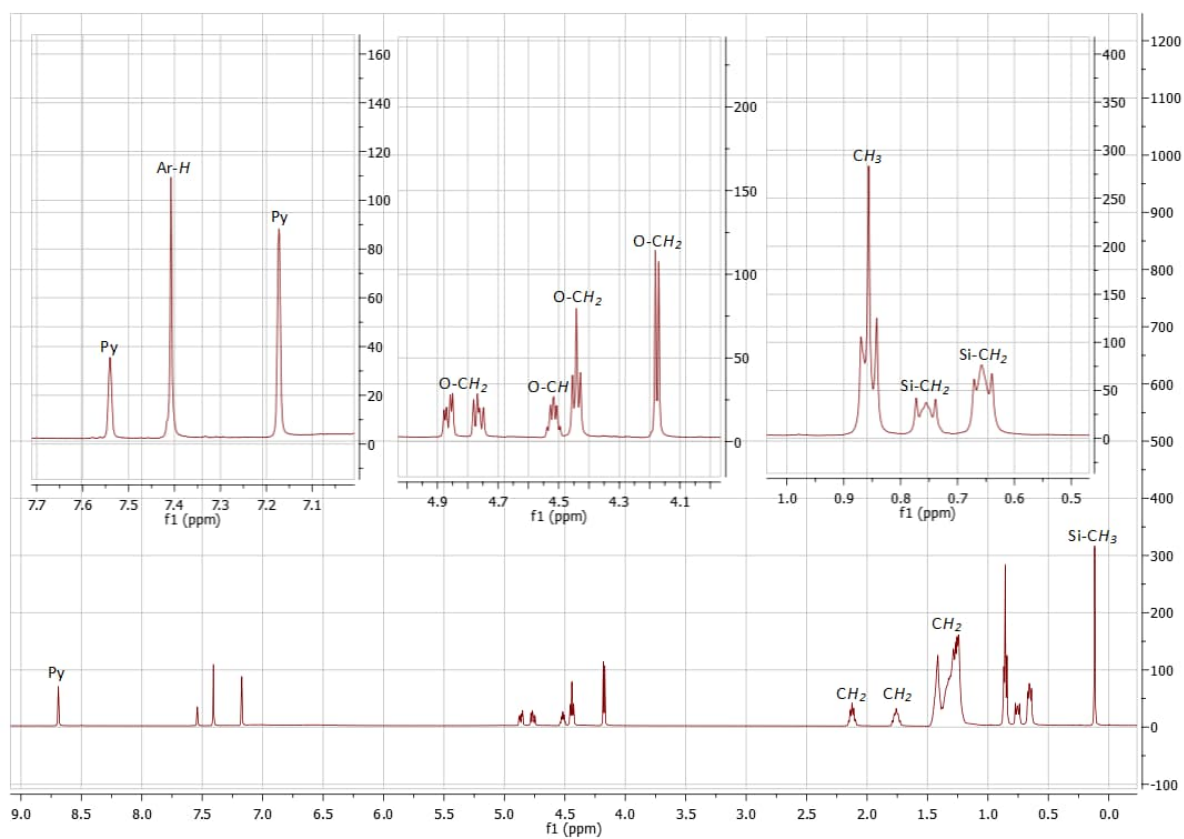
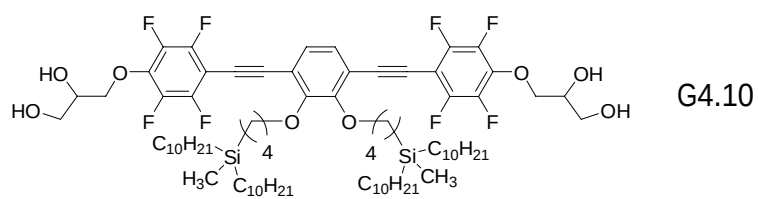
Anhang 20: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung F4.4/16.



