


Tetrakisoxadiazolylphenylpyrazine: andreaskreuzförmige, fluoreszierende Flüssigkristalle

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Nico Röder

geboren in Speyer

Mainz 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2013 bis September 2017 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Detert angefertigt.

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Flüssigkristalle	2
1.2 Überstrukturen flüssigkristalliner Phasen diskotischer Moleküle	4
1.3 Pyrazine als Flüssigkristalle	6
1.4 Mesogene mit Oxadiazoleinheiten	8
1.5 Mesogene mit Tristriazolotriazinkernen	10
1.6 Thiophene als Flüssigkristalle	11
1.7 Anwendungen diskotischer Flüssigkristalle	13
2 Zielsetzung	15
3 Synthese	17
3.1 Synthese des zentralen Pyrazinbausteins	17
3.2 Synthesen der 5-substituierten 2 <i>H</i> -Tetrazole	18
3.2.1 Synthese der 5-(3,4-Dialkoxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazole	18
3.2.2 Synthese der 5-(3,5-Dialkoxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazole	19
3.2.3 Synthese der 5-(3,4,5-Trialkoxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazole	21
3.2.4 Synthese der 5-(3,4-Dialkoxythiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -tetrazole	22
3.3 Synthesen der 2,3,4,5-Tetrakis(4-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazine (TOPPs)	24
3.4 Synthese der Tristriazolotriazine	27
3.5 Thermisch induzierte Isomerisierung von Tristriazolotriazinen	29
3.6 Weitere Synthesen	31
4 Strukturaufklärung	33
4.1 ¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie von substituierten Tristriazolotriazin-Isomeren	33
4.2 Reaktionskontrolle der Isomerisierung von tangential ausgerichteten Tristriazolotriazinen	36
4.3 DFT-Rechnungen an Tristriazolotriazinen	39
4.4 2D-NMR-Spektroskopie des <i>r</i> - TTT1	42
4.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von TOPP43	45

5 Thermotrope Eigenschaften	49
5.1 Polarisationsmikroskopie	49
5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	58
5.3 Thermogravimetrie	72
5.4 Weitwinkelröntgenstreuung	73
6 Optische Spektroskopie	79
6.1 Grundlagen	79
6.2 Solvatochrome Eigenschaften der TOPPs	84
6.3 Solvatochrome Eigenschaften der TTTs	91
6.4 Quantenausbeuten der TOPPs und TTTs	93
6.5 Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der TOPPs und TTTs in dünnen Filmen	94
6.6 Untersuchung des acidochromen Verhaltens der TOPPs und TTTs	95
7 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)	99
8 Zusammenfassung	105
9 Experimentalteil	111
9.1 Allgemeines	111
9.2 Synthesen	113
9.2.1 Thiodiglykolsäuremethylester	113
9.2.2 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäuredimethylester	114
9.2.3 3,4-Dihexyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure	115
9.2.4 3,4-Dihexyloxythiophen	116
9.2.5 3,4-Dihexyloxythiophen-2-carbaldehyd	117
9.2.6 2-Cyano-3,4-dihexyloxythiophen	118
9.2.7 5-(3,4-Dihexyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol	119
9.2.8 3,4-Dioctyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure	120
9.2.9 3,4-Dioctyloxythiophen	121
9.2.10 3,4-Dioctyloxythiophen-2-carbaldehyd	122
9.2.11 2-Cyano-3,4-dioctyloxythiophen	123

9.2.12 5-(3,4-Dioctyloxythiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -tetrazol	124
9.2.13 3,4-Didecyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure	125
9.2.14 3,4-Didecyloxythiophen	126
9.2.15 3,4-Didecyloxythiophen-2-carbaldehyd	127
9.2.16 2-Cyano-3,4-didecyloxythiophen	128
9.2.17 5-(3,4-Didecyloxythiophen-2-yl)-2 <i>H</i> -tetrazol	129
9.2.18 3,4-Dipropoxybenzonnitril	130
9.2.19 5-(3,4-Dipropyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	131
9.2.20 3,4-Dihexyloxybenzonnitril	132
9.2.21 5-(3,4-Dihexyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	133
9.2.22 3,4-Ditetradecyloxybenzonnitril	134
9.2.23 5-(3,4-Ditetradecyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	135
9.2.24 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester	135
9.2.25 3,5-Didecyloxybenzoesäuremethylester	136
9.2.26 3,5-Didecyloxybenzoesäure	137
9.2.27 3,5-Didecyloxybenzamid	138
9.2.28 5-(3,5-Didecyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	138
9.2.29 3,5-Didodecyloxybenzoesäuremethylester	139
9.2.30 3,5-Didodecyloxybenzoesäure	140
9.2.31 3,5-Didodecyloxybenzamid	141
9.2.32 5-(3,5-Didodecyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	141
9.2.33 3,5-Ditetradecyloxybenzoesäuremethylester	142
9.2.34 3,5-Ditetradecyloxybenzoesäure	143
9.2.35 3,5-Ditetradecyloxybenzamid	144
9.2.36 5-(3,5-Ditetradecyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	145
9.2.37 Gallussäureethylester	146
9.2.38 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäureethylester	146
9.2.39 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäure	147

9.2.40 3,4,5-Trioctyloxybenzamid	148
9.2.41 5-(3,4,5-Trioctyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	148
9.2.42 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester	149
9.2.43 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure	150
9.2.44 3,4,5-Tridecyloxybenzamid	151
9.2.45 5-(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	152
9.2.46 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäureethylester	153
9.2.47 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure	154
9.2.48 3,4,5-Tridodecyloxybenzamid	155
9.2.49 5-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)-2 <i>H</i> -tetrazol	156
9.2.50 Gallussäuremethylester	157
9.2.51 Dimethyl 4,4'-(1-hydroxy-2-oxoethan-1,2-diyl)dibenzoat	157
9.2.52 2,3,5,6-Tetrakis(4'-methoxycarbonylphenyl)pyrazin	158
9.2.53 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin	159
9.2.54 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dioctyloxythiophen-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	160
9.2.55 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	161
9.2.56 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-octyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	162
9.2.57 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(4-propoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	164
9.2.58 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dipropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	165
9.2.59 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dibutyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	166
9.2.60 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dihexyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	167
9.2.61 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-diheptyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	169
9.2.62 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dioctyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	170
9.2.63 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-didecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	171
9.2.64 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-didodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	172
9.2.65 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-ditetradecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	174
9.2.66 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dihexadecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	175
9.2.67 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-didecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin	176

9.2.68 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-didodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin _____	178
9.2.69 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-ditetradecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin _____	179
9.2.70 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-trioctyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin _____	180
9.2.71 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin _____	182
9.2.72 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin _____	183
9.2.73 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(5,6-dioctyloxynaphth-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin _____	184
9.2.74 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3',4'-Didecyloxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin _____	186
9.2.75 3,7,11-Tris(3,4-dioctyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin _____	187
9.2.76 3,7,11-Tris(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin _____	188
9.2.77 2,6,10-Tris(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazin _____	189
9.2.78 5,5'-(3,4-Dihexyloxythiophen-2,5-diyl)bis(2-(3,4-dihexyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol) _____	190
9.2.79 2,3,5,6-Tetrakis(4'-(<i>N,N</i> -dihexylamidocarbonyl)phenyl)pyrazin _____	192
10 Literaturverzeichnis _____	195
11 Anhang _____	203

Abkürzungsverzeichnis

AN	Acetonitril
<i>Col</i>	kolumnare Mesophase
<i>Col_h</i>	kolumnar-hexagonale Mesophase
<i>Col_l</i>	kolumnar-lamellare Mesophase
<i>Col_{ob}</i>	kolumnar-schiefwinklige (oblique) Mesophase
<i>Col_h</i>	kolumnar-plastische Mesophase
<i>Col_r</i>	kolumnar-rechtwinklige Mesophase
<i>Col_{tet}, Col_t</i>	kolumnar-quadratische (tetragonale) Mesophase
Cr	kristalline/feste Phase
DSC	differential scanning calorimetry
EOAM	elektrooptische Absorptionsmessung
I	isotrope/flüssige Phase
M	Mesophase/flüssigkristalline
<i>N_D</i>	nematische Phase
<i>N_D[*]</i>	chirale nematische Phase
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdiode
OPV	organische Photovoltaik-Zelle
POM	optische Polarisationsmikroskopie
<i>r</i> -TTT	Tristriazolotriazin mit radialer Ausrichtung der Flügelgruppen zum Molekülzentrum
SAXS	short angle X-ray scattering
TACS	Triazidochlorsilan
TGA	Thermogravimetrie
<i>T_I</i>	Übergangstemperatur von flüssigkristallin nach isotrop (Klärpunkt)
<i>T_M</i>	Übergangstemperatur von kristallin nach flüssigkristallin (Schmelzpunkt)
ΔT_M	Mesophasenbreite
TOF	Time-of-Flight
TOPP	Tetrakisoxadiazolyphenylpyrazin
TTT	Tristriazolotriazin
<i>t</i> -TTT	Tristriazolotriazin mit tangentialer Ausrichtung der Flügelgruppen zum Molekülzentrum
WAXS	wide angle X-ray scattering

1 Einleitung

Flüssigkristalle begegnen uns in vielen Bereichen des Alltags und haben Technologien wie zum Beispiel Displays revolutioniert.^[1-3] Ihre erste Erwähnung finden sie im Jahr 1888, als der Österreicher Friedrich Reinitzer das Schmelzverhalten von Cholesterinderivaten untersuchte.^[4] Anstelle des typischen Schmelzverhaltens, bei dem eine kristalline Phase in eine klare flüssige Phase übergeht, beobachtete er eine Trübung der flüssigen Phase des Cholesterylbenzoats **(1)** (Abbildung 1.1), die sich erst bei höheren Temperaturen zu einer isotropen Phase klärte. Er wandte sich mit seinen Beobachtungen an den deutschen Physiker Otto Lehmann, der Experte auf dem Gebiet der Polarisationsmikroskopie war. Die Untersuchungen von Lehmann zeigten, dass der Übergang der kristallinen Phase nicht direkt in eine flüssige Phase, sondern über eine trübe Zwischenphase (oder Mesophase von gr. Mesos = Mitte) in die isotrope Phase führte.^[5] In dieser Mesophase wies die Verbindung zum einen das Fließverhalten einer Flüssigkeit auf und zeigte gleichzeitig charakteristische Eigenschaften von Kristallen, wie zum Beispiel Doppelbrechung. Das gleichzeitige Auftreten dieser beiden konträren Eigenschaften in einer Phase führte zu dem Begriff: „Flüssige Kristalle“.^[6]

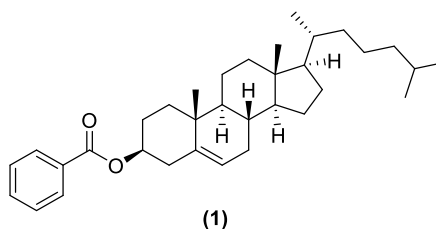


Abbildung 1.1: Cholesterylbenzoat

Vorländer untersuchte in den Folgejahren den „Einfluss der molekularen Gestalt auf den „krystallinisch-flüssigen Zustand“.^[7] Er stellte 1907 die These auf, dass flüssigkristalline Phasen bei möglichst linearen Molekülgeometrien existieren. Diese kalamitischen (oder stäbchenförmigen von gr. Kalamos = Halm) Moleküle zeichnen sich durch einen starren elongierten Kern aus, der häufig in seiner Längsachse mit flexiblen Alkylketten substituiert ist (hohes Aspektverhältnis). 1910 entdeckte Frank Tutin das erste flüssigkristalline Pyrazin.^[8] Bei Untersuchungen der Städel-Rügheimer-Pyrazinsynthese^[9], ausgehend von ω -Chlor-*p*-methoxyacetophenon, beobachtete er beim entstandenen 2,5-(4-Dimethoxyphenyl)pyrazin **(2)** eine flüssigkristalline Phase. Erst 1977 zeigte Chandrasekar an Benzol-hexa-*n*-alkanoaten **(3)**, dass Mesogene auch scheibchenförmige (diskotische von gr. Diskos = Scheibe) Struktur aufweisen können.^[10] Diskoten unterscheiden sich von Kalamiten durch einen starren planaren Kern, welcher mit flexiblen Seitenketten substituiert ist (Abbildung 1.2).

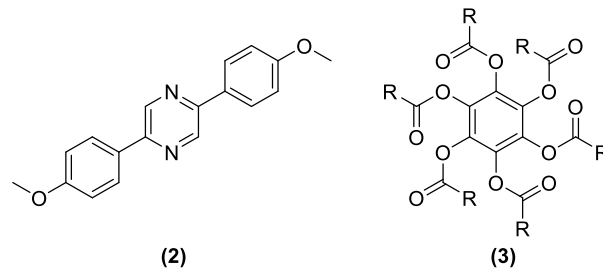


Abbildung 1.2: 2,5-(4-Dimethoxyphenyl)pyrazin (2) und Benzol-hexa-*n*-alkanoate (3)

1.1 Flüssigkristalle

Neben den drei bekannten klassischen Aggregatzuständen, fest, flüssig und gasförmig, besitzen Flüssigkristalle einen zusätzlichen mesomorphen Zustand zwischen der kristallinen und flüssigen Phase (Abbildung 1.3). Dieser als Mesophase bezeichnete Zustand besitzt gleichzeitig bestimmte Eigenschaften der benachbarten Aggregatzustände. Grundsätzlich wird zwischen thermotropen, lyotropen und barotropen Flüssigkristallen unterschieden. Thermotrope Flüssigkristalle können in Abhängigkeit von der Temperatur eine oder mehrere aufeinanderfolgende Mesophasen ausbilden. Beim Übergang aus der kristallinen in die flüssigkristalline Phase wird die Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte aufgehoben (charakteristisch für Flüssigkeiten). Die Orientierungsfernordnung bleibt jedoch erhalten. Dabei richten sich die Moleküle entlang einer Vorzugsrichtung aus, welche als Direktor bezeichnet wird. Die durch so genannte Selbstorganisation der einzelnen Moleküle in der flüssigkristallinen Phase entstehenden anisotropen Eigenschaften deuten auf den kristallinen Charakter der Mesophase hin.^[11–13]

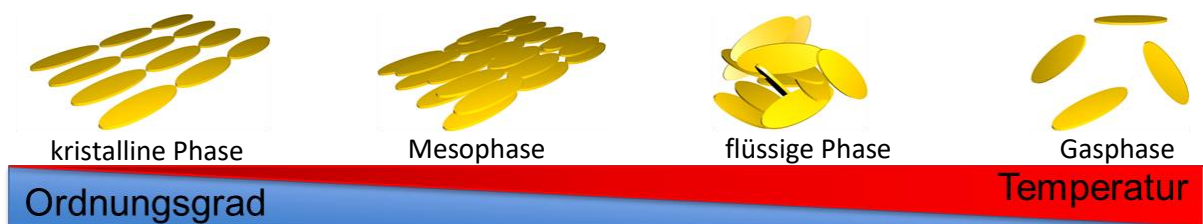


Abbildung 1.3: Schema des Ordnungsgrades in den Aggregatzuständen

Im Vergleich zu thermisch induzierten Mesophasen, wird in lyotropen Flüssigkristallen durch Lösen amphiphiler Moleküle in einem geeigneten Lösemittel die flüssigkristalline Phase gebildet.^[14] Anwendung finden sie sowohl in Waschmitteln und Kosmetikprodukten als auch in der Pharmazie und Medizin.^[15,16] Des Weiteren sind barotrope Flüssigkristalle bekannt, die, hervorgerufen durch äußeren Druck, Mesophasen ausbilden können.^[17] Zudem gibt es Verbindungen, die ausgeprägtes

lyotropes sowie thermotropes Verhalten zeigen. Diese werden als amphotrope Flüssigkristalle bezeichnet.^[15]

Neben der von Vorländer^[7] postulierten kalamitischen Form **(4)** der Moleküle sind im Zuge fortwährender Forschung mittlerweile scheidchenförmige (diskotische)^[10,18] **(5)**, gewinkelte oder bananenförmige^[19] **(7)** sowie brettartige (sanidische von gr. Sanida = Brett)^[20] **(6)** Verbindungen bekannt, die in der Lage sind flüssigkristalline Phasen auszubilden (Abbildung 1.4).

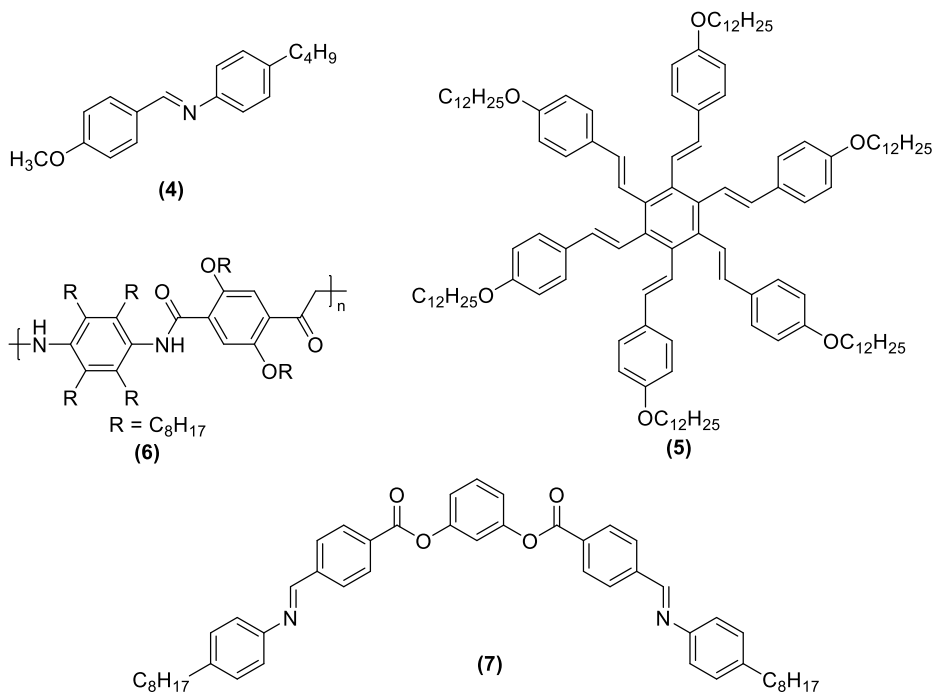


Abbildung 1.4: Beispiele für kalamitische **(4)**, diskotische **(5)**, sanidische **(6)** und gewinkelte Flüssigkristalle **(7)**

Durch Koordination oder Bindung an einem zentralen Metall^[21] **(8)** oder Halbmetall^[22] **(9)** sowie intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken^[23] **(10)**, bestehen weitere Möglichkeiten zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen. Einige Vertreter dieser Art sind in Abbildung 1.5 gezeigt.

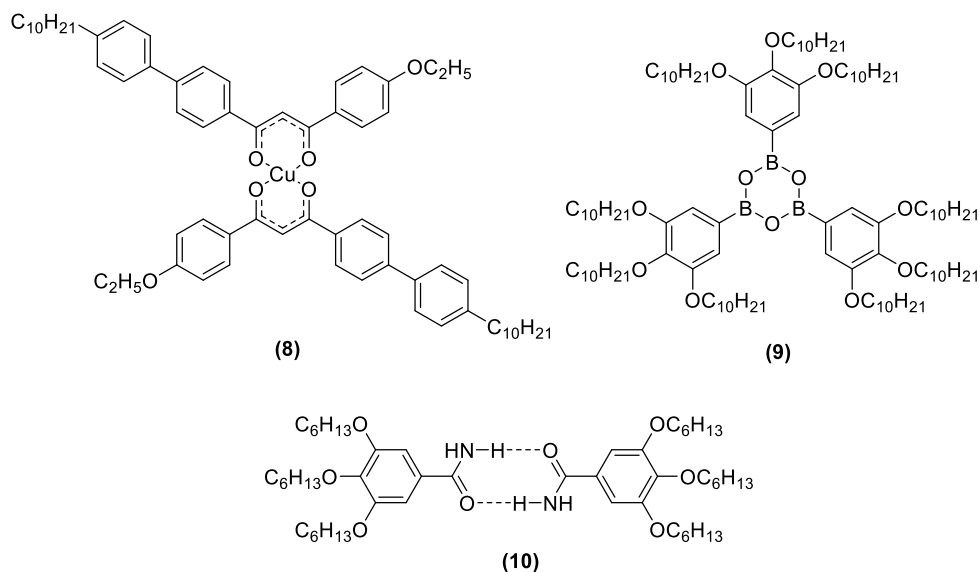


Abbildung 1.5: Beispiele flüssigkristalliner Verbindungen

1.2 Überstrukturen flüssigkristalliner Phasen diskotischer Moleküle

Die einfachste flüssigkristalline Phase von Diskoten ist die nematische Phase (N_D , von gr. Nema = Faden). In dieser äußerst selten auftretenden Phase orientieren sich die Hauptachsen der Mesogene zu einem gewissen Grad entlang einer Vorzugsrichtung, die den Richtungsvektor (Direktor) \vec{n} definiert, parallel aus (Abbildung 1.6 a). Die cholesterische Phase (N_D^*) ist eine von chiralen diskotischen Molekülen gebildete Mesophase, bei denen sich diese in Schichten unterschiedlicher Vorzugsrichtungen der kurzen Molekülachsen anordnen.^[24,25]

In den meisten flüssigkristallinen Phasen diskotischer Verbindungen stapeln sich die Moleküle, makroskopisch gesehen, zu eindimensionalen Säulen, sogenannten Kolumnen. Die auf einer Achse liegenden Molekülzentren definieren hierbei den Direktor \vec{n} (Abbildung 1.6 b). Die mit Hilfe von π - π -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernen entstandenen Kolumnen können hoch geordnet mit äquidistanten Abständen zwischen den Molekülzentren sein (Abbildung 1.6 b) und c).^[12] Beispiele gegenüber dem Direktor gekippter Diskoten^[12] (Abbildung 1.6 d) sind ebenso bekannt wie helicale Säulen, in denen die Moleküle entlang der parallel zum Direktor verlaufenden Schraubenachse um einen konstanten Winkel gegeneinander verdreht sind (Abbildung 1.6 e)^[26] Des Weiteren sind fehlgeordnete Kolumnen bekannt, deren Moleküle entlang ihres Direktors unregelmäßig gestapelt oder orthogonal zueinander verschoben sind (Abbildung 1.6 f).^[12]

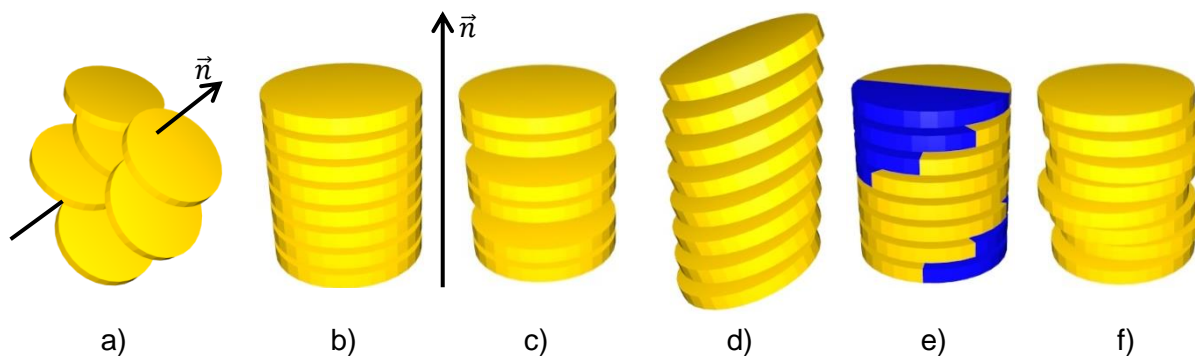


Abbildung 1.6: a) nematische Phase, b) und c) geordnete, d) gekippte, e) helikale und f) ungeordnete Kolumne

In der Mesophase können sich die eindimensionalen Kolumnen zu zweidimensionalen Gittern ordnen – die Direktoren der Säulen stehen dabei parallel zueinander. Der Gittertyp der flüssigkristallinen Phasen (*Col*) wird dabei durch entsprechende Indizes klassifiziert. Die häufigsten Vertreter sind kolumnar-hexagonale (*Col_h*), kolumnar-rechtwinklige (*Col_r*), kolumnar-schiefwinklige (oblique, *Col_{ob}*), kolumnar-plastische (*Col_p*, kolumnar-quadratische (tetragonal, *Col_{tet}*, *Col_t*) und kolumnar-lamellare (*Col_l*) Mesophasen (Abbildung 1.7). Zusätzlich zum Gittertyp wird, abhängig von der intrakolumnaren Ausrichtung der Moleküle, der Ordnungsgrad der Säulen angegeben (*o*: ordered, *d*: disordered und *t*: tilted). Erste Hinweise auf flüssigkristalline Phasen können durch Betrachtung der Verbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen unter dem Polarisationsmikroskop erhalten werden (siehe Kap. 5.1). Die Bestimmung der exakten Struktur der Mesophase erfolgt an orientierten Filamenten durch zweidimensionale Röntgenstreuexperimente (siehe Kap. 5.4). Die ermittelten Gitterkonstanten liefern Informationen über den mittleren interkolumnaren Abstand.^[24] Zusätzlich können die intrakolumnaren Abstände bestimmt werden, die häufig mit 3,5 Å im typischen Bereich der π - π - Wechselwirkungen liegen.^[27]

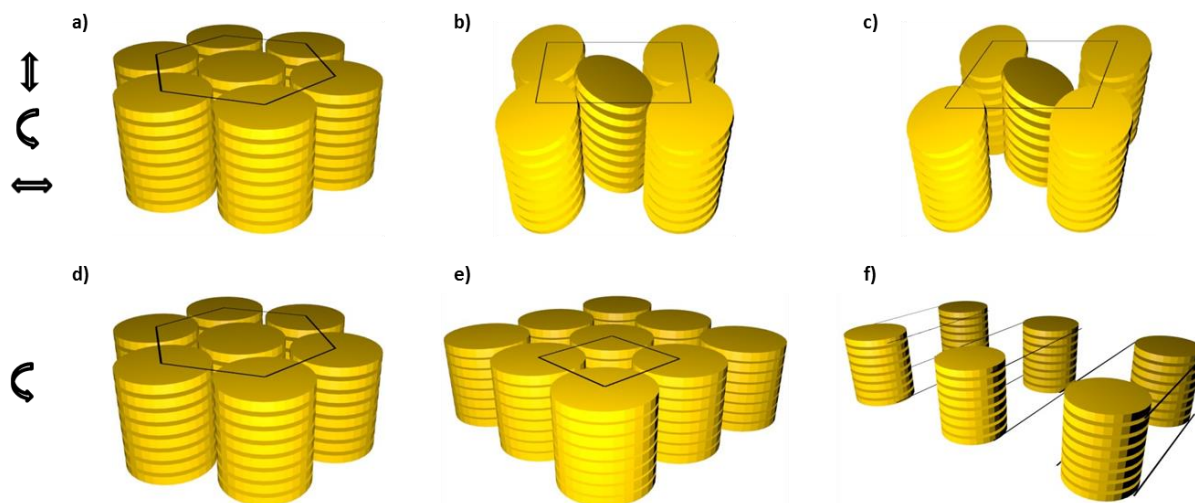


Abbildung 1.7: a) kolumnar-hexagonale Mesophase (Col_h), b) kolumnar-rechtwinklige Mesophase (Col_r), c) kolumnar-oblique Mesophase (Col_{ob}), d) kolumnar-plastische Mesophase (Col_p), e) kolumnar-quadratische (tetragonale) Mesophase (Col_{tet} , Col_t) und f) kolumnar-lamellare Mesophase (Col_l)

1.3 Pyrazine als Flüssigkristalle

Seit der Entdeckung des Tetraphenylpyrazins 1888 durch Meyer^[28] sind eine Vielzahl substituierter Vertreter mit dieser Grundstruktur bekannt.^[29] Typischerweise werden Pyrazine durch Kondensation von Benzoinen oder Benzilen in Gegenwart einer Stickstoffquelle synthetisiert. Zu den ersten Pyrazinsynthesen gehören die Städel-Rügheimer-^[9], die Gutknecht-^[30] und die Gastaldi-Synthese^[31] (Abbildung 1.8).

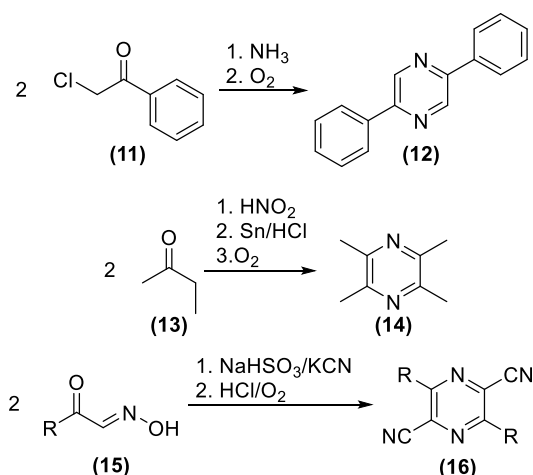


Abbildung 1.8: Pyrazinsynthesen nach Städel-Rügheimer (oben), Gutknecht (Mitte) und Gastaldi (unten)

Im Rahmen der Forschungen Tutins wurde 1907 2,5-(4-Dimethoxyphenyl)pyrazin (**2**) – das erste Pyrazin mit flüssigkristallinen Eigenschaften veröffentlicht.^[8] Auf Basis dieses Strukturtyps

untersuchten Schubert et al. 1968 systematisch die kalamitischen *n*-Alkyl und *n*-Alkoxyderivate (Abbildung 1.9 **(20)**) und beobachteten eine Verbreiterung der Mesophasen mit steigender Kettenlänge.^[32]

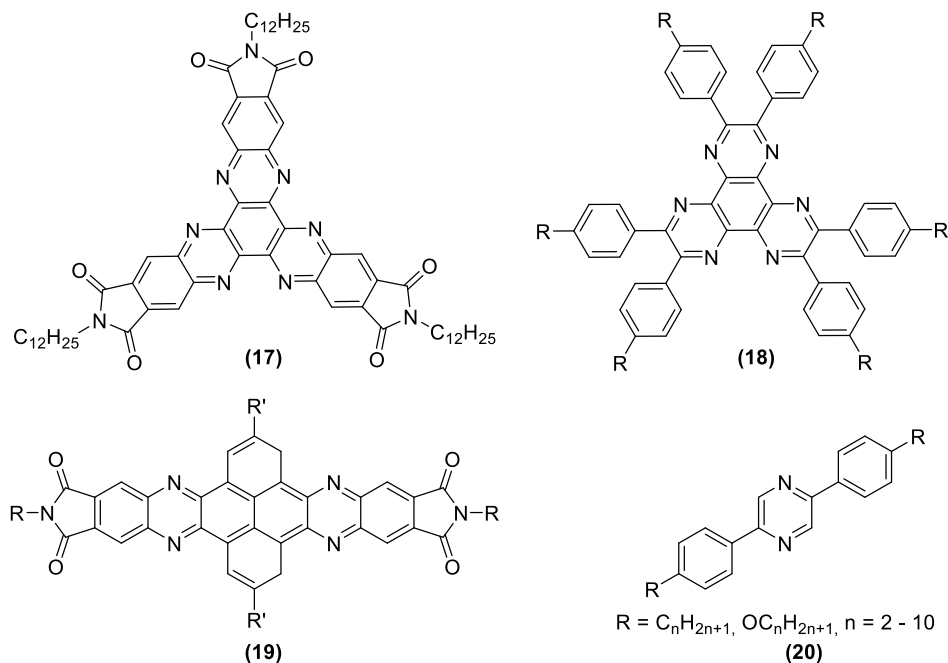


Abbildung 1.9: Beispiele für flüssigkristalline Pyrazine

Mesogene, wie zum Beispiel substituierte Dipyrazinochinoline **(18)**, können durch dreifache Kondensation von Hexaaminobenzol mit substituierten Benzilen synthetisiert werden.^[6] Das zum Verbindungstyp **(18)** strukturverwandte Dichinoxalinophenazin **(17)** ist ein weiterer Vertreter sternförmiger, flüssigkristalliner Verbindungen mit annelierten Pyrazineinheiten.^[33] Stickstoffreiche Dibenzohexacendiimide **(19)** sind aussichtsreiche Verbindungen für Anwendungen im Bereich der Halbleitertechnik.^[33] Zerban stellte 1991 mittels Siegrist-Reaktion tetraalkoxy-substituierte Pyrazine mit Alkoxyketten in der Peripherie vor **(21)**, die Mesophasen zwischen 95 °C und 210 °C aufweisen (Abbildung 1.10). Verbindungen mit diesem Grundgerüst werden bereits als emittierende Schichten in organischen Leuchtdioden (OLEDs) verwendet.^[6,34]

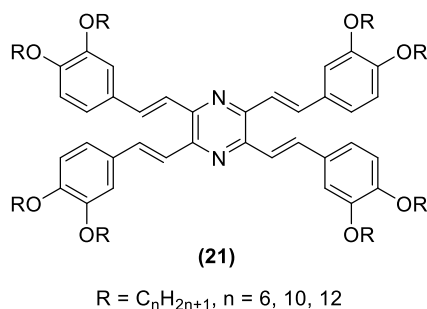


Abbildung 1.10: Diskotische Mesogene mit Pyrazinkern von Zerban

1.4 Mesogene mit Oxadiazoleinheiten

Aromatisch substituierte 1,3,4-Oxadiazole wurden bereits erfolgreich als Halbleiter in elektrolumineszierenden Dioden und als nicht-linear optische Materialien eingesetzt.^[35] Die elektronendefizitäre Natur, die hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute sowie exzellente thermische und chemische Stabilität prädestinieren diese Verbindungen für Anwendungen wie fluoreszierenden Chemosensoren für Übergangsmetallionen^[36], biologisch aktiven Agenzien^[37] oder Szintillatoren^[38]. Lange Zeit wurden 1,3,4-Oxadiazole nicht als Baustein flüssigkristalliner Verbindungen in Betracht gezogen, denn es galt als allgemein akzeptiert, dass der Winkel von 134° zwischen den Substituenten an den Kohlenstoffatomen des Oxadiazols das Ausbilden mesomorpher Phasen hemmt.^[39] 1989 veröffentlichten Chudgar et al. mit einer Reihe von flüssigkristallinen 1,3,4-Oxadiazolen erstmals Mesogene mit dieser Struktureinheit (Abbildung 1.11 **(22)**).^[40] Anders als die von Mahadeva et al.^[41] synthetisierten homologen Reihen von 2-Amino-5-alkoxyphenyl-1,3,4-oxadiazolen (zum Beispiel **(23)** in Abbildung 1.11), die zusätzlich smektische Phasen aufweisen, bilden die Verbindungen von Chudgar et al. ausschließlich nematische Phasen.

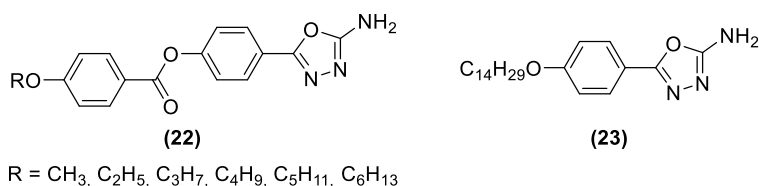


Abbildung 1.11: Mesogene mit 1,3,4-Oxadiazolen von Chudgar **(22)** und Mahadeva **(23)**

Die Gruppe von Tschierske synthetisierte 1991 eine Reihe von 1,3,4-Oxadiazolderivaten **(24)** mit dem Ziel, den Einfluss der Position des Heterozyklus im Molekül auf das Phasenverhalten zu untersuchen.^[42] Sie beobachteten, dass die Stabilität der Mesophase abnimmt, je zentraler das Oxadiazol im Molekül ist. Des Weiteren konnten sie zeigen, dass Alkylketten am Oxadiazol die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen negativ beeinflusst. Dies ist ein deutlicher Gegensatz zu den bis dato gemachten Beobachtungen an calamitischen Mesogenen.^[43]

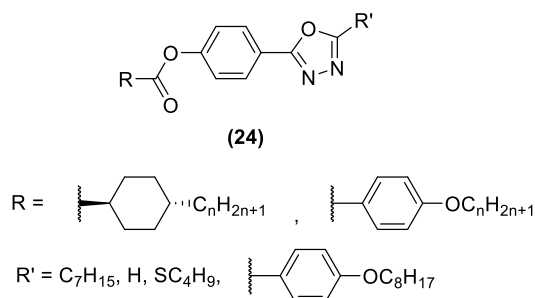


Abbildung 1.12: Flüssigkristalline 1,3,4-Oxadiazolderivate von Tschierske^[42]

Der erste diskotische Flüssigkristall mit 1,3,4-Oxadiazoleinheiten wurde 2001 von Park et al. beschrieben.^[44] Das sternförmige Mesogen **(25)** mit 1,3,5-Triethinylbenzol als Kern und drei identischen 2,5-Diphenyloxadiazolarmen bildet eine schmale diskotisch-nematische Phase von circa 10 °C. Die Ausbildung dieser wird auf π -Wechselwirkungen zwischen den Armen und weniger auf Kern-Kern-Wechselwirkungen zurückgeführt.^[44] Parra et al. berichteten 2011 über sternförmige Mesogene mit 1,3,4-Oxadiazolen, die über Amidlinker mit einem zentralen Benzolkern verknüpft sind (Abbildung 1.13 **(26)**).^[45] Während Moleküle mit lediglich drei Alkoxyketten in der Peripherie keine flüssigkristallinen Phasen ausbilden, lassen sich bei Verbindungen mit sechs Alkoxyketten columnar-hexagonale Phasen bei hohen Temperaturen beobachten. Steigt die Anzahl der Ketten auf neun, treten Mesophasen bereits bei Raumtemperatur auf.

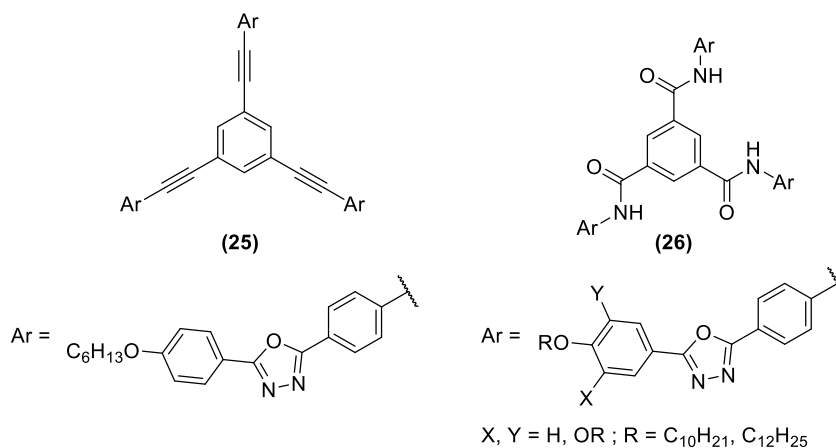


Abbildung 1.13: Flüssigkristalline Verbindungen von Park et al. **(25)** und Parra **(26)**

Basierend auf den von Kippelen und Marder^[46] 2003 vorgestellten Trisalkoxyphenyloxadiazolybenzolen **(27)**, die Rieth 2014 ausgiebig untersuchte^[47], stellte Gallardo^[48] eine weitere Klasse von sternförmigen Mesogenen vor (zum Beispiel **(29)** Abbildung 1.14), die sehr gute photolumineszente Eigenschaften besitzen. Des Weiteren zeigte Rieth, dass auch symmetrisch substituierte Triazine mit Oxadiazolen in den Flügelgruppen **(28)** gute Leitfähigkeiten besitzen und breite Mesophasen ausbilden können, was sie interessant für den Einsatz in Feldeffekttransistoren macht.^[47]

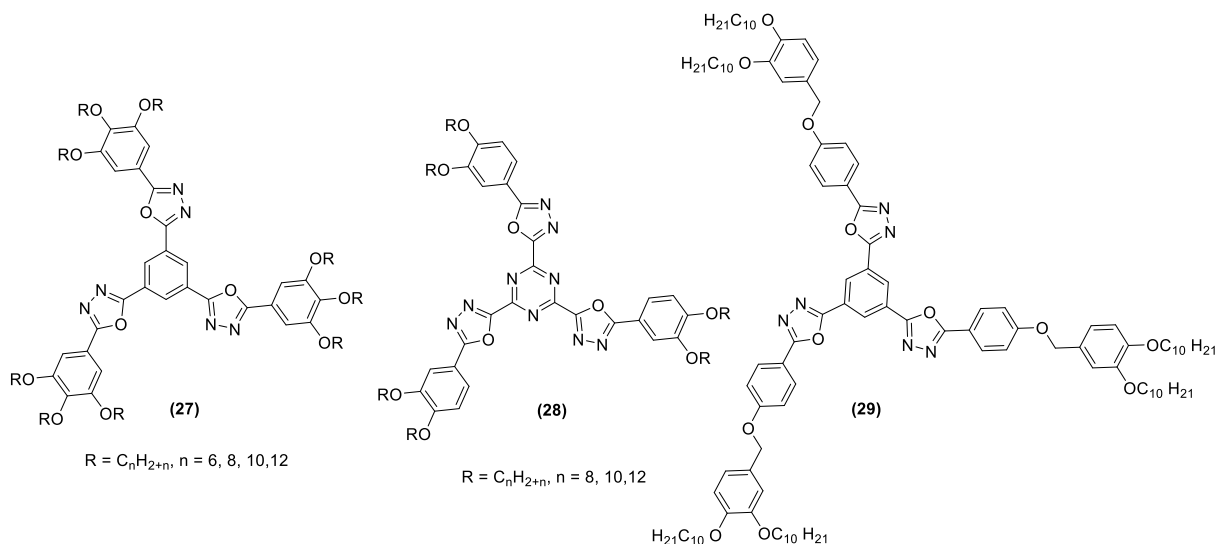


Abbildung 1.14: Diskotische Mesogene mit Oxadazoleinheiten

1.5 Mesogene mit Tristriazolotriazinkernen

Das Grundgerüst der Tristriazolotriazine (**TTT**) wurde erstmals 1912 von Hofmann und Ehrhart beschrieben, die Reaktionen von Dicyandiamid mit Hyrazinhydrochlorid untersuchten.^[49] Das im ersten Reaktionsschritt gebildete Guanazol (**30**) trimerisierte bei hohen Temperaturen unter Abspaltung von Ammoniak und wurde zunächst als Pyroguanazol (**32**) bezeichnet. Die Bezeichnung Tristriazolotriazin wurde von Kaiser et al. eingeführt, der die Reaktion der Trimerisierung anhand der Abbauprodukte des Pyroguanazols (**32**) analysierte.^[50] Er kombinierte die Ergebnisse von Pellizzari^[51], der die Reaktion von Guanazol mit Dicyanamid zum Guanazoguanazol (**31**) entdeckte, mit denen von Ehrhart und Hofmann und schlug eine isomere Struktur vor, die er als Triaminotriazolotriazin (**33**) bezeichnete.

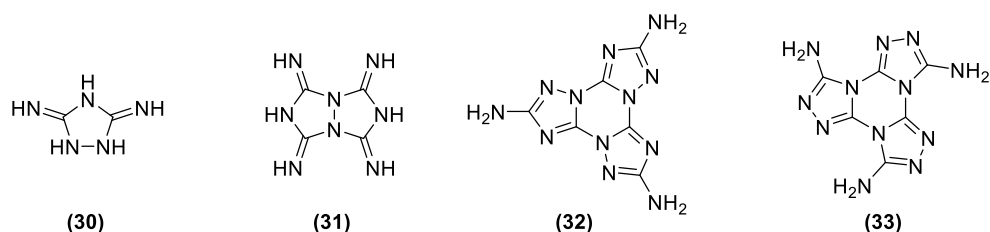


Abbildung 1.15: Guanazol (**30**), Guanazoguanazol (**31**), Pyroguanazol (**32**) und Triaminotriazolotriazin (**33**)

Huisgen^[52] veröffentlichte 1961 eine alternative Synthese zur Darstellung von Tristriazolotriazinen aus 5-substituierten Tetrazolen mit Cyanurchlorid. Durch moderne Analysemethoden konnte die von Kaiser vorgeschlagene Struktur bestätigt werden. Tartakovsky konnte 2005 durch Kondensation von

5-Chlor-3-phenyl-1,2,4-triazolen eine Verbindung, die der von Ehrhart und Hofmann postulierten Struktur entspricht, synthetisieren. Des Weiteren konnte Rieth zeigen, dass das Tristriazolotriazin nach Huisgen (***t*-TTT**, Abbildung 1.16) durch thermische Isomerisierung in das von Tartakovsky^[53] (***r*-TTT**) überführt werden kann.^[47] Ein strukturbedingt mögliches, C₃-symmetrisches drittes Isomer von Tristriazolotriazin wurde bisher nicht in der Literatur erwähnt (***t*₂-TTT**).