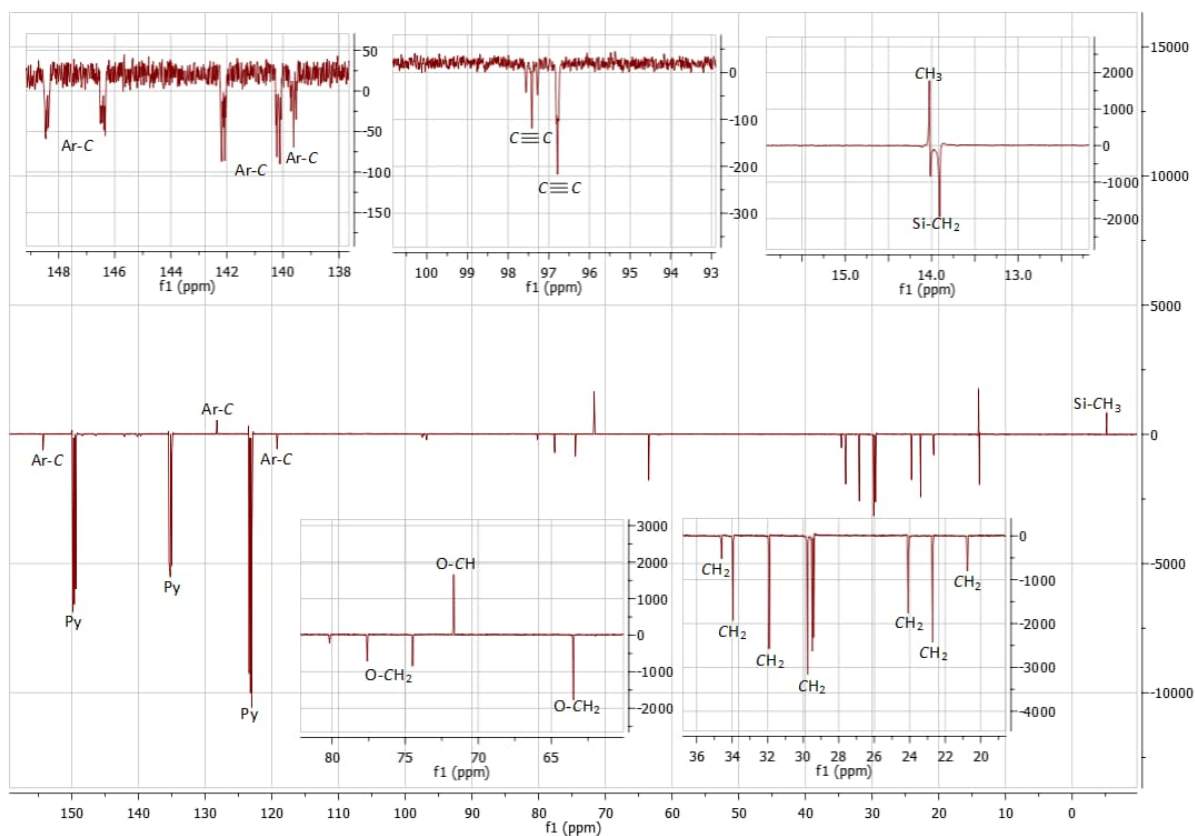
Anhang 21: ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung F4.4/16.



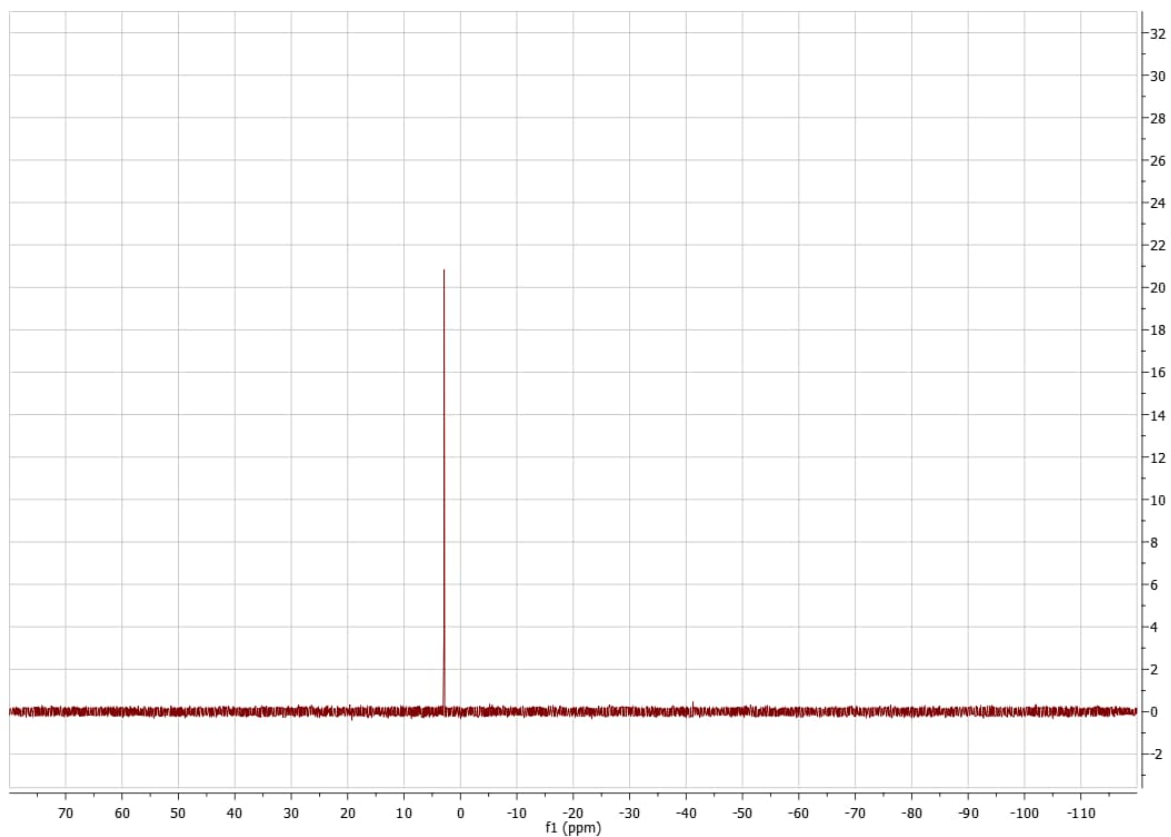
Anhang 22: ^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung F4.4/16.



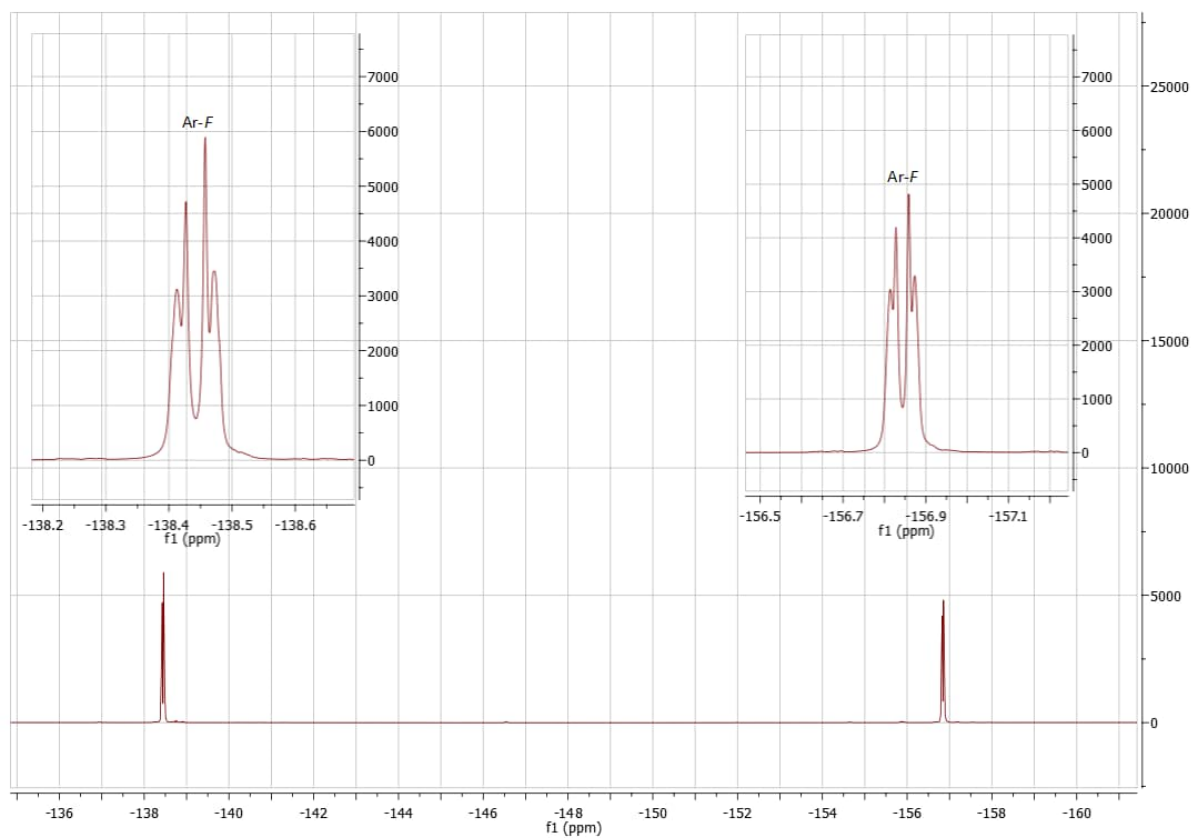
Anhang 23: ^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung G4.10.