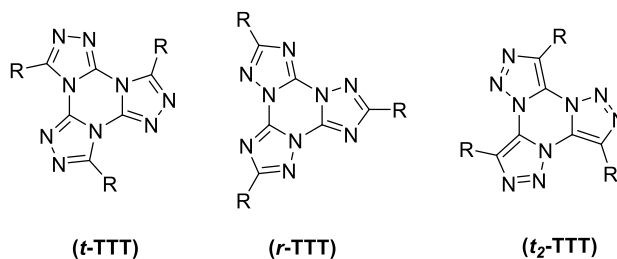


Abbildung 1.16: Mögliche Isomere des Tristriazolotriazins

Mit ihrem planaren aromatischen Kern sind TTTs prädestiniert für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen, sofern hinreichend flexible Seitenketten in der Peripherie substituiert sind.^[26,54,55] Diese Entdeckung erfolgte 2008 nahezu zeitgleich durch Detert et al.^[56] und Gallardo et al..^[57] Alkoxyarylsubstituierte TTTs zeigen, gesteuert über die Kettenlänge der Flügelketten, Mesophasen in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Die Ladungsträgermobilität dieser Diskoten ist abhängig von ihrem Orientierungsgrad in der flüssigkristallinen Phase, was mittlere bis gute Leitfähigkeiten zur Folge hat.^[47,58]

1.6 Thiophene als Flüssigkristalle

Der erste Transistor auf Basis organischer Moleküle wurde durch die Verwendung von Sexithiophen (Abbildung 1.17 **(34)**) 1994 von Garnier et al. realisiert.^[59] Dieses besitzt, in hoch orientierten kristallinen Filmen, gute p-halbleitende Eigenschaften und kann durch gängige Druckverfahren auf nicht leitende Oberflächen aufgebracht werden. 1996 veröffentlichten Barbarella et al.^[60] ein substituiertes Sexithiophen **(35)** mit flüssigkristallinen Eigenschaften.

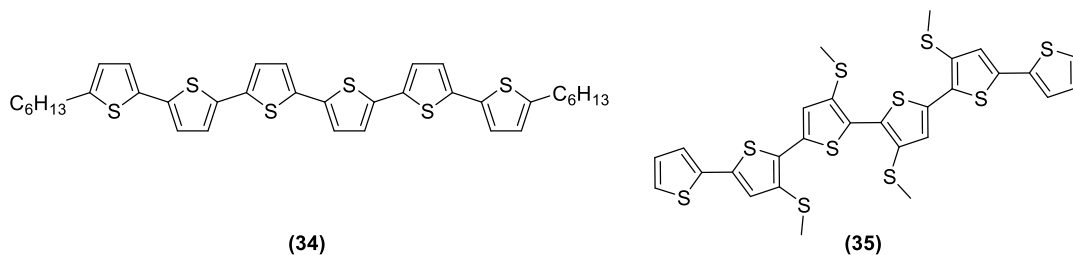


Abbildung 1.17: Beispiele für substituierte Sexithiophene

Des Weiteren sind Mesophasen von symmetrischen calamitischen Molekülen mit zentralem Thiophenbaustein bekannt und wurden erstmals von Bäuerle et al.^[61] **(36)** und Ikeda et al.^[62] **(37)** beschrieben (Abbildung 1.18).

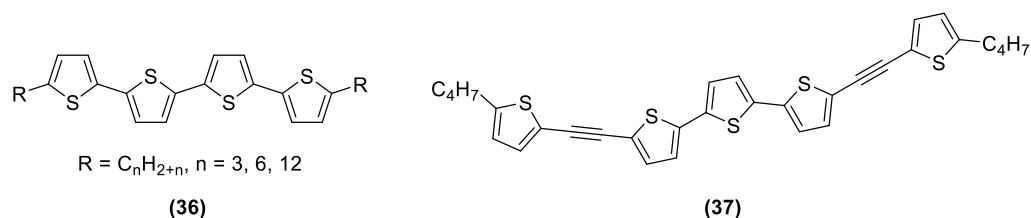


Abbildung 1.18: Symmetrische Mesogene mit Thiophenkern

Beispiele von Mesophasen diskotischer Thiophene wurden erstmals von Swager 1996 veröffentlicht.^[63] Die Koordination von thiophensubstituierten Diketon-Liganden an Kupferatome (Abbildung 1.19 **(38)**) führt zu Verbindungen, die zur Bildung einer Mesophase geeignet sind. Demenev et al.^[64] zeigten an einem substituierten Benzotristhiophen **(39)** eine nahezu temperaturunabhängige Elektronenmobilität in der kolumnar-hexagonalen Phase zwischen -50 °C und 280 °C. Analysen mittels Dichtefunktionaltheorie der Grenzorbitale zeigten, dass die LUMOs (lowest unoccupied molecular orbital), lokalisiert am Benzotristhiophenkern, Elektronenkanäle in der Mesophase ausbilden, während die HOMOs (highest occupied molecular orbital) an den Trialkoxyphenylsubstituenten für einen Elektronen-Loch-Transport zu weit von den Kanälen entfernt sind.^[64]

Sechs Jahre nach der Entdeckung erster Diskoten mit Thiopheneinheiten stellten Eichhorn et al.^[65] fest, dass auch gewinkelte Mesogene mit Thiopheneinheiten **(40)** in der Lage sind, kolumnare Mesophasen auszubilden. Seither ist das Interesse an diesem Forschungsgebiet stetig gewachsen.^[25]

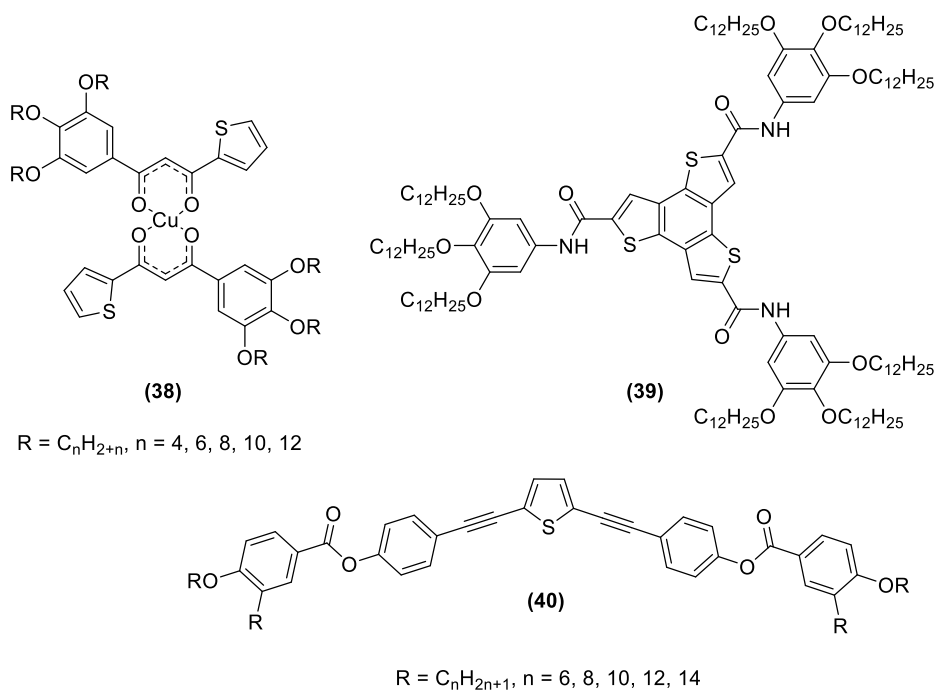


Abbildung 1.19: Beispiele für Mesogene mit kolumnaren Phasen

1.7 Anwendungen diskotischer Flüssigkristalle

Die wohl bekannteste Anwendung von Flüssigkristallen ist der Einsatz als Schalteinheit in Flüssigkristalldisplays.^[2,3,25] Die in „nematischen Drehzellen“ (TN-Zelle, *twisted-nematics*) verwendeten Flüssigkristalle besitzen stäbchenförmige Gestalt. Der Einsatz von diskotischen Mesogenen in schaltbaren Zellen ist, zum momentanen Zeitpunkt der Forschung, auf Grund der in der Regel hohen Viskosität in flüssigkristalliner Phase gegenüber den calamitischen Vertretern, noch nicht realisierbar. Zudem ist das Dipolmoment calamitischer Mesogene prädestiniert für schnelle Schaltzeiten im Vergleich zu Diskoten.^[66] Ein Nachteil der eingesetzten calamitischen Mesogene sind jedoch die Helligkeit, der Kontrast und die Bildschärfe, die in hohem Maße blickwinkelabhängig sind. Zur Verminderung dieser unerwünschten Effekte entwickelte die Firma Fuji einen optischen Kompensationsfilm.^[67] Nach Aufbringen eines Monomers auf eine Folie, werden die Diskoten auf Triphenylenbasis durch Tempern homöotrop orientiert und anschließend durch Photopolymerisation vernetzt.^[68]

Weitere Verwendung finden scheibchenförmige Mesogene in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs).^[33] Typische Abstände zwischen Molekülen in den Spalten betragen in etwa 3,5 Å, was zu Wechselwirkungen zwischen den einzelnen HOMOs und LUMOs der π -Systeme führt, welche idealerweise Bandstrukturen bilden und somit den Elektronentransport ermöglichen (Abbildung 1.20).^[27] Durch die hohe Leitfähigkeit entlang des Direktors der Spalte sowie die gegenüber

Kalamiten verringerte Beweglichkeit auf Grund höherer Viskosität, sind diskotische Mesogene eine Alternative zu anorganischen Halbleitermaterialien.^[25] Die als Nanodrähte auf Oberflächen aufbrachten Mesogene^[69] erlauben eine sehr hohe Flexibilität in der Gestaltung elektrischer Bauteile. Durch Erhitzen der flüssigkristallinen Phase ist es möglich, Orientierungsfehler in den Kolumnen zu kompensieren, was auch als Selbstheilung bezeichnet wird.^[70] Je nach Anwendungsgebiet werden Flüssigkristalle in der Regel über Zonengieß-^[71] oder Zonenschmelz-Verfahren^[72] aufgebracht. Die Ausrichtung der Kolumnen ist molekulspezifisch, kann aber auch zum Teil über die Polarität der Oberfläche^[73] oder durch Einfluss äußerer elektrischer^[74] oder magnetischer Felder^[75], gesteuert werden.

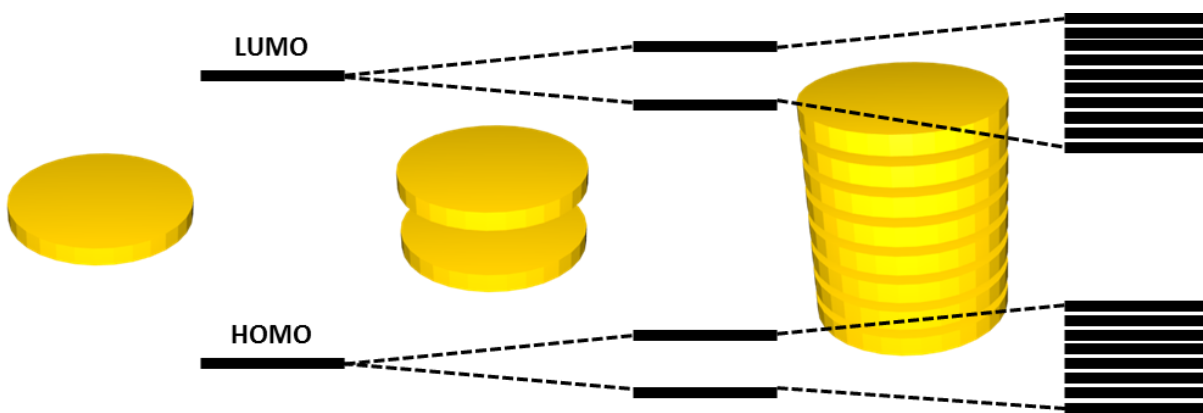


Abbildung 1.20: Ausbildung von elektronischen Bandstrukturen durch die Stapelung der Diskoten zu Kolumnen

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese neuartiger, andreaskreuzförmiger Mesogenen mit Tetraphenylpyrazinkern, welche mit alkoxyarylsubstituierten 1,3,4-Oxadiazolen verknüpft sind. Während Pyrazine als Kernbausteine von diskotischen Mesogenen bis dato kaum in der Literatur Erwähnung finden, existiert eine Vielzahl von Flüssigkristallen mit 1,3,4-Oxadiazolen, von denen einige aussichtsreiche Vertreter für Anwendungen in der Halbleitertechnik sind.^[76]

Diese neuartigen diskotischen Moleküle sollen dahingehend untersucht werden, inwieweit sich, trotz der propellerartigen Grundstruktur des Kernbausteins^[77], flüssigkristalline Phasen ausbilden können. Die über eine vierfach am Kernbaustein ablaufende Huisgen-Reaktion^[78] gebildeten 1,3,4-Oxadiazole sollen systematisch mit verschiedenen aromatischen Flügelgruppen, mit diversen Substitutionsmustern und unterschiedlichen Kettenlängen aliphatischer Substituenten untersucht werden, um Struktur-Wirkungs-Beziehungen aufzuklären. So sollen Beobachtungen unter dem Polarisationsmikroskop sowie Röntgenstreuungsexperimente Erkenntnisse über intra- und interkolumnare Abstände in der flüssigkristallinen Phase geben. Besonderes Interesse gilt dabei den Breiten der Mesophasen, diese sollen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie ermittelt werden.

Auf Grund der interessanten Kombination aus vierfach oxadiazolyli-substituierten Pyrazinkernen als Elektronenakzeptor und elektronenreichen alkoxyarylsubstituierten Flügelgruppen, sollen die optischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu sollen UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von dünnen Filmen und Lösungen in Lösemitteln unterschiedlicher Polarität aufgenommen werden. Des Weiteren soll das acidochrome Verhalten in Lösung analysiert werden.

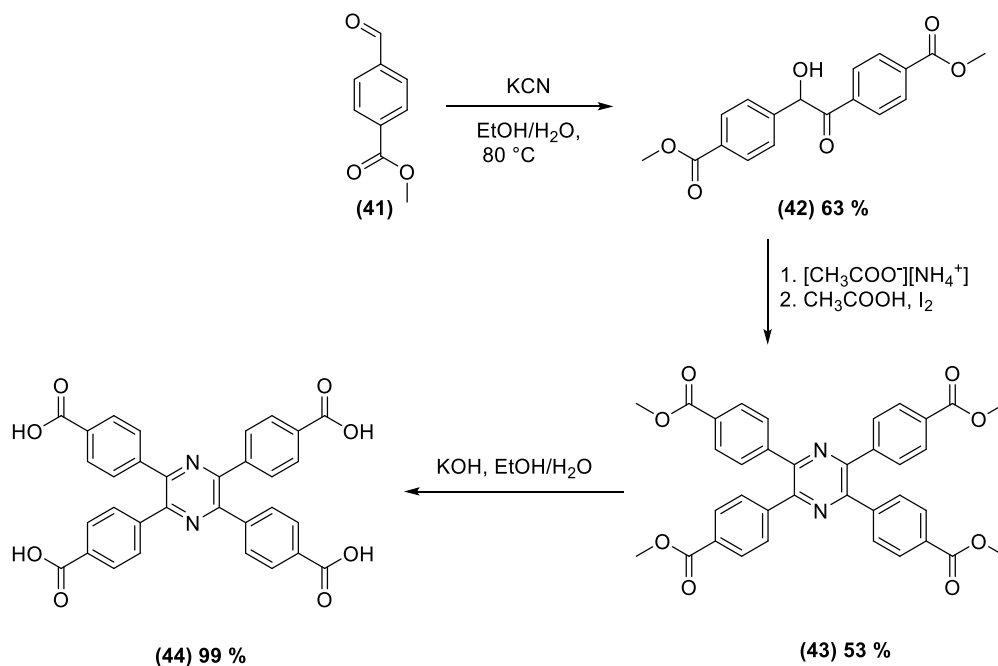
Die von Tartakovsky 2005 beschriebene thermische Isomerisierung von Tristriazolotriazinen^[53] soll nach einem Protokoll von Rieth^[47] erstmals an heteroaromatisch substituierten Tristriazolotriazinen durchgeführt werden. Ein besonderes Augenmerk wird dabei zum einen auf den zeitlichen Verlauf der Umlagerung gelegt und zum anderen auf die unterschiedlichen physikalischen und optischen Eigenschaften der Isomere. Jene sollen mittels NMR-Spektroskopie, dynamischer Differenzkalorimetrie, UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) sollen Aufschluss über bereits von Tartakovsky postulierte Zwischenstufen der Umlagerung geben.^[47]

3 Synthese

Der Aufbau alkoxyphenylsubstituierter 2,3,4,5-Tetrakis(4-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazine (**TOPP**) sowie der Tristriazolotriazine (**TTT**) erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch konvergente Synthesen. In beiden Syntheserouten erfolgt der finale Syntheseschritt unter Verwendung 5-substituierter 2*H*-Tetrazole. Diese, so zeigte Huisgen 1961, reagieren mit Säurechloriden zu 1,3,4-Oxadiazolen.^[78] Durch Modifizierung der Synthese konnte Pyrazintetrabenzoessäurechlorid in einer vierfach ablaufenden Reaktion mit 2*H*-Tetrazolen zu den gewünschten Zielverbindungen umgesetzt werden. Ebenso entwickelte Huisgen eine Methode zur dreifachen Umsetzung von Cyanurchlorid mit 2*H*-Tetrazolen zu Tristriazolotriazinen^[52], welche in leicht veränderter Form dieser Arbeit genutzt wurde.

3.1 Synthese des zentralen Pyrazinbausteins

Um einen modularen Aufbau der TOPPs zu realisieren, wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem Methyl-4-formylbenzoat (**41**) durch eine Benzoinkondensation nach Winkelmann^[79] zunächst das 4,4'-Di(methyloxycarbonyl)benzoin (**42**) mit 63 % Ausbeute synthetisiert. Nach einer, bereits in meiner Diplomarbeit 2013^[29], entwickelten Synthese konnte 2,3,5,6-Tetrakis(4'-methoxycarbonylphenyl)pyrazin (**43**) durch Umsetzung des Benzoins mit 27 Äquivalenten Ammoniumacetat bei 140 °C und anschließender Oxidation mit katalytischen Mengen Iod in 53 % Ausbeute hergestellt werden. Die Ausbeute der Reaktion konnte, im Vergleich zur 2013 vorgestellten Synthese, durch eine Verdopplung der Reaktionszeit auf 48 Stunden um 64 % gesteigert werden. Durch Spaltung der vier Estergruppen mit Kaliumhydroxid konnte das Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin (**44**) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Das in den weiteren Syntheseschritten eingesetzte korrespondierende Säurechlorid von (**44**) wurde auf Grund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit erst kurz vor dem Einsatz in der jeweiligen Reaktion durch Umsetzung mit Thionylchlorid hergestellt. In Abbildung 3.1 ist das Syntheschema zur Herstellung des Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazins dargestellt.

Abbildung 3.1: Syntheschema zur Darstellung des Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazins (**44**)

3.2 Synthesen der 5-substituierten 2H-Tetrazole

Die Umsetzung von Nitrilen zu Tetrazolen wurde bereits 1910 von Dimroth^[80,81] beschrieben. El-Ahl^[82] publizierte 1997 eine weitere Variante zur Synthese von Tetrazolen aus Amiden. Beide Syntheseverfahren sind in unserer Arbeitsgruppe erfolgreich etabliert.^[47,83–86] Substituierte Tetrazole stellen in dieser Arbeit einen wichtigen Baustein für die modulare Synthese zentrosymmetrischer TOPPs und TTTs dar.

3.2.1 Synthese der 5-(3,4-Dialkoxyphenyl)-2H-tetrazole

Zur Synthese der 5-(3,4-Dialkoxyphenyl)-2H-tetrazole wurde ausgehend von Protocatechunitril (**45**) mit Alkylbromiden in Dimethylformamid (DMF) und Kaliumcarbonat als Base in Stickstoffatmosphäre, in Ausbeuten zwischen 78 – 87 %, verethert. In einer abgewandelten Form der von Dimroth^[80] vorgestellten Synthese konnten die alkylierten Protocatechunitrile (**46**) – (**48**) mit Natriumazid und Triethylammoniumchlorid in Xylol in mittleren bis guten Ausbeuten (42 – 81 %) zu den entsprechenden Tetrazolen (**49**) – (**51**) umgesetzt werden (Abbildung 3.2).

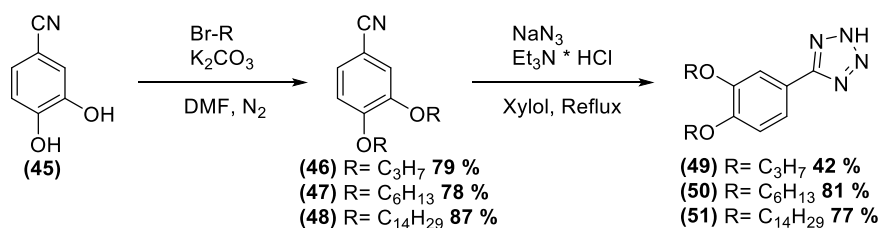


Abbildung 3.2: Syntheschema zur Darstellung der 5-(3,4-Dialkoxyphenyl)-2H-tetrazole

Der von Sharpless^[87] vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung des Tetrazols ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Formal lässt sich die Reaktion als [2+3]-Zykloaddition beschreiben. Der Azid-Donor, im vorliegenden Fall Natriumazid, bildet im Gleichgewicht mit Triethylammoniumchlorid Stickstoffwasserstoffsäure, welche eine effektive Azidquelle darstellt. Diese kann mit einem Aroylnitril (**52**) intermediär ein Imidoylazid (**53**) bilden, welches sich über Wasserstoffbrücken kurzzeitig stabilisieren kann^[88] und letztlich zum Tetrazol (**54**) zyklisiert.

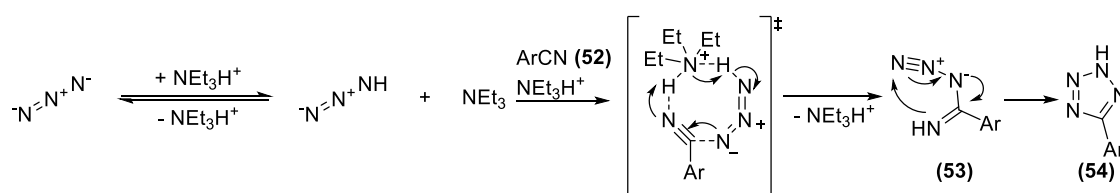


Abbildung 3.3: Vorgeschlagener Mechanismus von Sharpless zur Bildung von Tetrazolen aus Nitrilen

Eine mögliche Nebenreaktion der Tetrazolsynthese ist die von Huisgen beschriebene Eliminierung von Stickstoff aus Tetrazolen. Dies führt zur Bildung des Nitrilimins (**55**), welches mittels 1,3-dipolarer Zykloaddition mit Nitrilen (**56**) zu 1,2,4-Triazolen (**57**) reagiert (Abbildung 3.4).^[89] Allerdings konnte in keiner der in Xylol durchgeführten Tetrazolsynthesen 1,2,4-Triazole nachgewiesen werden.

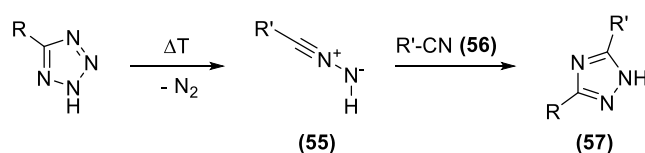


Abbildung 3.4: Bildung möglicher Nebenprodukte bei der Tetrazolsynthese

3.2.2 Synthese der 5-(3,5-Dialkoxyphenyl)-2H-tetrazole

Die im finalen Syntheseschritt eingesetzten Tetrazole zur Bildung 3,5-dialkoxyphenylsubstituierter TOPPs (**TOPP3510**, **TOPP3512**, **TOPP3514**) wurden, ausgehend von 3,5-Dihydroxybenzoesäure (**58**), aufgebaut. Zunächst wurde durch saure Veresterung der Methylester (**59**) hergestellt. Durch

Alkylierung mit den entsprechenden Bromalkanen wurden die 3,5-Dialkoxyphenylbenzoesäuremethylester **(60)** – **(62)** synthetisiert. Nach Verseifen in wässrigem Isopropanol mit Kaliumhydroxid konnten die alkylierten Dihydroxybenzoesäuren **(63)** – **(65)** in sehr guten Ausbeuten von 80 – 99 % erhalten werden. Die Umsetzung zu den 3,5-Dialkoxybenzamidin **(66)** – **(68)** erfolgte durch die Reaktion der Benzoesäuren mit Thionylchlorid in Toluol. Nach Entfernen des überschüssigen Reagenzes und ohne weitere Reinigung wurden durch Ammonolyse die Amide in guten bis sehr guten Ausbeuten von 65 – 87 % erhalten. Die Umsetzung zu den 5-(3,5-Dialkoxyphenyl)-2*H*-tetrazolen **(69)** – **(71)** gelang mit Siliciumtetrachlorid und Natriumazid unter Feuchtigkeitsausschluss in Acetonitril (AN).

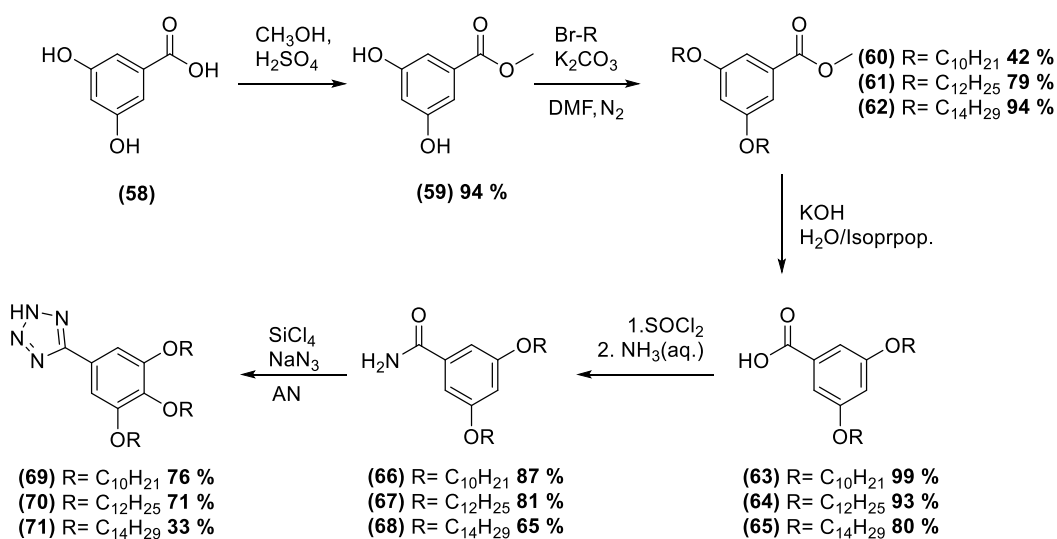
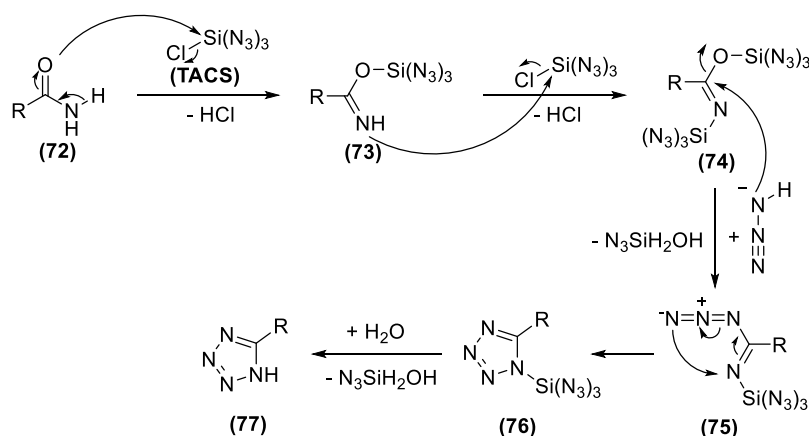


Abbildung 3.5: Syntheschema zur Darstellung der 5-(3,5-Dialkoxyphenyl)-2*H*-tetrazole

Die von El-Ahl^[82] entwickelte Tetrazolsynthese lieferte in der vorliegenden Arbeit Tetrazole in Ausbeuten zwischen 33 – 76 %. Durch Mischen des Tetrachlorsilans mit Natriumazid in Acetonitril bildet sich bei Raumtemperatur zunächst Triazidochlorsilan (**TACS**), welches, begünstigt durch die Oxophilie des Siliziums, mit der Carbonylgruppe des Amids **(72)** unter Bildung eines Iminoylsilyl ethers **(73)** reagiert. Intermediat **(74)** wird durch einen nukleophilen Angriff der Iminfunktion auf ein weiteres Molekül Triazidochlorsilan gebildet. Der Angriff eines Azids erzeugt unter Abspaltung eines Silanols das Imidoylazid **(75)**, welches direkt zyklisiert und das triazidosilyl-geschützte Tetrazol **(76)** bildet. Das Deblockieren des Tetrazols erfolgt durch wässrige Aufarbeitung. Der von El-Ahl vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Abbildung 3.6: Vorgeschlagener Mechanismus der Tetrazolbildung nach El-Ahl^[82]

3.2.3 Synthese der 5-(3,4,5-Trialkoxyphenyl)-2H-tetrazole

3,4,5-Trialkoxyphenylsubstituierte Tetrazole als Vorstufen flüssigkristalliner Verbindungen sind bereits in der Literatur bekannt.^[6,47,83,84] Nach Vorschriften von S.Glang^[83] wurden lineare 3,4,5-trialkoxyphenylsubstituierte Tetrazole mit Kettenlängen R von 8, 10 und 12 Kohlenstoffatomen synthetisiert. Das Syntheschema ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

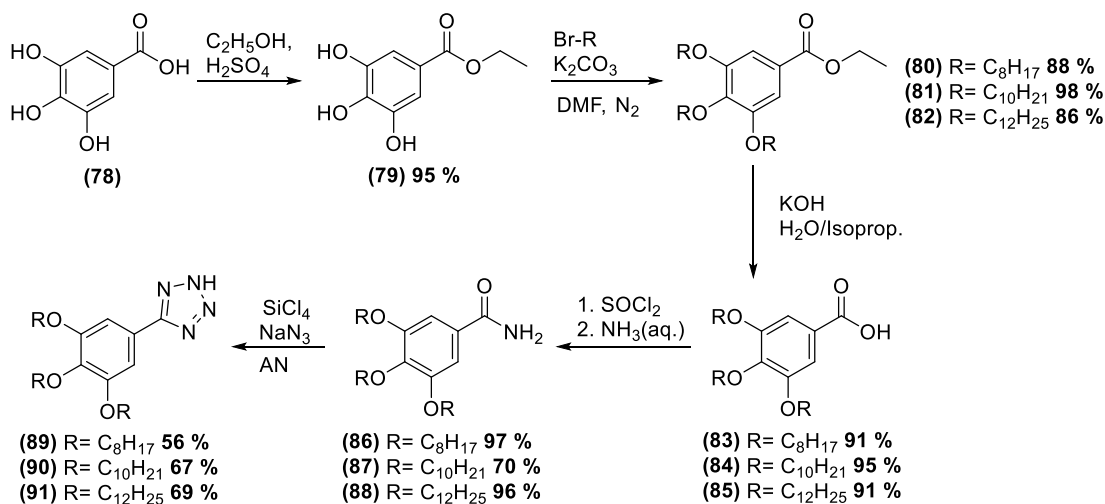


Abbildung 3.7: Syntheschema zur Darstellung der 5-(3,4,5-Trialkoxyphenyl)-2H-tetrazole

Nach der Veresterung von Gallussäure (**78**) wurde zunächst, wie bei den Synthesen der 3,5-disubstituierten Tetrazole, mit dem entsprechenden Bromalkan alkyliert. Die Reaktion verläuft in sehr guten Ausbeuten von 86 – 98 %. Nach anschließender Verseifung wurde zuerst mit Thionylchlorid in Toluol das Säurechlorid gebildet, welches in wässriger Ammoniaklösung zu den Amiden (**86**) – (**88**) in guten bis sehr guten Ausbeuten reagiert (70 – 97 %). Durch Umsetzung mit *in*

situ gebildetem **TACS** konnten die Tetrazole **(89)** – **(91)** in Ausbeuten von 56 – 69 % synthetisiert werden.

3.2.4 Synthese der 5-(3,4-Dialkoxythiophen-2-yl)-2H-tetrazole

Zur Synthese der 5-(3,4-Dialkoxythiophen-2-yl)-2H-tetrazole wurde zunächst nach Vorschriften von Fager^[90] und Pej^[91] aus Thiodiglycolsäure **(92)** in schwefelsaurem Methanol der Thiodiglycolsäuredimethylester **(93)** in 88 % Ausbeute hergestellt. Mittels einer Hinsberg-Reaktion^[92] wurde der Diester **(93)** mit Oxalsäurediethylester und anschließender salzsaurer Aufarbeitung zum 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäuredimethylester **(94)** mit einer Ausbeute von 71 % umgesetzt. Die darauf folgende Veretherung zu den 3,4-Dialkoxythiophen-2,5-dicarbonsäuredimethylester wurde zunächst analog zu den alkoxy-substituierten Phenyl-derivaten in DMF durchgeführt. Die, mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie durchgeführte, Reaktionskontrolle zeigte, dass maximal 50 % des Edukts **(94)** zweifach alkyliert wurden. In mehreren Testansätzen wurde versucht durch Phasentransferkatalysatoren wie [18]Krone-6 oder Aliquat 336 die Ausbeute zu steigern. Diese Maßnahmen zeigten jedoch keinen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsumsatz. Des Weiteren wurde versucht durch den Austausch des Lösemittels die Ausbeute zu steigern, was jedoch in Acetonitril, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Aceton nicht gelang. Die Reaktionen wurden schließlich in Toluol mit Aliquat 336 in Schutzgasatmosphäre durchgeführt, sauer aufgearbeitet und im Anschluss ohne Isolierung des alkylierten Diesters einer Verseifung in wässrigem Isopropanol mit Kaliumhydroxid durchgeführt. Die über zwei Stufen, bezogen auf **(94)**, berechneten Ausbeuten der Disäuren **(95)** – **(97)** konnten dadurch auf 43 – 74 % gesteigert werden. Das Syntheschema ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

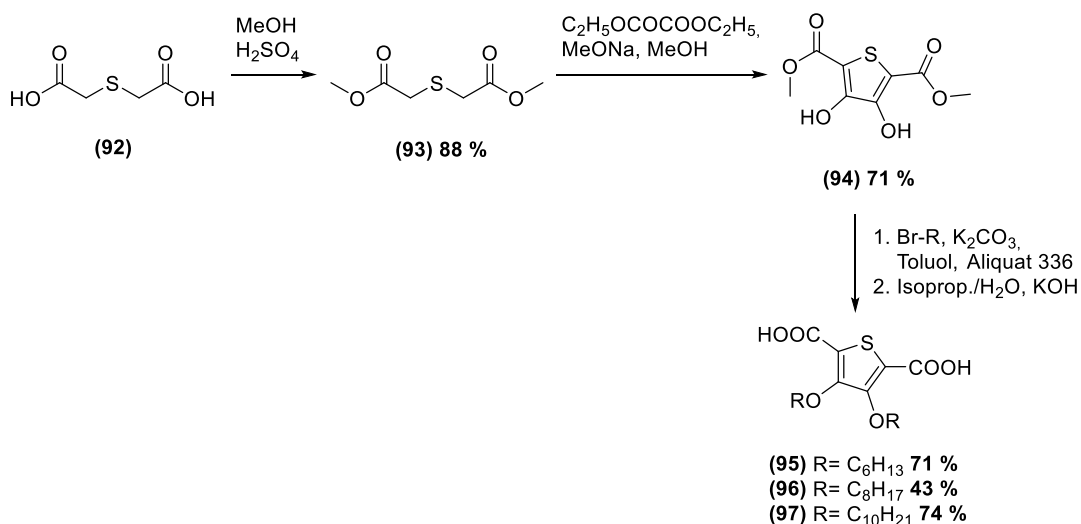


Abbildung 3.8: Syntheschema zur Darstellung der 3,4-Dialkoxythiophen-2,5-dicarbonsäuren

Um 5-(3,4-Dialkoxythiophen-2-yl)-2*H*-tetrazole zu erhalten, wurde die Dicarbonsäure **(95) – (97)** nach einer Methode von Coffey^[93] mit 25 Gew.% Elektrolytkupfer in Chinolin bei 200 – 210 °C gerührt. Auf diese Weise konnten die 3,4-Dialkoxythiophene **(98) – (100)** in guten Ausbeuten von 62 – 74 % erhalten werden. Die im Anschluss durchgeführte Vilsmeier-Formylierung erfolgte nach einer Vorschrift von Roncalli.^[94] Die, in Ausbeuten von 76 – 89 %, erhaltenen Aldehyde **(101) – (103)** wurden danach nach einer Methode von Mochizuki^[95] in die entsprechenden Nitrile **(104) – (106)** überführt. Bei der Reaktion von **(102)** zu **(105)** wurde ein Nebenprodukt gebildet, welches mit Hilfe von ¹H-, ¹³C-NMR-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Untersuchungen als 5-Chlor-3,4-dioctyloxythiophen-2-carbonitril identifiziert wurde, jedoch bei Wiederholung der Reaktion nicht erneut nachgewiesen werden konnte. Die in der Literatur bisher unbekanntem Tetrazole **(107) – (109)** wurden aus den Nitrilen **(104) – (106)** mit Triethylammoniumchlorid und Natriumazid in Toluol hergestellt. Das Reaktionsschema für die Herstellung der 5-(3,4-Dialkoxythiophen-2-yl)-2*H*-tetrazole ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

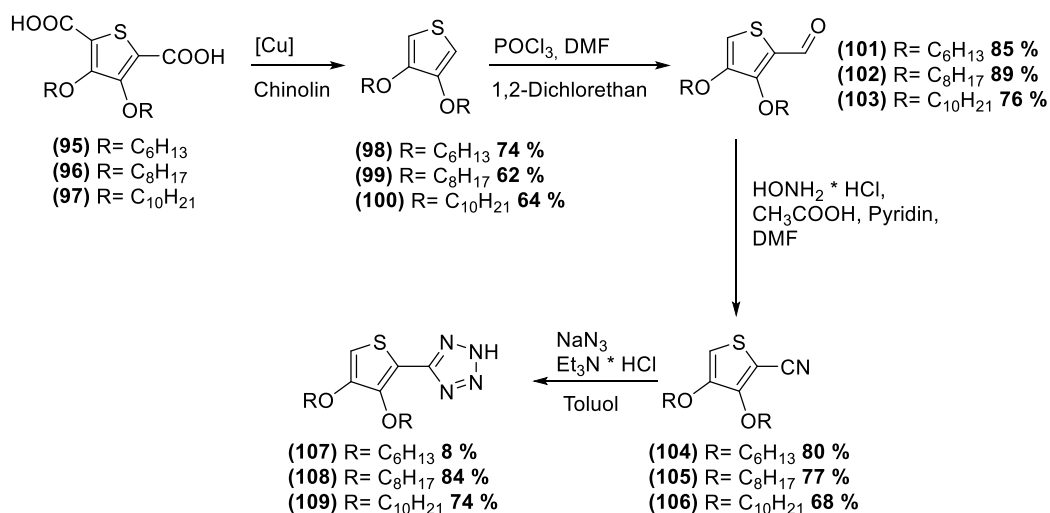


Abbildung 3.9: Syntheseschema zur Darstellung der 5-(3,4-Dialkoxythiophen-2-yl)-2H-tetrazole

3.3 Synthesen der 2,3,4,5-Tetrakis(4-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazine (TOPPs)

Auf der Suche nach neuen flüssigkristallinen Substanzen wurde nach einer modifizierten Synthese von Huisgen^[78] verfahren, um die TOPPs zu synthetisieren. Das, aus Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin (**44**) mit Thionylchlorid hergestellte, vierfache Säurechlorid (**110**) wurde zunächst in Toluol suspendiert und zu einer Lösung von Tetrazol und 2,4,6-Collidin in Toluol langsam zugetropft und im Anschluss bei 80 °C gerührt. Die Reinigung erfolgte über eine mit basischem Aluminiumoxid überschichtete Kieselgelsäule. Bei unvollständiger Reaktion der Tetrazole mit den Säurechloriden des Pyrazins entstehen nach wässriger Aufarbeitung Carbonsäurederivate, die wie das Tetrazol durch basisches Aluminiumoxid leicht abgetrennt werden können. Die auf diesem Weg hergestellten Alkoxyphenyl-TOPPs (**TOPP347**, **TOPP348**, **TOPP3410**, **TOPP3512**, **TOPP43**) konnten in Ausbeuten von 24 – 49 % isoliert werden. Zur Steigerung der Ausbeute wurde das Säurechlorid (**110**) von überschüssigem Thionylchlorid befreit und mit trockenem Toluol versetzt. Nach Zugabe des entsprechenden Tetrazols zur Lösung wurde das 2,4,6-Collidin in einer Portion zugegeben und die Reaktionslösung bei 80 °C gerührt. Durch diese Änderung der Vorgehensweise konnten die Ausbeuten der TOPPs (**TOPP343**, **TOPP344**, **TOPP346**, **TOPP3412**, **TOPP3414**, **TOPP3458**, **TOPP34512**, **TOPP34510**, **TOPP3510**) auf 51 – 81 % gesteigert werden. Das Syntheseschema zur Bildung der alkoxyphenylsubstituierten TOPPs ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

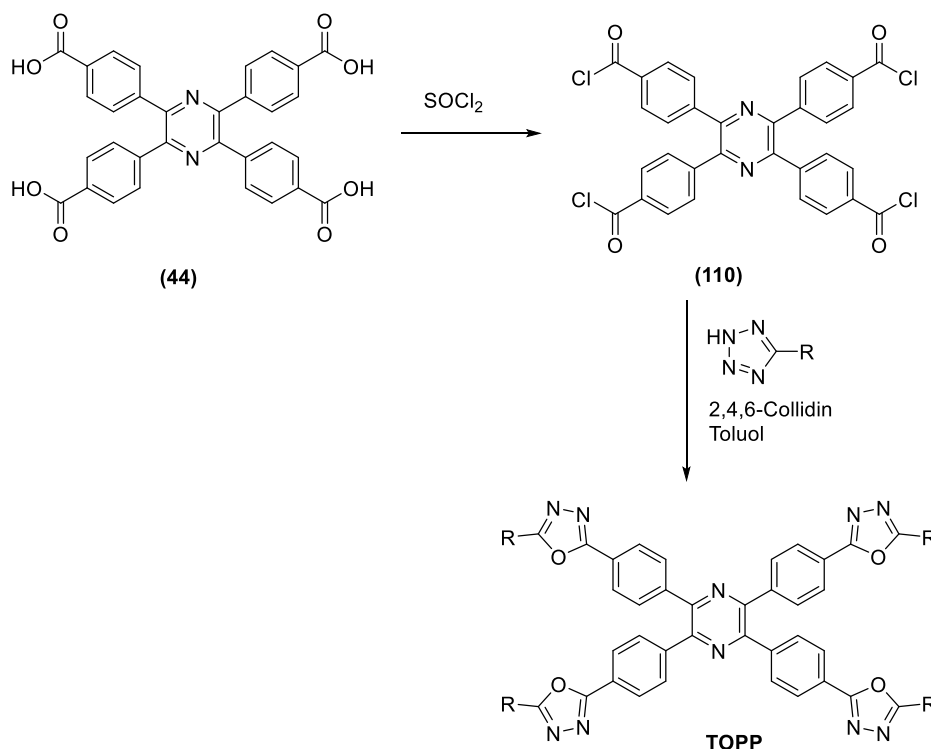


Abbildung 3.10: Syntheschema zur Darstellung der TOPPs

Mechanistisch verläuft die Reaktion zunächst über den Angriff des, durch 2,4,6-Collidin deprotonierten, Tetrazolats (**111**) an der Carbonylfunktion des Säurechlorids. Das auf diese Weise gebildete aromatische acylierte Tetrazol (**112**) eliminiert im Anschluss molekularen Stickstoff. Der Ringschluss zum Oxadiazol erfolgt über den Carbonylsauerstoff des mesomeriestabilisierten Nitrilimins (**114**).^[78] Ungeklärt ist jedoch die Reihenfolge der einzelnen Schritte dieser vierfachen Oxadiazolbildung. In Abbildung 3.11 ist der Mechanismus der Bildung des Oxadiazols anhand einer Flügelgruppe des Pyrazins gezeigt. In der darauf folgenden Abbildung 3.12 sind die auf diese Weise hergestellten TOPPs mit ihren zugehörigen Ausbeuten aufgeführt.