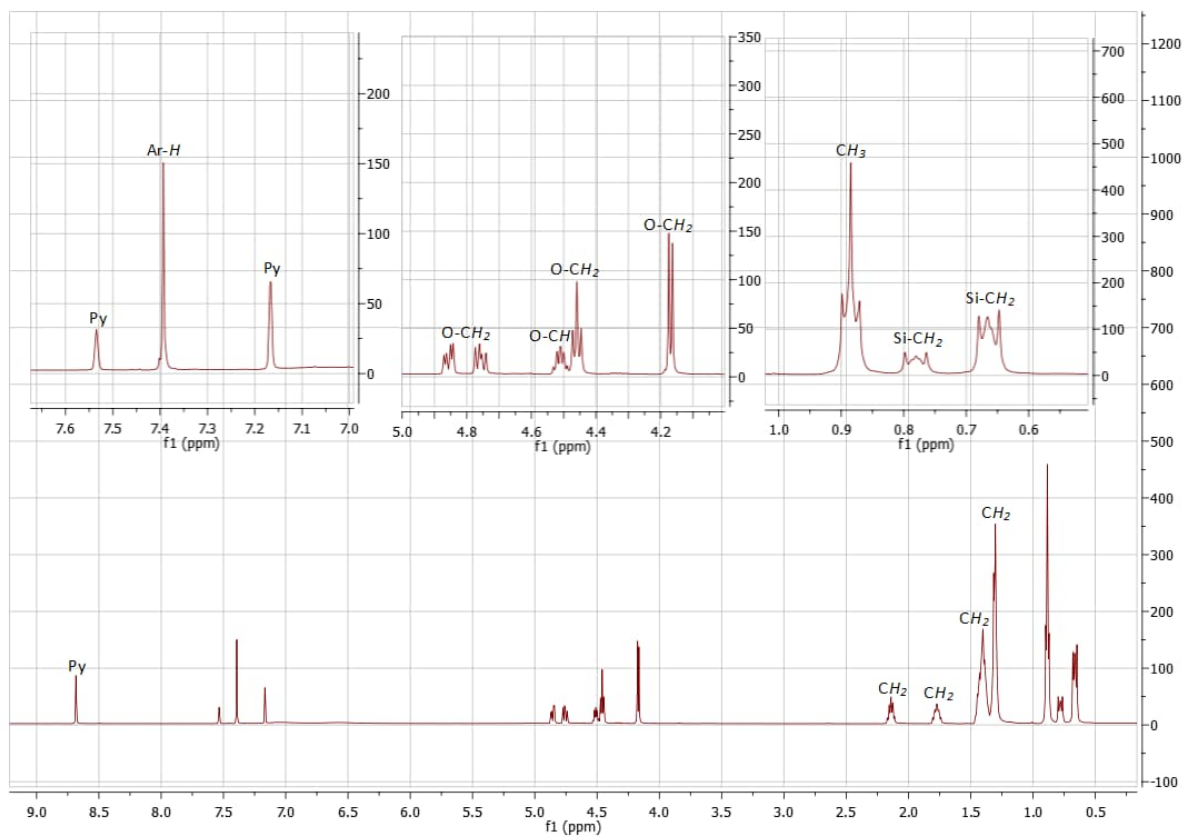
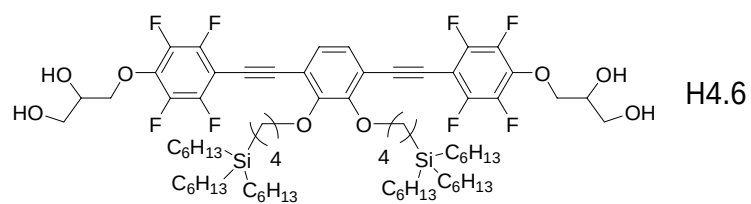
Anhang 24: ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung G4.10.



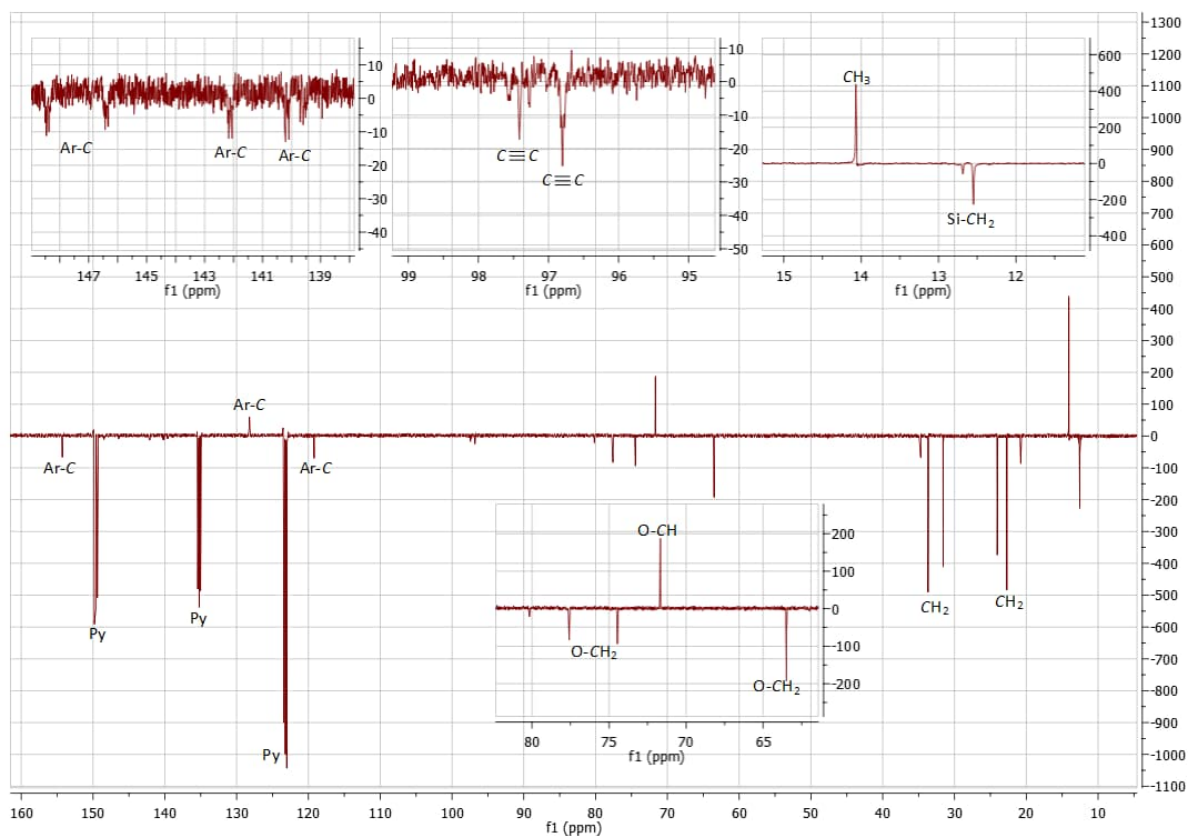
Anhang 25: ^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung G4.10.