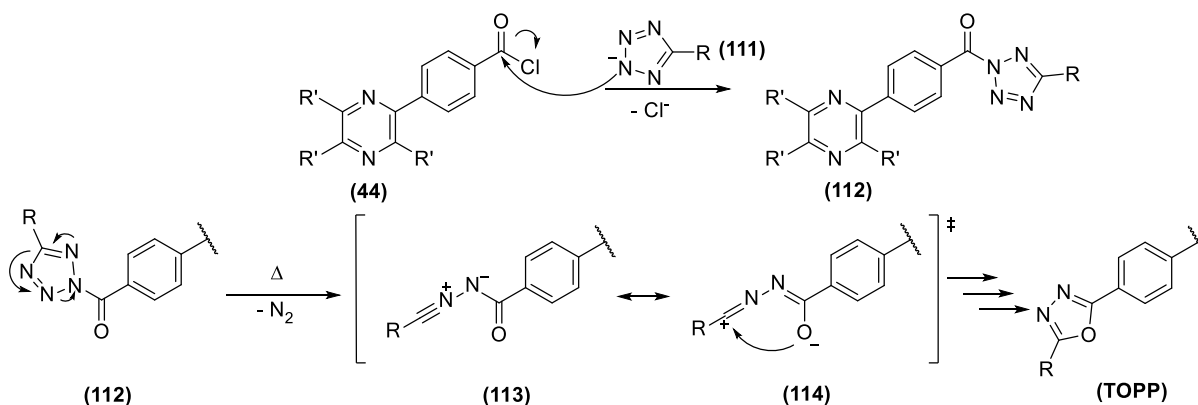
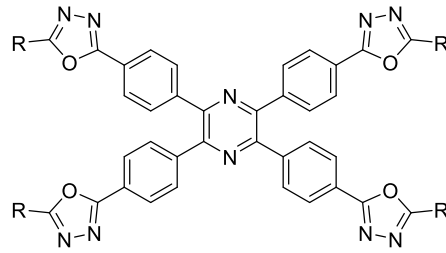
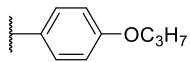


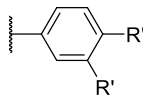
Abbildung 3.11: Mechanismus der Oxadiazolbildung anhand einer Flügelgruppe der TOPPs



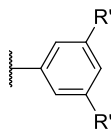
(TOPP8) 68 %



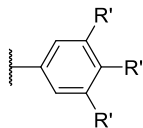
(TOPP43) 49 %



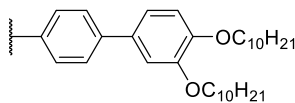
(TOPP343) R' = OC₃H₇ 70 %
 (TOPP344) R' = OC₄H₉ 73 %
 (TOPP346) R' = OC₆H₁₃ 81 %
 (TOPP347) R' = OC₇H₁₅ 24 %
 (TOPP348) R' = OC₈H₁₇ 36 %
 (TOPP3410) R' = OC₁₀H₂₁ 32 %
 (TOPP3412) R' = OC₁₂H₂₅ 71 %
 (TOPP3414) R' = OC₁₄H₂₉ 72 %
 (TOPP3416) R' = OC₁₆H₃₃ 51 %



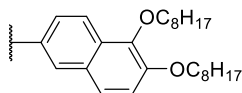
(TOPP3510) R' = OC₁₀H₂₁ 70 %
 (TOPP3512) R' = OC₁₂H₂₅ 37 %
 (TOPP3514) R' = OC₁₄H₂₉ 82 %



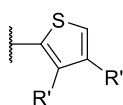
(TOPP3458) R' = OC₈H₁₇ 76 %
 (TOPP34510) R' = OC₁₀H₂₁ 71 %
 (TOPP34512) R' = OC₁₂H₂₅ 68 %



(TOPPBI) 68 %



(TOPPNA) 52 %



(TOPPTH8) R' = OC₈H₁₇ 38 %
 (TOPPTH10) R' = OC₁₀H₂₁ 70 %

Abbildung 3.12: Übersicht der hergestellten TOPPs

Die große Anzahl und die Variabilität der zur Verfügung stehenden Tetrazole ermöglichten den Zugang zu einer Vielzahl unterschiedlichster TOPPs. Eine alternative konvergente Synthesevariante ist die Darstellung der TOPPs durch Umsetzung der Säurechloride mit Hyraziden zu *N,N'*-Diacylhydrazinen, die durch dehydratisierende Agenzien wie Phosphoroxychlorid zu TOPPs kondensiert werden können.^[96]

3.4 Synthese der Tristriazolotriazine

Das bereits seit 1912 postulierte Tristriazolotriazingrundgerüst^[49] wurde erstmals von Huisgen^[52] 1961 erhalten. Er synthetisierte ein Triphenyltristriazolotriazin, indem er Cyanurchlorid (**115**) mit Phenyltetrazol in siedendem Toluol umsetzte. Die elektronenreichen di- und trialkoxyphenyl-substituierten TTTs wurden zeitgleich von Gallardo^[57] und unserer Arbeitsgruppe 2008^[56] publiziert. Gallardo modifizierte die von Huisgen vorgestellte Synthese durch Zugabe von Kaliumcarbonat zur Deprotonierung des eingesetzten Tetrazols und zum Abfangen von Protonen, die während der Reaktion freigesetzt werden. Im Vergleich zu Gallardo wurde von Detert et al. nicht Butanon als Lösemittel verwendet, sondern Toluol bzw. Xylol, was deutliche Vorteile im Hinblick auf die Löslichkeit der Edukte, insbesondere bei den elektronenreichen alkoxyphenylsubstituierten Tetrazolen, bietet. Die Verwendung von Pyridin bzw. 2,4,6-Collidin als Base ermöglicht, im Gegensatz zu Kaliumcarbonat, die Reaktion in homogener Lösung durchzuführen. Die wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit von Cyanurchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss geführte Reaktion liefert auf Grund der Verwendung von Stickstoffbasen, im Vergleich zu dem von Gallardo eingesetzten leicht hygroskopischen Kaliumcarbonat, deutlich gesteigerte Ausbeuten.^[83] Aus diesen Gründen wurden die in der Literatur unbekannt alkoxythiophenylsubstituierten Tetrazole in einer Mischung aus trockenem Toluol und 2,4,6-Collidin vorgelegt und im Anschluss das Cyanurchlorid in einer Portion zugegeben. In Abbildung 3.13 ist der Mechanismus der Reaktion nach Huisgen^[52] dargestellt. Durch nukleophilen Angriff von 2,4,6-Collidin wird zunächst *in situ* das Tetrazolat (**111**) gebildet, welches durch eine Additions-Eliminierungs-Sequenz Chlorid abspaltet. Studien von Havlik et al. zeigen, dass das Gleichgewicht auf Seiten des Additionsprodukts liegt und somit zuerst die Addition von drei Äquivalenten Tetrazol (**114**) an die Cyanursäure (**111**) stattfindet.^[97] Mahler untersuchte 1998 die Temperaturabhängigkeit der Additions-Eliminierungs-Sequenz von Aminen mit Cyanursäure zur Synthese von Melaminfarbstoffen. Die Substitution des ersten Chlorids konnte bereits ab einer Temperatur von 0 °C realisiert werden, wohingegen für die weitere Addition von Aminderivaten Temperaturen von bis zu 100 °C notwendig sind.^[98] Aus diesem Grund wurde zunächst 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Temperatur der Reaktion stufenweise auf 80 °C erhöht

wurde, um eine vollständige Umsetzung zum Tristetrazolyltriazin (**117**) zu gewährleisten. Durch die entropisch begünstigte Freisetzung von molekularem Stickstoff wird intermediär ein mesomeriestabilisiertes Nitrilimin (**118**) gebildet, welches aus (**120**) ladungskontrolliert das Tristriazolotriazin (**t-TTT**) bildet (Abbildung 3.13).

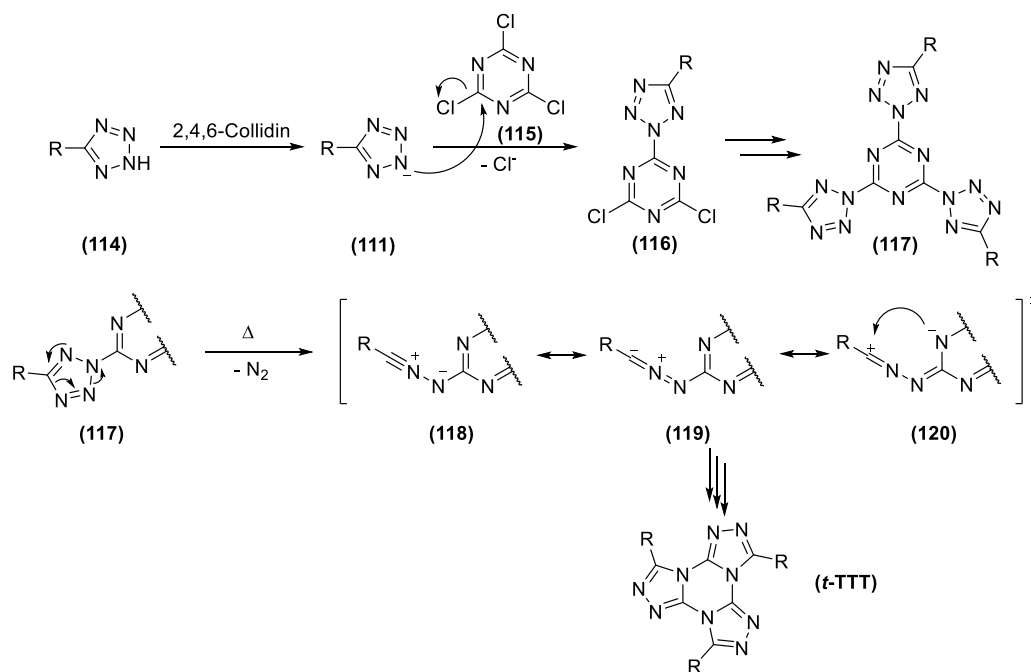


Abbildung 3.13: Reaktionsschema der TTT-Synthese und der Mechanismus der Zyklisierung nach Huisgen^[52]

Die auf diese Weise in Ausbeuten von 50–60 % synthetisierten TTTs sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Das eingesetzte Tetrazol wird in der Reaktion in 10%igem Überschuss pro Reaktionszentrum des Cyanurchlorids eingesetzt, um die vollständige Addition an Cyanurchlorid sicherzustellen. Durch eine unvollständig ablaufende Reaktion entstandene mono- oder dianellierte Nebenprodukte sowie durch Spuren von Feuchtigkeit hydrolysierte Cyanursäure, lassen sich säulenchromatographisch über eine mit basischem Aluminiumoxid überschichtete Kieselgelsäule vollständig abtrennen.

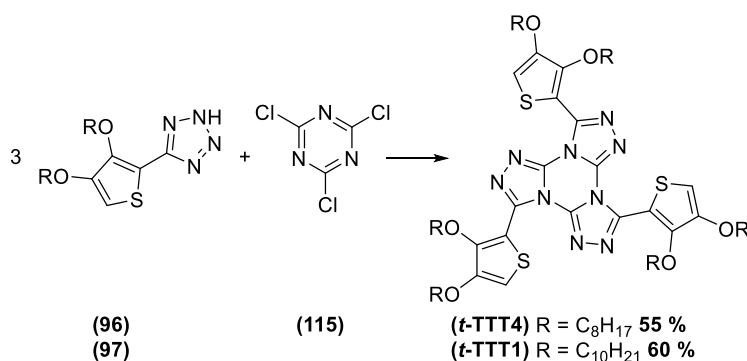


Abbildung 3.14: Syntheschema zur Darstellung von TTTs

3.5 Thermisch induzierte Isomerisierung von Tristriazolotriazinen

Die im vorangegangenen Kapitel (Kap. 3.4) beschriebene Tristriazolotriazinsynthese führt ausschließlich zu TTTs mit tangential zum Molekülzentrum ausgerichteten Flügelgruppen (**t-TTT**). 2005 veröffentlichte Tartakovsky^[53] die Synthese eines isomeren Tristriazolotriazins, dessen Substituenten radial zum Molekülzentrum (**r-TTT**) ausgerichtet sind (Abbildung 3.16). Die Darstellung erfolgte, anders als bei der Methode von Huisgen, ausgehend von 5-Chlor-3-phenyl-1,2,4-triazol, welches bei 270 °C zum entsprechenden **r-TTT** trimerisiert. Weiterführende Studien zur Synthese von **r-TTTs** wurden in unserer Arbeitsgruppe von Glang^[83], Borchmann^[84] und Rieth^[47] durchgeführt. Während es Glang 2009 durch Anwendung der Methode von Tartakovsky gelang chloralkoxyphenylsubstituierte **r-TTTs** aus den entsprechenden Triazolen zu synthetisieren, legte Borchmann den Fokus auf die ebenfalls von Tartakovsky vorgeschlagene Methode der thermischen Umlagerung von **t-TTTs**. Durch Umsetzung von 3,4,5-trialkoxyphenylsubstituiertem Tristriazolotriazin versuchte Borchmann in einem evakuierten abgeschmolzenen Glasrohr bei 390 °C thermisch umzulagern. Eine Isolierung des vollständig umgelagerten Produkts gelang Borchmann allerdings ebenso wenig wie Tartakovsky. Rieth entwickelte 2014 eine Methode zur thermischen Umlagerung von **t-TTTs** unter Verwendung von hochsiedenden Lösemitteln, bei, im Vergleich zu den bisherigen Arbeiten, moderaten Temperaturen zwischen 235 – 275 °C. Er konnte weiterhin zeigen, dass die thermische Isomerisierung bei einer Vielzahl alkoxyphenylsubstituierter Tristriazolotriazine möglich ist. Unter Verwendung dieser Methode konnte in dieser Arbeit erstmals durch Umsetzung von 3,4-Dialkoxythiophenyltristriazolotriazinen die thermische Isomerisierung von TTTs mit Heteroaromaten in den Flügelgruppen durchgeführt werden. Dazu wurde 3,7,11-Tris(3,4-didecyloxy)thiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin (**t-TTT1**) in einem verschließbaren Glasrohr mit Octadecan als Lösemittel mit Hilfe eines Aluminiumblocks mit Präzisionsbohrung bei 275 °C vollständig umgelagert. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Es zeigte sich, dass bereits nach zwölf Stunden kein Protonensignal des Edukts mehr im NMR-Spektrum der Reaktionsmischung auftrat. Nach weiteren vier Stunden bei 275 °C konnten auch die Signale der ein- und zweifach umgelagerten Spezies mittels NMR-Spektroskopie nicht mehr detektiert werden. Durch eine vermutlich zu hoch gewählte Reaktionstemperatur konnte, auf Grund nicht identifizierbarer Nebenprodukte, die keine aromatischen Protonensignale aufweisen, das vollständig umgelagerte **r-TTT1** nicht isoliert werden. In einem zweiten Experiment wurde die thermische Isomerisierung von **t-TTT1** bei 235 °C durchgeführt. Die bei verringerter Temperatur durchgeführte Reaktion wies nach 108 Stunden lediglich Signale der vollständig umgelagerten Verbindung im Protonenspektrum auf. Der zeitliche Verlauf der Isomerisierung wird in Kapitel 4.2 genauer erläutert. Zur Isolierung des vollständig umgelagerten **r-TTT1** wurde dieses zunächst über

eine kurze Kieselgelfritte mit Petrolether vom Octadecan befreit. Die im Anschluss durchgeführte säulenchromatographische Reinigung lieferte das gewünschte Produkt, allerdings nicht in ausreichender Reinheit. Erst mittels einer flashchromatographischen Reinigung über Aluminiumoxid unter Verwendung eines UV-Detektors konnte schließlich das Produkt mit 15 % Ausbeute erhalten werden. Das Syntheschema ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

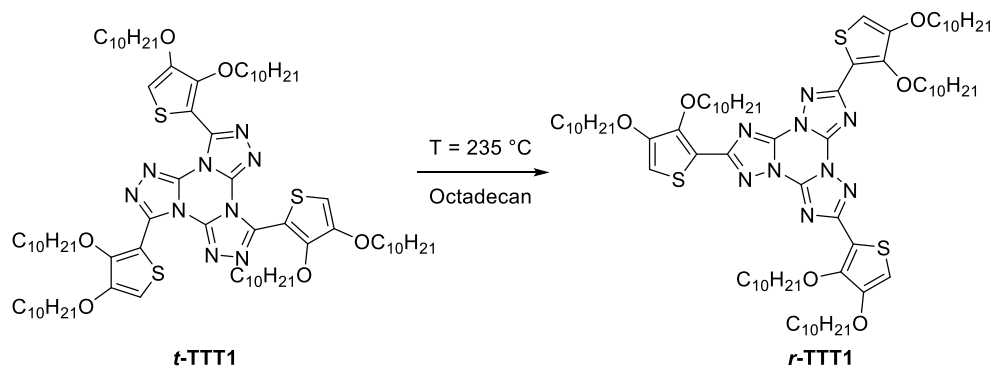
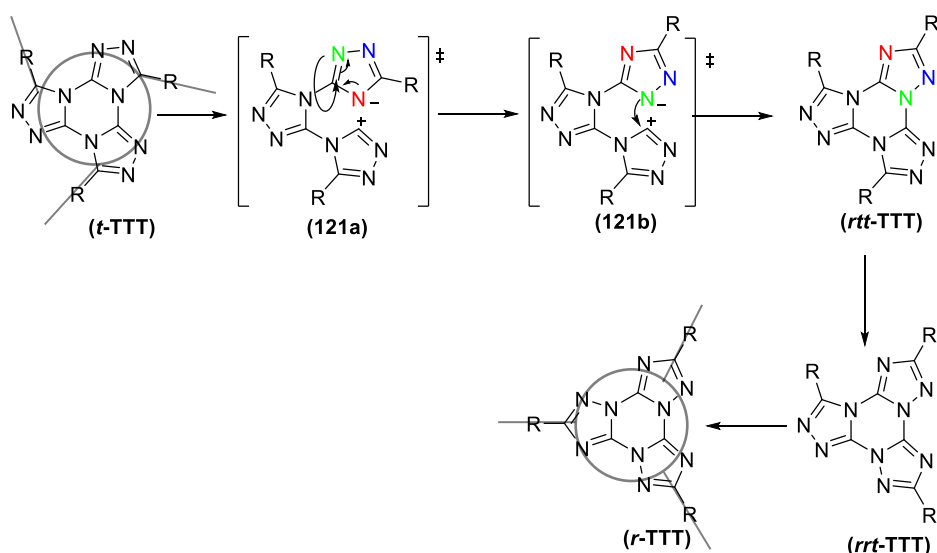
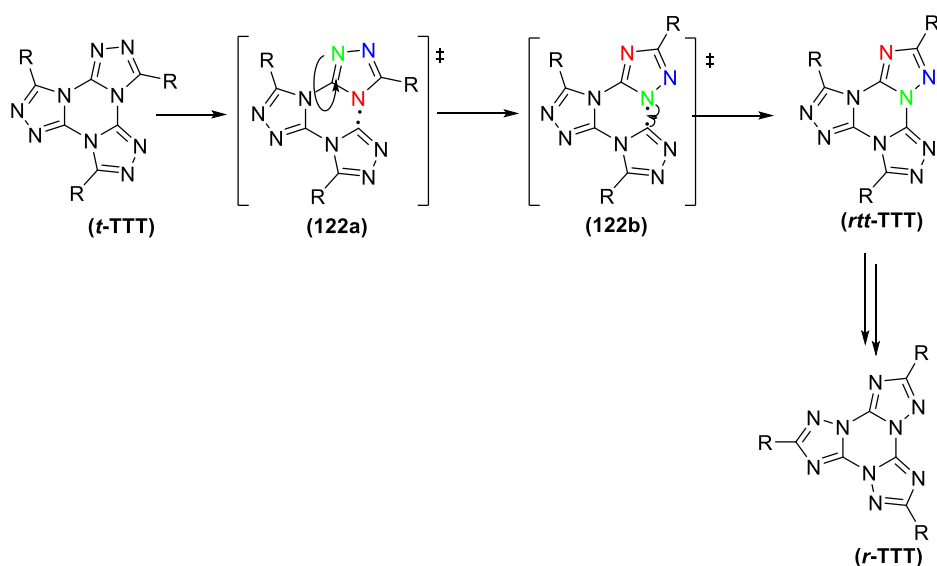


Abbildung 3.15: Syntheschema der thermischen Isomerisierung von **t-TTT1** zu **r-TTT1**

Der Mechanismus der thermischen Isomerisierung nach Tartakovsky^[53] ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Zunächst findet eine thermisch induzierte heterolytische Bindungsspaltung zwischen zwei kondensierten Triazolringen statt, aus der das Zwitterion (**121a**) resultiert. Der negativ geladene Triazolring kann nun, nach einer Rotation von 180° um die C–N-Bindung (**121b**), durch einen nukleophilen Angriff auf das positiv geladene Triazol, das einfach umgelagerte **rtt-TTT** bilden. Bis zum vollständig umgelagerten Tristriazolotriazin muss diese Bindungsspaltung und Rotation um die C–N-Bindung mit anschließender Bindungsknüpfung noch zweimal stattfinden. Bedingt durch die hohen Reaktionstemperaturen stellte Tartakovsky einen alternativen, über Radikale verlaufenden, Mechanismus vor. Initiiert durch homolytische Bindungsspaltung wird ein Diradikal (**122a**) gebildet, welches nach Rotation von 180° eines Triazols um die C–N-Bindung (**122b**) rekombinieren kann (Abbildung 3.17).

Abbildung 3.16: Mechanismus der thermischen Isomerisierung von TTTs nach Tartakovsky^[53]Abbildung 3.17: Alternative radikalischer Mechanismus der thermischen Isomerisierung von TTTs nach Tartakovsky^[53]

Aktuelle Forschungen zur genauen Aufklärung des Mechanismus sind Bestandteil der Forschung in unserer Arbeitsgruppe und werden von der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

3.6 Weitere Synthesen

Die Umsetzung des Säurechlorids (**110**) mit Dihexylamin (**123**) ermöglichte die Synthese des 2,3,5,6-Tetrakis(4'-(*N,N*-dihexylamidocarbonyl)phenyl)pyrazins (**124**) in 67 % Ausbeute. Diese in der Literatur ebenfalls unbekannte Verbindung besitzt allerdings keine flüssigkristallinen Eigenschaften (Abbildung 3.18).

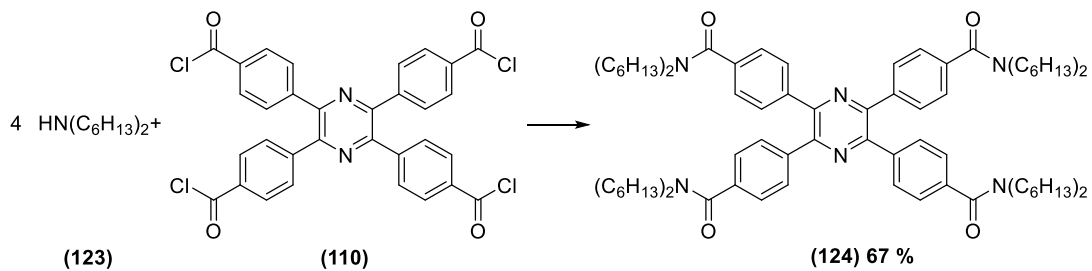


Abbildung 3.18: Syntheschema zur Darstellung des 2,3,5,6-Tetrakis(4'-(*N,N*-dihexylamidocarbonyl)phenyl)pyrazins

Die Reaktion von 3,4-Di(hexyloxy)thiophen-2,5-dicarbonsäure **(95)** mit Thionylchlorid ermöglicht den Zugang zum korrespondierenden Säurechlorid **(125)**. Dieses lieferte mit 5-(3,4-Di(hexyloxy)phenyl)-2*H*-tetrazol **(50)** das bananenförmige 5,5'-(3,4-Di(hexyloxy)thiophen-2,5-diyl)bis(2-(3,4-di(hexyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol) **(126)** in 27 % Ausbeute. Flüssig-kristalline Eigenschaften konnten bei diesem gewinkelten Molekül nicht festgestellt werden (Abbildung 3.19).

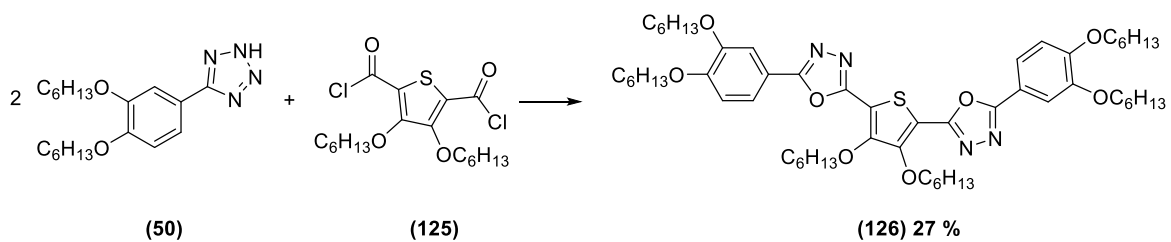


Abbildung 3.19: Syntheschema zur Darstellung von **(126)**

4 Strukturaufklärung

Die Aufklärung der Strukturen der in Kapitel 3 synthetisierten Verbindungen erfolgte durch eingehende ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Untersuchungen, Einkristallstrukturanalyse und Dichtefunktionaltheorie, welche im Folgenden an ausgewählten Verbindungen im Detail diskutiert werden.

4.1 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie von substituierten Tristriazolotriazin-Isomeren

Erstmals in dieser Arbeit beschriebene Verbindungen wurden mit den gängigen NMR-spektroskopischen Methoden untersucht. Hierzu wurden ein ^1H - und ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Die exakte Zuordnung der Signale ist häufig nicht trivial und erfordert zweidimensionale NMR-Experimente, wie sie in Kapitel 4.4 beschrieben werden. Die ^1H -NMR-Spektren der in Kapitel 3.5 vorgestellten thermischen Isomerisierung des 3,7,11-Tris(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazins (***t*-TTT1**) zu dem 2,6,10-Tris(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazin (***r*-TTT1**) werden in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Strukturen beider Isomere sind in Abbildung 4.2 auf Seite 35 dargestellt.

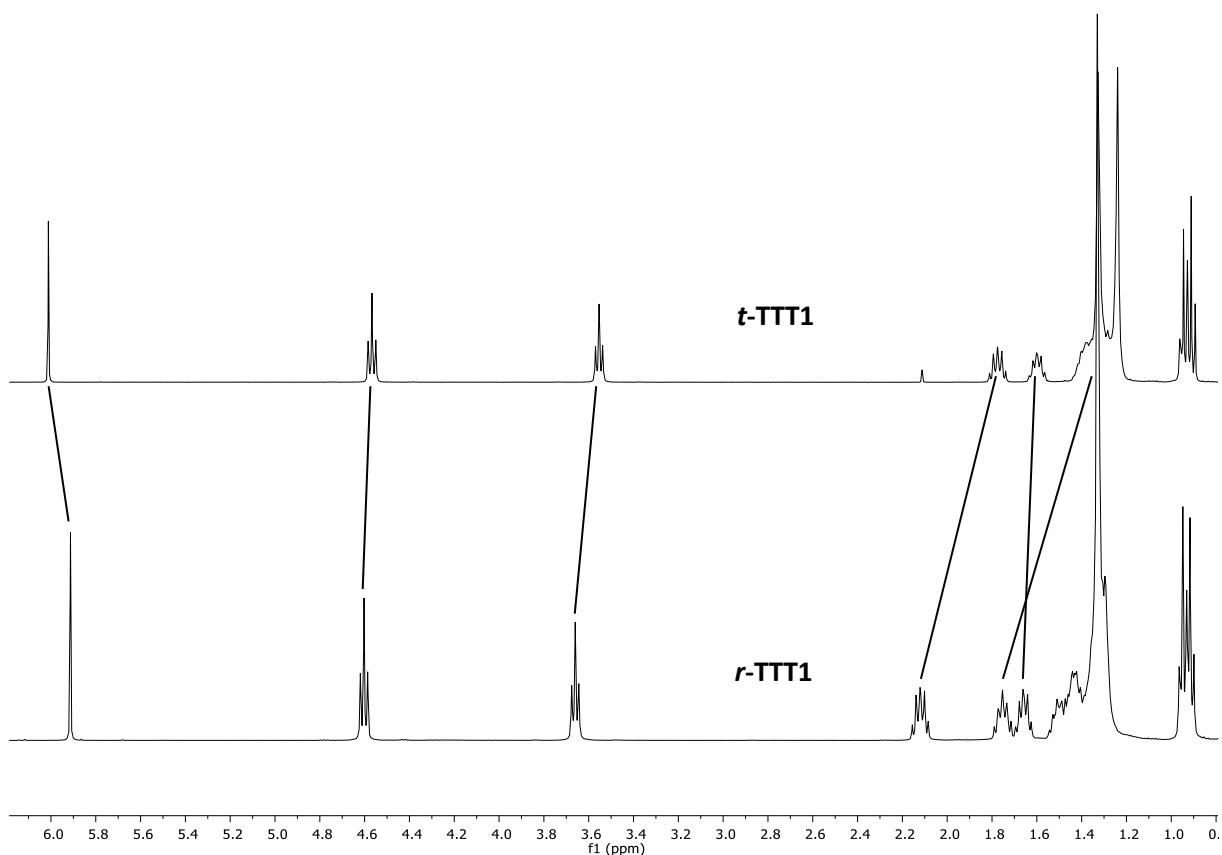
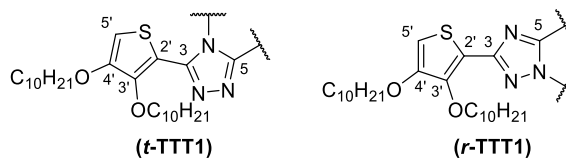
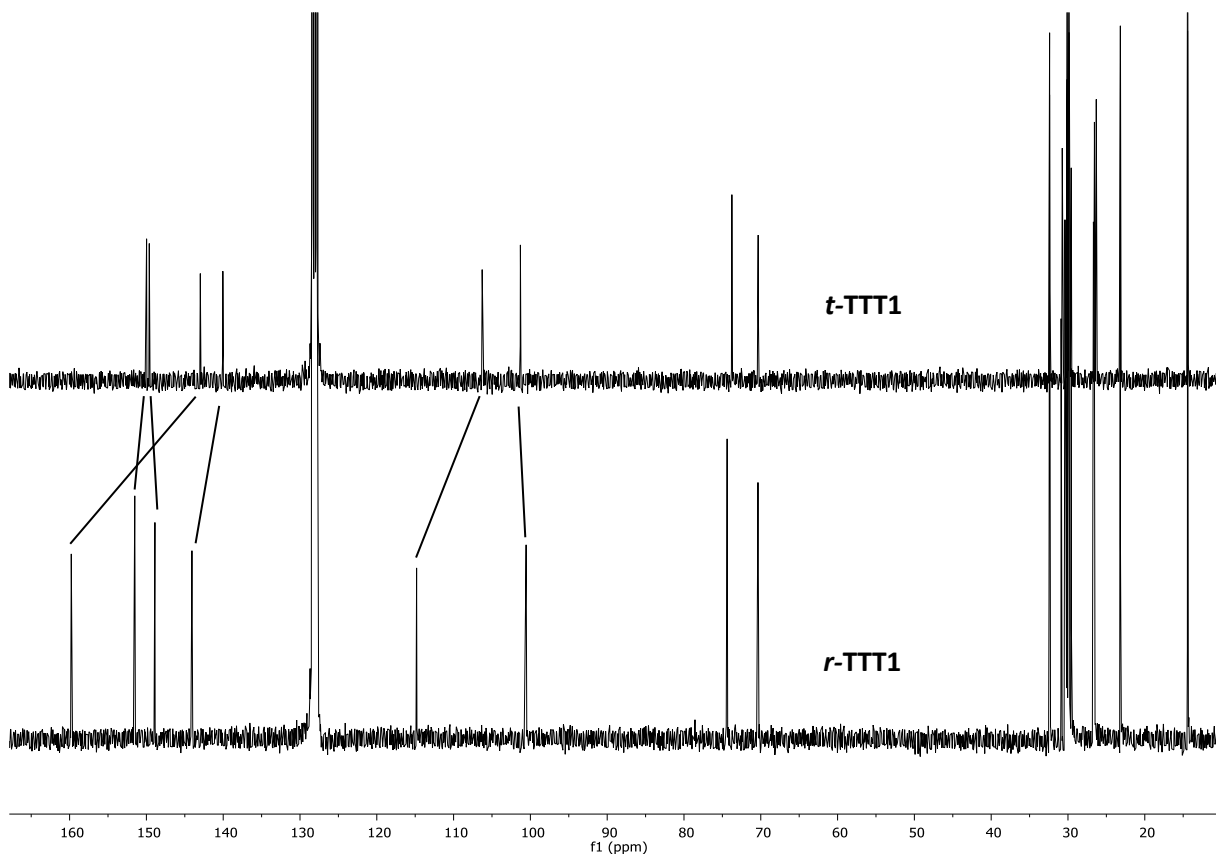


Abbildung 4.1: ^1H -NMR-Spektren des Tris(3,4-dioctyloxythiophenyl)tristriazolotriazins, (***t*-TTT1**) vor und (***r*-TTT1**) nach der Isomerisierung

Durch die thermische Isomerisierung von **t-TTT1** zu **r-TTT1** erfährt das Protonensignal des Thiophenrings eine Hochfeldverschiebung von 0.10 ppm. Die Signalschwerpunkte der Triplets der α -Methylengruppen der Alkoxyketten sind bei dem thermisch umgelagerten Tristriazolotriazin mit 4.60 ppm und 3.66 ppm gegenüber denen der korrespondierenden Protonen im unumgelagerten Tristriazolotriazin (4.57 ppm und 3.55 ppm) tieffeldverschoben. Besonderen Einfluss hat die thermische Isomerisierung auf das Signal der Protonen der β -Methylengruppe der Alkoxykette in der 3-Position des Thiophens. Im **t-TTT** liegt der Signalschwerpunkt des Multipletts bei 1.78 ppm, wohingegen er im **r-TTT1** um 0.34 ppm auf 2.12 ppm tieffeldverschoben ist. Die Protonen der β -Methylengruppe in der Alkoxykette an Position 4 des Thiophens sind im Vergleich zu denen der umgelagerten Verbindung nur geringfügig tieffeldverschoben (0.06 ppm). Der Einfluss auf die Verschiebung der Protonen der Alkoxykette in der 3-Position scheint im **r-TTT1** deutlich stärker zu sein als auf die Wasserstoffatome in den Alkoxyketten an der 4-Position des Thiophens. Unterstützt wird diese Beobachtung durch die Protonen in den γ -Methylengruppen. Im **t-TTT1** werden die Signale beider Methylengruppen von den sich anschließenden sieben Methylengruppen der Decyloxykette überlagert. Im **r-TTT1** ist ein isoliertes Signal der Protonen der γ -Methylengruppe an Position 3 des Thiophens zu erkennen (1.75 ppm). Unterschiedliche Überlappungen der Anisotropiekegel der Thiophensubstituenten mit den Triazolringen lassen auf eine unterschiedliche Umgebung der Protonen in den beiden Isomeren schließen.

Vergleicht man die in Abbildung 4.3 gezeigten ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Isomere (vor und nach der Umlagerung) miteinander, so wird, ähnlich wie in den ^1H -NMR-Spektren, der Einfluss auf die chemische Verschiebung der korrespondierenden ^{13}C -Signale deutlich. Durch die thermische Isomerisierung werden vor allem die äußeren *ipso*-Kohlenstoffe des Tristriazolotriazinrings stark beeinflusst. Sie sind mit einer Tieffeldverschiebung von 16.8 ppm zwischen **t-TTT1** (142.98 ppm) und **r-TTT1** (159.78 ppm) die am stärksten beeinflussten Kohlenstoffresonanzen der beiden Isomere. Die *ipso*-Kohlenstoffe des Thiophenrings in Richtung Molekülzentrum werden im umgelagerten Tristriazolotriazin ebenfalls auf Grund der veränderten Geometrie des Moleküls von 106.28 ppm auf 114.82 ppm zu tieferem Feld verschoben. Gleiches gilt auch für die ^{13}C -Signale der Kohlenstoffatome in den Stickstoffheterozyklen. Die korrespondierenden protonentragenden Kohlenstoffatome des Thiophenrings werden dagegen durch die thermische Isomerisierung lediglich um 0.74 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Kohlenstoffe in den Alkylketten weisen dagegen keine signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebung auf. Eine Übersicht der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des ^{13}C -NMR-Spektrums beider Isomere ist in Tabelle 4.1 gezeigt. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit wird an dieser Stelle auf eine Nummerierung nach IUPAC verzichtet.

Abbildung 4.2: Darstellung der beiden Tris(3,4-dioctyloxythiophenyl)triazolotriazine-Isomere (*t*-TTT1) und (*r*-TTT1)Abbildung 4.3: ^{13}C -NMR-Spektren des Tris(3,4-dioctyloxythiophenyl)triazolotriazins, (*t*-TTT1) vor und (*r*-TTT1) nach der IsomerisierungTabelle 4.1: Chemische Verschiebung der aromatischen Kohlenstoffe der Isomere *t*-TTT1 und *r*-TTT1

		Triazolring		Dialkoxythiophenylsubstituent			
		C-3	C-5	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'
<i>t</i> -TTT1	δ [ppm]	142.98	140.05	106-28	149.63	149.98	101.30
<i>r</i> -TTT1	δ [ppm]	159.78	144.07	114.82	148.89	151.52	100.56

4.2 Reaktionskontrolle der Isomerisierung von tangential ausgerichteten Tristriazolotriazinen

Die Kontrolle des Reaktionsfortschritts der thermischen Isomerisierung von 3,7,11-Tris(3,4-didecyl-oxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin (**t-TTT1**) erfolgte durch Messung von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu unterschiedlichen Reaktionszeiten. Durch Änderungen der Anzahl von Protonensignalen und deren chemischer Verschiebung lassen sich Rückschlüsse auf die verschiedenen Zwischenprodukte und deren Verhältnisse zueinander ziehen. Des Weiteren kann auf diese Weise die Vollständigkeit der Isomerisierung kontrolliert werden. Die auf dem Weg zum vollständig umgelagerten Produkt gebildeten teilumgelagerten Isomere sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

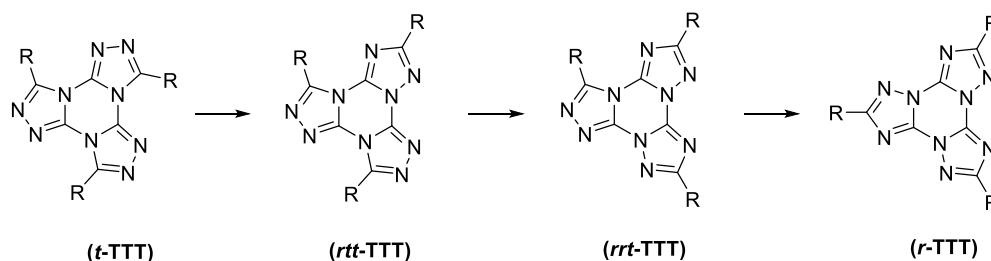
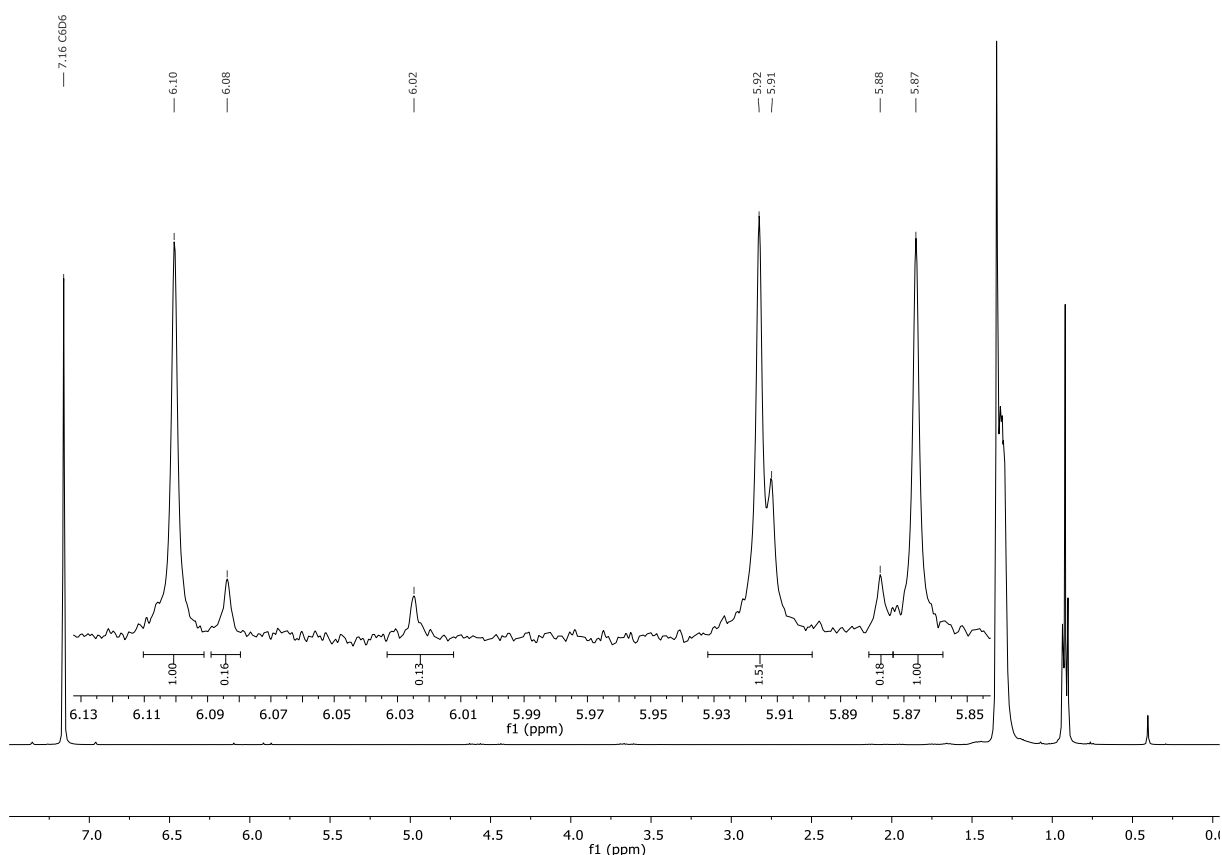


Abbildung 4.4: Mögliche Isomere des Tristriazolotriazins

Bei der Überprüfung des Reaktionsfortschritts der thermischen Umlagerung von **t-TTT1** kann der Fokus bei der NMR-Auswertung auf die aromatischen Protonen des Thiophenrings gelegt werden. Die in Oktadekan durchgeführte Reaktion erlaubt es aus der Reaktionslösung entnommene Proben direkt in deuteriertem Benzol zu lösen und anschließend NMR-spektroskopisch zu vermessen. Das Oktadekan erweist sich dabei nicht nur auf Grund seiner hohen thermischen Stabilität als geeignetes Lösemittel, sondern auch die chemische Verschiebung der Thiophenprotonen des **t-TTT1** und dessen Isomere werden nur geringfügig beeinflusst und im aromatischen Signalbereich des Spektrums nicht überlagert. In Abbildung 4.5 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Isomerisierung von **t-TTT1** nach 18 Stunden abgebildet. Das Edukt ist bereits vollständig reagiert (vergleiche Abbildung 4.6). Auf Grund der C_3 -Symmetrie von **t-TTT1** ist im aromatischen Teil des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Edukts nur ein Singulett zu erkennen (Abbildung 4.6 – 0 h). Durch thermische Isomerisierung zum **rtt-TTT1** wird diese Symmetrie aufgehoben und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt genauso wie das des **rrt-TTT1** jeweils ein Singulett für die drei Protonen der unterschiedlich ausgerichteten Thiophenringe eines Moleküls. Auf Grund dieser differierenden chemischen Verschiebung können die Signale bei 6.08 ppm, 6.02 ppm und 5.88 ppm dem **rtt-TTT1** zugeordnet werden. Die weiteren Signale können dem **rrt-TTT1** (6.10 ppm, 5.92 ppm, 5.87 ppm) und dem **r-TTT1** zugeordnet werden (5.91 ppm).

Abbildung 4.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Isomerisierung von **t-TTT1** nach 18 Stunden

Der zeitliche Verlauf der Umlagerung des **t-TTT1** wurde durch die Aufnahme von 16 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren über insgesamt 108 Stunden verfolgt. Eine Übersicht der Spektren befindet sich in Abbildung 4.6. Aus den Verhältnissen der Integrale der Protonensignale lassen sich Rückschlüsse auf den Fortschritt der Isomerisierung ziehen. Für die Integration der Signale wurde ein Fehler von 10 % angenommen. Das Verhältnis der einzelnen Isomere zueinander ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden erkennt man bereits die Bildung des **rtt-TTT1**. 54 % des Edukts sind nach weiteren zwei Stunden verbraucht und die ersten Signale des **rtt-TTT1** sind zu erkennen. Nicht mehr zu erkennen ist das **t-TTT1** Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach zehn Stunden Reaktionszeit. Das vollständig umgelagerte Produkt (**r-TTT1**) zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf Grund der C_3 -Symmetrie nur ein Singulett bei 5.91 ppm, welches mit einem Signal des **rtt-TTT1** bei 5.92 ppm überlagert und nach zehn Stunden Reaktionszeit als Schulter zu erkennen ist. Zu diesem Zeitpunkt liegen die drei Isomere des **t-TTT1** gleichzeitig vor. Nach 26 Stunden ist das **rtt-TTT1** vollständig zu seinem Folgeprodukt reagiert. Zu diesem Zeitpunkt liegen bereits 42 % des **r-TTT1** in der Reaktionslösung vor. Die vollständige Umlagerung des **rtt-TTT1** zum **r-TTT1** dauert weitere 82 Stunden.

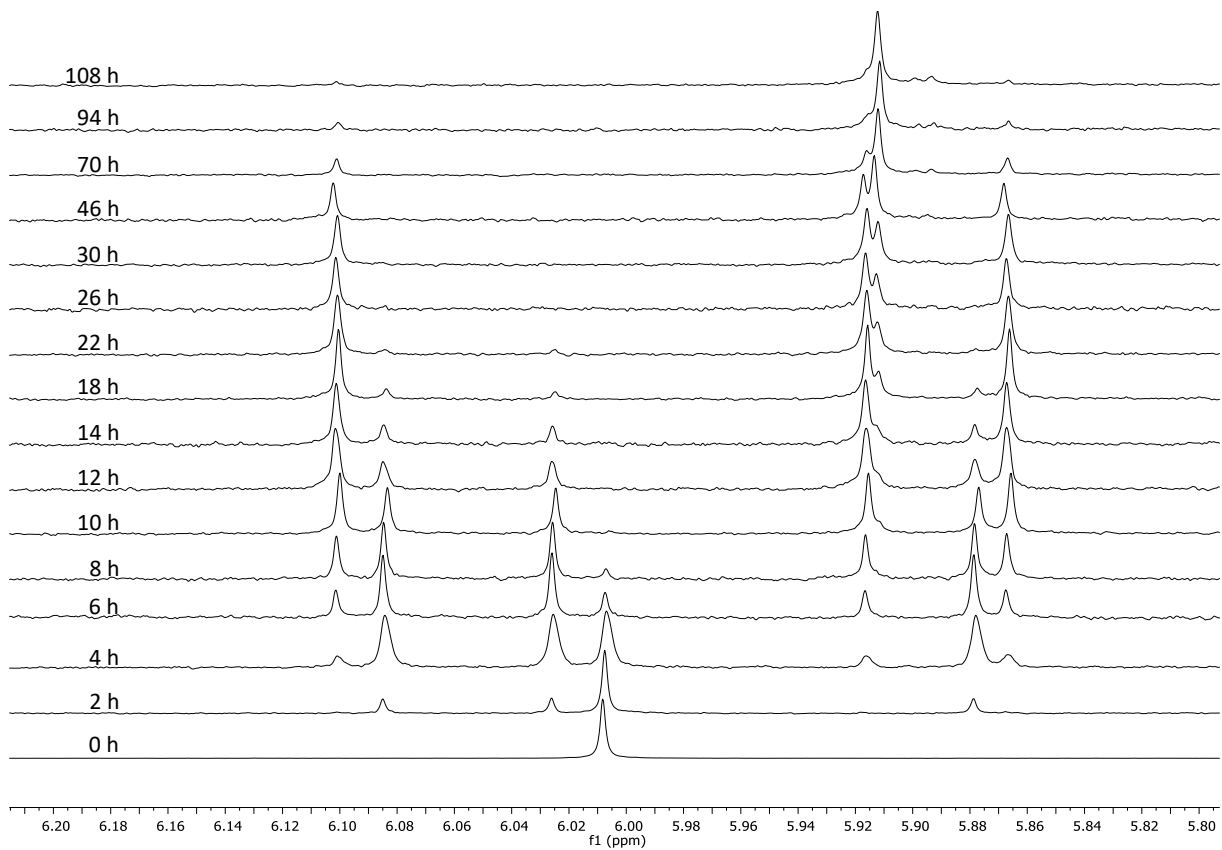


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf der Isomerisierung von *t*-TTT1 zum *r*-TTT1 anhand von ¹H-Spektren im Bereich von 6.20 ppm – 5.80 ppm

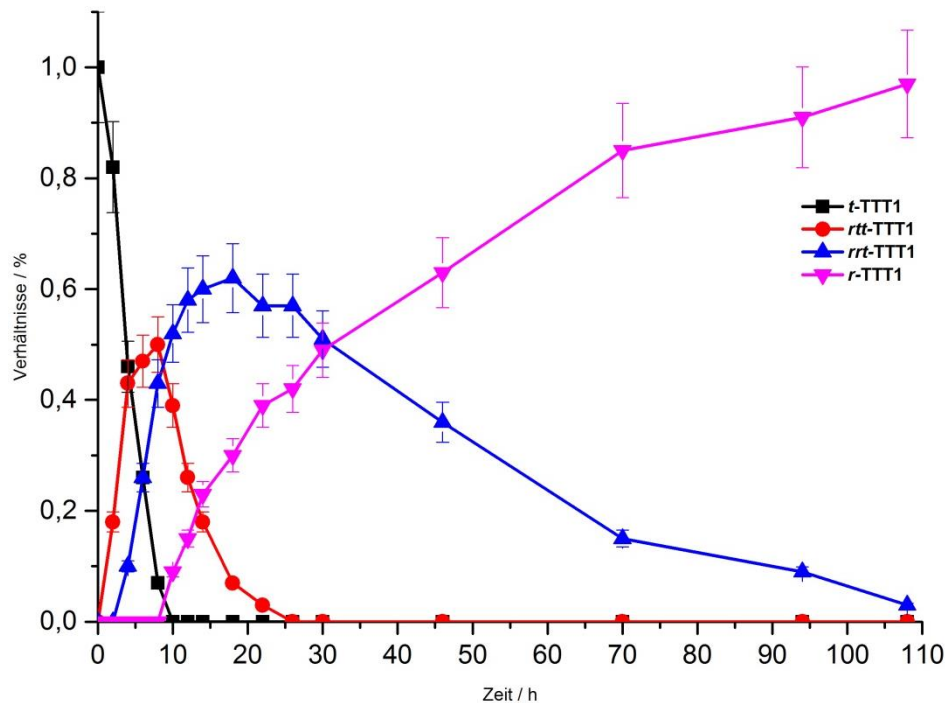


Abbildung 4.7: Verhältnisse der gebildeten Isomere der thermischen Umlagerung von *t*-TTT1 zu *r*-TTT1

4.3 DFT-Rechnungen an Tristriazolotriazinen

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eindrucksvoll die in drei Schritten ablaufende Umlagerung. Zum besseren Verständnis der während der Reaktion gebildeten unsymmetrischen Tristriazolotriazine, die nur schwer zu isolieren sind, wurden erstmals Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) zu den einzelnen Umlagerungsprodukten durchgeführt. Auf Grund der benötigten hohen Rechenkapazität für die DFT-Rechnungen wurden die Rechnungen anhand des *para*-methoxyphenylsubstituierten Tristriazolotriazins **t-TTT2** durchgeführt (Abbildung 4.8).

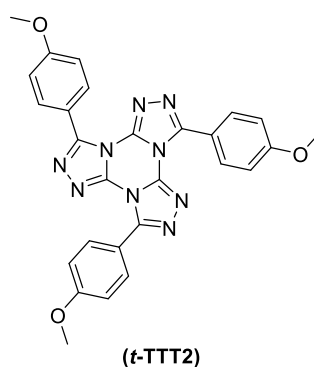


Abbildung 4.8: Darstellung von **t-TTT2**

Mit dem ORCA Programm Paket Version 3.0.2^[99] wurden sowohl für das **t-TTT2** als auch für das **r-TTT2** Rechnungen zur Geometrieoptimierung in der Gasphase durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit Ahlrichs split-valence double- ζ Basissatz def2-SV(p)^[100,101] und dem Hilfsbasissatz def2-SVP/J^[102] in Kombination mit dem B3LYP-Funktional^[103] durchgeführt. Es wurden sowohl enge Konvergenzkriterien für das Self-Konsistent-Field-Verfahren (TightSCF) als auch für die Geometrieoptimierung (TightOPT) verwendet. Des Weiteren wurde die resolution-of-identity-Näherung (Split-RI-J) sowie die chain-of-spheres-Näherung (COSX) verwendet.^[104] Die Ergebnisse der Rechnungen befinden sich in Abbildung 4.9 und stimmen im hohen Maße mit der von Gallardo 2008 veröffentlichten Einkristallstruktur des **t-TTT2** und der von Rieth 2014 veröffentlichten Einkristallstruktur des analogen umgelagerten *para*-propoxyphenylsubstituierten Tristriazolotriazins (**r-TTT3**) überein (Tabelle 4.2).^[47,57]

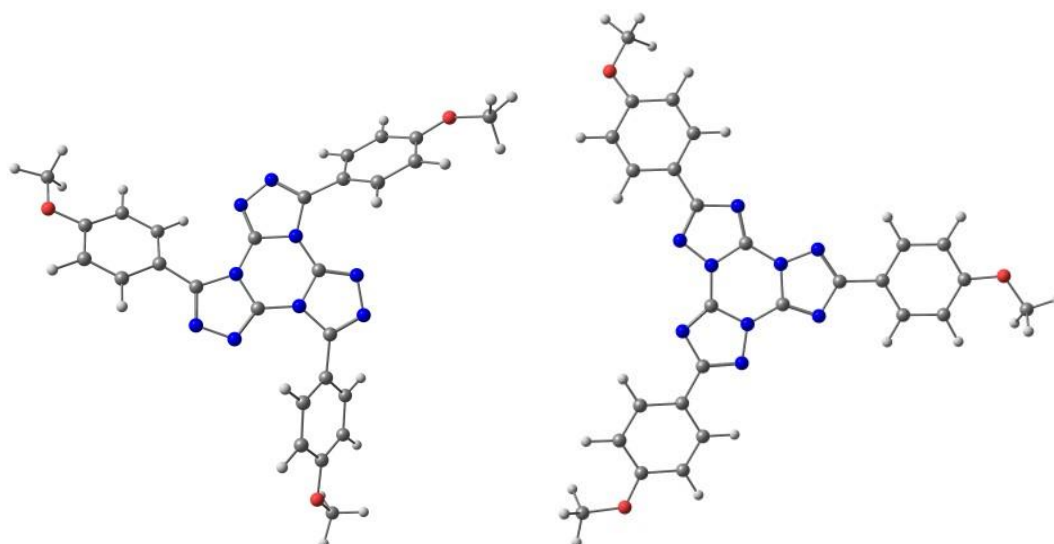
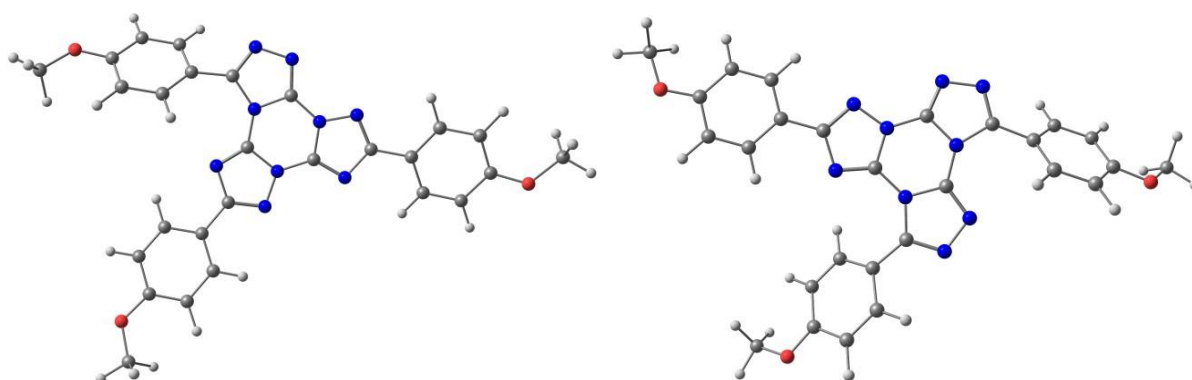

 Abbildung 4.9: Berechnete Struktur von *t*-TTT2 und *r*-TTT2

 Tabelle 4.2: Vergleich der Diederwinkel (φ) der berechneten Strukturen (*) mit synthetisierten Verbindungen von Gallardo und Rieth

	<i>t</i> -TTT2 ^[57]	<i>t</i> -TTT2*	<i>r</i> -TTT3 ^[47]	<i>r</i> -TTT2*	<i>rtt</i> -TTT2*	<i>rrt</i> -TTT2*
φ Kern-Phenylsubstituent 1	19,3°	23,9°	0,6°	0,4°	6,9°	12,7°
φ Kern-Phenylsubstituent 2	28,7°	36,2°	0,8°	2,9°	31,5°	12,7°
φ Kern-Phenylsubstituent 3	61,8°	42,0°	5,2°	8,7°	40,8°	30,2°

Die gute Vergleichbarkeit zwischen den Rechnungen in der Gasphase und den Einkristallstrukturen zwischen *r*-TTT3 und *r*-TTT2* zeigt die hohe Güte der Rechnungen, weshalb Geometrieoptimierungen für die vermuteten Isomere *rtt*-TTT2 und *rrt*-TTT2 mit den oben genannten Rechenparametern durchgeführt wurden. Die errechneten optimierten Geometrien der Isomere sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Die bestimmten Diederwinkel befinden sich in Tabelle 4.2.

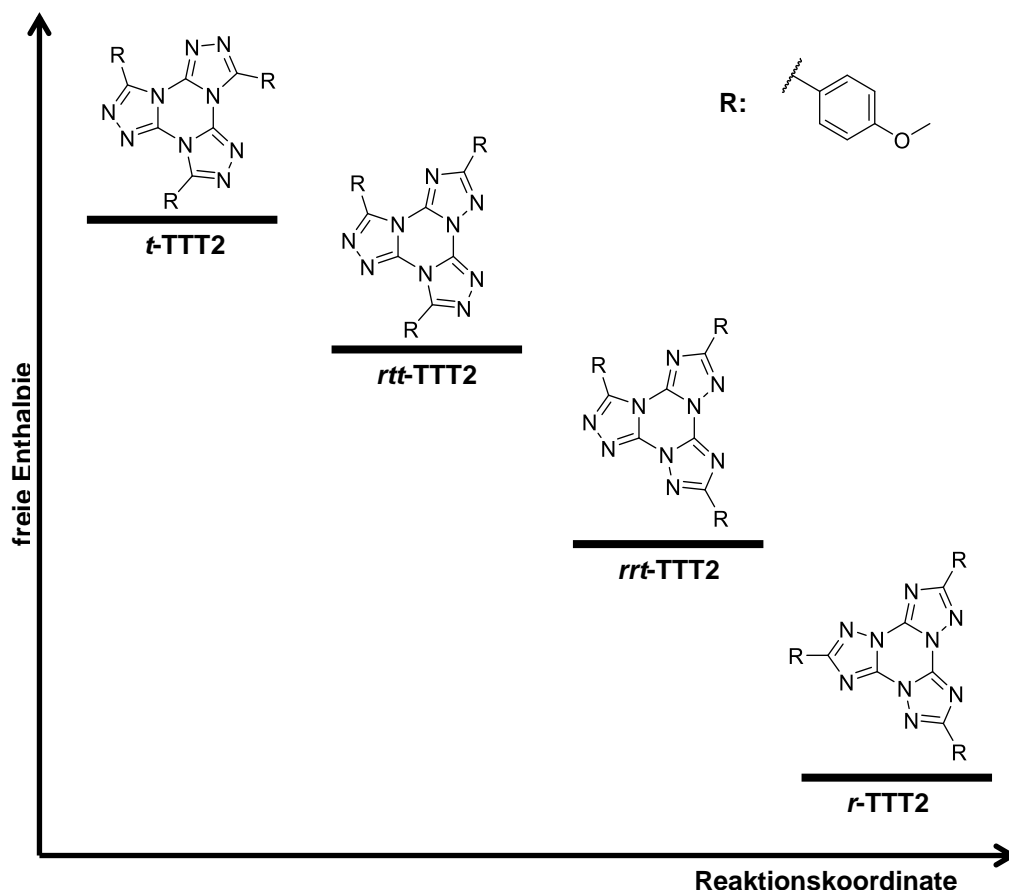

 Abbildung 4.10: Darstellung der optimierten Geometrien von *rtt*-TTT2 und *rrt*-TTT2

Des Weiteren wurde für die vier Isomere des *para*-methoxyphenylsubstituierten Tristriazolotriazins die freie Gibbs-Enthalpie berechnet, um die energetische Lage der Zwischenprodukte der thermischen Umlagerung zu ermitteln. Die Energieunterschiede der Isomere, bezogen auf die Ausgangsverbindung, befinden sich in Tabelle 4.3. Unabhängig vom genauen Reaktionsmechanismus konnte erstmals gezeigt werden, dass die energetische Lage der Isomere mit den in Kapitel 3.5 vorgeschlagenen Zwischenprodukten und dem Verlauf des Reaktionsmechanismus konsistent ist.

Tabelle 4.3: Energetische Lage der Isomere bezogen auf *t*-TTT2

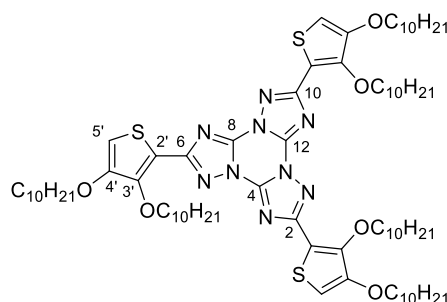
	Freie Gibbs-Enthalpie / Eh	Freie Gibbs-Enthalpie / kcal/mol	ΔG / Eh	ΔG / kcal/mol
<i>t</i>-TTT2	-1757,13	-1102615,98	0	0
<i>rtt</i>-TTT2	-1757,14	-1102624,28	-0,01	-8,3
<i>rrt</i>-TTT2	-1757,16	-1102636,59	-0,03	-20,6
<i>r</i>-TTT2	-1757,18	-1102648,92	-0,05	-32,9

Abbildung 4.11 zeigt das Energiediagramm der Zwischenprodukte im Verlauf der Reaktion. Durch Umlagerung des *t*-TTT2 in das *rtt*-TTT2 entsteht das mit 8,3 kcal/mol begünstigte Isomer. Durch die zweite thermische Isomerisierung wird die freie Enthalpie des *rrt*-TTT2 gegenüber dem *rtt*-TTT2 um 12,3 kcal/mol und 20,6 kcal/mol gegenüber dem *t*-TTT2 erniedrigt. Durch den dritten Umlagerungsschritt zum *r*-TTT2 wird die energetische Lage nochmals um 12,3 kcal/mol abgesenkt. Das *r*-TTT1 ist gegenüber dem *t*-TTT1 um 32,9 kcal/mol in seiner energetischen Lage bevorzugt.

Abbildung 4.11: Energieschema des Verlaufes der thermischen Isomerisierung von *t*-TTT2

4.4 2D-NMR-Spektroskopie des *r*-TTT1

Die Zuordnung der Signale in Protonen- und Kohlenstoffspektren kann häufig durch den Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen erfolgen. Ist diese Möglichkeit der Zuordnung nicht gegeben, müssen weiterführende zweidimensionale NMR-Experimente wie Correlated Spectroscopy- (COSY), Heteronuclear Single Quantum Coherence- (HSQC), Heteronuclear Multiple Bond Correlation- (HMBC) und Nuclear Overhauser Enhancement Spektroskopie-Experimente (NOESY) durchgeführt werden. Anhand des 2,6,10-Tris(3,4-dicycloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)-[1,5-*a*:1',5'-*c*:1'',5''-*e*][1,3,5]triazins (*r*-TTT1) wird die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Atomen im Folgenden erläutert.

Abbildung 4.12: *r*-TTT1 mit Nummerierung nach IUPAC

Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden bereits in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.3 gezeigt. Das einzige Signal im Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums (5.91 ppm 5'-H) ist dem Proton des Thiophens zuzuordnen. In Abbildung 4.13 ist das HSQC-Spektrum von *r*-TTT1, das direkte Kopplungen (1J) von ^1H - mit ^{13}C -Kernen detektiert, gezeigt. Über Kreuzsignale zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen ist die Zuordnung des Thiophenprotons zu seinem Kohlenstoffatom möglich (C-5', 100.56 ppm). Durch Detektion von 3J -Kopplungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffkernen mittels HMBC-Spektroskopie (Abbildung 4.14) können weitere Signalzuordnungen erfolgen. Um eine eindeutige Zuordnung der α -Protonen der Alkoxykette vorzunehmen, wurde ein NOESY-Experiment durchgeführt (Abbildung 4.15), das Wechselwirkungen zwischen koppelnden Kerndipolen der Protonen direkt über den Raum detektiert. Nur mit Hilfe dieses Experiments ist es möglich, die α -Protonen der Alkoxykette an Position 4' zuzuordnen. Mit Hilfe der Kreuzsignale und den bisherigen Informationen aus den durchgeführten NMR-Experimenten ist so auch die Zuordnung der isolierten Signale der Alkylkette möglich. Das Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 144.07 ppm zeigt in allen durchgeführten zweidimensionalen NMR-Experimenten kein Kreuzsignal und kann so über das Ausschlussprinzip den Kohlenstoffen C-4, C-8 und C-12 zugeordnet werden. In Tabelle 4.4 sind die aus den NMR-Experimenten ermöglichten Zuordnungen aufgeführt.

Tabelle 4.4: Kopplungsmatrix für *r*-TTT1

	δ	5'-H	$\alpha\text{-OCH}_2$ (C-3')	$\alpha\text{-OCH}_2$ (C-4')	$\beta\text{-CH}_2$ (C-3')	$\gamma\text{-CH}_2$ (C-4')	$\beta\text{-CH}_2$ (C-3')
	ppm	5.91	4.60	3.66	2.12	1.75	1.66
C-2	159.78	4J					
C-4'	151.52			3J			
C-3'	148.89	3J	3J				
C-4	144.07						
C-2'	114.82	3J					
C-5'	100.56	1J					
$\alpha\text{-OCH}_2$ (C-3')	74.38		1J		2J	3J	
$\alpha\text{-OCH}_2$ (C-4')	70.36						3J
$\beta\text{-CH}_2$ (C-3')	30.89				1J		

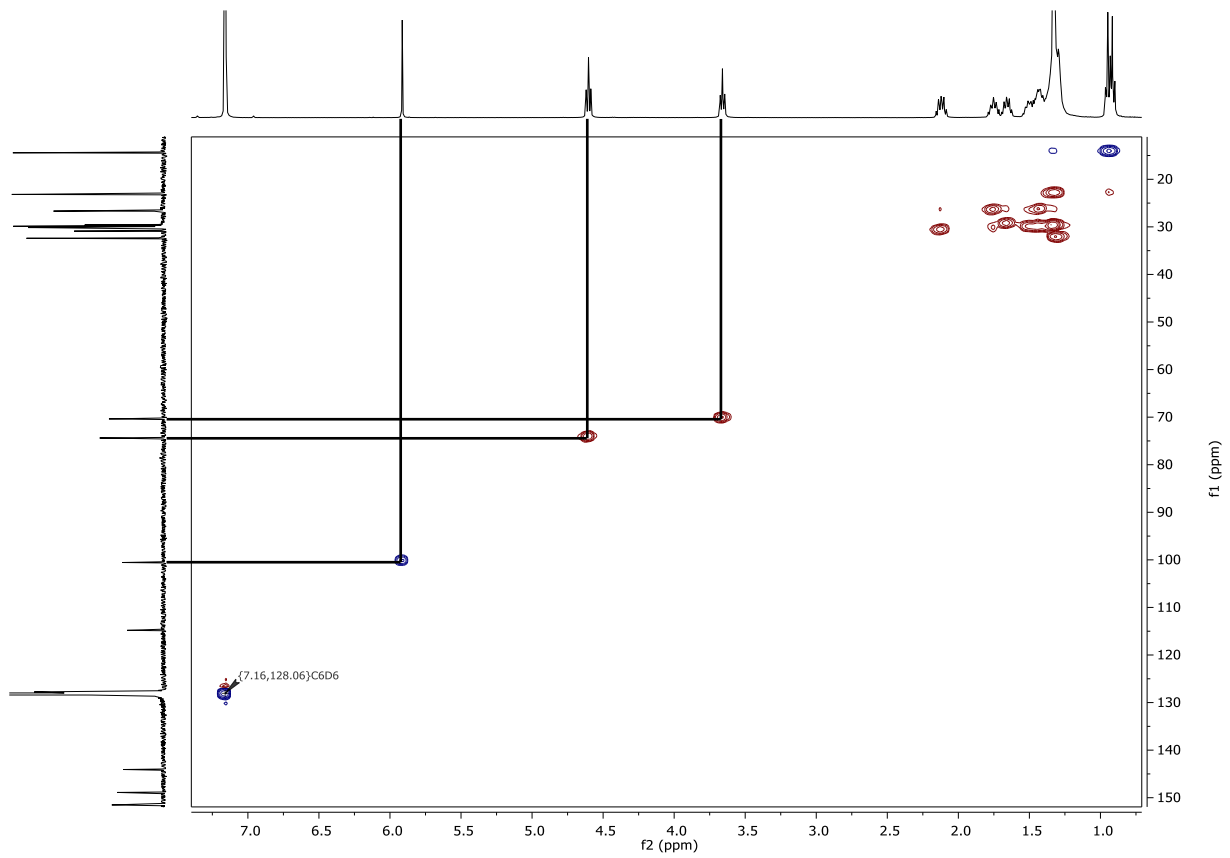


Abbildung 4.13: HSQC-Spektrum des *r*-TTT1

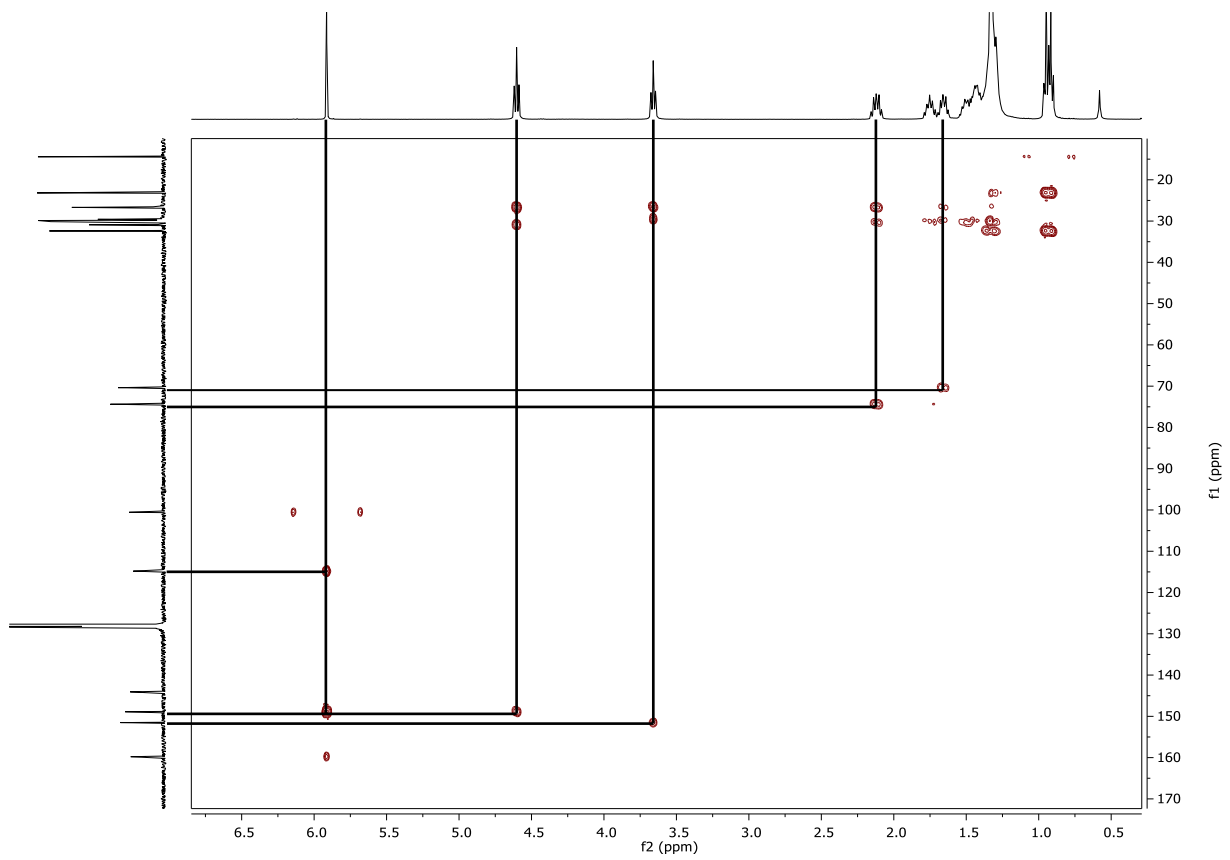
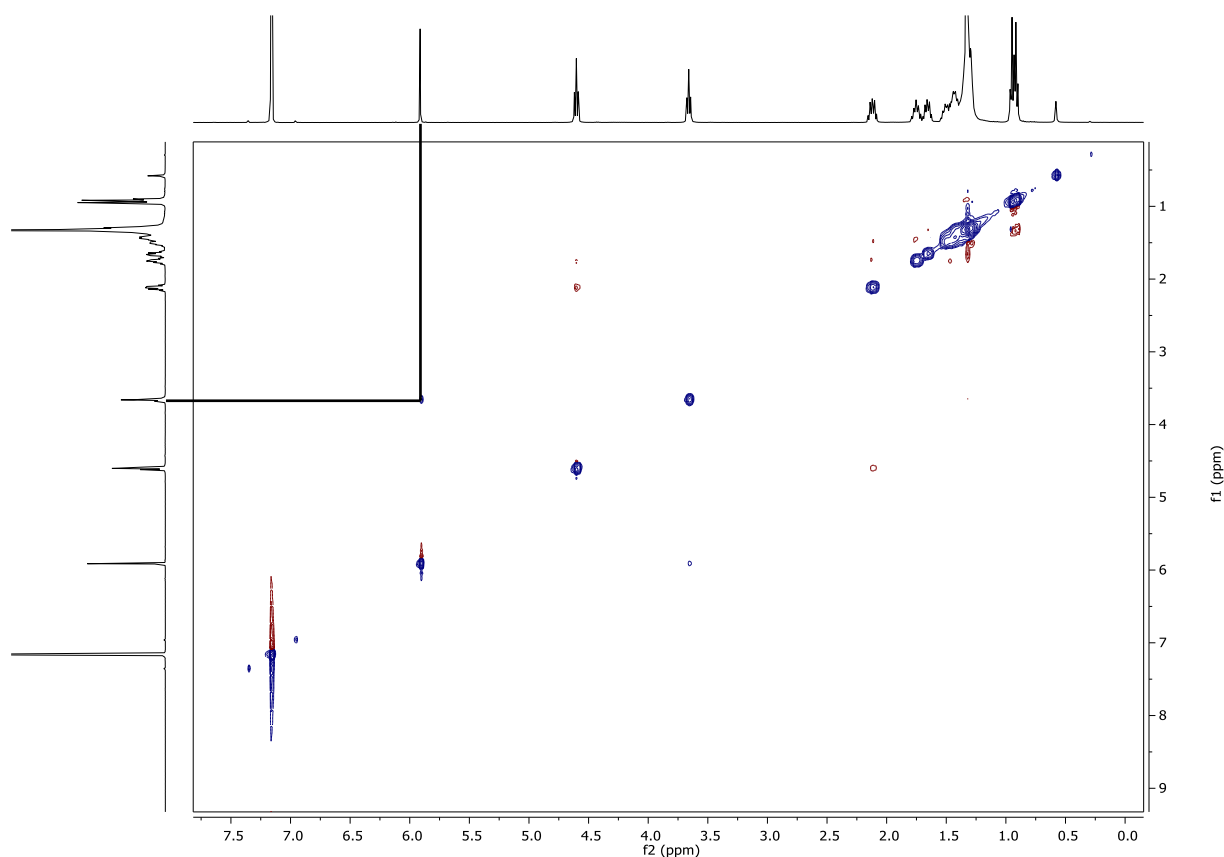


Abbildung 4.14: HMBC-Spektrum von *r*-TTT1

Abbildung 4.15: NOESY-Spektrum von *r*-TT1

4.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von TOPP43

Genauere Aussagen über Bindungswinkel und die Geometrie der Moleküle in der Elementarzelle sowie die Abstände von Molekülen im kristallinen Zustand lassen sich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmen. Ein aus Chloroform gezüchteter Einkristall von **TOPP43** wurde diesbezüglich untersucht. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Die Gitterparameter wurden mit $a = 9,66 \text{ \AA}$, $\alpha = 67,57^\circ$, $b = 15,86 \text{ \AA}$, $\beta = 74,73^\circ$ und $c = 16,13 \text{ \AA}$, $\gamma = 82,67^\circ$ bestimmt. In der Elementarzelle befindet sich ein zentrosymmetrisches Molekül **TOPP43** sowie zwei geordnete und ein ungeordnetes Molekül Chloroform, dies lässt auf eine sehr geringe Packungsdichte im Einkristall schließen, wodurch die exakte Position nicht bestimmbar ist. Die Substituenten am Pyrazin sind flügelartig angeordnet. Die Diederwinkel zwischen den Ebenen der Phenylringe **R4** und **R6** (Abbildung 4.16) zur Ebene des Pyrazinkerns betragen $41,9^\circ$ bzw. $49,1^\circ$ und sind trotz zusätzlicher Substituenten vergleichbar mit den korrespondierenden Winkeln der von Bartnik publizierten α -Form des Tetraphenylpyrazins ($41,1^\circ$ und $48,8^\circ$).^[77] Der Diederwinkel zwischen den Ebenen des Phenylrings **R4** und des Oxadiazolrings **R1** ist ebenso klein wie der Diederwinkel zwischen **R1** und **R5** ($5,2^\circ$, $3,4^\circ$). Die Flügelgruppen können somit näherungsweise als planar

angesehen werden, wenngleich am Pyrazin benachbarte Flügelgruppen (**R4-R1-R5** und **R6-R2-R7**) gegeneinander um etwa 56° parallel verkippt sind. Eine Übersicht der Diederwinkel der einzelnen Ringsysteme befindet sich in Tabelle 4.5.

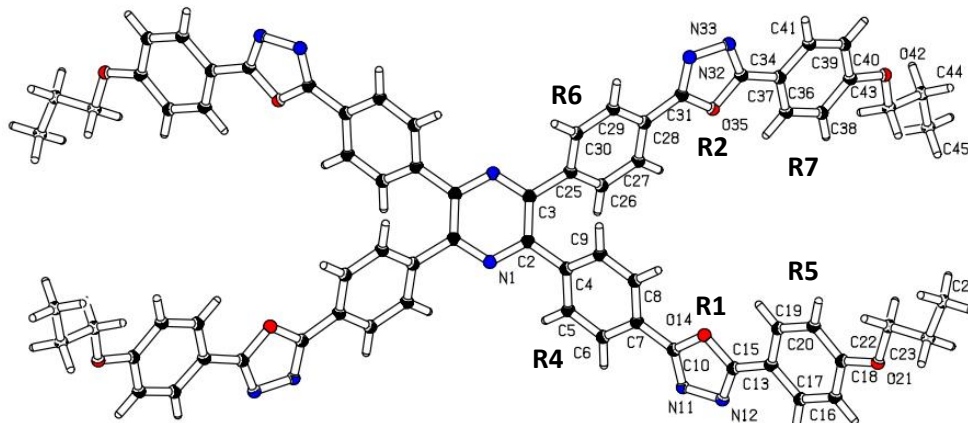
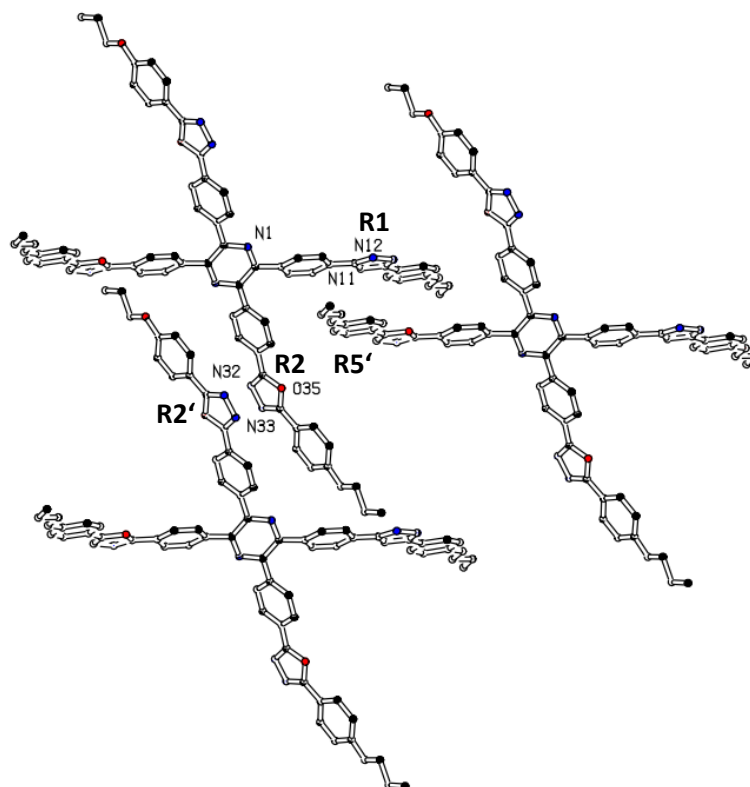


Abbildung 4.16: Kristallstruktur des **TOPP43**

In Abbildung 4.17 ist das **TOPP43** mit zwei seiner Nachbarmoleküle im Kristall gezeigt. Durch die ebene Struktur der Flügelgruppen des Pyrazins, die vermutlich durch das stark elektronenziehende Oxadiazol verursacht wird, ist eine Verzahnung der andreakreuzförmigen Moleküle möglich. Dadurch kommt es zu einer starken Annäherung der Flügel der Pyrazine im Kristall. Der Abstand zwischen den Ringebenen **R1** und **R5'** ist mit $3,68 \text{ \AA}$ in einem Bereich, in dem π - π -Wechselwirkung stattfindet. Zusätzlich kann Wechselwirkung von π -Orbitalen zwischen den Oxadiazolringen **R2** und **R2'** stattfinden ($3,4 \text{ \AA}$).

Tabelle 4.5: Übersicht der Diederwinkel der Ringebenen

	R1	R2	R3	R4	R5	R6
R1	0°	$59,5^\circ$	$47,3^\circ$	$5,2^\circ$	$3,4^\circ$	$57,7^\circ$
R2	$59,5^\circ$	0°	$46,5^\circ$	$57,8^\circ$	$62,8^\circ$	$5,5^\circ$
R3	$47,3^\circ$	$46,5^\circ$	0°	$42,3^\circ$	$48,8^\circ$	$50,1^\circ$
R4	$5,2^\circ$	$57,8^\circ$	$42,3^\circ$	0°	$6,7^\circ$	$56,6^\circ$
R5	$3,4^\circ$	$62,8^\circ$	$48,8^\circ$	$6,7^\circ$	0°	$61,1^\circ$
R6	$57,7^\circ$	$5,5^\circ$	$50,1^\circ$	$56,6^\circ$	$61,1^\circ$	0°

Abbildung 4.17: Drei **TOPP43** Moleküle im Einkristall

5 Thermotrope Eigenschaften

Die Untersuchungen der thermotropen Eigenschaften, der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen, wurden mittels Polarisationsmikroskopie (eng.: polarized optical microscopy, POM), dynamischer Differenzkalorimetrie (eng.: differential scanning calorimetry, DSC), thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Weitwinkel-Röntgenstreuung (eng.: wide angle x-ray scattering, WAXS) durchgeführt. Die einzelnen Verfahren werden in den folgenden Abschnitten kurz erläutert und die daraus gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

5.1 Polarisationsmikroskopie

Zur Betrachtung einer flüssigkristallinen Phase hat sich die Polarisationsmikroskopie als eine gängige Untersuchungsmethode etabliert und wurde bereits 1889 von Lehmann zur Analyse des Cholesterylbenzoat verwendet.^[5] Sie ist eine schnelle und unkomplizierte Methode zur Unterscheidung von isotropen und anisotropen Materialien. Zu Letzteren gehören alle in dieser Arbeit hergestellten Mesogene. Ein Polarisationsmikroskop besteht wie ein Durchlichtmikroskop, in der einfachsten Bauart, aus einem Okular oder einer Digitalkamera, einem Objektiv, einem Objektträger, einem Kondensor, dem Objektisch und einem Beleuchtungsspiegel. Das Polarisationsmikroskop hat zusätzlich zu diesen Komponenten noch zwei Polarisationsfilter, die in den Strahlengang eingegliedert werden. Der erste Polarisationsfilter, der sogenannte Polarisator, wird direkt hinter der Lichtquelle positioniert, so dass ausschließlich linear polarisiertes Licht die Probe durchstrahlt. Der zweite Polarisationsfilter, der sogenannte Analysator, befindet sich zwischen Probe und Okular und ist bei feststehendem Polarisator um mindestens 90° drehbar. Sind Polarisator und Analysator gegeneinander um 90° verdreht, kann das in die Probenkammer eingestrahlte linear polarisierte Licht den Analysator nicht passieren. Dies hat zur Folge, dass bei isotropen Substanzen der betrachtete Bildausschnitt dunkel erscheint (Abbildung 5.1 links). Befindet sich allerdings eine anisotrope Probe auf dem Objektträger, wird die Schwingungsebene des Lichts geändert und es passieren die Anteile des Lichts den Analysator, die in Durchlassrichtung des zweiten Polarisationsfilters schwingen. Es kommt zu einer Aufhellung des betrachteten Probenausschnitts (Abbildung 5.1 rechts).

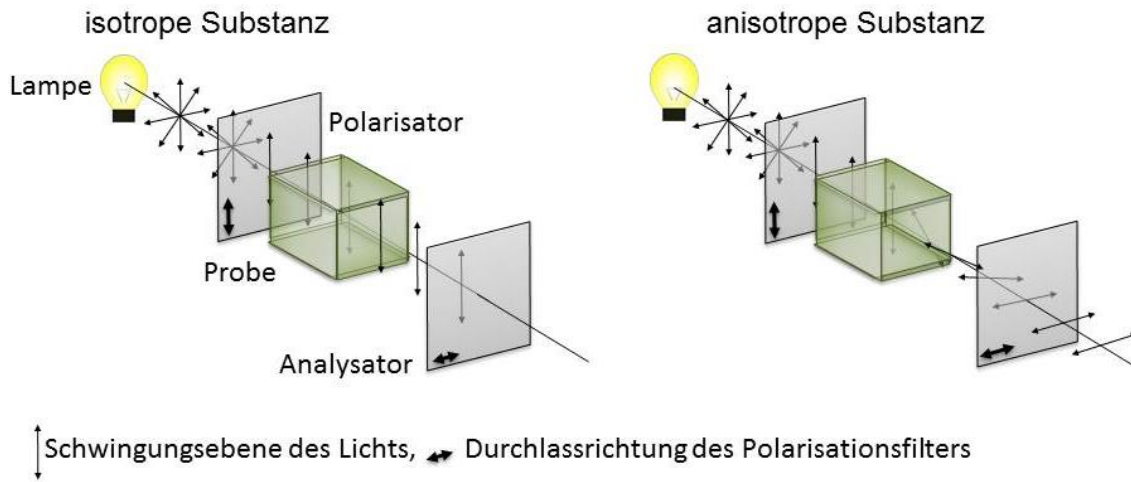


Abbildung 5.1: Primitiver Strahlengang eines Polarisationsmikroskops mit anisotroper Substanz im Strahlengang (links) und isotroper Substanz (rechts)

Die Fähigkeit von anisotropen Materialien die Schwingungsebene linear polarisierten Lichts zu beeinflussen wird auch als Doppelbrechung bezeichnet. Linear polarisiertes Licht kann in zwei orthogonale Komponenten (E_x , E_y) zerlegt werden. Treffen diese auf ein doppeltbrechendes Medium, werden die Durchgangsgeschwindigkeiten der Teilstrahlen entsprechend der Brechungsindices unterschiedlich beeinflusst. Durch Superposition der beiden, gegeneinander phasenverschobenen Teilstrahlen resultiert elliptisch beziehungsweise zirkular polarisiertes Licht (Abbildung 5.2). Der Analysator lässt dann entsprechend den Anteil des Lichts, dessen Schwingungsebene parallel zu ihm ausgerichtet ist, passieren.

Zur Untersuchung thermotroper Eigenschaften von Substanzen wird zusätzlich eine beheizbare Probenkammer installiert, die Beobachtungen bei definierten Temperaturen ermöglicht.