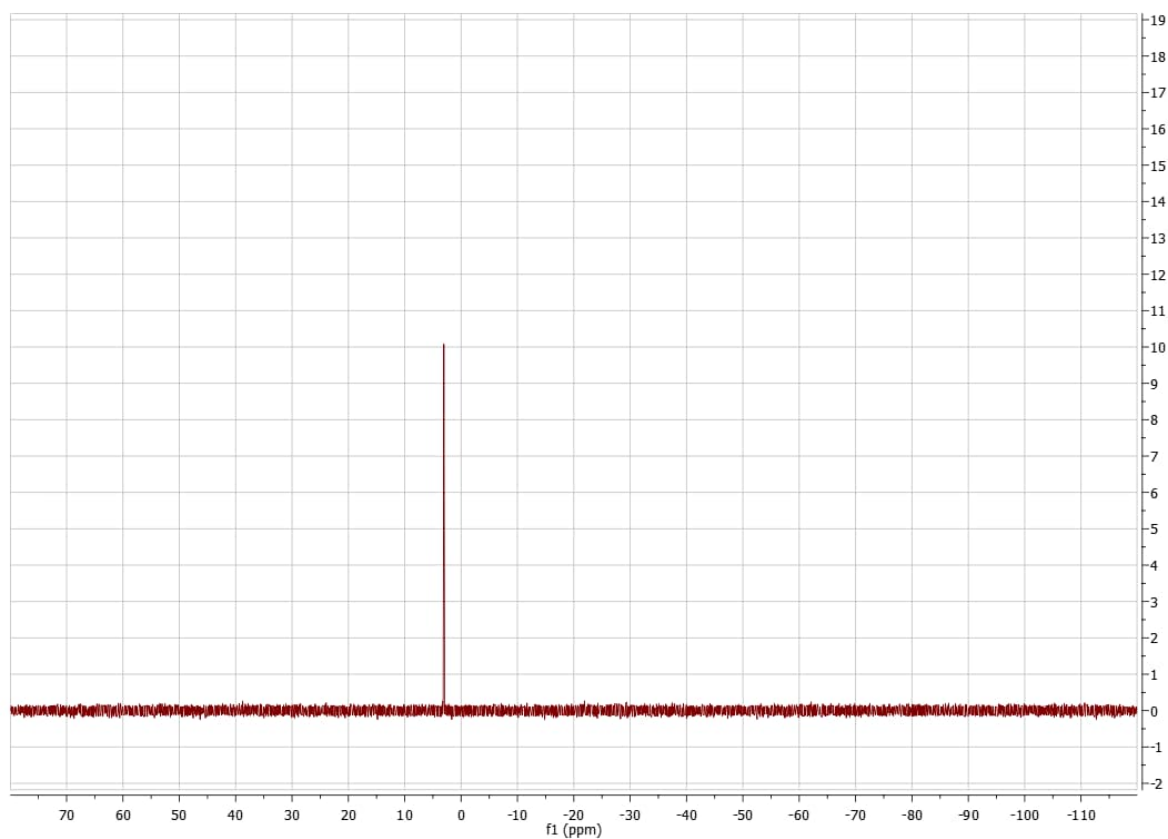
Anhang 26: ^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin-d_5) der Verbindung G4.10.