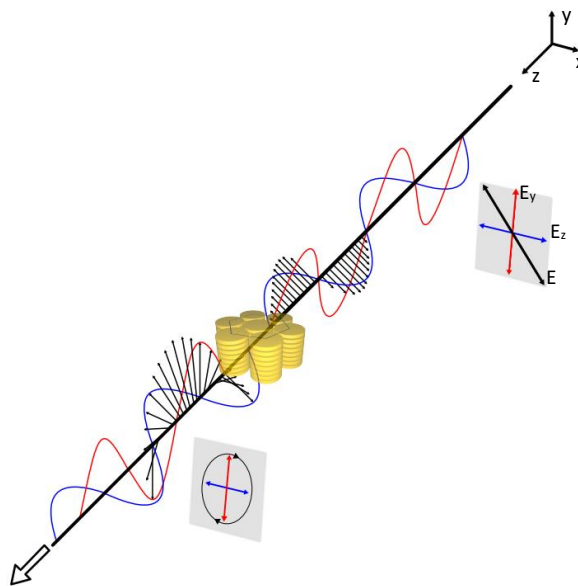


Abbildung 5.2: Änderung der Polarisation des Lichts durch ein anisotropes Medium

Die, in der flüssigkristallinen Phase, zu Kolumnen gestapelten diskotischen Mesogene besitzen ebenfalls anisotrope Eigenschaften. Dies hat zur Folge, dass unter dem Polarisationsmikroskop charakteristische, meist farbige Texturen, beobachtet werden können. Die Farbigkeit der Textur entsteht durch positive oder destruktive Interferenz von Wellen nach dem Passieren des Analysators. Ordnungsgrad und Länge der Kolumnen sowie deren Ausrichtung zueinander haben maßgeblichen Einfluss auf die Struktur der Textur. In Abbildung 5.3 sind einige markante Texturen abgebildet. In Abhängigkeit von der Kühlrate kann eine Substanz, aus der isotropen in die Mesophase, unterschiedliche Texturen ausbilden. Auch eine zeitabhängige Umwandlung in einen anderen Texturtyp bei konstanter Temperatur wurde in der Literatur beschrieben.^[13,47] Weitere Einflüsse auf die Textur haben sowohl die Schichtdicke als auch Wechselwirkungen zwischen Substanz und Objektträger. Durch Verringern der Kühlrate lassen sich im Allgemeinen größere und homogenere Domänen innerhalb des betrachteten Probenausschnittes erzeugen.

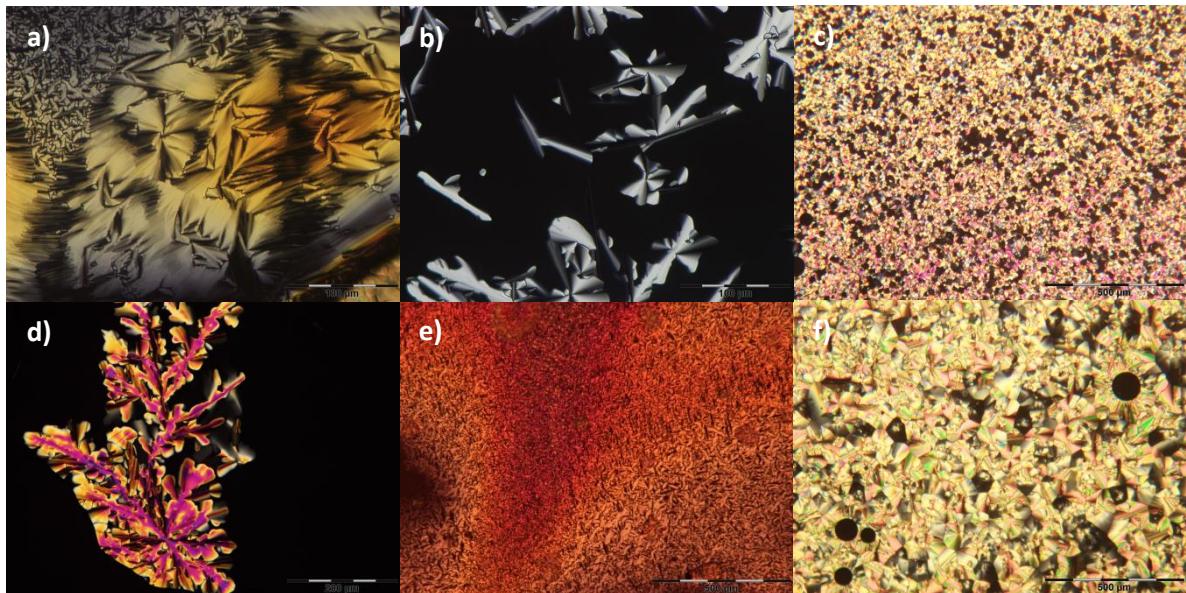


Abbildung 5.3: a) spherulitische Textur, b) fokal-konische Fächertextur, c) Mosaiktextur, d) dendritisches Wachstum, e) Filamenttextur, f) pseudo-fokal-konische Fächer

Besonders bei sehr niedrigen Kühlraten ($\leq 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) können sich die Kolumnen durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Objektträgers senkrecht zu diesem orientieren (flat-on).^[105] Die Folge ist, dass die einzelnen Kolumnen mit ihren optischen Achsen (\vec{n}) parallel zum Richtungsvektor des einfallenden Lichts (\vec{k}) ausgerichtet sind (Abbildung 5.4 links). Bei dieser besonderen Konstellation kann keine Doppelbrechung beobachtet werden, da die Brechungsindices anisotroper Verbindungen entlang ihrer optischen Achse unabhängig von der Ausbreitungs- und Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts sind. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheint das Bild dunkel (Abbildung 5.4 Mitte). Durch paralleles Ausrichten der Polarisationsfilter wird das Bild hell

und es lassen sich charakteristische dendritische Texturen erkennen (Abbildung 5.4 rechts). Durch Röntgenexperimente an diesen isotrop erscheinenden Mesophasen zeigten Pisula et al., dass es sich um eine homöotrope Ausrichtung der Kolumnen handelt.^[106]

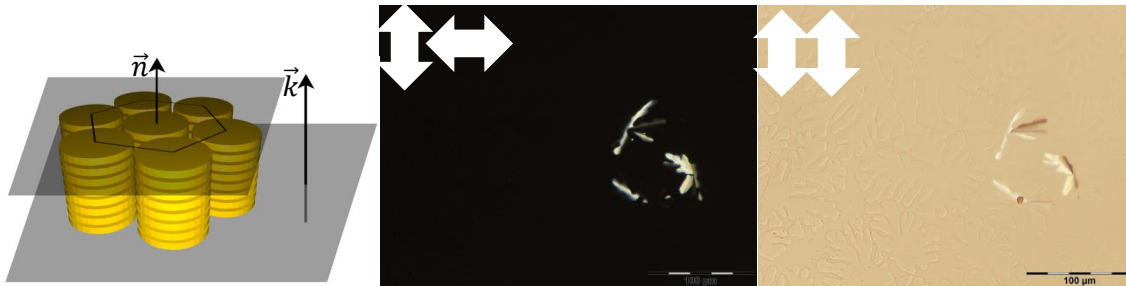


Abbildung 5.4: Links: homöotrope Orientierung der Säulen in der Mesophase; Mitte: gekreuzte Polarisationsfilter; rechts: parallele Polarisationsfilter

Des Weiteren kann man den Übergang der Mesophase in die kristalline Phase häufig durch Trübung oder Ausfransen der Textur erkennen. Die Beobachtung des Übergangs aus der flüssigkristallinen in die kristalline Phase ist, bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, ausschließlich mit Hilfe des Polarisationsmikroskops nur schwer möglich, da sich auch nach mehreren Monaten Lagerung bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts kein Unterschied in der Textur der Proben beobachten lässt. Beobachtet man charakteristische Texturen bei einem Mesogen, dessen Schmelzpunkt nicht exakt bestimmt werden kann, so lässt sich die Existenz einer Mesophase über das Scherverhalten einer Probe kontrollieren. In der flüssigkristallinen Phase lässt sich das Deckgläschen durch Aufwenden einer Scherkraft (\vec{F}_S) in eine beliebige Richtung verschieben. Die Kraft, die aufgewendet werden muss, ist abhängig von der Viskosität und der Temperatur der Probe. Im Allgemeinen gilt: Je näher die Temperatur am Übergang in die isotrope Phase ist, desto geringer ist die aufzuwendende Scherkraft. Durch den Schervorgang „verschmieren“ die Texturen. Nach dem Scheren kann durch Temperieren der Probe eine erneute Orientierung der Kolumnen stattfinden, wodurch wiederum charakteristische Texturen entstehen können. Dieses Verhalten der Mesogene veranschaulicht die besondere Fähigkeit zur Selbstorganisation im Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase (Abbildung 5.5).^[107]

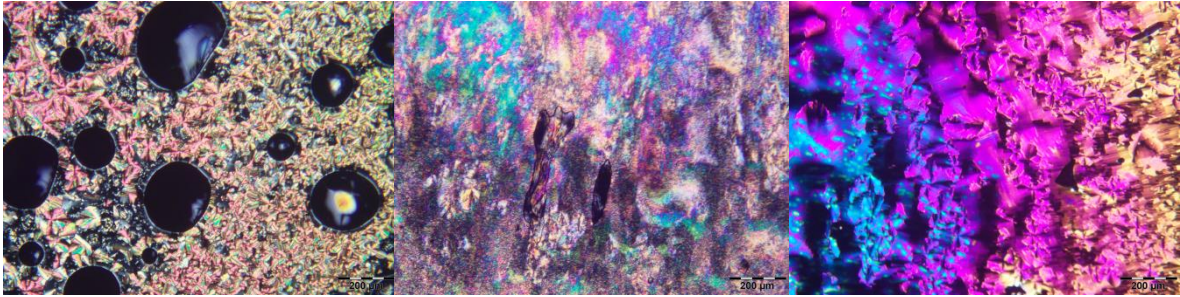


Abbildung 5.5: Pseudo fokal-konische Fächertextur vor dem Scheren (links), nach dem Scheren (Mitte), nach 1,5 Stunden Temperieren in der Mesophase (rechts)

Im Falle einer homöotrop orientierten Mesophase verkippnen die Säulen durch die Einwirkung der Scherkraft. Dies hat zur Folge, dass die Schwingungsebene des polarisiert einfallenden Lichts nicht mehr parallel zum Direktor (\vec{n}) der Kolumnen steht (vgl. Abbildung 5.4 und Abbildung 5.6). Die Bedingungen für Doppelbrechung sind somit erfüllt. Durch ungleichmäßiges Verkippnen der Kolumnen zueinander entstehen ebenfalls charakteristische „verschmierte“ Texturen.

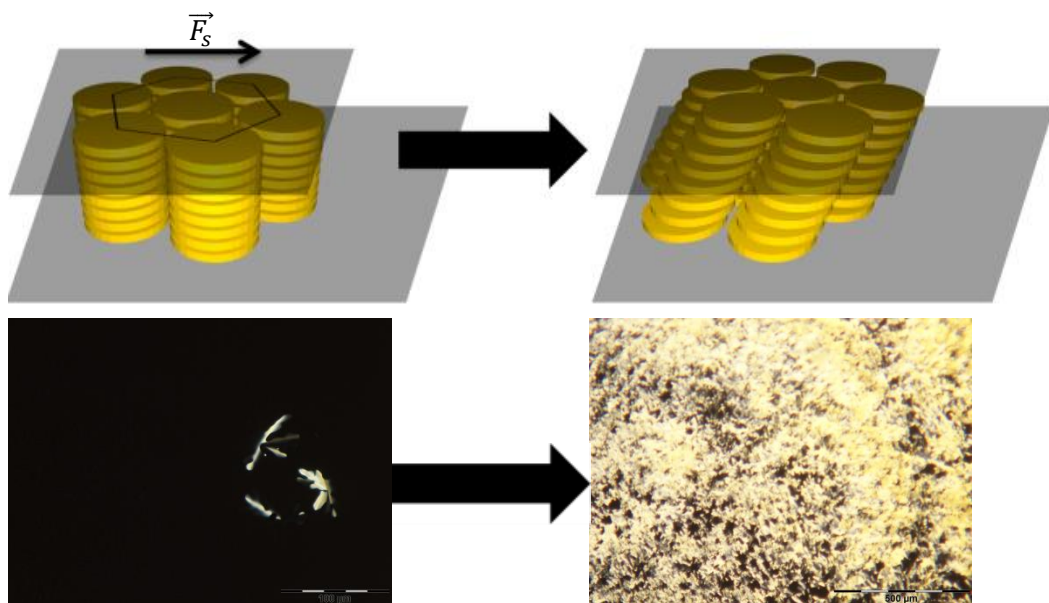


Abbildung 5.6: Links: homöotrop orientierte Probe vor dem Scheren; rechts: Probe nach dem Scheren

Verbindungen, die keine flüssigkristalline Phase besitzen, können unter dem Polarisationsmikroskop ebenfalls charakteristische Texturen ausbilden. Die Kristallisation setzt allerdings nicht, wie es bei Flüssigkristallen üblich ist, kurz nach Unterschreiten der Klärtemperatur ein. Erst unterhalb des Ostwald-Miers-Bereichs^[108], welcher den metastabilen Bereich zwischen Schmelzpunkt und einsetzender Kristallisation bezeichnet, beginnt die Bildung sichtbarer Texturen unter dem Polarisationsmikroskop. Exemplarisch wird in Abbildung 5.7 das beginnende Kristallwachstum von 2,3,5,6-Tetrakis(4'-(*N,N*-Dihexylamidocarbonyl)phenyl)pyrazin (**124**) sowie die vollständig kristallisierte Substanz gezeigt. Der Kristallisationsprozess erstreckt sich bei dieser Verbindung über

einen Zeitraum von mehreren Stunden. Während der eigentliche Schmelzpunkt bei 77 °C liegt, kann die Kristallisation erst unterhalb von 50 °C unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden.

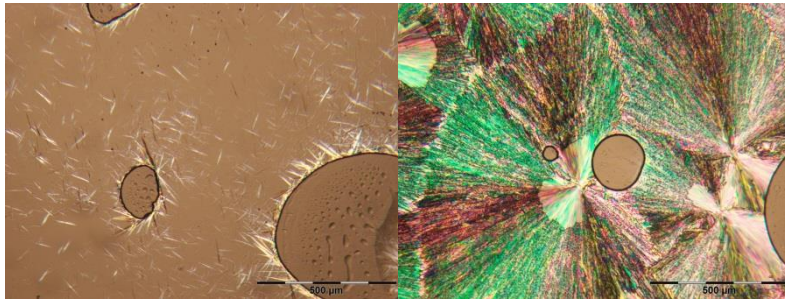


Abbildung 5.7: Beginnende Kristallisation (links), vollständige Kristallisation (rechts)

Verbindung **TOPPBI** zeigt im DSC-Thermogramm, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, lediglich einen Übergang in die isotrope Phase. Beim Abkühlen bilden sich bei Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop charakteristische fächerförmige Texturen aus, die, wie in Abbildung 5.8 gezeigt, bei einer Temperatur von 240 °C geschert werden können. Diese Beobachtung deutet auf die Existenz einer flüssigkristallinen Phase unterhalb von 240 °C hin. Der Übergang in die kristalline Phase ist hingegen mit dem Polarisationsmikroskop nicht eindeutig zu bestimmen. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch bei Verbindung **TOPP348** gemacht. Die Texturen nach Unterschreiten des Klärpunkts sowie die Scherbarkeit der Substanz bei 195 °C deuten ebenfalls auf flüssigkristallines Verhalten hin. Kühlt man die Probe auf Raumtemperatur ab, bleiben die Texturen ohne optisch erkennbare Veränderung erhalten. Ein Scheren bei Raumtemperatur ist nicht mehr möglich. Die Probe scheint glasartig erstarrt, was sich anhand eines Glasübergangs im Thermogramm der dynamischen Differenzkalorimetrie (Kap. 5.2, $T_g = 74$ °C) bestätigen ließ.

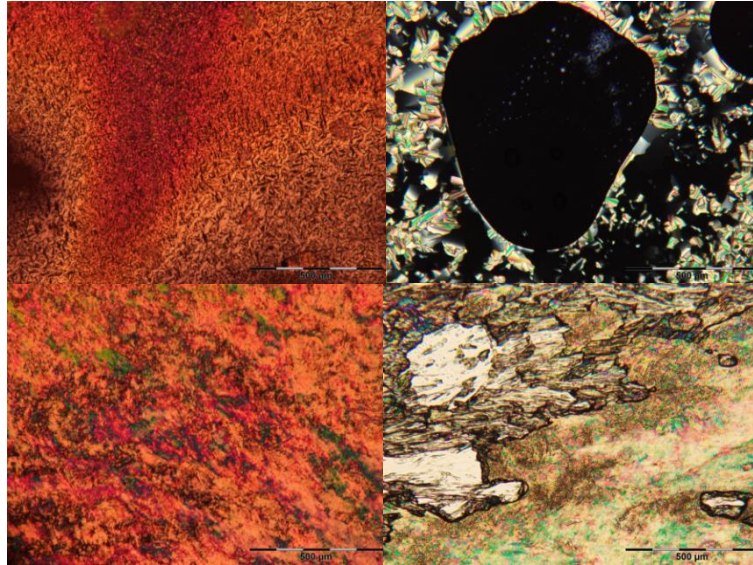
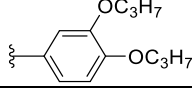
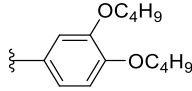
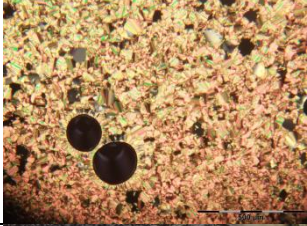
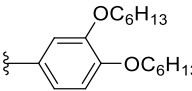

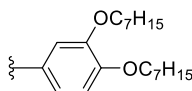
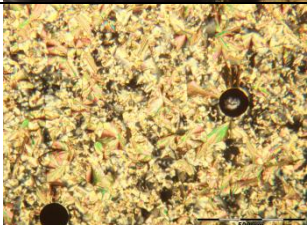
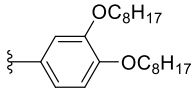
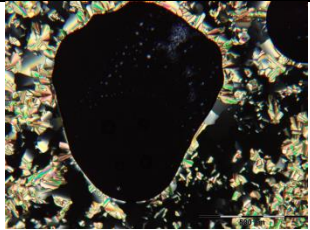
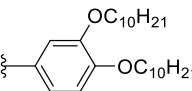

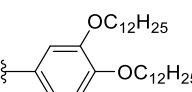

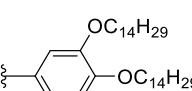
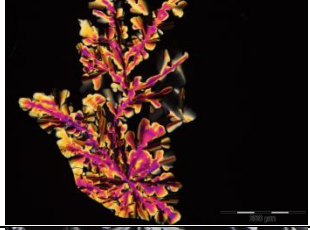
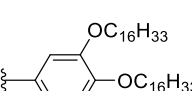

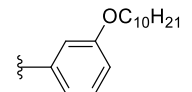

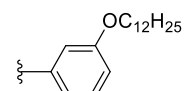
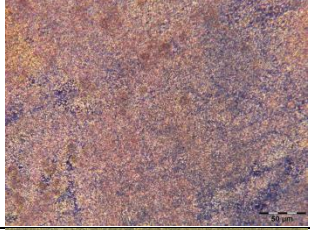
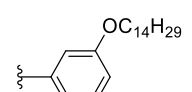
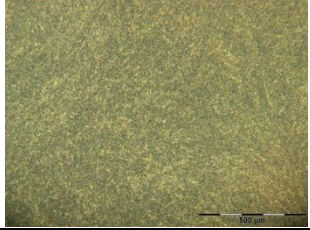


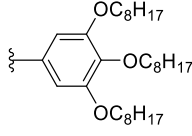

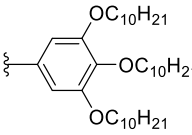
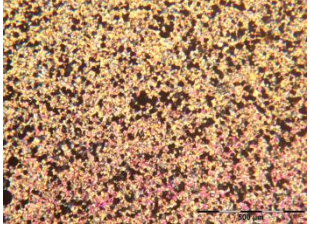
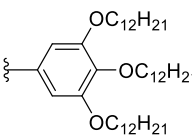
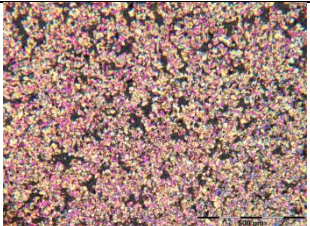
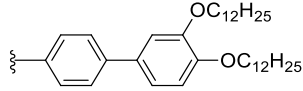

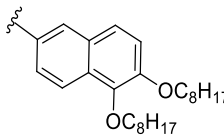
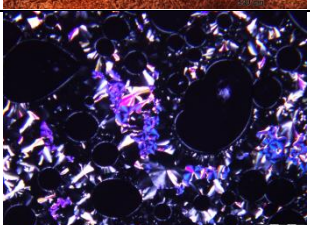
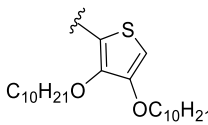

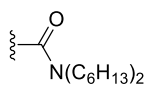
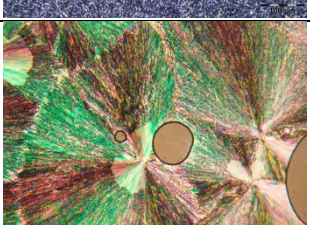
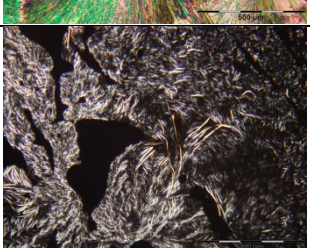
Abbildung 5.8: Texturen der Verbindungen **TOPPBI** (links) und **TOPP348** (rechts), vor (oben) und nach dem Scheren (unten)

In Tabelle 5.1 befindet sich eine Übersicht der Texturen der untersuchten Verbindungen. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Temperatur im Innenraum der Probenkammer.

Tabelle 5.1: Übersicht der beobachteten Strukturen unter dem Polarisationsmikroskop

Verbindung	Substituent	Texturtyp	Temperatur	POM-Bild
TOPP343		kristallines Wachstum		
TOPP344		pseudo fokalkonische Fächertextur	170 °C	
TOPP346		Spherulittextur	203 °C	
TOPP347		pseudo fokalkonische Fächertextur	205 °C	

Verbindung	Substituent	Texturtyp	Temperatur	POM-Bild
TOPP348		pseudo fokal-konische Fächertextur	195 °C	
TOPP3410		unvollständig homöotrop orientierte Probe	190 °C	
TOPP3412		Fächertextur	205 °C	
TOPP3414		dentritisches Wachstum	188 °C	
TOPP3416		fokal-konische Fächertextur mit homöotrop orientierten Bereichen	182 °C	
TOPP3510		Mosaiktextur	90 °C	
TOPP3512		Mosaiktextur	75 °C	
TOPP3514		Mosaiktextur	57 °C	

Verbindung	Substituent	Texturtyp	Temperatur	POM-Bild
TOPP3458		homöotrope Orientierung mit fächerförmigen Defekten	185 °C	
TOPP34510		pseudo fokal-konische Fächertextur	120 °C	
TOPP34512		pseudo fokal-konische Fächertextur	69 °C	
TOPPBI		Fächertextur	240 °C	
TOPPNA		fokal-konische Fächertextur	230 °C	
<i>r</i> -TTT1		kristalline Nadeln	70 °C	
(124)		kristalline Fächer	25 °C	
TOPP8	C ₈ H ₁₇	kristallines Wachstum	25 °C	

Die in Tabelle 5.1 abgebildeten Texturen zeigen, dass die meisten Verbindungen Texturelemente aufweisen (dendritisches Wachstum, Fächertexturen), die charakteristisch für diskotische Flüssigkristalle sind.^[13] Die Verbindungen **TOPP8**, **TOPP343**, **r-TTT1** und **(124)** zeigen kristallines Wachstum mit zum Teil starker Unterkühlung. Das *para*-propoxysubstituierte TOPP zeigt, wie das bereits in meiner Diplomarbeit synthetisierte *para*-decyloxysubstituierte TOPP, rein kristalline Eigenschaften.^[29] Mit linearen Alkoxyketten in den Flügelgruppen scheint mindestens ein zweiter Alkoxy substituent am endständigen Phenylring für die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen notwendig zu sein. Die Substitution der zweiten Position des endständigen Phenylrings wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, da aus vorangegangenen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe bereits bekannt ist, dass Substituenten, deren Ausrichtung auf das Molekülzentrum gerichtet ist, die Bildung mesogener Phasen typischerweise hemmt.^[47]

5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie ist die eine zentrale Methode zur Untersuchung thermischer Eigenschaften von Materie, insbesondere von Flüssigkristallen.^[12] Das Prinzip beruht auf der Änderung des Wärmeflusses in Abhängigkeit von der Temperatur einer Probe gegenüber einer Referenz. Probe und Referenz werden einem definierten Temperaturprogramm mit konstanter Heiz- und Kühlrate ausgesetzt und auftretende Temperaturdifferenzen zwischen Referenz und Probe durch eine Änderung der Wärmeflussrate ausgeglichen. Wichtige physikalische Eigenschaften wie Phasenübergangstemperaturen und die zugehörigen Umwandlungsenthalpien können auf diese Weise sehr einfach und exakt bestimmt werden. Zur Eliminierung der thermischen Vorgeschichte einer Probe, die durch Synthese- oder Reinigungsschritte entstanden ist, werden mindestens eine Heizkurve und die dazugehörige Kühlkurve sowie eine zweite Heizkurve mit konstantem Temperaturgradienten aufgenommen. Ausgewertet wird, aus oben genanntem Grund, meist die zweite aufgenommene Heizkurve. Endotherme Umwandlungen, wie sie beim Schmelzen einer Substanz auftreten, zeigen sich in Form positiver Peaks in der Heizkurve. Exotherme Prozesse, bei denen Energie frei wird, treten als negative Peaks auf. Der Vergleich zwischen erster und zweiter Heizkurve wird wichtig, wenn eine Substanz kristallisationsinhibiert ist. Dies zeigt sich in der Kühlkurve durch einen fehlenden Übergang in die kristalline Phase der Substanz. In der zweiten Heizkurve ist der Übergang aus der kristallinen Phase in die sich anschließende Phase ebenfalls nicht sichtbar oder deutlich kleiner als in der ersten Heizkurve. Ein typisch exothermer Prozess ist das Kristallisieren einer Substanz. Die Änderung der Übergangsenthalpie kann durch Integration des jeweiligen Peaks bestimmt werden und wird in J mol^{-1} angegeben. Für Phasenumwandlungen aus der

kristallinen Phase in die Mesophase sind die Übergangsenthalpien in der Regel deutlich größer als beim Übergang von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Phase. Das Überwinden der hoch geordneten Kristallstruktur in die weniger geordnete Mesophase erfordert deutlich mehr Energie als die Phasenumwandlungen der flüssigkristallinen Phasen ineinander oder in die isotrope Phase.^[14] Die angegebenen Phasenübergangstemperaturen beziehen sich auf die „Onset“-Temperatur, welche sich aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie mit einer, an die steigende Flanke des Peaks angelegten, Tangente ergibt.^[109]

Eine weitere Phasenumwandlung ist der Glasübergang. Er wird nach Ehrenfest als Übergang 2. Ordnung beschrieben und zeigt sich in der Kurve als Stufe.^[110] Dieser Übergang kann mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie ebenfalls einem Übergang aus der Mesophase in die kristalline Phase zugeordnet werden.^[111]

In Abbildung 5.9 ist das DSC-Thermogramm von **TOPP3416** abgebildet. In der zweiten Heizkurve treten zwei unterschiedlich große Peaks bei verschiedenen Temperaturen auf. Der erste Peak bei 19 °C kann, mit Hilfe der Betrachtungen unter dem Polarisationsmikroskop, dem Übergang der kristallinen Phase in die Mesophase mit einer Übergangsenthalpie von 84 kJ mol⁻¹ zugeordnet werden (Cr → M). Die Verbindung zeigt eine sehr breite flüssigkristalline Phase, die sich über einen Temperaturbereich von 169 °C erstreckt. Der Übergang in die isotrope Phase (M → I) hat eine deutlich geringere Enthalpie von nur 12 kJ mol⁻¹ und liegt bei 189 °C. Diese Ergebnisse stützen die Beobachtungen der Polarisationsmikroskopie, welche eine Scherbarkeit der Probe über den gesamten Bereich der Mesophase zeigt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Phasenübergänge in den Kühlkurven zu niedrigeren Temperaturen gegenüber denen der Heizkurven verschoben sind. Dieser als Unterkühlung bezeichnete Effekt tritt bei Übergängen aus der isotropen in die Mesophase (I → M) deutlich geringfügiger in Erscheinung als bei Übergängen aus der flüssigkristallinen Phase in die kristalline Phase. Das Ausmaß der Unterkühlung kann insbesondere bei Proben, bei denen der Übergang der flüssigkristallinen Phase in die kristalline Phase mittels DSC-Messungen nicht eindeutig bestimmt werden kann, zumindest einen Hinweis auf die Art des Übergangs liefern. Die Übergangsenthalpie von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase ist mit einer nur gering ausgeprägten Änderung der Struktur der Probe verknüpft, so wie es beim Übergang einer Mesophase in eine isotrope Phase zu erwarten ist. Die Verbindung **TOPP346** weist in ihrem thermischen Verhalten analoge Eigenschaften auf.

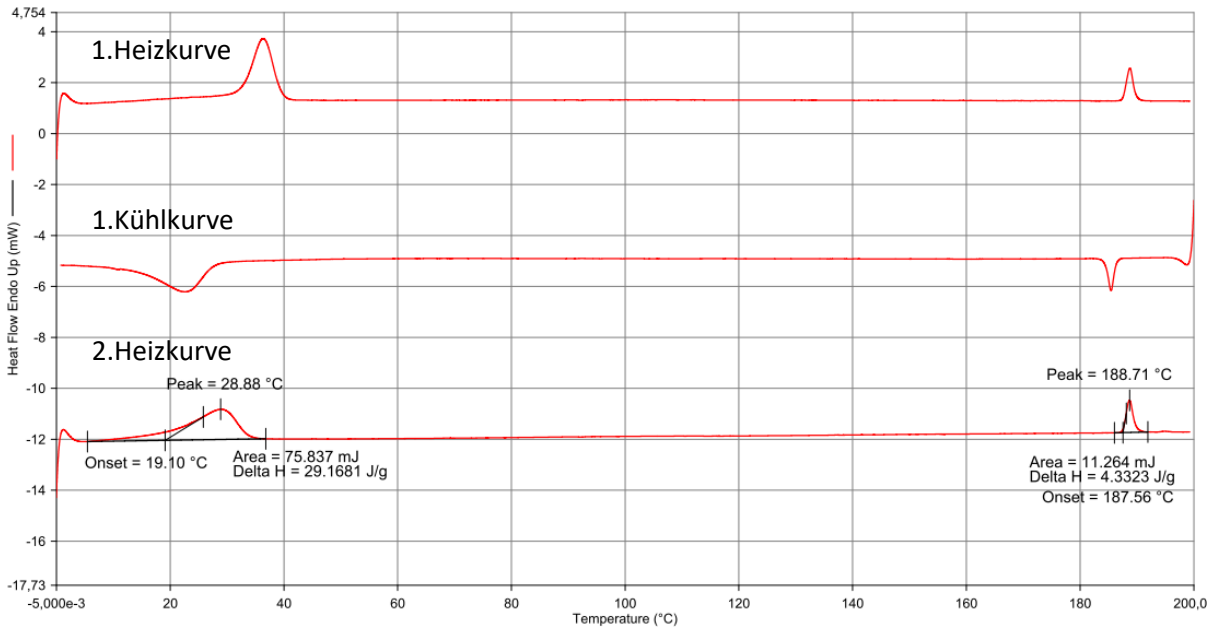
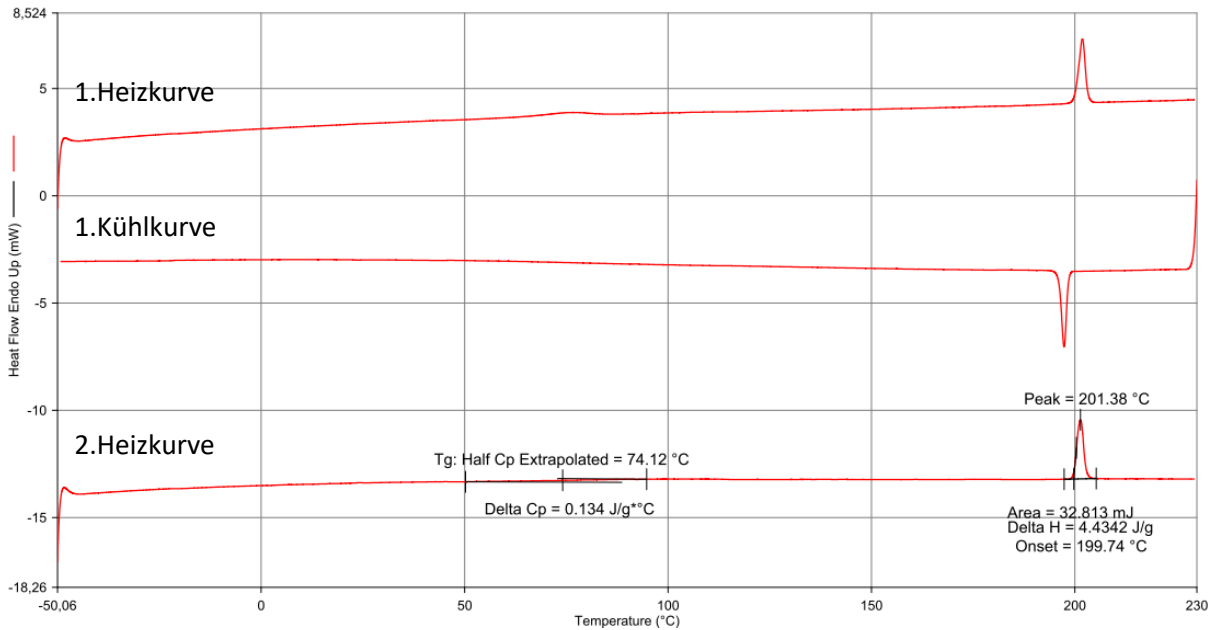


Abbildung 5.9: DSC-Thermogramm von **TOPP3416**

Verbindung **TOPP348** zeigt im Vergleich zu **TOPP3416** ein anderes thermisches Verhalten. In der zweiten Heizkurve zeigt sich zunächst ein Glasübergang bei 74 °C, dem der Klärpunkt mit einer Übergangsenthalpie von 9 kJ mol⁻¹ bei 200 °C folgt (Abbildung 5.10). Die geringe Unterkühlung gibt einen ersten Hinweis auf Flüssigkristallinität. Der hier fehlende Schmelzübergang lässt sich durch eine inhibierte Kristallisation der Probe erklären. Walton und Wynne bezeichnen dieses Phänomen auch als Frustration der Kristallisation.^[112] Die Texturen unter dem Polarisationsmikroskop von **TOPP348** deuten, wie bereits bei den strukturverwandten Verbindungen **TOPP3412** und **TOPP3512** beobachtet, auf eine columnar-hexagonale Phase hin. Das in Kapitel 5.1 beschriebene Erstarren der Probe unter Erhalt der Textur, in Kombination mit einem Glasübergang, deutet auf die Ausbildung einer plastisch-columnaren Phase hin, welche als glasartig erstarrte hexagonal-columnare Phase beschrieben werden kann.^[111,113]

Abbildung 5.10: DSC-Thermogramm von **TOPP348**

Bei Verbindung **TOPP3510** zeigt sich neben den endothermen Peaks bei 91 °C und 106 °C ein zusätzlicher Glasübergang bei 66 °C (Abbildung 5.11). Der nur sehr schwach ausgeprägte Kristallisationspeak in der Kühlkurve deutet darauf hin, dass die Substanz kristallisationsgehemmt ist und daher nur teilweise kristallisiert. Der Rest der Probe erstarrt plastisch unter Erhalt der Textur (siehe Kap. 5.1). Der Schmelzübergang wurde bei einer Temperatur von 91 °C mit einer Schmelzenthalpie von 4 kJ mol^{-1} bestimmt. Der Klärpunkt ist bei 106 °C und hat eine Übergangsenthalpie von nur 1 kJ mol^{-1} . Die für einen Übergang aus der kristallinen in die Mesophase ungewöhnlich geringe Übergangsenthalpie in der zweiten Heizkurve ist, wie für die Kühlkurve bereits beschrieben, auf eine Inhibierung der Kristallisation zurückzuführen.

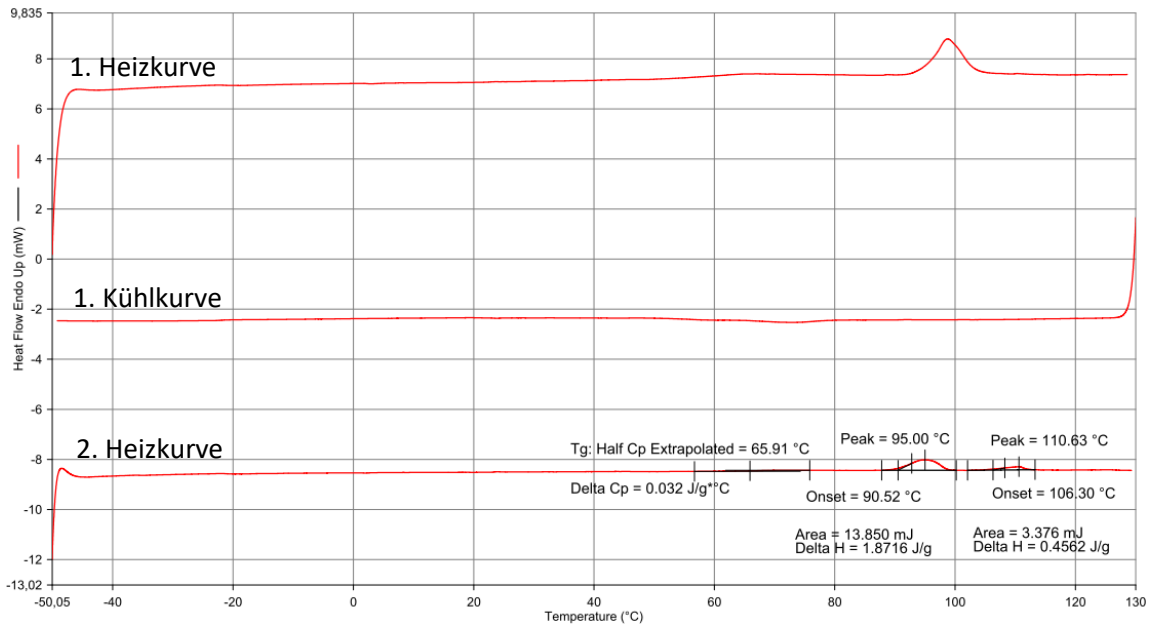


Abbildung 5.11: DSC-Thermogramm von **TOPP3510**

Ein Beispiel für unvollständige Kristallisation bei fehlenden flüssigkristallinen Eigenschaften zeigt Verbindung **(124)** (Abbildung 5.12). Die Probe wurde nach Entfernen des Lösemittels für zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert, um eine ausreichende Kristallisationszeit zu gewährleisten. Beim Vergleich der ersten mit der zweiten Heizkurve sticht in der zweiten Heizkurve der deutlich kleinere Peak bei einer Temperatur von 76 °C mit einer Umwandlungsenthalpie von 1 kJ mol⁻¹ hervor. Die Kühlkurve zeigt das Ausbleiben einer Phasenumwandlung. Die Probe wurde während der Messung mit einer Kühlrate von 10 °C/min von 110 °C auf -20 °C gekühlt und im Anschluss bei dieser Temperatur drei Minuten gehalten. Diese Zeit reicht lediglich aus teilkristalline Bereiche auszubilden. In einer zweiten Messung wurde die Probe auf -50 °C gekühlt und es zeigte sich ein Glasübergang bei -11 °C. Im Kapitel 5.1 wurde das Verhalten der Kristallisation von **(124)** beschrieben. Die Bereiche der Probe, die keine Textur aufweisen, befinden sich in einem glasähnlichen Zustand oberhalb der Glastemperatur, in dem die Möglichkeit zur Kristallisation gegeben ist. Diese Beobachtungen sind mit den Daten aus den DSC-Messungen kongruent.

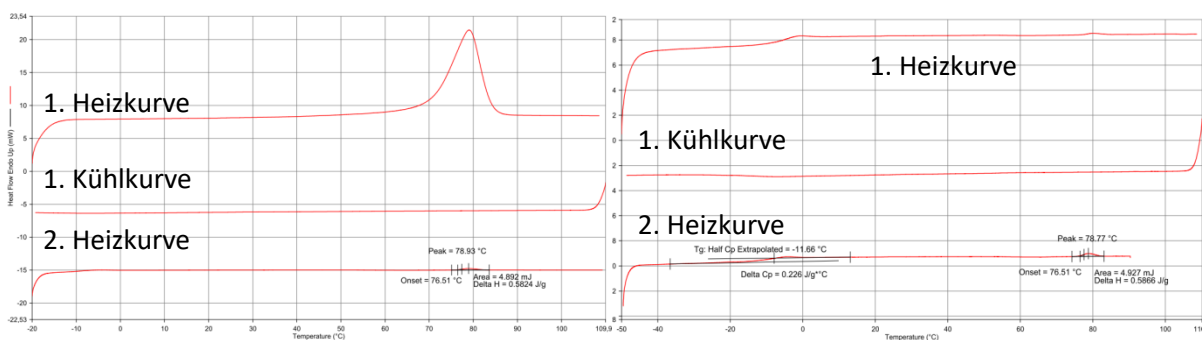
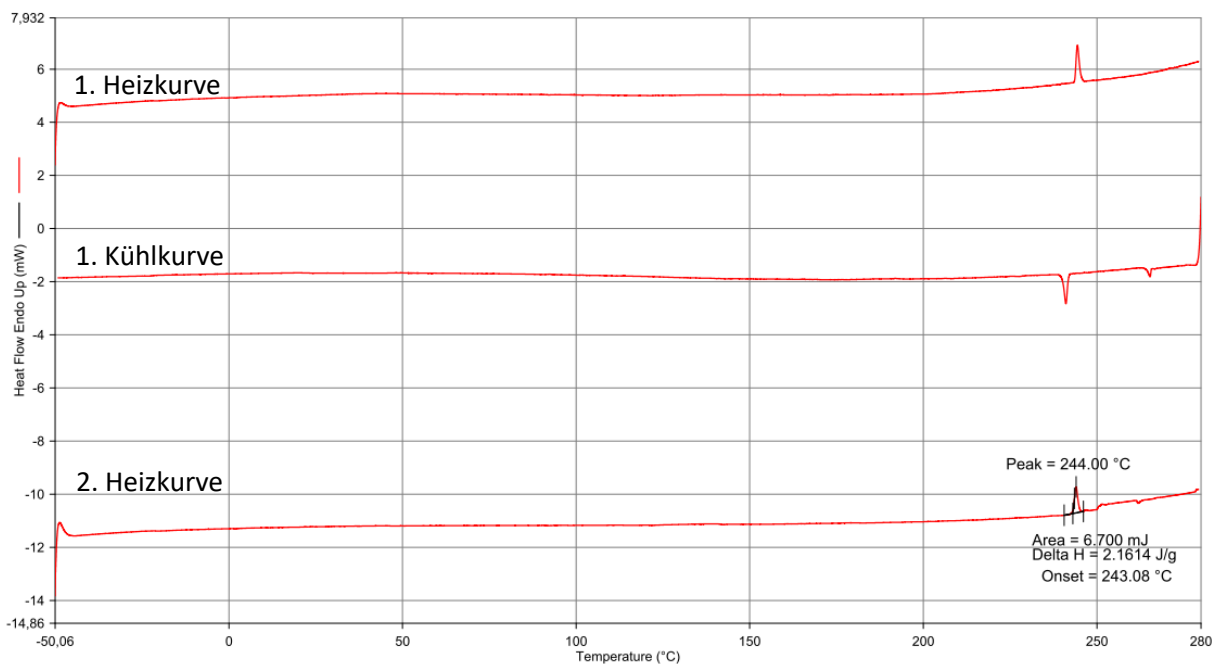


Abbildung 5.12: DSC-Thermogramme von **(124)** a) von -20 – 110 °C und b) von -50 – 110 °C

Das Thermogramm von **TOPPBI** zeigt lediglich einen Übergang (Abbildung 5.13). Die Phasenumwandlung findet bei 243 °C statt und hat eine Übergangsenthalpie von 5 kJ mol⁻¹. Die Art der Phasenumwandlung lässt sich hier ohne weitere Untersuchungen nicht genau definieren. Hinweise auf Flüssigkristallinität kann man dem Thermogramm dennoch entnehmen, so sind die geringe Unterkühlung der Probe sowie die relativ geringe Übergangsenthalpie erste Indizien für die Existenz einer flüssigkristallinen Phase. Das Fehlen eines zweiten Übergangs und der Vergleich der Übergangsenthalpien zwischen, gegebenenfalls, Schmelzübergang und dem Übergang von flüssigkristalliner in die isotrope Phase lässt eine eindeutige Bestimmung der Art des Übergangs nur in Kombination mit dem Polarisationsmikroskop zu. Verbindung **TOPPBI** zeigt fächerförmige Texturen kurz unterhalb der Übergangstemperatur von 243 °C, wie in Abbildung 5.8 in Kapitel 5.1 zu sehen ist. Diese Texturen lassen sich bei 240 °C durch Anlegen einer geringen Scherkraft in eine Schlierentextur überführen. Durch die Erkenntnisse der Polarisationsmikroskopie und DSC-Messung lässt sich der Phasenübergang eindeutig einem Übergang aus der Mesophase in die isotrope Phase zuordnen.

Abbildung 5.13: DSC-Thermogramm von **TOPPBI**

Verbindung **TOPP343** hat in der ersten Heizkurve zwei Übergänge, der erste liegt bei 139 °C, der zweite bei 199 °C. Die Übergangsenthalpie des ersten endothermen Übergangs in der ersten Heizkurve beträgt 38 kJ mol⁻¹, die des zweiten 61 kJ mol⁻¹. Beim Schmelzen einer Substanz findet eine drastische Änderung der Ordnung innerhalb der Struktur statt, die mit einer hohen Übergangsenthalpie einhergeht. Übergänge zwischen kristalliner Phase und flüssigkristalliner Phase haben typischerweise Übergangsenthalpien von < 30 kJ mol⁻¹, dem sich ein Übergang in die isotrope

Phase anschließt.^[14] Vergleicht man die Übergangsenthalpie in die isotrope Phase von **TOPP343** mit denen der anderen Übergangsenthalpien aus Tabelle 5.2, so ist diese mit 61 kJ mol^{-1} deutlich größer. Des Weiteren treten in der zweiten Heizkurve keine Übergänge mehr auf, was auf eine Inhibierung der Kristallisation hindeutet. Der Übergang einer Mesophase in die isotrope Phase ist jedoch unabhängig von der Kristallisation einer Probe und sollte in der zweiten Heizkurve erkennbar sein. Der ungewöhnlich hohe Wert der Übergangsenthalpie, das Ausbleiben eines Übergangs in der zweiten Heizkurve sowie die Beobachtungen der Polarisationsmikroskopie deuten darauf hin, dass zwei unterschiedliche kristalline Modifikationen von **TOPP343** vorliegen und diese Verbindung somit keine flüssigkristalline Phase besitzt.

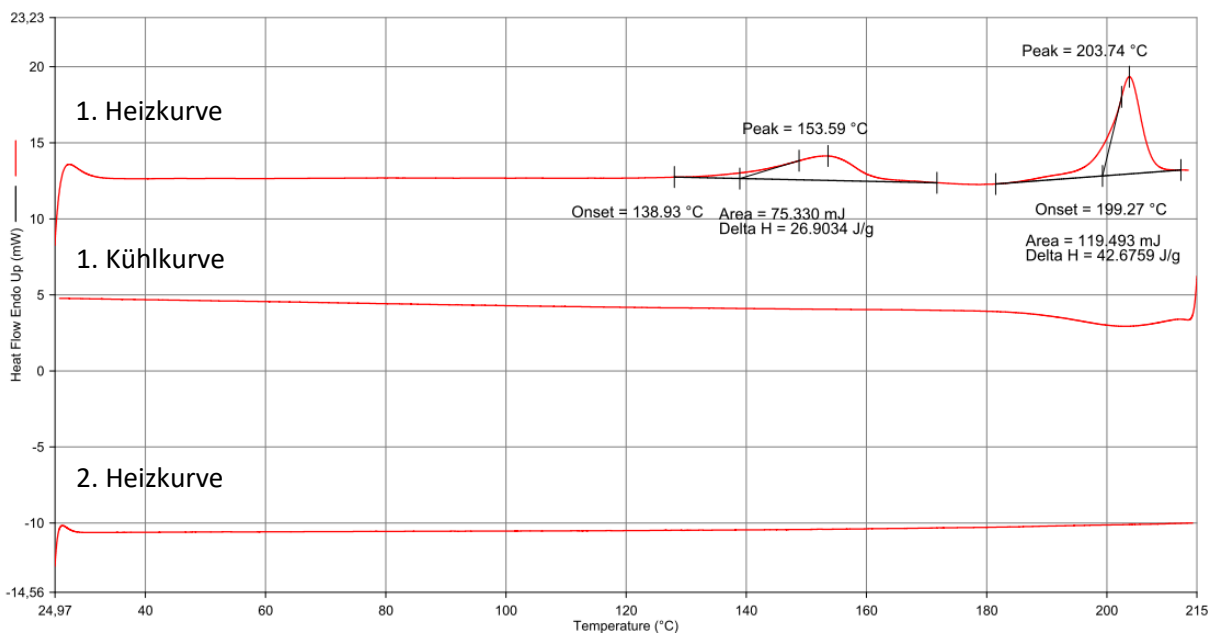
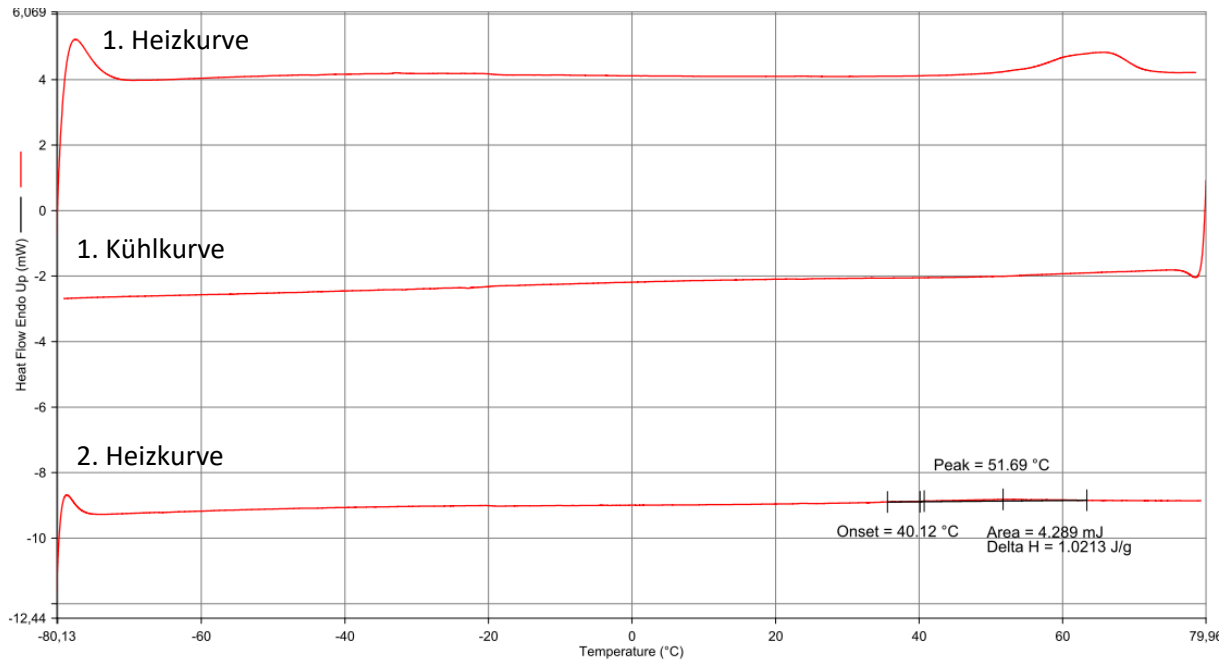


Abbildung 5.14: DSC-Thermogramm von **TOPP343**

Abbildung 5.15: Thermogramm von **TOPPTH10**

Unter dem Polarisationsmikroskop konnten bei Verbindung **TOPPTH10** keine charakteristischen Texturen beobachtet werden. Beim Scheren wurde allerdings eine Aufhellung des Bildes festgestellt, weshalb auch diese Verbindung mittels DSC untersucht wurde. Das Thermogramm ist in Abbildung 5.15 dargestellt. In der ersten Heizkurve lässt sich ein Übergang erkennen, dessen Ausbleiben in der Kühlkurve auf eine inhibierte Kristallisation schließen lässt. In der zweiten Heizkurve zeigt sich ein Übergang bei 40 °C mit einer Übergangsenthalpie von 2 kJ mol⁻¹. Das Ausbleiben von Texturen unter dem Polarisationsmikroskop und der mittels DSC nicht eindeutig identifizierbare Übergang lassen keine konkrete Aussage bezüglich der Existenz einer flüssigkristallinen Phase bei Verbindung **TOPPTH10** zu.

Für das **t-TTT1** wurde trotz fehlender Hinweise auf Flüssigkristallinität ein Thermogramm aufgenommen (Abbildung 5.16). In diesem kann ein Glasübergang bei 2 °C beobachtet werden. Durch thermische Isomerisierung in **r-TTT1** ändert sich das Phasenverhalten gravierend. Durch die geänderte Molekülgeometrie ist für **r-TTT1** kristallines Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachten. Die Analyse mittels DSC zeigt, dass **r-TTT1** bei einer Temperatur von 88 °C und einer Übergangsenthalpie von 35 kJ mol⁻¹ in die isotrope Phase übergeht (Abbildung 5.17).

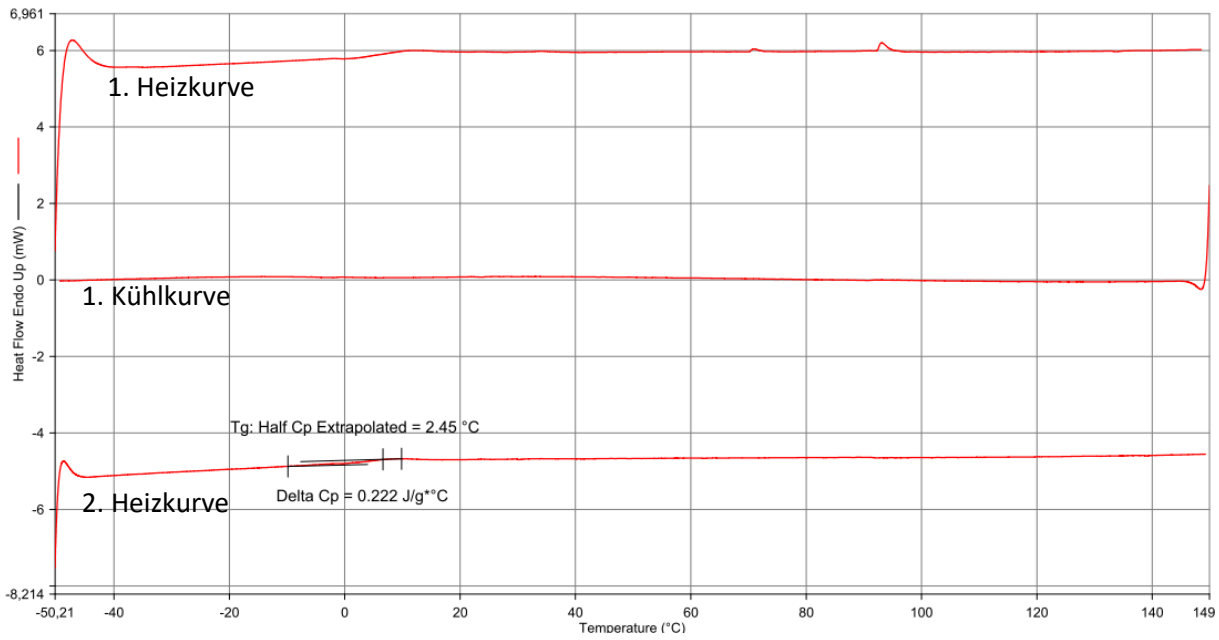


Abbildung 5.16: Thermogramm von r-TT1

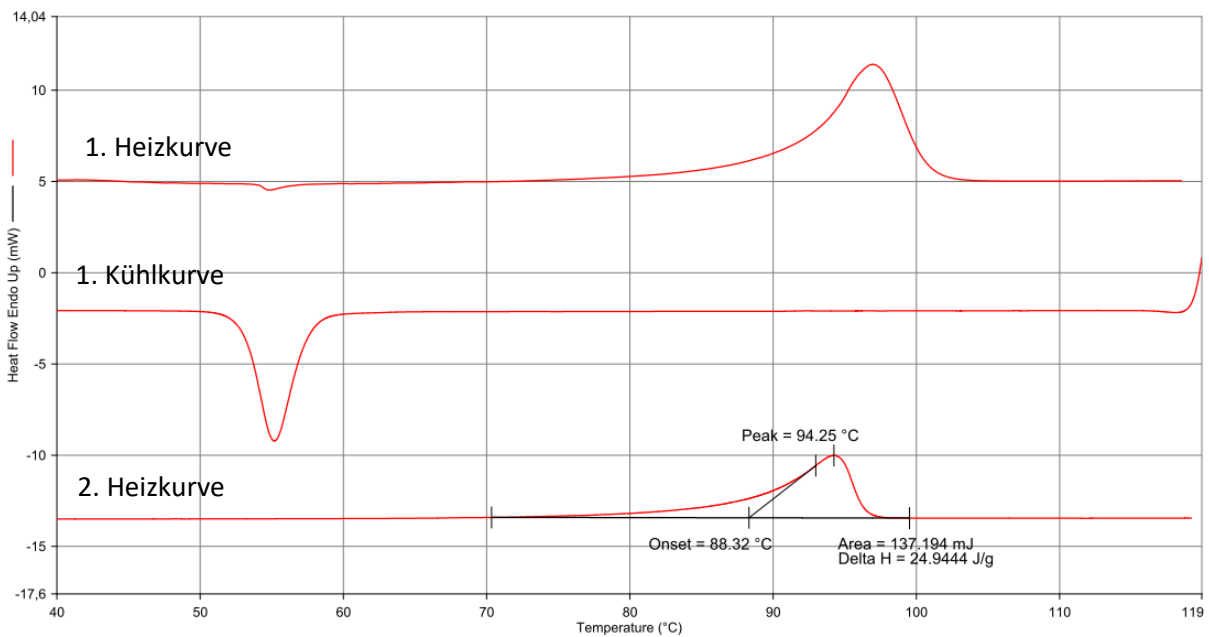


Abbildung 5.17: Thermogramm von t-TT1

Von Verbindungen, deren Texturen unter dem Polarisationsmikroskop eindeutig auf das Fehlen von flüssigkristallinen Eigenschaften hinweisen, wurden keine DSC-Messungen durchgeführt. Die mittels DSC ermittelten Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien, die mittels DSC ermittelt wurden (Werte mit ** wurden der ersten Heizkurve entnommen).

Verbindung	Substituent	T / °C	T / °C	ΔH / kJ mol ⁻¹	T / °C	ΔH / kJ mol ⁻¹
		T _g	T _{Cr → T_M}	Cr → M	T _{M → T_I}	M → I
TOPP344	3,4-OC ₄ H ₉ -Ph	103			174	5
TOPP346	3,4-OC ₆ H ₁₃ -Ph		125	4	196	7
TOPP347	3,4-OC ₇ H ₁₅ -Ph		77**	2	199	9
TOPP348	3,4-OC ₈ H ₁₇ -Ph	74			200	9
TOPP3410	3,4-OC ₁₀ H ₂₁ -Ph		76**	3	196	9
TOPP3412	3,4-OC ₁₂ H ₂₅ -Ph		-46	72	202	11
TOPP3414	3,4-OC ₁₄ H ₂₉ -Ph		-8	52	196	11
TOPP3416	3,4-OC ₁₆ H ₃₃ -Ph		19	84	188	12
TOPP3510	3,5-OC ₁₀ H ₂₁ -Ph	66	91	4	106	1
TOPP3512	3,5-OC ₁₂ H ₂₅ -Ph		61	4	85	4
TOPP3514	3,5-OC ₁₄ H ₂₉ -Ph	66			84	6
TOPP3458	3,4,5-OC ₈ H ₁₇ -Ph		76**		198	11
TOPP34510	3,4,5-OC ₁₀ H ₂₁ -Ph	67			150	6
TOPP34512	3,4,5-OC ₁₂ H ₂₅ -Ph		-41	71	95	5
TOPPNA	3,4-OC ₈ H ₁₇ -Naph	144			234	9
TOPPBI	3,4-OC ₁₀ H ₂₁ -Biph				243	5
(124)	CON(C ₆ H ₁₃) ₂		77 (T _{Cr→I})	1 (ΔH _{Cr→I})		
TOPPTH8	3,4-OC ₈ H ₁₇ -Th	40				
TOPPTH10	3,4-OC ₁₀ H ₂₁ -Th		40 (T _{Cr→I})	2 (ΔH _{Cr→I})		
<i>t</i> -TTT1	3,4-OC ₁₀ H ₂₁ -Th	2				
<i>r</i> -TTT1	3,4-OC ₁₀ H ₂₁ -Th		88 (T _{Cr→I})	35 (ΔH _{Cr→I})		

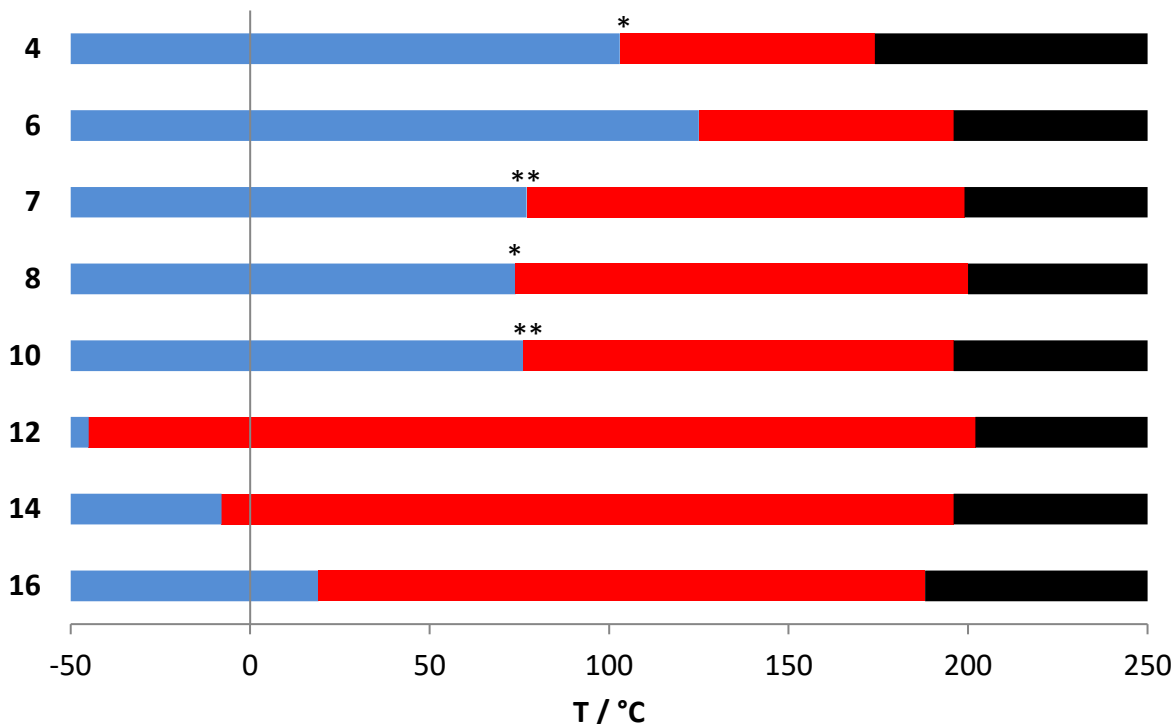


Abbildung 5.18: Graphische Darstellung der Phasenbreiten von Verbindung **TOPP344** – **TOPP3416**; Ordinate: Anzahl der Kohlenstoffe der Alkylkette; kristalline Phasen (blau), Mesophasen (rot) und isotrope Phasen (schwarz); * Glasübergänge; ** Temperaturen wurden der 1. Heizkurve entnommen

Für die 3,4-dialkoxyphenylsubstituierten TOPPs sind die Phasenbreiten in Abbildung 5.18 dargestellt. Während das propoxysubstituierte **TOPP343** noch rein kristallines Verhalten (Abbildung 5.14 und Kap. 5.1) zeigt, lässt sich für dieses Substitutionsmuster bereits ab einer Kettenlänge von vier Kohlenstoffen in den Flügelgruppen flüssigkristallines Verhalten im Temperaturbereich von 103 °C bis 174 °C beobachten. **TOPP346**, das nächste Homolog dieser Reihe, hat wie Verbindung **TOPP344** eine Phasenbreite von 71 °C, wobei sowohl der Schmelzpunkt als auch der Klärpunkt um 22 °C zu höheren Temperaturen verschoben sind. Mit steigender Kettenlänge (**TOPP346** – **TOPP3416**) variieren die Übergangstemperaturen in die isotrope Phase in einem lediglich 6 °C breiten Bereich (199 ± 3 °C). Diese geringe Änderung deutet auf eine sehr ähnliche Kern-Kern-Wechselwirkung innerhalb der Kolumnen hin (π -stacking). Gestützt wird diese Theorie aus den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Kap. 4.5) und den Ergebnissen der Weitwinkelröntgenstreuung (Kap. 5.4). Die Verschiebung des Klärpunktes von **TOPP344** zu niedrigeren Temperaturen könnte durch eine Mikrophasenseparation hervorgerufen werden. Hierbei haben nicht oder schlecht mischbare Bestandteile der Moleküle die Tendenz sich zu separieren, was zu einer Erniedrigung des Klärpunktes gegenüber den **TOPP346** – **TOPP3416** führt. Im Gegensatz zu den Klärtemperaturen ändern sich die Schmelztemperaturen mit steigender Kettenlänge drastisch. Der Übergang von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase von **TOPP346** liegt bei 125 °C, der von **TOPP3412** wurde mit -46 °C bestimmt.

Die mit je zwölf Kohlenstoffen in den lateralen Alkoxygruppen substituierte Verbindung hat nicht nur die breiteste Mesophase der untersuchten 3,4-dialkoxy-phenylsubstituierten TOPPs (246 °C), sondern auch aller in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen. Durch Erhöhen der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Peripherie steigt die Schmelztemperatur, so liegt diese für **TOPP3414** bei -8 °C und bei **TOPP3416** bei 19 °C. Vergleicht man die aus den zweiten Heizkurven der Verbindungen gewonnenen Daten (Tabelle 5.2), so lässt sich eine Phasenverbreiterung von **TOPP346** zum dodecyloxysubstituierten **TOPP3412** beobachten, gefolgt von einer kontinuierlichen Abnahme der Phasenbreite bis zu **TOPP3416**. Auf Grund der Glasübergänge bei **TOPP344** und **TOPP348** und den aus den ersten Heizkurven gewonnenen Schmelzpunkten (**TOPP347**, **TOPP3410**) lassen sich die bestimmten Phasenbreiten nur schwer mit den Daten aus der zweiten Heizkurve vergleichen.

In Abbildung 5.19 sind die Phasenbreiten der 3,5-dialkoxyphenylsubstituierten TOPPs (**TOPP3510** – **TOPP3514**) graphisch dargestellt. Verbindung **TOPP3510** hat eine Schmelztemperatur von 91 °C und eine Klärtemperatur von 106 °C. Mit steigender Kettenlänge sinkt die Klärtemperatur bei **TOPP3512** auf 85 °C und ist somit nahezu identisch mit dem Übergang der Mesophase in die isotrope Phase von Verbindung **TOPP3514** (84 °C). Die Breite der Mesophase von **TOPP3512** beträgt 24 °C und ist demzufolge in der untersuchten Reihe der Verbindungen mit 3,5-dialkoxyphenylsubstituierten Flügelgruppen die ausgedehnteste. Durch weiteres Erhöhen der Kettenlänge auf 14 Kohlenstoffeinheiten wird die flüssigkristalline Phase wieder schmaler, wobei diese jedoch nicht durch einen Schmelzpunkt, sondern durch einen Glasübergang begrenzt wird.

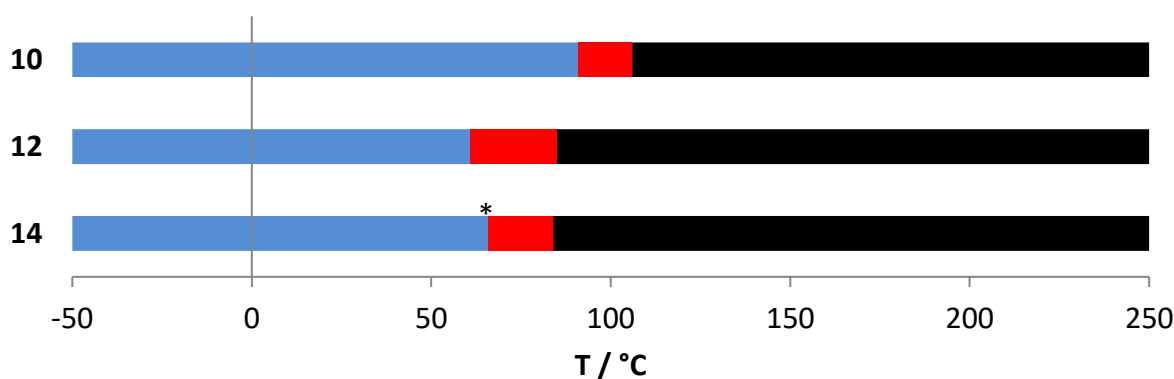


Abbildung 5.19: Graphische Darstellung der Phasenbreiten von Verbindung **TOPP3510** – **TOPP3514**; Ordinate: Anzahl der Kohlenstoffe der Alkylkette; kristalline Phasen (blau), Mesophasen (rot) und isotrope Phasen (schwarz); * Glasübergänge

Vergleicht man die 3,5- mit den 3,4-dialkoxyphenylsubstituierten TOPPs gleicher Kettenlänge, erkennt man einen drastischen Unterschied bei den Temperaturen des Übergangs aus der Mesophase in die isotrope Phase. Zwischen den Klärpunkten der beiden Regioisomere **TOPP3412** ($T_{M \rightarrow I} = 202$ °C) und **TOPP3512** ($T_{M \rightarrow I} = 85$ °C), die sich lediglich durch das 3,4- beziehungsweise 3,5-Substitutionsmuster unterscheiden, liegen 117 °C. Dies deutet darauf hin, dass die

intermolekularen Wechselwirkungen bei den 3,5-substituierten Verbindungen in den Kolonnen deutlich geringer sind, was sich auch mit WAXS-Experimenten belegen ließ (siehe Kap. 5.4). Des Weiteren kann die Symmetrie der Moleküle großen Einfluss auf die Breite der Mesophase haben, was bereits in anderen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe gezeigt wurde.^[84,114]

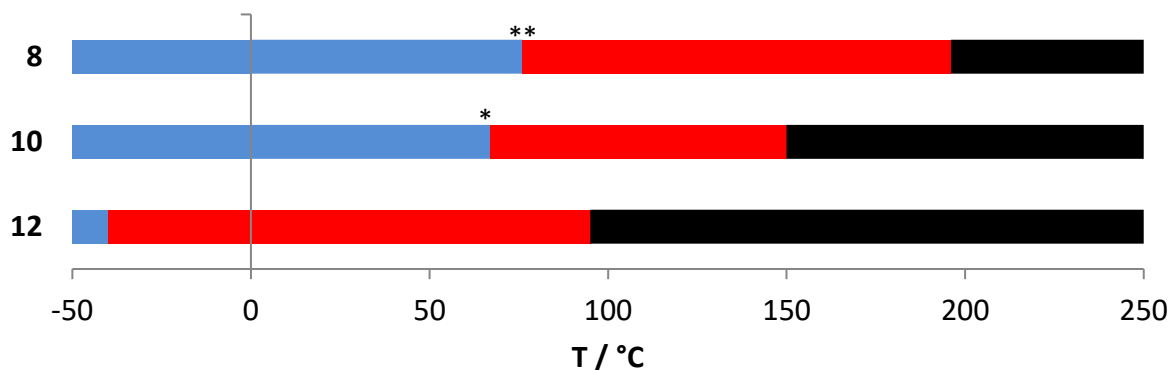


Abbildung 5.20: Graphische Darstellung der Phasenbreiten von Verbindung **TOPP3458** – **TOPP34512**; Ordinate: Anzahl der Kohlenstoffe der Alkylkette; kristalline Phasen (blau), Mesophasen (rot) und isotrope Phasen (schwarz). * Glasübergänge, ** Temperaturen wurden der ersten Heizkurve entnommen

Bei den 3,4,5-trialkoxyphenylsubstituierten TOPPs ist mit steigender Kettenlänge die Abnahme der Klärtemperatur zwischen den untersuchten Verbindungen nahezu linear, was durch eine Ausgleichsgerade in Abbildung 5.21 verdeutlicht wird. Der Übergang zwischen kristalliner und flüssigkristalliner Phase ist ebenfalls monoton abnehmend, jedoch ist hierbei kein lineares Verhalten zu erkennen. Die Phasenübergangstemperatur von **TOPP3458** wurde aus der ersten Heizkurve der DSC bestimmt, Verbindung **TOPP34510** hat einen Glasübergang bei 76 °C. Die breiteste Mesophase der Verbindungen mit 3,4,5-Substitutionsmuster hat **TOPP34512** mit 112 °C. Der Übergang von flüssigkristalliner zu isotroper Phase von **TOPP3458** wurde mit 198 °C bestimmt und ist in der Reihe der 3,4,5-trialkoxyphenylsubstituierten TOPPs der höchste gemessene Klärpunkt. Durch Vergleich der Klärpunkte der 3,4,5- mit den 3,4-alkoxyphenylsubstituierten TOPPs wird ersichtlich, dass sich der Klärpunkt von **TOPP3458** ebenfalls in dem schmalen Temperaturbereich von 199 ± 3 °C befindet. Der Einfluss der Kettenlänge in den Flügelgruppen zeigt hier einen bedeutend größeren Einfluss auf den Klärpunkt (**TOPP3458**: 198 °C gegenüber **TOPP34512**: 95 °C) als bei den bereits beschriebenen 3,4- und 3,5-dialkoxyphenylsubstituierten TOPPs.

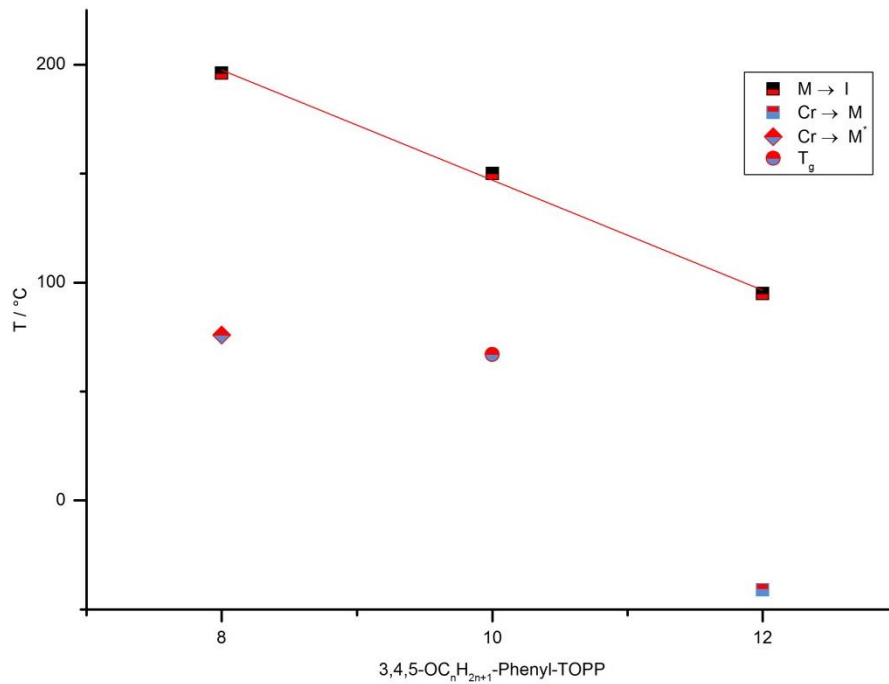
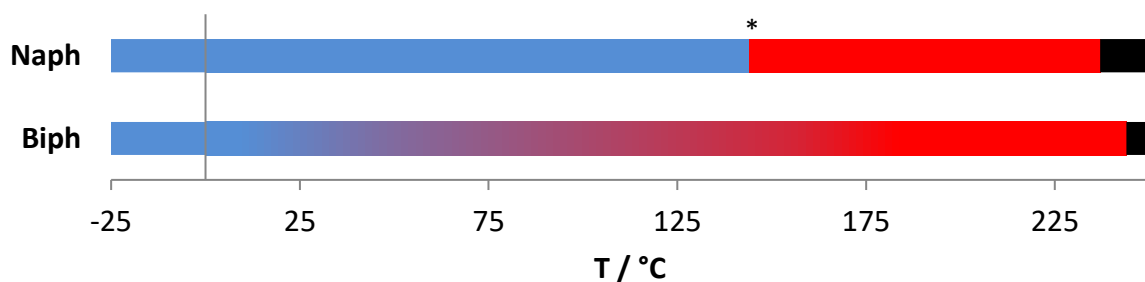


Abbildung 5.21: Phasenübergangstemperaturen 3,4,5-trialkoxyphenylsubstituierter TOPPs

In Abbildung 5.22 sind die Phasenbreiten von **TOPPNA** und **TOPPBI** abgebildet. Der Übergang von der kristallinen Phase in die Mesophase von **TOPPNA** ist die höchste bestimmte Umwandlungstemperatur ($T_g = 144$ °C) in dieser Arbeit. Die flüssigkristalline Phase erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 90 °C. Der Übergang in die isotrope Phase ist mit 234 °C höher als bei allen alkoxyphenylsubstituierten TOPPs. Der Übergang in die isotrope Phase von **TOPPBI** ist bei 243 °C, allerdings ist eine eindeutige Zuordnung der Phasengrenze zwischen mesomorpher- und kristalliner Phase auf Grund des fehlenden Übergangs nicht möglich. Die Existenz einer Mesophase ist jedoch durch Untersuchungen mittels Polarisationsmikroskopie abgesichert. Sowohl der Klärpunkt von **TOPPNA** als auch der von **TOPPBI** ist, im Vergleich zu den analogen TOPPs mit weniger ausgedehnten aromatischen Systemen, zu höheren Temperaturen verschoben. Es ist davon auszugehen, dass hier die π - π -Wechselwirkungen innerhalb der Kolumnen stärker ausgeprägt sind, sodass mehr Energie benötigt wird, um die Wechselwirkungen innerhalb der Mesophase zu überwinden.

Abbildung 5.22: Graphische Darstellung der Phasenbreiten von Verbindung **TOPPNA** und **TOPPBI**; kristalline Phasen (blau), Mesophasen (rot) und isotrope Phasen (schwarz); * Glasübergang

5.3 Thermogravimetrie

Nicht nur das Bestimmen von Phasenbreiten, Klär- und Schmelztemperaturen ist von großem Interesse, sondern auch die thermische Stabilität einer Verbindung. Zur Untersuchung der thermischen Stabilität einer Substanz, wird diese einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) unterzogen. Es wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und einem definierten Gasstrom gemessen. Zur Quantifizierung der Masse ist der inerte und temperaturstabile Probenhalter an eine Waage gekoppelt.

Exemplarisch wurde daher von Verbindung **TOPP34510** eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Hierzu wurde die Massenabnahme im Luftstrom, von 30 °C – 700 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min, detektiert. Selbst unter diesen oxidativen Bedingungen beginnt ein starker Zersetzungsprozess und die damit verbundene Massenabnahme erst ab einer Temperatur von 418 °C. Dies verdeutlicht die hohe thermische Stabilität selbst unter Gegenwart von Sauerstoff. In Abbildung 5.23 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse abgebildet.

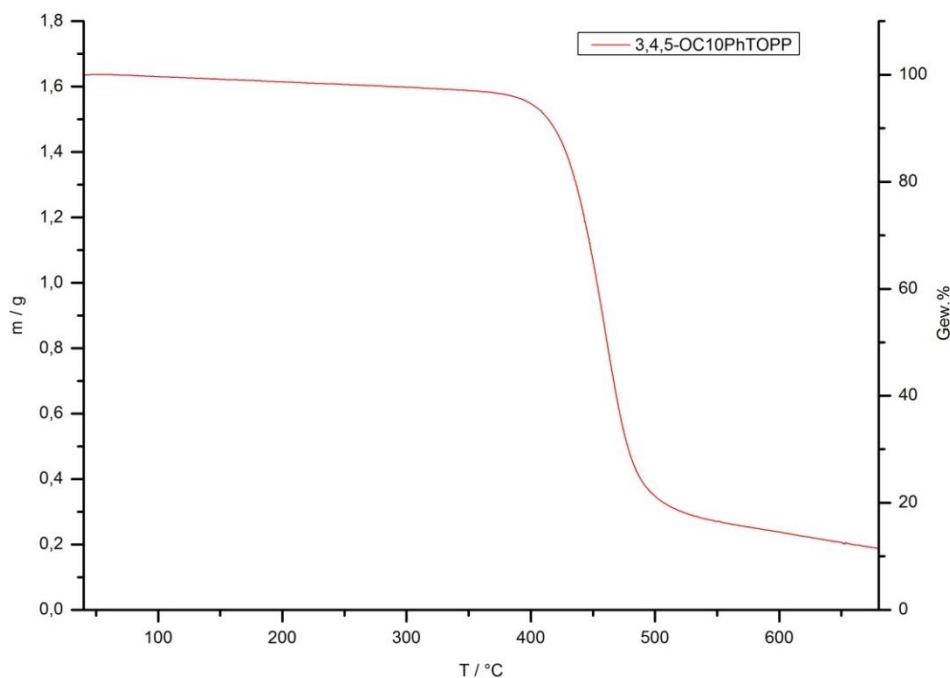


Abbildung 5.23: TGA-Diagramm von **TOPP34510**

5.4 Weitwinkelröntgenstreuung

Die Polarisationsmikroskopie liefert erste Hinweise auf die Anordnung von Mesogenen in der flüssigkristallinen Phase (Kap. 5.1).^[115] So deutet die Ausbildung dendritischer Texturen oder pseudo-fokal konischer Fächertexturen auf eine kolumnare Anordnung der einzelnen Diskoten hin.^[13,115,116] Zur Bestimmung der genauen Orientierung der Kolumnen zueinander sowie des Abstands der einzelnen Moleküle innerhalb einer Säule im flüssigkristallinen Zustand, sind tiefere Untersuchungen notwendig. Zweidimensionale Röntgenstreuexperimente wie Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) oder Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) an orientierten Fasern liefern detaillierte Informationen über den strukturellen Aufbau der flüssigkristallinen Phase.^[117] Dazu wird die Substanz in einem Extruder in der flüssigkristallinen Phase getempert. Nachdem die Moleküle ausreichend Zeit hatten sich zu orientieren, wird mit Hilfe eines Stempels und mechanischen Drucks ein Filament durch eine Auslassdüse extrudiert. Durch die Ausübung des mechanischen Drucks orientieren sich die zu Säulen gestapelten diskotischen Mesogene in der Regel parallel zur Längsachse des Filaments. Die dünne Faser wird so positioniert, dass der Röntgenstrahl möglichst in einem 90° Winkel auf die Längsachse des Filaments trifft (Abbildung 5.24). Durch periodische zwei- und dreidimensionale Überstrukturen kommt es zu Interferenzen und damit zu charakteristischen Beugungsmustern, die vom Detektor erfasst werden. Das auf diese Weise aufgenommene Diffraktogramm liefert Reflexe im Klein- (SAXS, $\theta < 5^\circ$) und Weitwinkelbereich (WAXS, $\theta > 5^\circ$) in zwei Dimensionen.^[118]

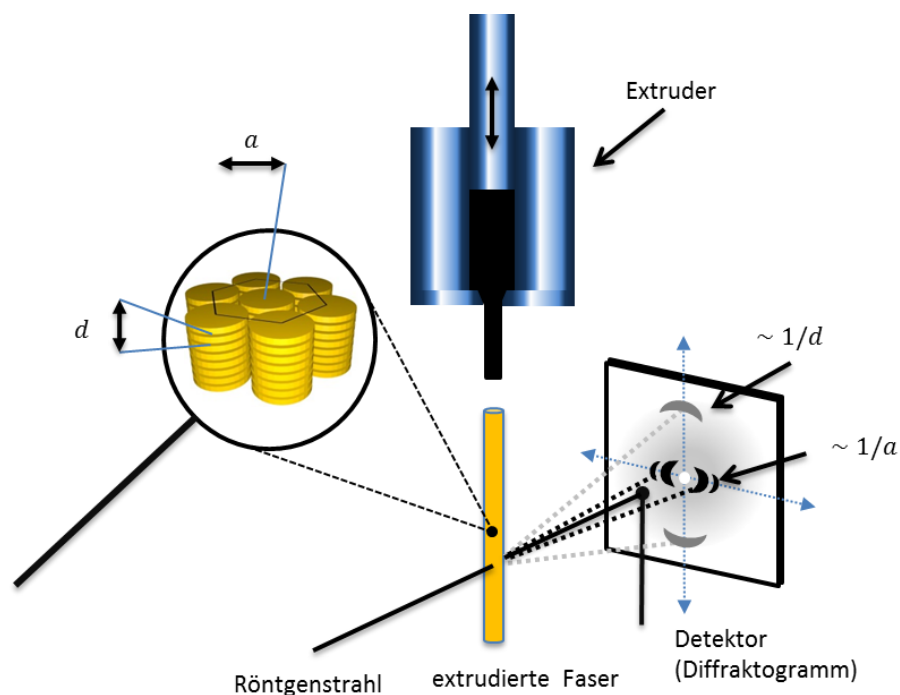


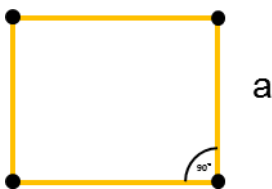
Abbildung 5.24: Schematische Darstellung eines Röntgenstreuexperimentes an einer orientierten Probe

Mit Hilfe der meridionalen Reflexe des Diffraktogramms lassen sich die mittleren Abstände der Moleküle innerhalb einer Kolumne bestimmen. Äquatoriale Reflexe liefern Informationen über Lage der Kolumnen zueinander. Reflexe, die zwischen Meridian und Äquator des Diffraktogramms liegen, deuten auf dreidimensional übergeordnete Strukturen innerhalb der Kolumne hin. Die Bragg-Gleichung^[119] erlaubt es aus der Winkelabhängigkeit der Reflexe (θ) und der Wellenlänge (λ) der monochromatischen Röntgenstrahlung (im vorliegenden Fall $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenstrahlung $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$) die Netzebenenabstände d zu berechnen.

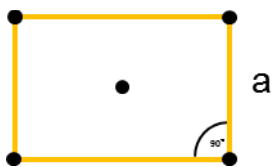
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

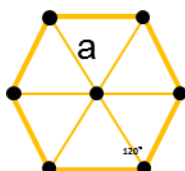
Die nach Gleichung 5.1 berechneten Netzebenenabstände können nach Zuordnung der Reflexe zu den Millerschen Indizes h , k und l über die quadratische Bragg-Gleichung 5.2 mit den Gitterkonstanten der jeweiligen Symmetrie korreliert und dem entsprechenden Kristallsystem zugewiesen werden.^[120] Auf Grund der fehlenden dreidimensionalen Fernordnung in den flüssigkristallinen Phasen ist der Index $l=0$. Damit vereinfacht sich die Gleichung 5.2, wie im Folgenden gezeigt, für das kubische, orthorhombische und hexagonale Kristallsystem (Gl. 5.3 – 5.4).^[25,121]



$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} \quad (\text{Gl. 5.3})$$



$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad (\text{Gl. 5.4})$$



$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} * \frac{1}{a^2} * (h^2 + k^2 + hk) \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Die ungeordneten Alkylketten in den Flügelgruppen der Mesogene verursachen diffuse Reflexe im Weitwinkelbereich der äquatorialen Ebene des Diffraktogramms. Der im Diffraktogramm auf der Abszisse angegebene Betrag des Streuvektors $|\vec{q}|$ wird in \AA^{-1} angegeben und definiert die Netzebenenabstände im reziproken Raum (Gl. 5.6). Durch Transformation von Gleichung 5.6 lässt sich dieser Abstand in die gängige 2θ Auftragung des Winkels überführen. Mittels der Bragg-Gleichung 5.1 kann somit der Abstand der Netzebenen d im realen Raum berechnet werden. Die reziproke Größe $|\vec{q}|$ steht über Gleichung 5.7 in direktem Bezug zu den Netzebenenabständen.

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} * \sin(\theta) \quad (\text{Gl. 5.6})$$

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{q}|} \quad (\text{Gl. 5.7})$$

An den Verbindungen **TOPP3412** und **TOPP3512** wurden zweidimensionale Röntgenexperimente (2DWAXS) in Kooperation mit T. Marszalek und W. Pisula vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt, um die Strukturen innerhalb des flüssigkristallinen Zustands zu untersuchen. In Abbildung 5.25 a) und b) sind die aufgenommenen Diffraktogramme des 3,4-didecyloxyphenylsubstituierten TOPPs und des 3,5-didecyloxyphenylsubstituierten TOPPs abgebildet.

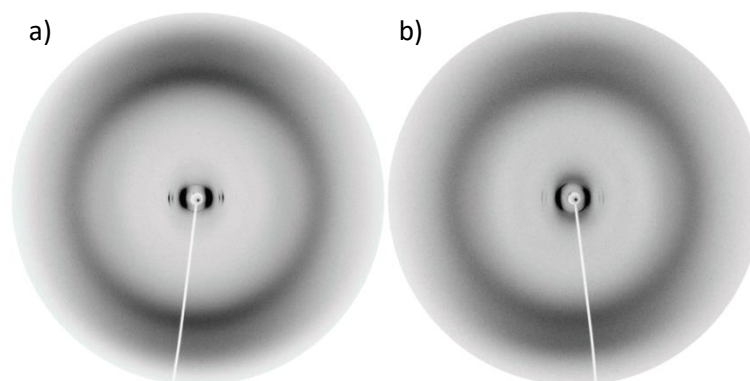


Abbildung 5.25: 2DWAXS Diffraktogramme von a) **TOPP3412** und b) **TOPP3512**

Die bereits beschriebene Aufspaltung in einen meridionalen und einen äquatorialen Bereich, der auf Grund der Orientierungsanisotropie der Mesogene im Filament entsteht, ist in beiden Diffraktogrammen deutlich sichtbar. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Reflexe des 3,4-didodecyloxy-substituierten TOPPs in der äquatorialen Ebene deutlich schärfer sind als die Reflexe des 3,5-didodecyloxyphenylsubstituierten TOPPs. Der häufig diffuse Halo bei großen Winkeln deutet auf isotrop verteilte Alkylketten hin, was auf einen weichen Charakter des Materials schließen lässt.