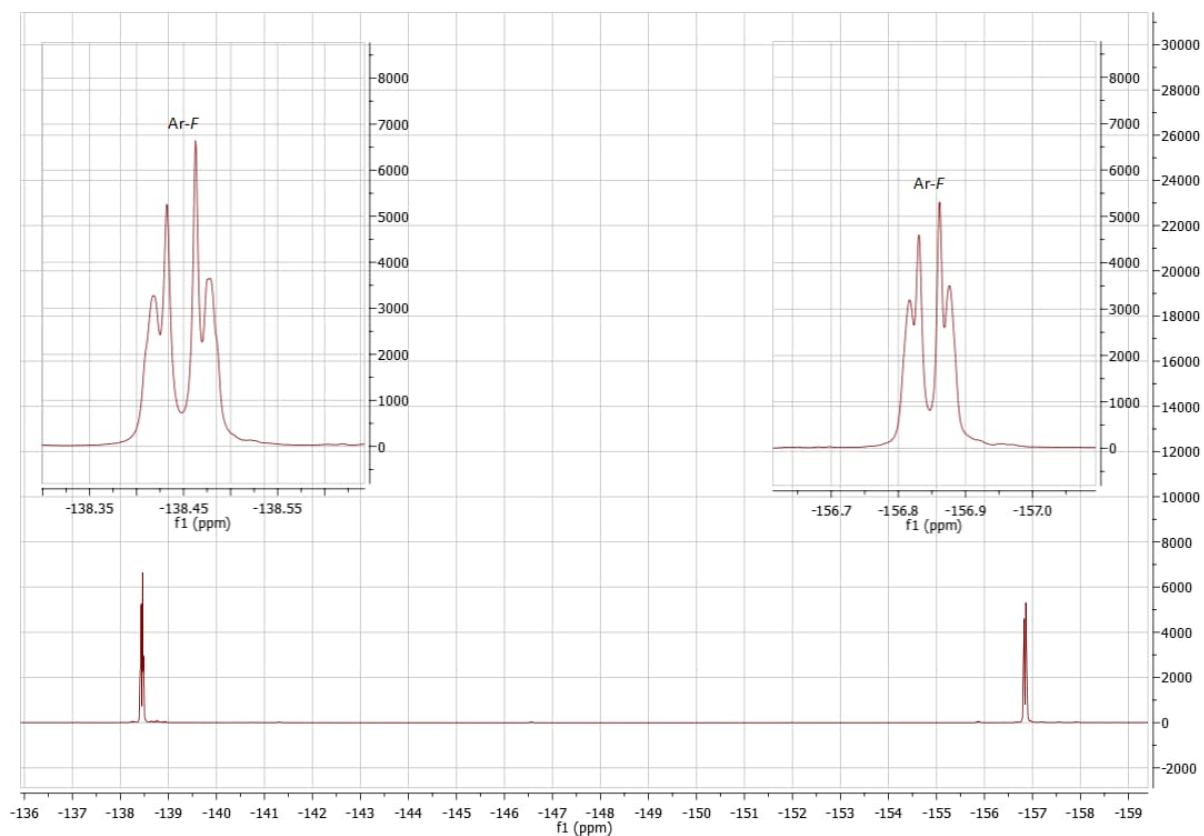
Anhang 27: ^1H -NMR (500 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung H4.6.



Anhang 28: ^{13}C -NMR (126 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung H4.6.



Anhang 29: ^{29}Si -NMR (100 MHz, Pyridin- d_5) der Verbindung H4.6.



Anhang 30: ^{19}F -NMR (470 MHz, Pyridin-d_5) der Verbindung H4.6.

Literaturverzeichnis

- [1] E. J. Saletan, A. Cromer, *Theoretical mechanics*, Wiley, New York 1971.
- [2] E. Noether, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1918.
- [3] Siegfried Haussühl, *Kristallographie*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge 1993.
- [4] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie: Eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg 2018.
- [5] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden 1992.
- [6] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1988, 100, 91.
- [7] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science (New York, N.Y.)* 1997, 276, 384.
- [8] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2005, 45, 38.
- [9] H. Wang, T. X. Wu, X. Zhu, S.-T. Wu, *Journal of Applied Physics* 2004, 95, 5502.
- [10] K. Liu, Y. Kang, Z. Wang, X. Zhang, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 2013, 25, 5530.
- [11] R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 907.
- [12] W. Kleber, H.-J. Bautsch, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin 1990.
- [13] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, Saunders College, Fort Worth 1988.
- [14] C. Schaefer, S. Blügel, L. Bergmann, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, De Gruyter, Berlin 2005.
- [15] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Elsevier, Amsterdam 2008, 2006.
- [16] A. Acker, S. Bartels, *Lexikon der Chemie: In drei Bänden*, Jokers, [Augsburg] 2007.
- [17] O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1889, 4U, 462.
- [18] F. Reinitzer, *Monatsh Chem* 1888, 9, 421.
- [19] W. Maier, A. Saupe, *Zeitschrift für Naturforschung A* 1959, 14, 882.
- [20] W. Maier, A. Saupe, *Zeitschrift für Naturforschung A* 1960, 15, 287.
- [21] H. Stegemeyer, *Liquid crystals*, Steinkopff; Springer, Darmstadt, New York 1994.
- [22] S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.* 1990, 53, 57.
- [23] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chemical reviews* 2016, 116, 1139.
- [24] S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chemical Society reviews* 2007, 36, 1902.
- [25] G. Castruita, V. García, E. Arias, I. Moggio, R. Ziolo, A. Ponce, V. González, J. E. Haley, J. L. Flikkema, T. Cooper, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 3770.
- [26] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 1231.
- [27] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* 1999, 11, 707.
- [28] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 2647.
- [29] C. Tschierske, *Chemical Society reviews* 2007, 36, 1930.
- [30] C. Tschierske, *Angew. Chem.* 2013, 125, 8992.
- [31] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 1485.
- [32] A. Skoulios, D. Guillon, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* 1988, 165, 317.
- [33] J. Charvolin, *J. Chim. Phys.* 1983, 80, 15.