Eine dreidimensionale Ordnung liegt nicht vor, da diese zu weiteren Reflexen zwischen meridionaler und äquatorialer Achse führen müsste.^[122] Um die Millerschen Indizes den Reflexen besser zuweisen zu können, wird die Intensität der Reflexe gegen den Betrag des Streuvektors aufgetragen. Die Diagramme für die Verbindungen **TOPP3412** und **TOPP3512** sind in Abbildung 5.26 dargestellt.

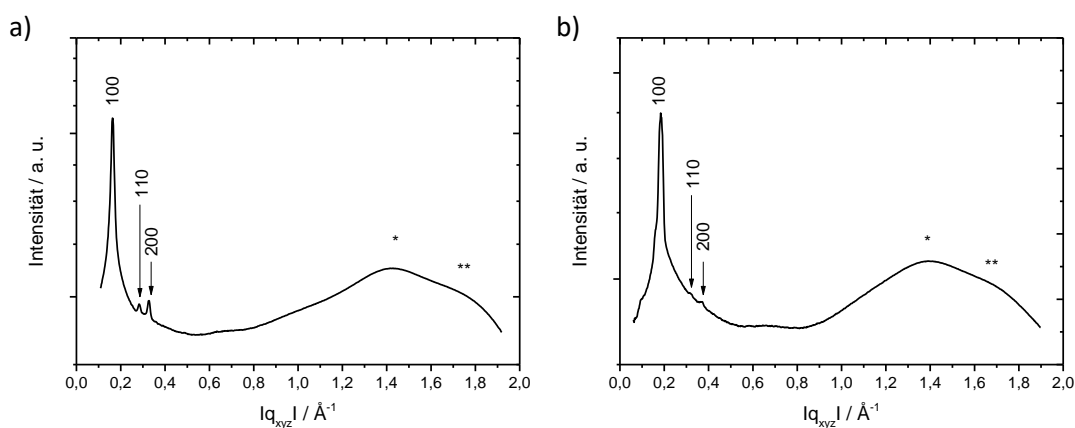


Abbildung 5.26: Auftragung des Betrags des Streuvektors gegen die Intensität der Reflexe für a) **TOPP3412** und b) **TOPP3512** * kennzeichnet den Reflex zur Bestimmung des mittleren Alkylkettenabstands, ** kennzeichnet den Reflex zur Bestimmung

Die Zuordnung der Reflexe ist mit den in diesem Kapitel vorgestellten mathematischen Mitteln erfolgt (Abbildung 5.26). Die sehr geringe Intensität der Reflexe hkl (110) und hkl (200) ist typisch für flüssigkristalline Phasen und ist bedingt durch die fehlende Fernordnung der Moleküle. Für das 3,4-didecyloxyphenylsubstituierte TOPP (Abbildung 5.26 a) lässt sich somit eine hexagonale Anordnung der Kolumnen mit einer Gitterkonstanten von $a_h = 4,45$ nm in der Mesophase bestimmen. Der Abstand der einzelnen Scheiben innerhalb der Kolumnen ist mit $d = 0,36$ nm in einer für π - π -Wechselwirkungen typischen Größenordnung.^[27] Auch bei dem 3,5-didecyloxyphenylsubstituierten TOPP liegt eine hexagonale kolumnare Anordnung in der Mesophase zu Grunde. Mit einem Gitterparameter von $a_h = 3,95$ nm sind die interkolumnaren Abstände deutlich geringer als bei **TOPP3412**. Die Entfernung der einzelnen Diskoten innerhalb einer Kolumne ist mit $d = 0,38$ nm etwas größer als bei **TOPP3412**, liegt aber immer noch in einem Bereich in dem starke π - π -Wechselwirkungen stattfinden können. Eine mögliche Begründung für die dichtere Anordnung der Kolumnen könnte die höhere Symmetrie von **TOPP3512** gegenüber **TOPP3412** sein. Der mittlere Alkylkettenabstand liegt mit $0,44$ nm für **TOPP3412** und $0,45$ nm für **TOPP3512** in einem sehr ähnlichen Bereich. Beide Verbindungen weisen diffuse Halos im Weitwinkelbereich auf, die durch die ungeordneten Alkylketten in der Peripherie der Mesogene hervorgerufen werden. Des Weiteren sind im Weitwinkelbereich neben den Halos breite diffuse Reflexe auf dem Meridian zu erkennen. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich die nicht planaren Tetraphenylpyrazinkerne (siehe Kap. 4.5) in der flüssigkristallinen Phase zu ungeordneten Kolumnen stapeln (Col_d). Für Verbindung **TOPP3412** passen die in der zweidimensionalen Röntgenstreuung ermittelten Ergebnisse zu den unter dem

Polarisationsmikroskop gefundenen Fächertexturen, die nach Dierking ebenfalls für eine kolumnare Überstruktur von Diskoten innerhalb der flüssigkristallinen Phase stehen. Die unter dem Polarisationsmikroskop beobachtete Mosaiktextur von **TOPP3512** deutet eigentlich auf eine smektische Phase eines calamitischen Mesogens oder auf eine B_1 Phase eines gebogenen (*bent-core*) Moleküls in der Mesophase hin.^[13] Dies steht im Widerspruch zu den eindeutigen Ergebnissen aus der Röntgenstreuung, die eine Stapelung der Moleküle zu Kolumnen zeigen, welche sich letztendlich zu einer hexagonalen Überstruktur orientieren. Es ist demnach nur bedingt möglich anhand der beobachteten Texturen unter dem Polarisationsmikroskop Rückschlüsse auf die Molekülgeometrie einer Verbindung oder deren Überstrukturen in der Mesophase zu ziehen.

6 Optische Spektroskopie

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften wurden UV-Vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Besonderer Fokus wurde dabei auf die solvatochromen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen gelegt. Zusätzlich wurden die acidochromen Eigenschaften ausgewählter Substanzen untersucht. Bei Verbindungen, die flüssigkristalines Verhalten zeigen, wurden zusätzlich die Absorptions- und Fluoreszenzspektren dünner Filme vor und nach Tempern im Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase aufgenommen.

6.1 Grundlagen

Wird Materie mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, passiert ein Teil des Lichts die Grenzfläche zwischen Material und Umgebung, der restliche Anteil wird reflektiert. Die Anzahl der transmittierten Photonen kann beim Durchdringen der Probe durch Streuung oder Absorption abnehmen. Trifft Strahlung im Frequenzbereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts auf eine isotrope, homogene Phase mit vernachlässigbarer Streuung, kommt es zu Wechselwirkungen des Lichts mit einzelnen Molekülen. Neben elastischen und quasielastischen Prozessen können, durch Absorption, Übergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen im Molekül erfolgen. Die Energie, die mit dem absorbierten Photon vom Molekül aufgenommen wird, entspricht der Energiedifferenz des Grundzustands und des angeregten Zustands (Abbildung 6.1). Die thermische Besetzung der Schwingungszustände des elektrischen Grundzustands folgt einer Boltzmann-Verteilung. Bei Raumtemperatur geschieht die Absorption fast ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands des Moleküls (S_0, ν_0) in meist höhere Schwingungszustände des ersten elektronisch angeregten Zustands ($S_{x>0}, \nu_x$), der den Ausgangspunkt für die meisten elektronischen Übergänge darstellt.

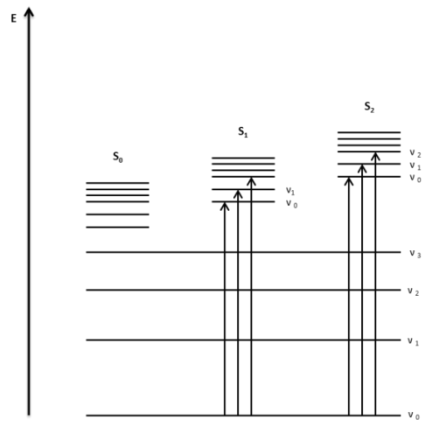


Abbildung 6.1: Mögliche Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand (S_0) in Schwingungszustände (v_x) elektronisch angeregter Zustände ($S_{x>1}$)

Der Übergang aus dem Grundzustand in einen Schwingungszustand des ersten elektronisch angeregten Zustands findet in einem Zeitintervall von 10^{-15} s statt – zu schnell für eine signifikante Positionsänderung der, gegenüber den Elektronen deutlich schwereren und damit trägeren, Atomkerne (Franck-Condon-Prinzip). Zur besseren Veranschaulichung werden die elektronischen Zustände durch Morse-Potentialkurven beschrieben, zwischen denen, auf Grund der als konstant angenommenen Kernkoordinaten, die Übergänge vertikal stattfinden (Abbildung 6.2). Hierbei gilt: Je größer das Überlappungsintegral der Schwingungs-Wellenfunktion der beiden elektronischen Zustände, desto höher die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs.^[123]

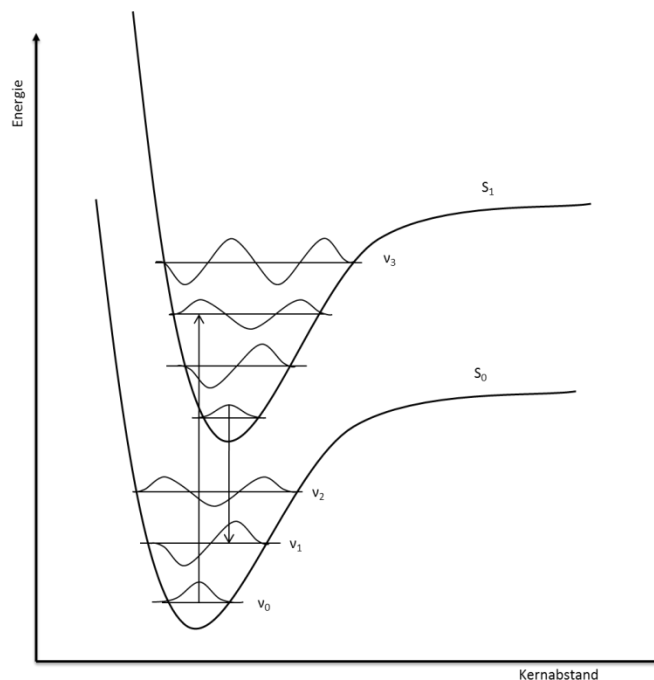


Abbildung 6.2: Potentialkurven des Grundzustands (S_0) und des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) eines zweiatomigen Moleküls, v_x = Schwingungszustände

Dem Absorptionsprozess können sich verschiedene Prozesse anschließen, die das angeregte Molekül wieder in seinen Grundzustand überführen.

Die spontane Emission eines Photons aus dem elektronisch angeregten Singulettzustand in den elektronischen Grundzustand wird als Fluoreszenz bezeichnet. Der Spin des Elektrons bleibt dabei erhalten. Strahlungslose Desaktivierungsprozesse, bei denen Energie in Form von Rotations-, Schwingungs- oder Translationsenergie an die Umgebung abgegeben wird, konkurrieren mit der Fluoreszenz. Im Jablonski-Diagramm (Abbildung 6.3) werden diese Prozesse graphisch dargestellt. Nach der Absorption eines Lichtquants in ein angeregtes Schwingungsniveau eines höheren elektronisch angeregten Zustands findet in der Regel keine Fluoreszenz statt. Durch *internal conversion* (IC) und Schwingungsrelaxation (SR) wird die Schwingungsenergie durch Stöße in thermische Energie umgewandelt und an die Umgebung abgegeben. Die mit einer Halbwertszeit von etwa 10^{-12} s ablaufende Schwingungsrelaxation führt zu einem Übergang des Elektrons in den Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands. Fällt das Elektron nun, unter Emission eines Photons, in ein Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands, so entspricht die Wellenlänge des Lichtquants der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen. Die Energie des emittierten Photons ist kleiner als die Energie des absorbierten Photons und führt zu einer Verschiebung der Emissionswellenlänge in den längerwelligen Bereich des Spektrums (Stokes-Verschiebung). Durch Stöße wird die Schwingungsenergie erneut abgegeben, bis der Grundzustand des Moleküls erreicht ist. Nach der Regel von Kasha erfolgt die Fluoreszenz fast immer aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands und ist weitestgehend unabhängig von der Anregungswellenlänge.^[124] Ein Konkurrenzprozess der Fluoreszenz ist *internal conversion* (IC), die in einem Zeitfenster von 10^{-12} s abläuft. Sie erfolgt, wenn der Grundzustand eines elektronisch angeregten Zustands sehr nahe an höheren Schwingungsniveaus des darunter befindlichen elektronischen Zustands liegt. Ein vergleichbarer Übergang, der unter Spin-Inversion in Triplettzustände (T_1) erfolgt, heißt *inter system crossing*. Dieser Spin-verbotene Übergang zwischen Niveaus unterschiedlicher Multiplizität hat eine Lebensdauer zwischen 10^{-6} und 10^1 s. Das im Triplett-Zustand befindliche Elektron kann durch Aussenden eines Lichtquants wieder in den Grundzustand des Moleküls überführt werden. Dieser strahlende Konkurrenzprozess wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Die durch die Strahlung absorbierte Energie eines Fluorophors kann zum Brechen und Neuknüpfen chemischer Bindungen führen (Chem) und dieses somit seine Energie abführen. Ein komplexerer Vorgang der Relaxation in den elektronischen Grundzustand ist der Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET). Sofern ein geeignetes Akzeptormolekül vorhanden ist, dessen Absorptionsspektrum ausreichend mit dem Emissionsspektrum des Fluorophors (Donor) überlappt und es sich in einem Abstand von 2 nm – 10 nm zu ihm befindet, kann es zu strahlungslosem Energietransfer zwischen Donor- und Akzeptormolekül kommen. Erfolgt die Übertragung der

Anregungsenergie durch Stöße auf Quencher-moleküle wie beispielsweise Sauerstoff, wird diese Energie vom Quencher strahlungslos an die Umgebung abgegeben (Q).

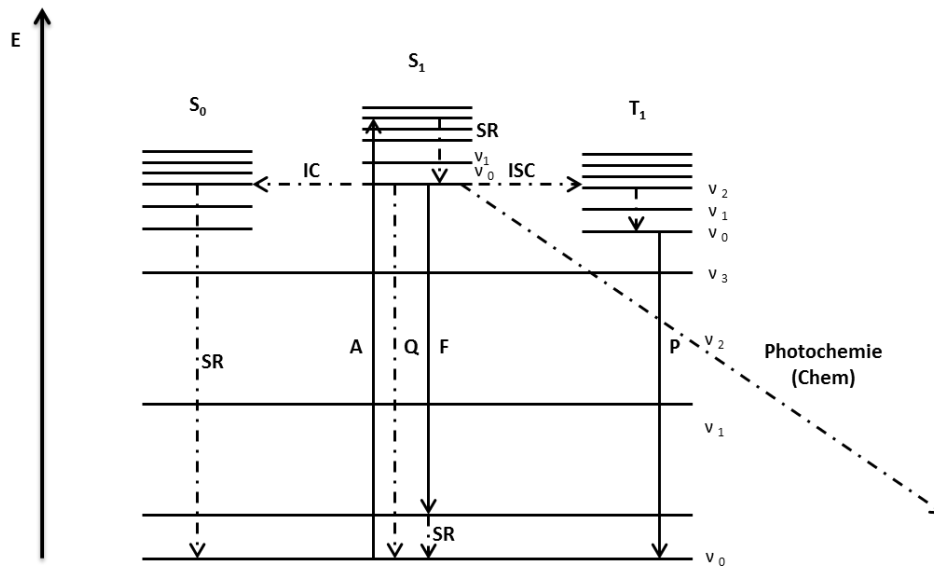


Abbildung 6.3: Jablonski-Diagramm möglicher Übergänge, F = Fluoreszenz, SR = Schwingungsrelaxation, IC = internal conversion, ISC = inter system crossing, P = Phosphoreszenz, S_x = elektronischer Singulettzustand, v_x = Schwingungszustände, T_x = Triplettzustand, Q = Quenchen, A = Absorption

Die energetische Lage des angeregten elektronischen Niveaus eines Moleküls in Lösung wird zusätzlich von Wechselwirkungen mit den Molekülen des Lösemittels beeinflusst. Durch Absorption eines Photons verändert sich die Elektronendichteverteilung und damit die Polarität des angeregten Zustands deutlich im Vergleich zum Grundzustand. Die nach dem Dipolmoment des Grundzustands antiparallel orientierten Dipolmomente der Lösemittelmoleküle ordnen sich in einem Zeitintervall von 10^{-10} s neu. Zunächst bleibt die Solvathülle durch den wesentlich schneller verlaufenden Absorptionsprozess (10^{-15} s) unverändert. Die Energie des angeregten Zustands verringert sich durch Umordnen der Lösemittelmoleküle in Richtung des Dipolmoments des angeregten Zustands. Aus diesem Gleichgewichtszustand heraus erfolgt die Fluoreszenz. Das Niveau des elektronischen Grundzustands wird nach erneuter Umorientierung der Solvathülle in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand relaxiert.^[125] In Abbildung 6.4 ist der Fluoreszenzzyklus mit der Änderung der Solvathülle schematisch dargestellt. Die ausgeprägte Änderung der Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima in Abhängigkeit der Polarität des Lösemittels wird als Solvatochromie bezeichnet. Durch Stabilisierung des angeregten Zustands durch polare Lösemittel wird die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand kleiner (positive Solvatochromie). Die Maxima erfahren eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung). Diese Stabilisierung kann so stark sein, dass es zur vollständigen Löschung der Fluoreszenz kommt. Dieser Effekt wird als Lösemittelrelaxation bezeichnet.

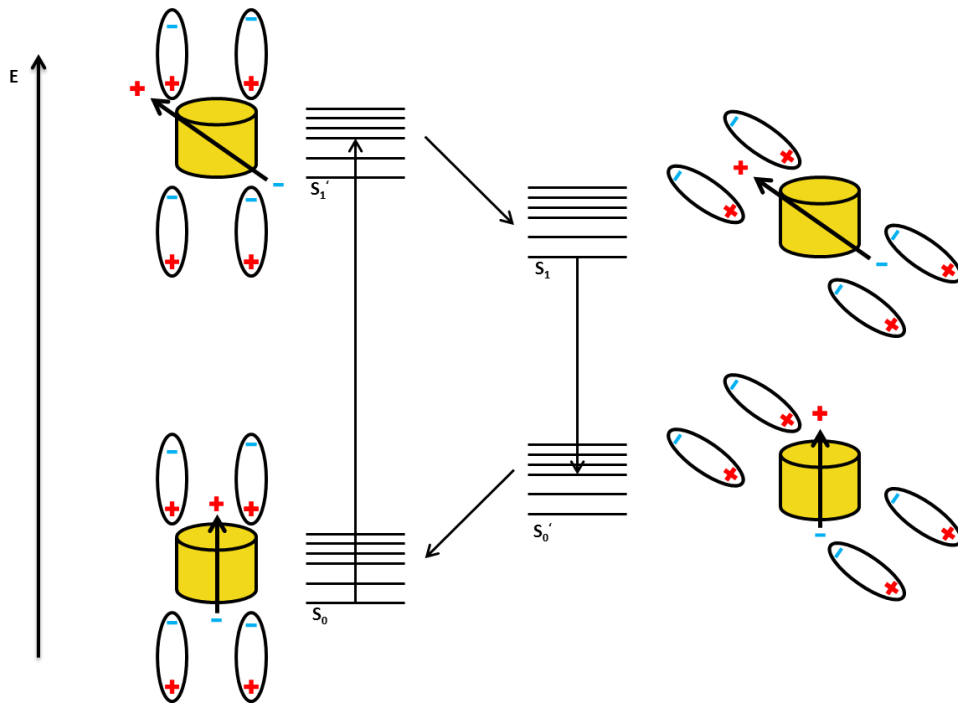


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Fluoreszenzzyklus mit Umorientierung der Solvathülle

Je nach Art des Moleküls kann es durch Lösemittelmoleküle auch zu einer Stabilisierung des Grundzustands gegenüber dem angeregten Zustand kommen. In diesem Fall wird die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen größer (negative Solvatochromie). Die Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren werden zu kürzeren Wellenlängen (hypsochrom) verschoben (Blauverschiebung).^[126] In Abbildung 6.5 sind die Einflüsse von Lösemitteln mit steigender Polarität auf den Grund- und angeregten Zustand schematisch dargestellt.

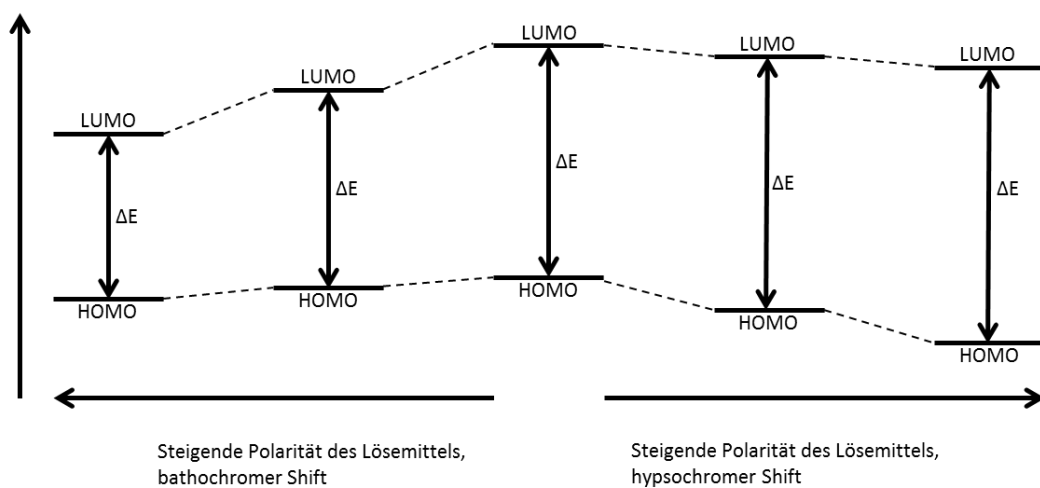


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung positiver (links) und negativer (rechts) Solvatochromie

Ein Maß für die Absorption (A) elektromagnetischer Strahlung ist der Extinktionskoeffizient (ϵ). Er lässt sich über das Lambert-Beersche Gesetz (Gl. 6.1) bestimmen, nach dem die Lichtabsorption proportional zur Konzentration (c) einer farbigen Lösung ist. Des Weiteren besteht eine Proportionalität zwischen der Lichtabsorption bei konstanter Konzentration der Probe und der Länge, die das Licht durch die Probe zurücklegt (d). I_0 : Intensität des einfallenden Lichts, I : Intensität des transmittierten Lichts.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon * c * d \quad (\text{Gl. 6.1})$$

6.2 Solvatochrome Eigenschaften der TOPPs

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der TOPPs erfolgte durch UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie bei Raumtemperatur. Die solvatochromen Eigenschaften der Verbindungen wurden durch Messungen in Lösemitteln unterschiedlicher Polarität, die in den entsprechenden Tabellen aufgeführt sind, untersucht. Zur Messung wurde eine Stammlösung der zu untersuchenden Substanz in Dichlormethan hergestellt ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Diese wurde für die Absorptionsmessungen mit den verschiedenen Lösemitteln auf $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L verdünnt. Für die Fluoreszenzmessungen wurden die Chromophorkonzentrationen auf $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L verringert. Die auf ihre solvatochromen Eigenschaften untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima im Bereich von 300 – 600 nm, die Extinktionskoeffizienten sowie die Stokes-Verschiebung der einzelnen Messungen sind in Tabelle 6.2 angegeben.

Tabelle 6.1: Übersicht der auf ihre solvatochromen Eigenschaften untersuchten Verbindungen

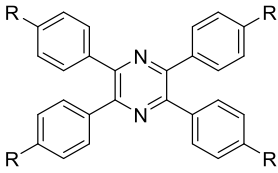
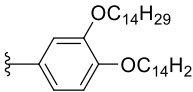
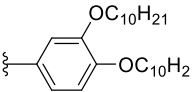
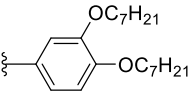
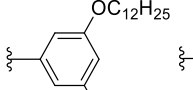
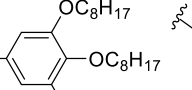
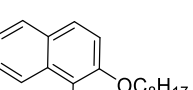
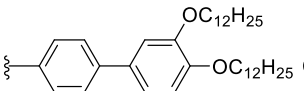
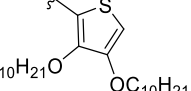
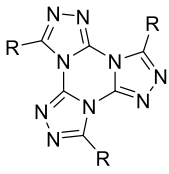
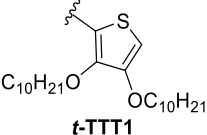
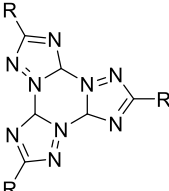
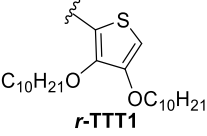
Kern	Substituent R
	 <p>TOPP3414</p>  <p>TOPP3410</p>  <p>TOPP347</p>  <p>TOPP3512</p>  <p>TOPP3458</p>  <p>TOPPNA</p>  <p>TOPPBI</p>  <p>TOPPTH10</p>
	 <p>t-TTT1</p>
	 <p>r-TTT1</p>

 Tabelle 6.2: Angegeben sind: Absorptions- (λ_{\max}) und Emissionsmaxima ($\lambda_{\max,Fl}$) in Lösung mit entsprechenden Extinktionskoeffizienten (ϵ), die Stokes-Verschiebung ($\Delta\tilde{\nu}^{St}$) und Nebenmaxima in (). Die Anregungswellenlänge der Fluoreszenzspektren beträgt 345 nm (λ_{exc}).

Verbindung	Lösemittel	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max,Fl} / \text{nm}$	$\Delta\tilde{\nu}^{St} / \text{cm}^{-1}$
TOPP3414	Cyclohexan	363	90157	446,5	5152
	Toluol	363	99398	455,0	5570
	Dichlormethan	358	99620	452,5	5834
TOPP3410	Cyclohexan	363	83616	447,5	5202
	Toluol	364	104159	451,5	5300
	Dichlormethan	357	101127	456,5	6105
TOPP347	Cyclohexan	362	82144	447,5	5278
	Toluol	363	97830	451,0	5400
	Dichlormethan	357	92826	456,5	6105
TOPP3512	Cyclohexan	316 (360)	89171	444,0	(5255)
	Toluol	318 (360)	86135	445,0	(5306)
	Dichlormethan	314 (354)	91580	442,0	(5153)
TOPP3458	Cyclohexan	364	92001	446,0	5051
	Toluol	362	91289	450,5	5427
	Dichlormethan	356	97428	468,0	6722

Verbindung	Lösemittel	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max.\text{Fl}} / \text{nm}$	$\Delta\tilde{\nu}^{\text{St}} / \text{cm}^{-1}$
TOPPNA	Cyclohexan	364	103623	442,0	4848
	Toluol	366	110740	451,0	5149
	Dichlormethan	362	113360	-	-
TOPPBI	Cyclohexan	350	106063	444,0	6049
	Toluol	360	135872	447,5	5431
	Dichlormethan	356	138744	463,0	6492
TOPPTH10	Cyclohexan	366	93505	448,0	5001
	Toluol	366	96045	452,0	5199
	Dichlormethan	360	96926	453,0	5703
	Ethanol	360	99336	452,0	5654
t-TTT1*	Cyclohexan	288	32200	-	-
	Toluol	288	30246	-	-
	Dichlormethan	290	29008	-	-
	Acetonitril	278	27280	-	-
	Ethanol	290	28612	-	-
r-TTT1*	Cyclohexan	296	33559	364,0	6311
	Toluol	296	37285	367,0	6536
	Dichlormethan	298	35733	381,5	7345
	Acetonitril	294	36792	392,5	8536
	Ethanol	292	36067	383,5	8171

Bis auf **TOPPTH10** (Glas) liegen alle mittels UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersuchten TOPPs als gelbe Feststoffe vor, die unter Bestrahlung mit UV-Licht blaues beziehungsweise violettes Licht emittieren. Alle untersuchten TOPPs bilden in Dichlormethan gelbe Lösungen, die zum Teil schon im Tageslicht fluoreszieren. Die in den verschiedenen Lösemitteln bestimmten Fluoreszenzmaxima von **TOPP3410** liegen in einem Bereich von 447,5 – 456,5 nm. Die Lagen der Absorptionsmaxima von **TOPP3410** (Abbildung 6.6) weisen eine sehr schwache hypsochrome Verschiebung von Cyclohexan nach Dichlormethan ($\Delta\lambda_{\max} = 6 \text{ nm}$) auf. Mit steigender Lösemittelpolarität von Cyclohexan nach Dichlormethan weist Verbindung **TOPP3410**, konträr zum Absorptionsverhalten, eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzmaxima um 9 nm von Cyclohexan nach Dichlormethan auf (Abbildung 6.6). Mit steigender Lösemittelpolarität wird demnach sowohl der Grundzustand als auch der angeregte Zustand, aus dem die Fluoreszenz erfolgt, stabilisiert. Durch diese Stabilisierungen kommt es zu einer Vergrößerung der Stokes-Verschiebung von Cyclohexan nach Dichlormethan (Cyclohexan: $\Delta\tilde{\nu}^{\text{St}} = 5202 \text{ cm}^{-1}$, Dichlormethan: $\Delta\tilde{\nu}^{\text{St}} = 6105 \text{ cm}^{-1}$). Des Weiteren sind die Extinktionskoeffizienten von **TOPP3410** im unpolaren Cyclohexan geringer als in den polareren Lösemitteln Toluol und Dichlormethan. Die bei **TOPP3410** gemachten Beobachtungen über das solvatochrome Verhalten der Absorption und der Fluoreszenz, deren Stokes-Verschiebungen zueinander sowie der Einfluss der Polarität des Lösemittels auf die

Extinktionskoeffizienten, treffen ebenso auf die homologen Verbindungen **TOPP3414** und **TOPP347** zu. Diese Ergebnisse bestätigen die bereits von Glang 2009 gemachten Beobachtungen an alkoxyphenylsubstituierten Tristriazolotriazinen^[83] und zeigen den geringen Einfluss der Kettenlänge auf das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten auch für alkoxyphenylsubstituierte TOPPs, weshalb auf die Untersuchung weiterer homologer Reihen verzichtet wurde.

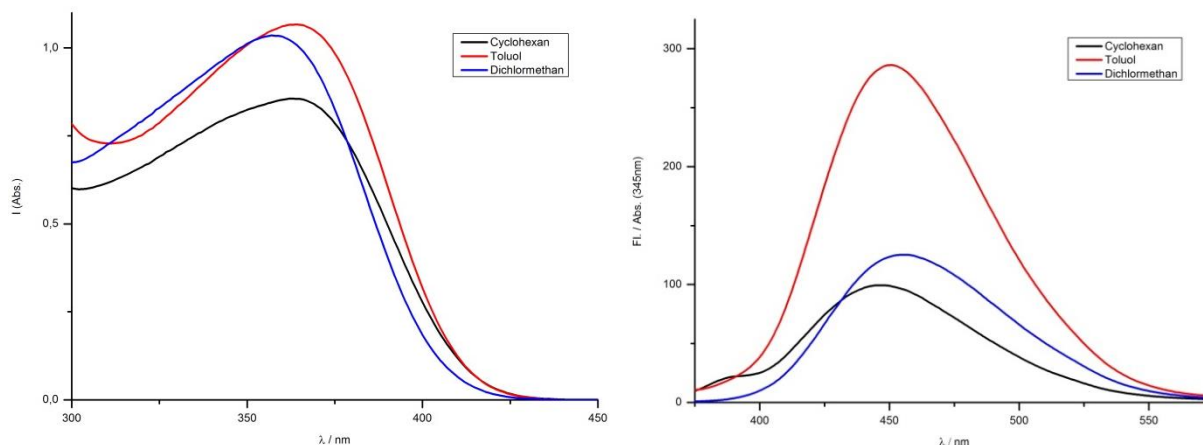


Abbildung 6.6: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) von **TOPP3410**

Die Absorptionsspektren von Verbindung **TOPP3512** weisen als einzige der spektroskopisch vermessenen Verbindungen zwei Absorptionsbanden im untersuchten Wellenlängenbereich auf (Abbildung 6.7). Während die Maxima der kurzwelligen Absorptionsbande im Bereich zwischen 314 – 318 nm liegen, befinden sich die Absorptionsmaxima der langwelligen Bande zwischen 354 – 360 nm. Sowohl die kurz- als auch die langwelligen Absorptionsmaxima erfahren somit keine signifikante Verschiebung in Abhängigkeit von der Polarität des Lösemittels. Zudem ist **TOPP3512** das einzige alkoxyphenylsubstituierte TOPP mit einer hypsochromen Verschiebung von Cyclohexan nach Dichlormethan.

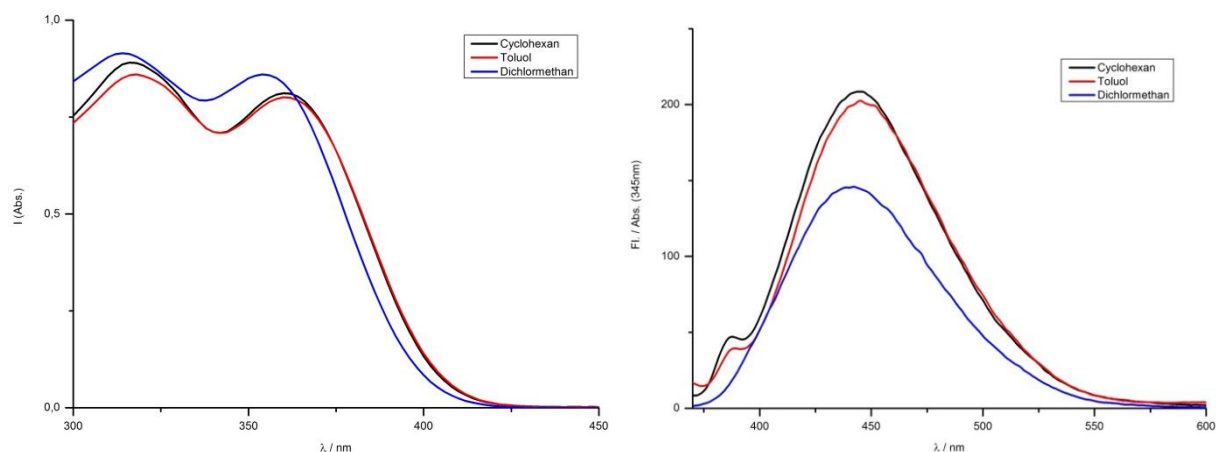


Abbildung 6.7: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) von **TOPP3512**

Die Verschiebung der Fluoreszenzmaxima von **TOPP3412** in Toluol ($\lambda_{\max} = 445,0 \text{ nm}$) zur Lösung in Dichlormethan ($\lambda_{\max} = 442,0 \text{ nm}$) beträgt lediglich 3 nm und ist dennoch die größte Verschiebung zwischen zwei Maxima in den verwendeten Lösemitteln (Abbildung 6.7). Der Extinktionskoeffizient ist in den nichtaromatischen Lösemitteln geringfügig gegenüber Toluol erhöht und die Stokes-Verschiebung nahezu konstant.

Im Vergleich zu **TOPP3410** und **TOPP3512** zeigt das trialkoxyphenylsubstituierte **TOPP3458** eine deutlich ausgeprägtere Solvatochromie mit steigender Lösemittelpolarität (Abbildung 6.8). Die Änderung der Polarität des Lösemittels von Cyclohexan über Toluol zu Dichlormethan führt zu einer bathochromen Verschiebung des Fluoreszenzmaximums um 22 nm (Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 446,0 \text{ nm}$, Toluol: $\lambda_{\max} = 450,0 \text{ nm}$, Dichlormethan: $\lambda_{\max} = 468,0 \text{ nm}$). Trotz des unterschiedlichen Substitutionsmusters liegen die Absorptionsmaxima im selben Wellenlängenbereich von $\lambda_{\max} = 360 \pm 6 \text{ nm}$ wie die der 3,4-dialkoxyphenylsubstituierten TOPPs (**TOPP3414**, **TOPP3410**, **TOPP347**) und der langwelligen Absorptionsbande des **TOPP3512**. Eine Steigerung der Polarität des Lösemittels von Cyclohexan zu Dichlormethan führt zu einer hypsochromen Verschiebung der Maxima in den UV-Vis-Spektren von **TOPP3458** (Cyclohexan: $\lambda_{\max} = 364 \text{ nm}$, Dichlormethan: $\lambda_{\max} = 356 \text{ nm}$). Zusätzlich steigt mit der Polarität des Solvens der Extinktionskoeffizient von $92001 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Cyclohexan) auf $97428 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Dichlormethan) an. Durch die Stabilisierung des elektronischen Grundzustands sowie des ersten elektronisch angeregten Zustands durch Dichlormethan, ist bei **TOPP3458** die größte Stokes-Verschiebung aller untersuchten TOPPs zu beobachten (Dichlormethan: $\Delta\tilde{\nu}^{\text{St}} = 6722 \text{ cm}^{-1}$).

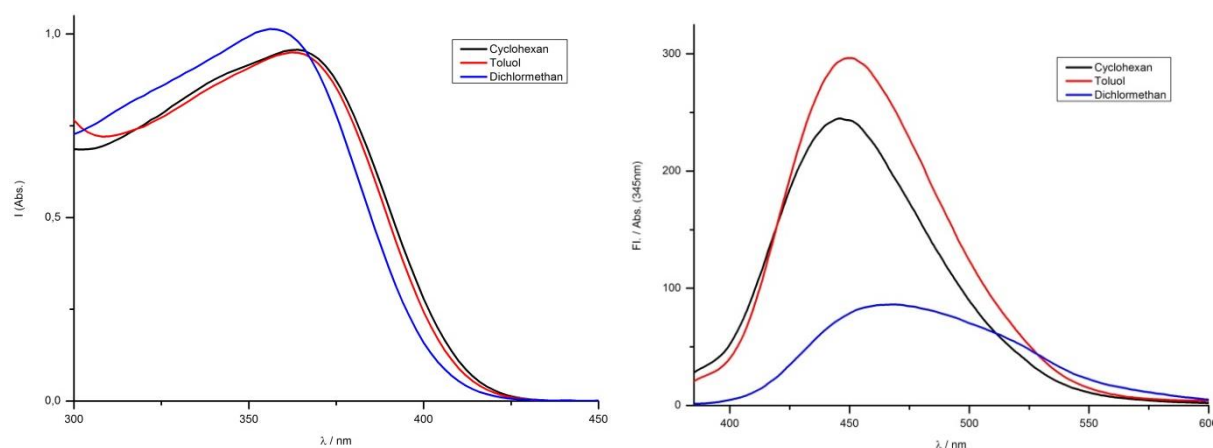


Abbildung 6.8: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) von **TOPP3458**

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beiden TOPPs mit vergrößertem aromatischem System sind in Abbildung 6.9 (**TOPPNA**) und Abbildung 6.10 (**TOPPBI**) gezeigt. Ein Vergleich der Absorbanz von **TOPPNA** und **TOPPBI** mit den bisher beschriebenen TOPPs zeigt, bedingt durch die Vergrößerung des π -Systems, einen Anstieg der Extinktionskoeffizienten. Dem **TOPP3414** ähnlich,

zeigt sich sowohl für **TOPPNA** als auch für **TOPPBI** mit steigender Lösemittelpolarität von Cyclohexan zu Dichlormethan ein Anstieg des Extinktionskoeffizienten. Beim Wechsel des Lösemittels von Cyclohexan zu Toluol ist für **TOPPNA** und **TOPPBI** zunächst eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von 2 nm für **TOPPNA** und 10 nm für **TOPPBI** zu beobachten. Die Maxima der UV-Vis-Spektren von den Verbindungen **TOPPNA** (Toluol: $\lambda_{\max} = 366$ nm, Dichlormethan: $\lambda_{\max} = 362$ nm) und **TOPPBI** (Toluol: $\lambda_{\max} = 360$ nm, Dichlormethan: $\lambda_{\max} = 356$ nm) verschieben sich von Toluol zu Dichlormethan hypsochrom. Dieser Effekt wird als invertierte Solvatochromie bezeichnet und kann durch geringe Änderungen der Stabilisierung der Grund- und Franck-Condon-Zustände hervorgerufen werden.

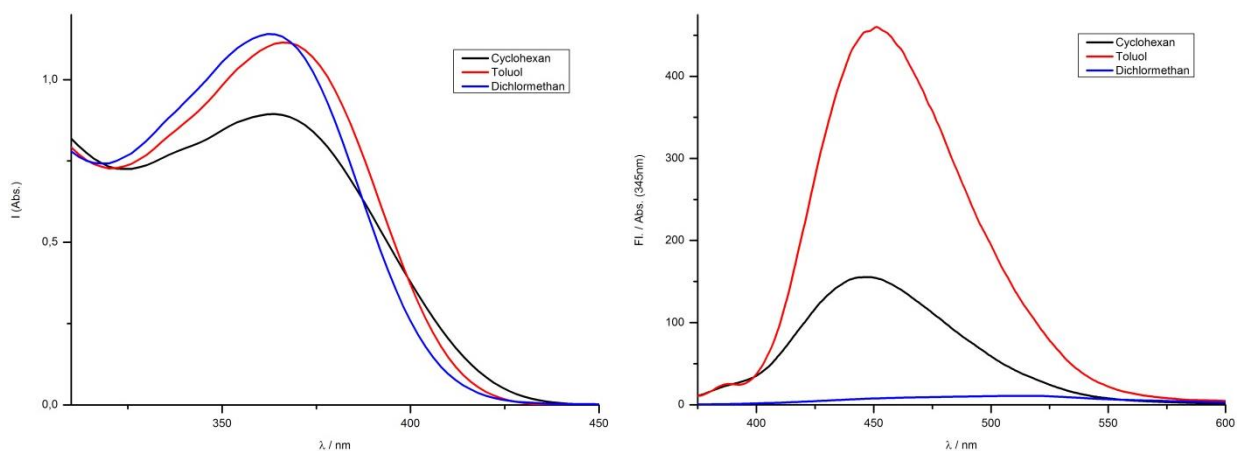
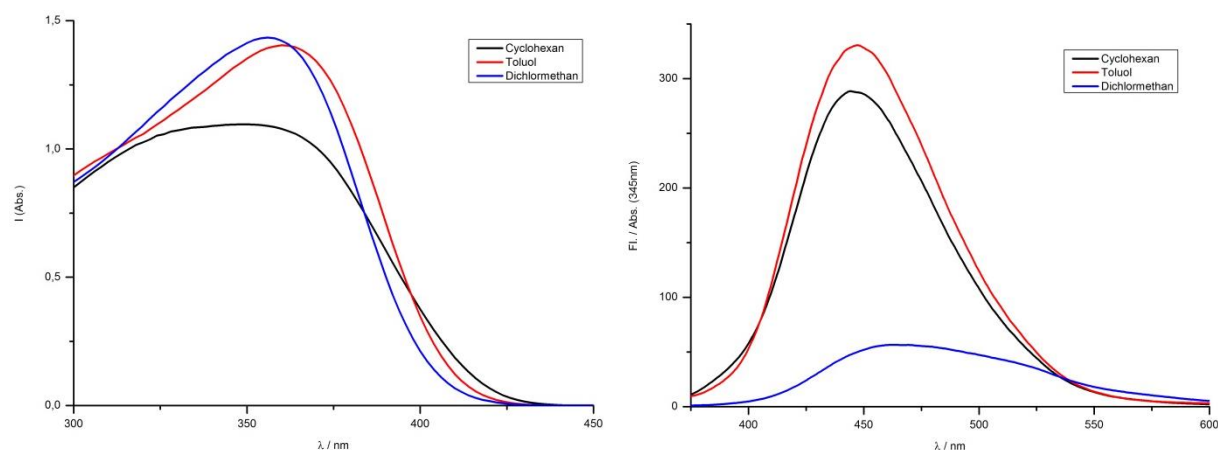
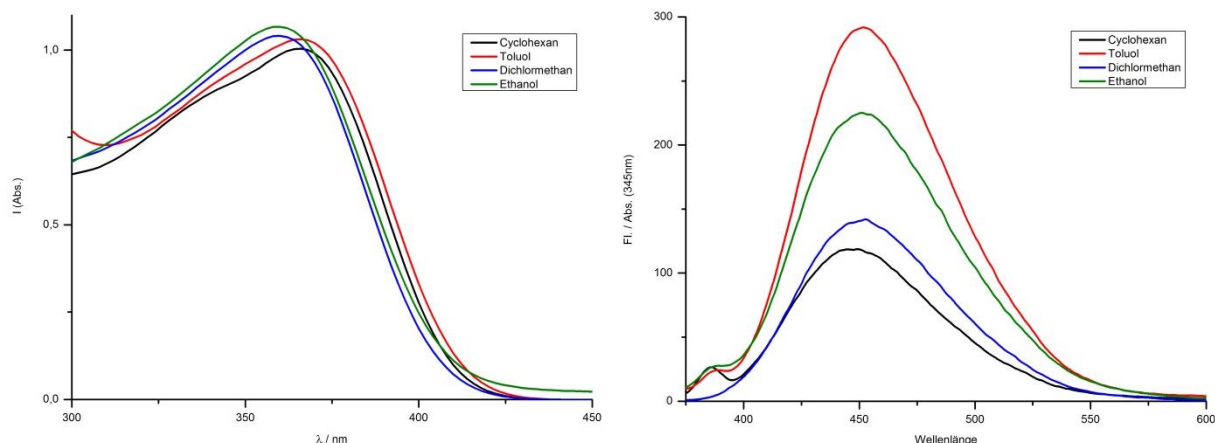


Abbildung 6.9: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) von **TOPPNA**

Das naphthylsubstituierte-TOPP zeigt ebenso wie **TOPPBI** eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzmaxima von Cyclohexan nach Toluol, die im **TOPPNA** mit 9 nm etwas stärker ausgeprägt ist (**TOPPBI**: $\Delta\lambda_{\max} = 3,5$ nm). Das Fluoreszenzmaximum von **TOPPNA** in Dichlormethan konnte aufgrund der starken Abnahme der Intensität der Fluoreszenz nicht bestimmt werden. Strahlungslose Prozesse scheinen hier gegenüber den strahlenden Prozessen deutlich bevorzugt und sind für die Relaxation in den elektronischen Grundzustand verantwortlich. Auch im biphenylsubstituierten TOPP ist eine deutliche Verminderung der Intensität der Fluoreszenz auszumachen. Das Fluoreszenzmaximum konnte mit $\lambda_{\max} = 463$ nm bestimmt werden und ist gegenüber dem Maximum in Toluol ($\lambda_{\max} = 447,5$ nm) bathochrom verschoben.