- [34] V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicki, E. Rivas, F. Reiss-Husson, *Nature* 1968, 220, 485.
- [35] S. Poppe, C. Chen, F. Liu, C. Tschierske, *Chem. Commun.* 2018, 54, 11196.
- [36] R. Lipowsky, E. Sackmann, *Structure and Dynamics of Membranes. Volume 1B, Generic and Specific Interactions (Handbook of biological physics ; v. 1B)*, North-Holland 1995.
- [37] X. Cai, S. Hauche, S. Poppe, Y. Cao, L. Zhang, C. Huang, C. Tschierske, F. Liu, *Journal of the American Chemical Society* 2023, 145, 1000.
- [38] I. W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford Univ. Press, Oxford 2003.
- [39] C. Tschierske, C. Nürnberger, H. Ebert, B. Glettner, M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, *Interface focus* 2012, 2, 669.
- [40] X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 10977.
- [41] B. Chen, U. Baumeister, S. Diele, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 8608.
- [42] M. Prehm, C. Enders, M. Y. Anzaheae, B. Glettner, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 2008, 14, 6352.
- [43] M. Prehm, F. Liu, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2007, 46, 7972.
- [44] M. Prehm, X. H. Cheng, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 12072.
- [45] M. Prehm, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 614.
- [46] X. Zeng, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske, F. Liu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2016, 55, 8324.
- [47] F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2011, 50, 10599.
- [48] R. Kieffer, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2008.
- [49] R. Kieffer, M. Prehm, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, H. Hahn, H. Lang, G. Ungar, C. Tschierske, *Soft Matter* 2009, 5, 1214.
- [50] A. Lehmann, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2008.
- [51] A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Adv Funct Materials* 2018, 28.
- [52] S. Poppe, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2018.
- [53] S. Poppe, A. Lehmann, A. Scholte, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Nature communications* 2015, 6, 8637.
- [54] M. Kölbel, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 6809.
- [55] L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, Vekemans, J. A. J. M., E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6175.
- [56] A. Williamson, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 1850, 37, 350.
- [57] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 7508.
- [58] M. E. Hart, K. L. Suchland, M. Miyakawa, J. R. Bunzow, D. K. Grandy, T. S. Scanlan, *Journal of medicinal chemistry* 2006, 49, 1101.

- [59] S. Werner, H. Ebert, B.-D. Lechner, F. Lange, A. Achilles, R. Bärenwald, S. Poppe, A. Blume, K. Saalwächter, C. Tschierske, K. Bacia, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 2015, 21, 8840.
- [60] Y. Xu, Y. Hu, Q. Chen, J. Wen, *J. Mater. Chem.* 1995, 5, 219.
- [61] J. Wen, M. Tian, Q. Chen, *Journal of Fluorine Chemistry* 1994, 68, 117.
- [62] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* 1975, 16, 4467.
- [63] R. V. Henley, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* 1930.
- [64] C. K. Lee, J. S. Yu, H.-J. Lee, *Journal of Heterocyclic Chemistry* 2002, 39, 1207.
- [65] Q. Zhou, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 1294.
- [66] Z. Zhu, T. M. Swager, *Organic letters* 2001, 3, 3471.
- [67] R. Müller, G. Meier, *Z. anorg. allg. Chem.* 1964, 332, 81.
- [68] V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* 1900, 130, 1322.
- [69] D. S. Ziegler, B. Wei, P. Knochel, *chem. Eur. J.* 2019, 25, 2695.
- [70] H. S. Hahn, *Dissertation*, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz 2005.
- [71] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2457.
- [72] N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synthetic Communications* 2006, 11, 513.
- [73] R. van Rijsbergen, M. J. Anteunis, A. de Bruyn, *Journal of Carbohydrate Chemistry* 1983, 2, 395.
- [74] J. C. Y. Cheng, U. Hacksell, G. D. Daves, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 3093.
- [75] R. Gisorio, P. Mastrorilli, G. P. Suranna, *Polym. Chem.* 2014, 5, 4304.
- [76] C. Anders, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2020.
- [77] *Synthese und Charakterisierung der Bolapolyphile mit Carbosilanseitenkette im Rahmen der Masterarbeit von Christian Anders, welche von mir betreut wurde.*
- [78] A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst A* 1977, 33, 216.
- [79] X. Zeng, S. Poppe, A. Lehmann, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, H. Lu, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* 2019, 131, 7453.
- [80] B. J. Dair, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, E. L. Thomas, *Journal of Materials Science* 2000, 35, 5207.
- [81] F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, C. Tschierske, G. Ungar, *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136, 6846.
- [82] M. Poppe, C. Chen, H. Ebert, S. Poppe, M. Prehm, C. Kerzig, F. Liu, C. Tschierske, *Soft Matter* 2017, 13, 4381.
- [83] H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Begstr. 1975.
- [84] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
- [85] A. Scholte, S. Hauche, M. Wagner, M. Prehm, S. Poppe, C. Chen, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Chemical communications (Cambridge, England)* 2020, 56, 62.
- [86] *Auswertung der Messergebnisse durch Prof. Dr. Feng Liu.*
- [87] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, 4906.
- [88] S. Poppe, X. Cheng, C. Chen, X. Zeng, R.-B. Zhang, F. Liu, G. Ungar, C. Tschierske, *Journal of the American Chemical Society* 2020, 142, 3296.
- [89] S. S. Funari, G. Rapp, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1999, 96, 7756.
- [90] C. Tschierske, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2002, 7, 69.
- [91] M. I. Aroyo (Hrsg.), *International tables for crystallography*, Volume A, Space-group symmetry 2016.

- [92] J. Griebach, *Bachelorarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2010.
- [93] A. Marx, R. Gross, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag 2012.
- [94] P. J. Mohr, B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* 2005, 77, 1.
- [95] Autorenkollektiv, *Organikum*, Wiley-VCH 2015.
- [96] H. Masai, J. Terao, S. Seki, S. Nakashima, M. Kiguchi, K. Okoshi, T. Fujihara, Y. Tsuji, *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136, 1742.
- [97] W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 2280.
- [98] M. Skvorcova, A. Jirgensons, *Organic & biomolecular chemistry* 2017, 15, 6909.
- [99] J. Gülcher, R. Vill, M. Braumüller, K. Rahimi, W. H. de Jeu, A. Mourran, U. Ziener, *Eur J Org Chem* 2017, 2017, 1727.
- [100] B. T. Sharipov, O. Y. Krasnoslobodtseva, L. V. Spirikhin, F. A. Valeev, *Russ J Org Chem* 2010, 46, 226.
- [101] C. J. Campbell, D. A. Leigh, I. J. Vitorica-Yrezabal, S. L. Woltering, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2014, 53, 13771.
- [102] S. Barik, S. Valiyaveetil, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2014, 52, 2217.
- [103] M. Krupa, M. Chodyński, A. Ostaszewska, P. Cmoch, I. Dams, *Molecules (Basel, Switzerland)* 2017, 22.
- [104] S. Poppe, M. Poppe, H. Ebert, M. Prehm, C. Chen, F. Liu, S. Werner, K. Bacia, C. Tschierske, *Polymers* 2017, 9.
- [105] A. Saeed, M. Poppe, M. B. Wagner, S. Hauche, C. Anders, Y. Cao, L. Zhang, C. Tschierske, F. Liu, *Chemical communications (Cambridge, England)* 2022, 58, 7054.
- [106] H. Liu, M. Bernhardsen, A. Fiksdahl, *Tetrahedron* 2006, 62, 3564.
- [107] Y.-L. Zhao, L. Liu, W. Zhang, C.-H. Sue, Q. Li, O. S. Miljanić, O. M. Yaghi, J. F. Stoddart, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 2009, 15, 13356.
- [108] A. Zablotskaya, I. Segal, Y. Popelis, E. Lukevics, S. Baluja, I. Shestakova, I. Domracheva, *Appl. Organometal. Chem.* 2006, 20, 721.
- [109] T. Höllerhage, D. Schuhknecht, A. Mistry, T. P. Spaniol, Y. Yang, L. Maron, J. Okuda, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 2021, 27, 3002.
- [110] N. G. Vasilenko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, B. Eßwein, B. Striegel, M. Möller, *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 889.
- [111] I. Buslov, S. C. Keller, X. Hu, *Organic letters* 2016, 18, 1928.
- [112] K. Szabó, N. Le Ha, P. Schneider, P. Zeltner, E. s. Kováts, *HCA* 1984, 67, 2128.
- [113] P. De, R. Faust, *Polym. Bull.* 2006, 56, 27.
- [114] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science (New York, N.Y.)* 2008, 321, 1188.
- [115] C. Xu, Z. Wang, W. Dong, C. He, Y. Shi, J. Bai, C. Zhang, M. Gao, H. Jiang, Y. Deng, L. Ye, Y. Han, Y. Geng, *Macromolecules* 2022, 55, 10385.
- [116] H. Gilman, D. H. Miles, L. O. Moore, C. W. Gerow, *J. Org. Chem.* 1959, 24, 219.
- [117] E. A. Mailey, C. R. Dickey, G. M. Goodale, V. E. Matthews, *J. Org. Chem.* 1962, 27, 616.
- [118] K. M. Payne, B. J. Tarbet, J. S. Bradshaw, K. E. Markides, M. L. Lee, *Anal. Chem.* 1990, 62, 1379.
- [119] H. Watanabe, M. Aoki, N. Sakurai, K. Watanabe, Y. Nagai, *Journal of Organometallic Chemistry* 1978, 160, C1-C7.
- [120] Z. Wang, C. Xu, Z. Liang, W. Dong, Y. Deng, Y. Han, Y. Geng, *J. Mater. Chem. C* 2023, 11, 2640.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Matthias Wagner
Staatsangehörigkeit Deutsch

Akademische Ausbildung

12/2017 – 12/2021 Promotionsstudent und wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Carsten TSCHERSKE
10/2015 – 10/2017 Masterstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/2012 – 09/2015 Bachelorstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Schulbildung

08/2008 – 06/2011 Herder-Gymnasium in Nordhausen, Thüringen

Sprachkenntnisse

Deutsch Muttersprache
Englisch Erweiterte Kenntnisse
Russisch Grundkenntnisse

Betreute Abschlussarbeiten

2020 Christian Anders, Masterarbeit, fachliche Betreuung und Begutachtung
2018 Christian Anders, Bachelorarbeit, fachliche Betreuung und Begutachtung

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, M. Sc. Matthias Wagner, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Dazu wurden nur die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Diese Dissertation wurde bisher an noch keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Gatersleben, den 11.07.2024

Matthias Wagner