Abbildung 6.10: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) von **TOPPBI**

Das im Vergleich zu den alkoxyphenylsubstituierten TOPPs, in polaren Lösemitteln, besser lösliche **TOPPTH10** konnte zusätzlich auch in Ethanol untersucht werden. In Abbildung 6.11 sind die UV-Vis- und Fluoreszenzspektren von **TOPPTH10** dargestellt. Durch Änderung des Lösemittels von Cyclohexan zu Toluol zeigt sich zunächst keine Verschiebung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Erst durch weitere Erhöhung der Polarität des Lösemittels von Toluol zu Dichlormethan ist eine geringe Rotverschiebung des Absorptionsmaximums erkennbar. Das polar protische Ethanol hat, trotz der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, keinen solvatochromen Effekt im Vergleich zu Dichlormethan. Grundsätzlich zeigt das **TOPPTH10** sehr ähnliche optische Eigenschaften verglichen mit seinen alkoxyphenylsubstituierten Pendants. Die Absorptionsmaxima in den verschiedenen Lösemitteln liegen ebenso wie die der Verbindungen **TOPP3414**, **TOPP3410** und **TOPP347** bei $\lambda_{\max} = 360 \pm 6$ nm. Sowohl die Extinktionskoeffizienten als auch die ermittelten Stokes-Verschiebungen lassen keine signifikanten Unterschiede mit steigender Lösemittelpolarität erkennen. Der Einfluss der Polarität des Lösemittels auf die energetische Lage des Emissionszustands ist mit einer maximalen Verschiebung des Fluoreszenzmaximums von Cyclohexan zu Dichlormethan um 5 nm ebenfalls gering. Auch hier ist es bemerkenswert, dass es im Vergleich zu den aprotischen Lösemitteln keinen signifikanten Einfluss durch mögliche Wasserstoffbrücken auf das Fluoreszenzmaximum in Ethanol gibt. Dies lässt darauf schließen, dass der Unterschied der Polarität zwischen elektronischem Grundzustand und erstem elektronisch angeregtem Zustand vergleichsweise gering ist.

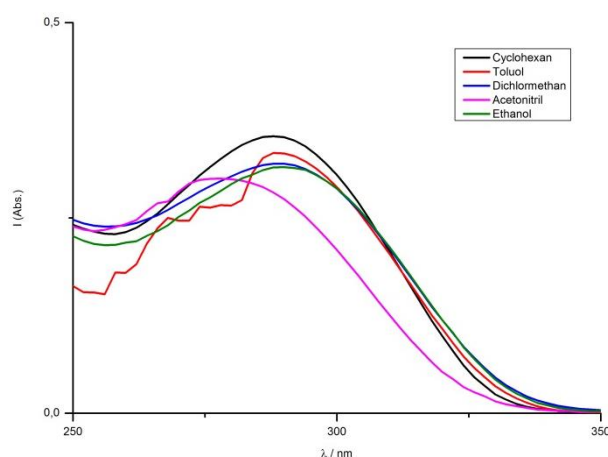
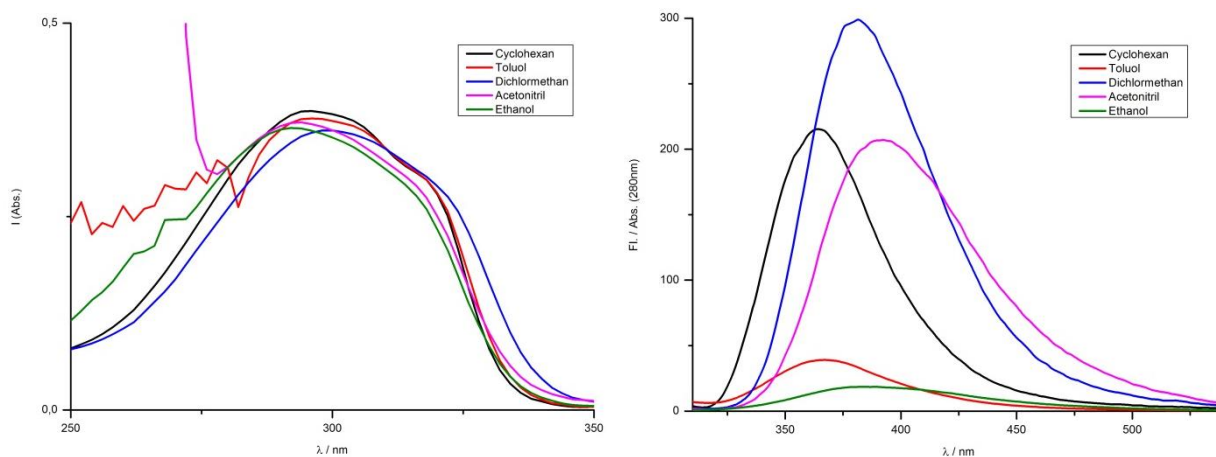
Abbildung 6.11: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) von **TOPPTH10**

6.3 Solvatochrome Eigenschaften der TTTs

Der Einfluss auf die optischen Eigenschaften vor (**t-TTT1**) und nach (**r-TTT1**) der thermischen Isomerisierung des Tristriazolotriazins (Tabelle 6.1) wurde durch Messung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Raumtemperatur) der jeweiligen Verbindung in fünf Lösemitteln unterschiedlicher Polarität untersucht (Tabelle 6.2). Auf Grund der geringen Fluoreszenzintensität von **r-TTT1** wurden die Emissionsspektren der Verbindung bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L gemessen, die der Konzentration entspricht, mit der auch die Absorptionsspektren beider Verbindungen gemessen wurden.

Die Lage der Absorptionsmaxima von **t-TTT1** wird durch Erhöhung der Polarität des Lösemittels von Cyclohexan über Toluol zu Dichlormethan zunächst nicht signifikant beeinflusst. Eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 12 nm ist zwischen Dichlormethan ($\lambda_{\max} = 290$ nm) und Acetonitril ($\lambda_{\max} = 278$ nm) festzustellen. Mit weiter steigender Lösemittelpolarität lässt sich, durch Vergleich der Maxima der Absorption zwischen Acetonitril und Ethanol ($\lambda_{\max} = 290$ nm), eine bathochrome Verschiebung des Maximums um 12 nm beobachten (Abbildung 6.12). **t-TTT1** fluoresziert im Gegensatz zu **r-TTT1** in keinem der zur Messung verwendeten Lösemittel. Die Fluoreszenzspektren von **r-TTT1** sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Es tritt zunächst eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums mit steigender Polarität des Lösemittels von Cyclohexan ($\lambda_{\max} = 364$ nm) nach Acetonitril ($\lambda_{\max} = 392,5$ nm) auf. Ungeachtet der höheren Polarität des Ethanols gegenüber Acetonitril ist eine Blauverschiebung des Fluoreszenzmaximums zu beobachten (Ethanol: $\lambda_{\max} = 383,5$ nm). Diese hypsochrome Verschiebung lässt sich durch ein geringes Dipolmoment des elektronisch angeregten Zustands erklären, welches in unpolaren aprotischen Lösemitteln besser stabilisiert werden kann. Die in Abbildung 6.13 dargestellten UV-Vis-Spektren von **r-TTT1** in

Lösemitteln unterschiedlicher Polarität lassen eine invertierte Solvatochromie beobachten. Zunächst ist eine geringe bathochrome Verschiebung von 2 nm beim Wechsel des Lösemittels von Cyclohexan ($\lambda_{\max} = 296 \text{ nm}$) zu Dichlormethan ($\lambda_{\max} = 298 \text{ nm}$) zu beobachten. Mit steigender Polarität des Lösemittels von Dichlormethan zu Ethanol weist das Absorptionsmaximum eine Blauverschiebung von 6 nm auf (Ethanol: $\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}$). Die Stokes-Verschiebung nimmt mit steigender Lösemittelpolarität von Cyclohexan nach Acetonitril kontinuierlich zu (Cyclohexan: $\Delta\tilde{\nu}^{\text{St}} = 6311 \text{ cm}^{-1}$, Acetonitril: $\Delta\tilde{\nu}^{\text{St}} = 8536 \text{ cm}^{-1}$) und fällt im protischen Ethanol, bedingt durch die bereits erwähnte Destabilisierung des angeregten Zustands, wieder leicht ab (Ethanol: $\Delta\tilde{\nu}^{\text{St}} = 8171 \text{ cm}^{-1}$). Der Extinktionskoeffizient der thiophensubstituierten Tristriazolotriazine weist einen in etwa dreifach kleineren Extinktionskoeffizienten auf als das in der Flügelgruppe analog substituierte **TOPPTH10**. Die ermittelten Extinktionskoeffizienten zeigen, dass die Schwächung der elektromagnetischen Wellen durch **t-TTT1** und **r-TTT1** vergleichbar mit der Schwächung durch 3,5-dialkoxyphenylsubstituierte Tristriazolotriazine ist, wie bereits Glang 2009 und Rieth 2011 zeigten.^[83,114]


 Abbildung 6.12: Absorptionsspektrum von **t-TTT1**

 Abbildung 6.13: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) von **r-TTT1**

6.4 Quantenausbeuten der TOPPs und TTTs

Das Verhältnis zwischen absorbierten und emittierten Photonen wird als Quantenausbeute (Q) bezeichnet. Zur Bestimmung der selbigen wird ein bekannter Standard, in dieser Arbeit Chininsulfat in 0,1 M Schwefelsäure, vermessen und über den emittierenden Wellenlängenbereich integriert (I_R). Des Weiteren wird über den emittierenden Wellenlängenbereich (I) des Fluoreszenzspektrums der jeweils untersuchten Probe integriert. Mit dieser von Lakowicz beschriebenen Methode kann die Quantenausbeute wie folgt berechnet werden^[123]:

$$Q = Q_R \frac{I}{I_R} \frac{OD_R}{OD} \frac{n^2}{n_R^2} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Dabei ist n der Brechungsindex der Probenlösung, n_R der Brechungsindex der Referenzlösung, OD_R die optische Dichte der Referenzlösung und OD die optische Dichte der Probenlösung. Die auf diesem Weg ermittelten Quantenausbeuten sind in Tabelle 6.3 gezeigt.

Tabelle 6.3: Nach der Methode von Lakowicz^[123] bestimmte Quantenausbeuten

Verbindung	$Q_{\text{Cyclohexan}} / \%$	$Q_{\text{Toluol}} / \%$	$Q_{\text{Dichlormethan}} / \%$
TOPP3414	12	17	9
TOPP3410	6	17	7
TOPP347	7	15	7
TOPP3512	12	12	8
TOPP3458	14	16	6
TOPPNA	9	25	1
TOPPBI	16	18	4
TOPPTH10	7	18	8
r-TTT1	9	2	15

Bei Betrachtung der Quanteneffizienz der TOPPs fällt die gegenüber Cyclohexan und Dichlormethan erhöhte Quantenausbeute in Toluol auf. Ein Grund für diese hohe Fluoreszenzausbeute könnte der aromatische Charakter des Toluols sein, der den Frank-Condon-Zustand der Emission so begünstigt, dass eine, gegenüber den anderen Lösemitteln, effektivere strahlende Relaxation in den Grundzustand ermöglicht wird. Das **r-TTT1** hingegen besitzt in Dichlormethan die höchste Quantenausbeute (15 %), wohingegen sie in Toluol mit lediglich 2 % vergleichsweise gering ist.

6.5 Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der TOPPs und TTTs in dünnen Filmen

Zur Untersuchung des Absorptions- und Fluoreszenzverhaltens wurden die Verbindungen in Dichlormethan gelöst und auf ein Trägerglas mittels einer Lackschleuder beschichtet. Die auf diese Weise erzeugten dünnen Filme wurden 24 Stunden im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert, um sicherzustellen, dass keine Lösemittelrückstände in der Probe verbleiben. Nach der Aufnahme eines Absorptions- und Fluoreszenzspektrums wurde die Probe auf dem Probenträger in den Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase der jeweiligen Verbindung erhitzt und vier Stunden temperiert. Nach Abkühlung des beschichteten Trägerglases wurde erneut ein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Durch Temperieren der Probe in der flüssigkristallinen Phase können sich die Moleküle, entsprechend ihrer unterschiedlich stark ausgeprägten Fähigkeit zur Selbstorganisation, orientieren und somit der Einfluss des Ordnungsgrades auf die spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Auch für das **TOPPTH10** wurde dieses Experiment durchgeführt, allerdings wurde wegen der fehlenden Mesophase auf das Temperieren verzichtet. Die ermittelten Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der untersuchten Verbindungen sowie die der temperierten Verbindungen sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.4: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der untersuchten dünnen Filme

Verbindung	Film	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\lambda_{\max, \text{Fl}} / \text{nm}$	$\Delta\tilde{\nu}^{\text{St}} / \text{cm}^{-1}$
TOPP3414	aufgetragen	334	451,0	7767
	getempert	334	453,5	7889
TOPP3512	aufgetragen	318 (366)	445,0	(4850)
	getempert	318 (366)	440,5	(4621)
TOPP3458	aufgetragen	366	461,5	5654
	getempert	368	460,0	5435
TOPPNA	aufgetragen	368	449,0	4902
	getempert	368	423,0	3533
TOPPBI	aufgetragen	364	460,0	5733
	getempert	358	456,5	6027
TOPPTH10	aufgetragen	372	456,0	4952

Wie die Lage der Maxima zeigt, hat die thermische Behandlung der dünnen Filme keinen Einfluss auf das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der Verbindungen. Nur **TOPPNA** fällt aus der Reihe, die beobachtete Blauverschiebung von 23 nm nach Tempern des Films könnte auf die naphthylsubstituierten Flügelgruppen zurückzuführen sein. Exemplarisch sind für **TOPP3512** die normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Abbildung 6.14 dargestellt.

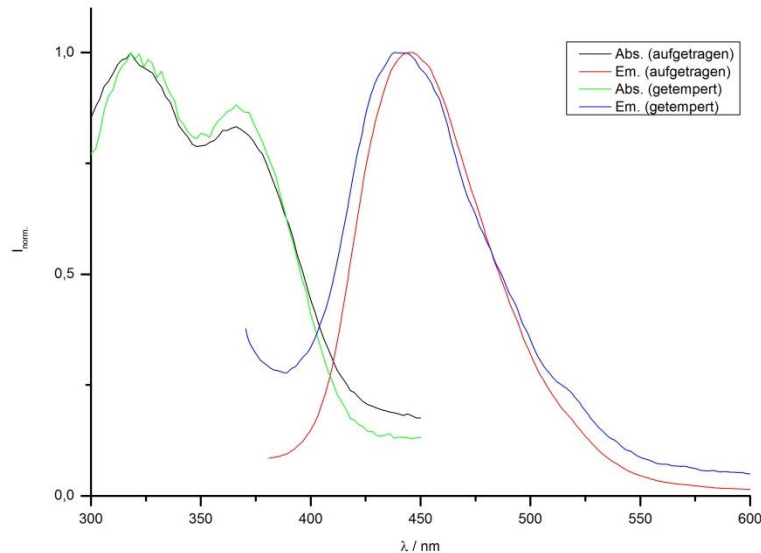


Abbildung 6.14: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **TOPP3512** im thermisch unbehandelten und behandelten Zustand

6.6 Untersuchung des acidochromen Verhaltens der TOPPs und TTTs

Nicht nur Lösemittleffekte haben einen großen Einfluss auf die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften, auch Protonierung und Deprotonierung basischer beziehungsweise saurer Gruppen können großen Einfluss auf den Grund- und Anregungszustand eines Chromophors haben.^[127,128] Basische Gruppen können dabei, je nach Substitutionsmuster in der Peripherie oder im Kern eines Chromophors, auftreten. Aminogruppen und alkylierte Aminogruppen sowie Pyridine oder Pyrazine können beispielsweise diese Funktionen übernehmen. In konjugierten Systemen wird dabei das π -System und somit die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima beeinflusst.^[127,129] Der Einfluss steigender Säurekonzentration wurde exemplarisch für die Verbindungen **TOPPTH10** und **TOPP3410** untersucht. Die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Verbindungen in Dichlormethan mit verschiedenen Trifluoressigsäurekonzentrationen (TFA) sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die Absorptionmessungen wurden bei Probenkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, die Fluoreszenzmessungen bei Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L durchgeführt.

Tabelle 6.5: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Verbindungen in verschiedenen Trifluoressigsäurekonzentrationen

Verbindung	TOPP3410		TOPPTH10	
	λ_{\max} / nm	$\lambda_{\max,Fl}$ / nm	λ_{\max} / nm	$\lambda_{\max,Fl}$ / nm
ohne TFA	357	456,5	360	453,0
0,000001	357	456,0	360	448,5
0,00001	358	455,0	360	449,5
0,0001	358	456,0	360	448,5
0,001	357	457,0	360	450,0
0,01	357	459,0	360	455,0
0,1	357	458,0	362	460,5
1	362	n.b.	360	455,0

Die Maxima in Tabelle 6.5 zeigen, dass mit zunehmender Säurekonzentration sich sowohl die Lage der Absorptions- als auch der Fluoreszenzmaxima nicht verändert. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **TOPP3410** und **TOPPTH10** sind in Abbildung 6.15 und Abbildung 6.16 dargestellt.

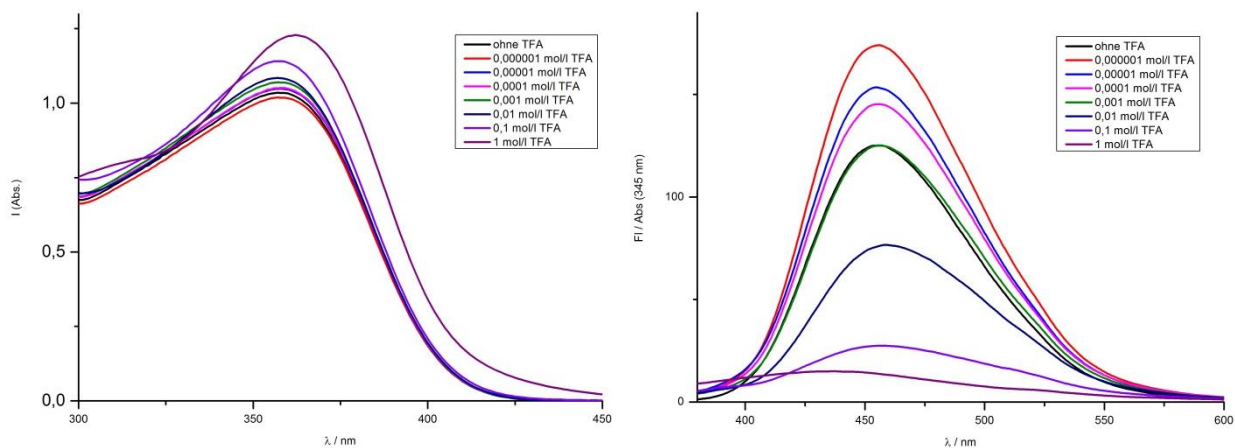


Abbildung 6.15: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **TOPP3410** bei verschiedenen Säurekonzentrationen

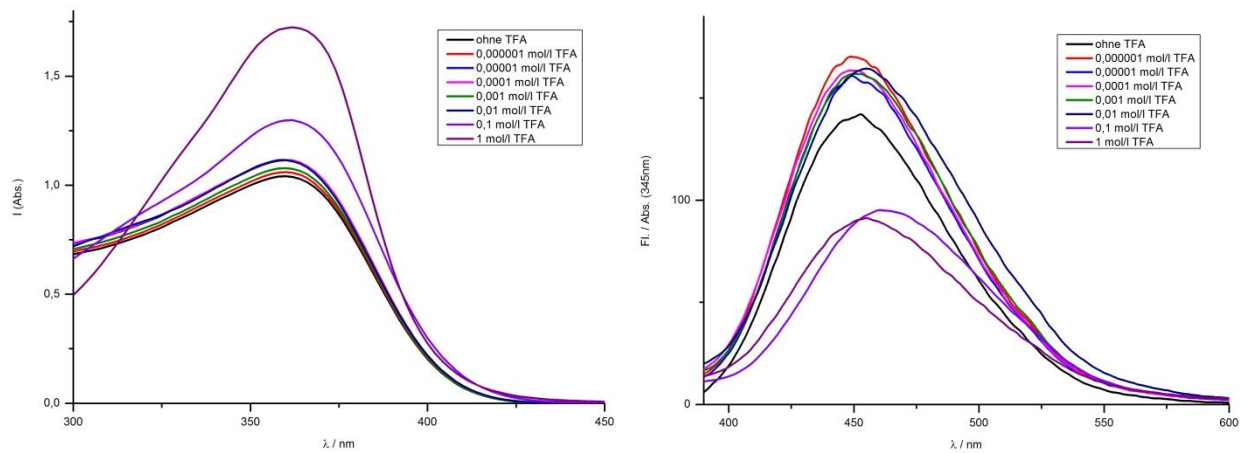


Abbildung 6.16: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **TOPPTH10** bei verschiedenen Säurekonzentrationen

Auffällig ist die erhöhte Absorbanz beider Verbindungen bei einer Säurekonzentration von 1 mol/L. Des Weiteren ist für **TOPPTH10** eine erhöhte Effektivität der Fluoreszenz bei zunehmender Säurekonzentration bis $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L zu erkennen. Nimmt die Konzentration weiter zu, verringert sich die Effektivität der Fluoreszenz deutlich gegenüber Dichlormethan. Auch in den Fluoreszenzspektren von **TOPP3410** ist dieser Einfluss der Säurekonzentration zu beobachten. Bis zu einer TFA-Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L ist die Effektivität auch hier erhöht. Bei einer Säurekonzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L besitzt die Fluoreszenz eine ähnliche Effizienz wie in Dichlormethan, um dann bei zunehmender Protonenkonzentration ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/L und $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L) an Effektivität zu verlieren, in 1 mol/L TFA-Lösung ist die Fluoreszenz von **TOPP3410** gequencht.

7 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)

Der Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf das Absorptionsverhalten einer Substanz im solvatisierten Zustand kann mit der von Liptay und Mitarbeitern entwickelten Methode untersucht werden.^[130] Durch Korrelation der Absorptionsspektren des Grundzustands mit den Absorptionsspektren, die in einem angelegten elektrischen Feld aufgenommen werden, können die Dipolmomente des Grundzustands und angeregten Zustands einer Substanz in Lösung bestimmt werden. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 7.1 skizziert.

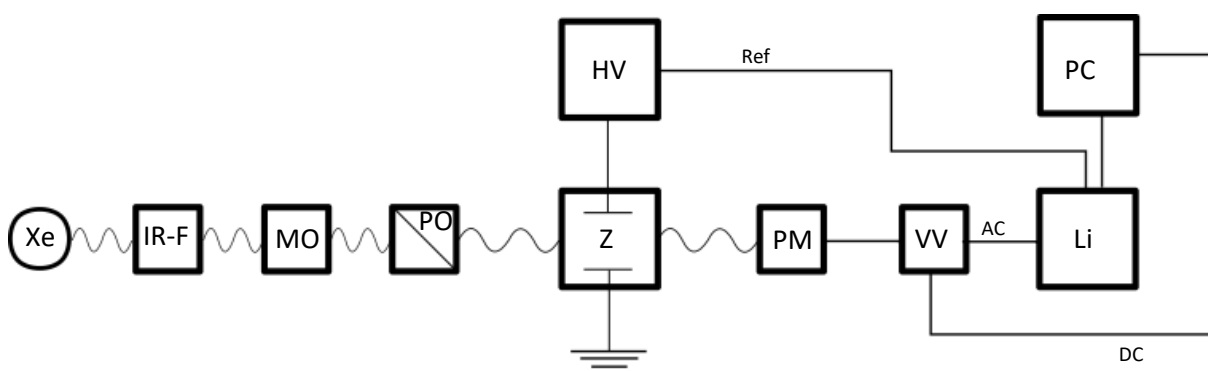


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau elektrooptischer Absorptionsmessungen nach Liptay. Xe: Xenon-Hochdrucklampe, IR-F: Infrarotfilter, MO: Monochromator, PO: Polarisator, Z: Messzelle, HV: Hochspannungsquelle, PM: Photomultiplier, VV: Vorverstärker, Li: Lock-in-Verstärker, PC: Computer

Die Lichtquelle besteht aus einer Xenon-Hochdrucklampe (Xe), der sich ein Infrarotfilter (IR-F) anschließt. Mit dem Monochromator (MO) lässt sich die gewünschte Wellenlänge einstellen, die dann durch den einstellbaren Polarisator (PO), parallel (0°) oder senkrecht (90°) zur Feldrichtung des an die Messzelle (Z) angelegten elektrischen Feldes, polarisiert wird. Die Messzelle ähnelt dem Aufbau eines Plattenkondensators. Die angelegte Spannung an den Kondensator wird von einer Gleich-/Wechsel-Hochspannungsquelle (HV, 18 kV / 18 kV) mit einer Frequenz von 90 Hz erzeugt. In der Messzelle befindet sich die, in 1,4-Dioxan, hochverdünnte Probe. Das Lösemittel sollte so gewählt sein, dass eine möglichst geringe dielektrische Leitfähigkeit gegeben ist. Die vom Photomultiplier (PM) detektierten Photonen erzeugen eine Spannung, die dann von einem Vorverstärker potenziert wird. Ein Tiefpassfilter trennt den Wechselstromanteil (AC) vom Gesamtsignal ab und wird phasensensitiv mittels eines Lock-in-Verstärkers (LI) verstärkt. Der Gleichstromanteil wird gleichzeitig von einem Vorverstärker an einen Computer übermittelt und dort mit einem von M. Bletz entwickelten Algorithmus zusammen mit den Signalen des Lock-in-Verstärkers verarbeitet.^[131]

Die relative Änderung des molaren Absorptionskoeffizienten $\kappa(\tilde{\nu})$ in einem äußeren elektrischen Feld E_f kann mit Hilfe der von Liptay eingeführten Messgröße $L(\tilde{\nu}, \chi)$ (Gl. 7.1) beschrieben werden.^[132] κ^E ist der molare Absorptionskoeffizient in Gegenwart eines elektrischen Feldes, $\tilde{\nu}$ die

Wellenzahl und χ der Winkel zwischen der Richtung des elektrischen Feldes und der Polarisationsrichtung des eingestrahlenen Lichts.

$$L = L(\tilde{\nu}, \chi) = \frac{[\kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) - \kappa(\tilde{\nu})]}{\kappa(\tilde{\nu})E_f^2} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Für eine homogene Absorptionsbande kann $L(\tilde{\nu}, \chi)$ nach Gleichung 7.2 dargestellt werden.

$$L = Dr + \left[\frac{1}{6}\right]Es + Frt + Gst + Hru + Isu \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Die Parameter r und s werden durch den Winkel χ bestimmt (Gl. 7.3 – 7.4), t und u hängen von der ersten und zweiten Ableitung des Absorptionsspektrums ab (Gl. (7.5 – 7.6).

$$r = \frac{(2 - \cos^2 \chi)}{5} \quad (\text{Gl. 7.3})$$

$$s = \frac{(3\cos^2 \chi - 1)}{5} \quad (\text{Gl. 7.4})$$

$$t = \left(\frac{1}{hc}\right) \left(\frac{\kappa}{\tilde{\nu}}\right)^{-1} d \frac{\left(\frac{\kappa}{\tilde{\nu}}\right)}{d\tilde{\nu}} \quad (\text{Gl. 7.5})$$

$$u = \left(\frac{1}{2h^2c^2}\right) \left(\frac{\kappa}{\tilde{\nu}}\right)^{-1} d^2 \frac{\left(\frac{\kappa}{\tilde{\nu}}\right)}{d\tilde{\nu}^2} \quad (\text{Gl. 7.6})$$

Die unabhängigen Koeffizienten $D-l$ hängen mit den intrinsischen Eigenschaften der gelösten Moleküle, insbesondere mit ihren Dipolmomenten und verschiedenen Arten von Polarisierbarkeit zusammen, so dass sich die Koeffizienten durch die Gleichungen 7.7 – 7.12 ausdrücken lassen.

$$D = \left(\frac{f_e^2}{kT}\right) \vec{R}_1 \vec{\mu}_g \quad (\text{Gl. 7.7})$$

$$E = \left(\frac{f_e}{kT}\right)^2 \left[3(\vec{m}_a \vec{\mu}_g)^2 - \vec{\mu}_g^2\right] + \left(\frac{f_e}{kT}\right)^2 (3\vec{R}_2 - 2\vec{R}_1)\vec{\mu}_g \quad (\text{Gl. 7.8})$$

$$F = \left(\frac{f_e^2}{kT} \right) (\vec{\mu}_g \Delta^a \vec{\mu}) + f_e^2 \vec{R}_1 \Delta^a \vec{\mu} \quad (\text{Gl. 7.9})$$

$$G = \left(\frac{f_e^2}{kT} \right) (\vec{m}_a \vec{\mu}_g) (\vec{m}_a \Delta^a \vec{\mu}) + \left(\frac{f_e^2}{2} \right) \vec{R}_2 \Delta^a \vec{\mu} \quad (\text{Gl. 7.10})$$

$$H = f_e^2 (\Delta^a \vec{\mu})^2 \quad (\text{Gl. 7.11})$$

$$I = f_e^2 (m_a \Delta^a \vec{\mu})^2 \quad (\text{Gl. 7.12})$$

k ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, \vec{m}_a ist der Einheitsvektor in Richtung des Übergangsdipolmoments, $\vec{\mu}_g$ ist der Vektor des Dipolmoments im Gleichgewichtszustand des Grundzustands, $\Delta^a \vec{\mu}$ beschreibt die Änderung des Vektors des Dipolmoments nach Anregung in den entsprechenden Franck-Condon-Zustand und f_e ist der Hohlraumfeldfaktor.^[133]

In Zusammenarbeit mit N. A. Nemkovich wurden die bereits von ihm publizierten Ergebnisse für das Prodan (2-*N,N*-Dimethylamino-6-propionyl-naphthalin)^[134] erneut mit Hilfe der oben beschriebenen Methoden untersucht. Das Absorptionsspektrum (Abbildung 7.2) zeigt eine Schulter im langwelligen Bereich, diese wird in der ersten Ableitung des Spektrums nochmals deutlicher. Teilt man das Absorptionsspektrum von Prodan in 1,4-Dioxan nach der Methode von Baumann^[135] in zwei symmetrische und zwei unsymmetrische Banden, folgt daraus, dass Prodan zwei Komponenten mit Maxima bei 350 nm und 380 nm für den symmetrischen Fall, 345 nm und 375 nm für den unsymmetrischen Fall besitzt.

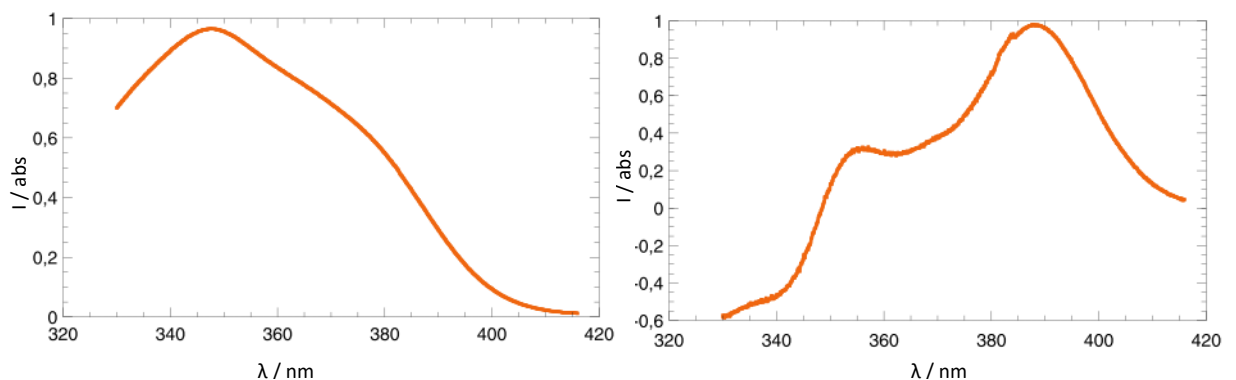


Abbildung 7.2: Absorptionsspektrum von Prodan in 1,4-Dioxan bei 25 °C (links) und die erste Ableitung (rechts)

Die experimentellen Daten bestätigen die Existenz zweier überlappender Absorptionsbanden innerhalb des Absorptionsspektrums von Prodan.^[136] Diese können allerdings nicht auf zwei elektronisch angeregte Zustände mit engen Energieabständen zurückgeführt werden. Die signifikante

Änderung des Dipolmoments zwischen kurzwelligem und langwelligem Bereich ist, wie bereits in der Literatur^[137] gezeigt, nicht durch Rotation der Methylgruppen zu erklären, denn durch die Rotation der Methylgruppen erfährt das Dipolmoment nur eine sehr geringe Änderung. Auch wird die Achse des Dipolmoments zwischen dem Donor-Akzeptor-Paar durch die Rotation nicht verändert. Des Weiteren besagt das Franck-Condon-Prinzip, dass der Übergang von Elektronen in die verschiedenen Zustände so schnell erfolgt, dass die Positionen der Atomkerne als konstant angesehen werden können. Experimentelle und theoretische Forschungen an *N,N*-Dimethylaminoderivaten haben gezeigt, dass eine mögliche zweite Konformation, mit unterschiedlicher Ladungsverteilung im Grundzustand sowie unterschiedlicher Effizienz des Ladungstransfers nach optischer Anregung in den Franck-Condon-Zustand, für die ausgeprägte Schulter im Absorptionsspektrum verantwortlich sein könnte.^[138] Zur Unterstützung dieser Annahme wurden erstmals Rechnungen für Prodan mittels Dichtefunktionaltheorie mit dem Programm ORCA^[99] (Version 3.0.2) durchgeführt. Das B3LYP-Funktional^[139] in Kombination mit Ahlrichs split-valence double- ζ -Basissatz def2-SV(P)^[100,103] wurde zur Geometrieoptimierung verwendet. Die Minima der Potentialoberfläche wurden durch numerische Frequenzanalyse ($N_{\text{imag}} = 0$) bestätigt. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (TD-DFT) wurden, basierend auf der B3LYP/def2-SV(P) optimierten Geometrie, mit Hilfe des def2-TZVP-Basissatzes^[101,140] von Ahlrichs, zur Berechnung eines Absorptionsspektrums durchgeführt. Es wurden dabei zwei mögliche Konformere berechnet. Die exakten Parameter der DFT-Rechnungen befinden sich im Experimentaltteil. Die für das Konformer A von Prodan optimierte Geometrie, mit der Carbonylgruppe in Richtung des β' -Protons des Naphthalinrings, ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

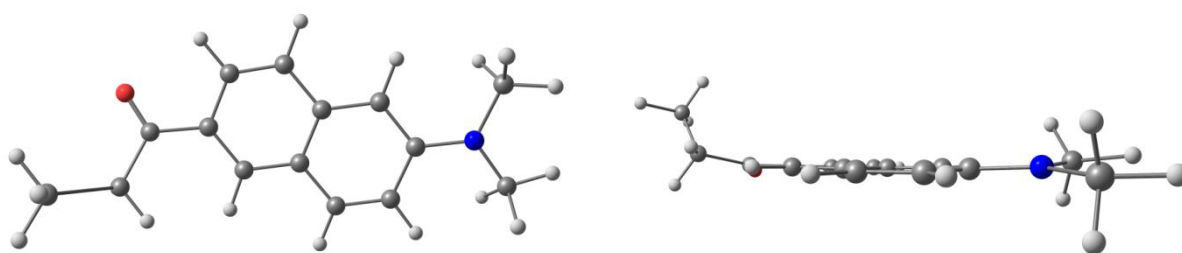


Abbildung 7.3: Frontalansicht (links) Konformer A von Prodan, (rechts) Seitenansicht

Die Carbonylgruppe in Konformer B zeigt in Richtung des α -Protons des Naphthalinrings (Abbildung 7.4) und ist mit einer freien Gibbs-Enthalpie von -710,576 Eh die energieärmste Konformation des Prodan. Mit einer freien Gibbs-Enthalpie von -710,575 Eh ist das Konformer A 1 kcal/mol energiereicher als Konformer B. Bei einer Temperatur von 298,15 K ist nach Boltzmann das Verhältnis von Konformer A zu Konformer B 0,1837. Das berechnete Konformer B hat mit 5,65 D ein geringeres

Dipolmoment als Konformer A (6,17 D). Diese Werte stehen im Einklang mit den in der Literatur experimentell bestimmten Dipolmomenten.^[136]

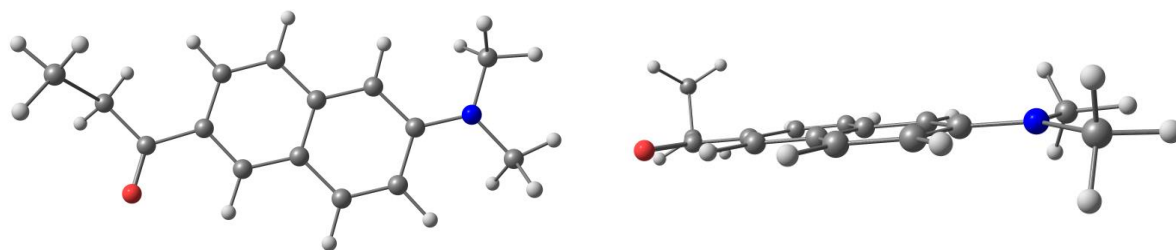


Abbildung 7.4: Frontalansicht (links) Konformer B von Prodan, (rechts) Seitenansicht

Die berechneten Absorptionsspektren, dargestellt in Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6 sowie deren Maxima bei 342 nm für Konformer A und 351 nm für Konformer B deuten ebenfalls auf die Existenz von zwei Konformeren mit unterschiedlichen Dipolmomenten hin. Somit lassen sich die berechneten Ergebnisse mit den tatsächlich gemessenen Maxima der Konformere A und B im Franck-Condon-Zustand in Einklang bringen.

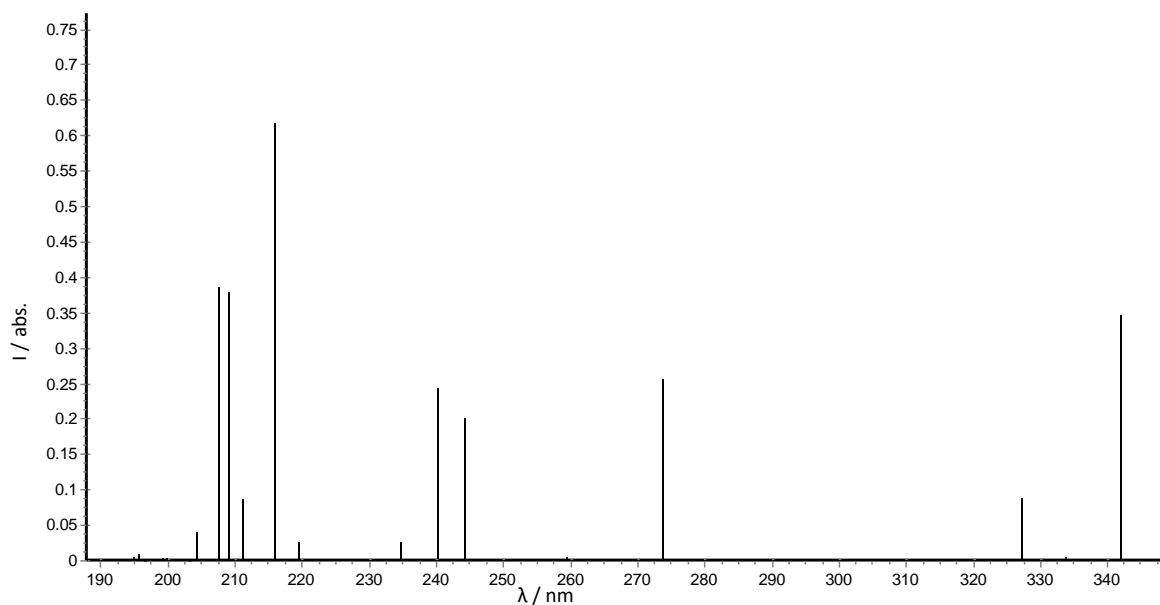


Abbildung 7.5: Berechnetes Absorptionsspektrum für das Konformer A von Prodan

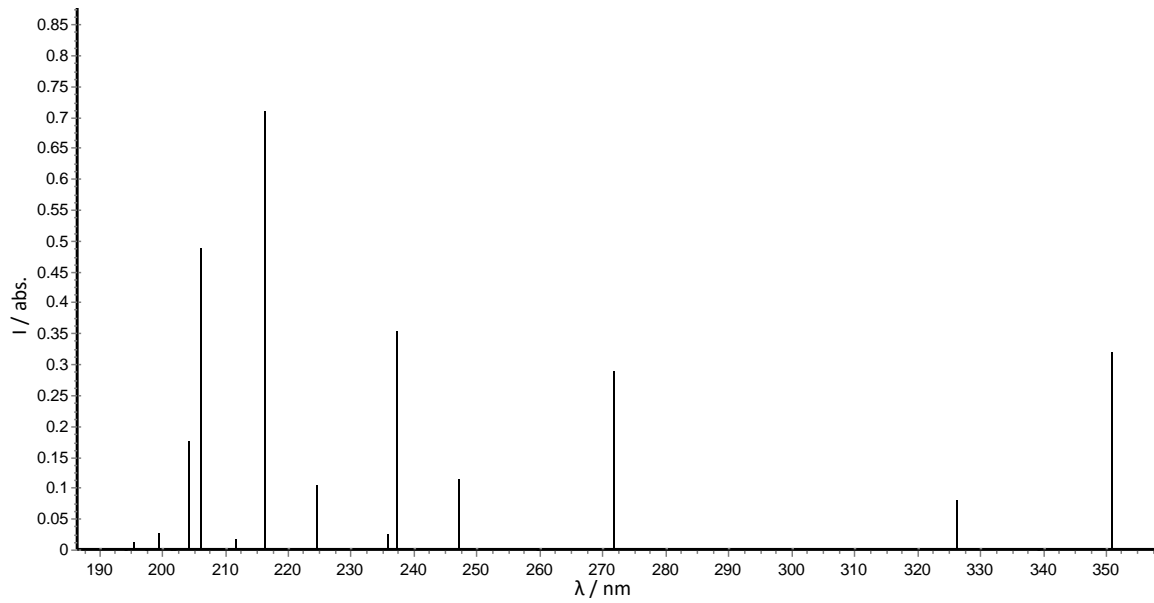


Abbildung 7.6: Berechnetes Absorptionsspektrum für das Konformer B von Prodan

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger, andreaskreuzförmiger Mesogenen, mit zentralem Tetraphenylpyrazinkern und Aryl-1,3,4-oxadiazoleinheiten als Flügelgruppen. Diese wurde in finalem Reaktionsschritt nach einer leicht modifizierten Synthesevorschrift von Huisgen^[52] gebildet. Dabei wurden in einer konvergenten Synthese 5-arylsubstituierte Tetrazole mit **(110)** erstmals zu diesem bis dato unbekanntem Strukturtyp umgesetzt (Abbildung 8.1). Die Vielfalt an arylsubstituierten Tetrazolen ermöglicht eine große Varietät hinsichtlich unterschiedlich substituierter Tetrakisoxadiazolyphenylpyrazine.

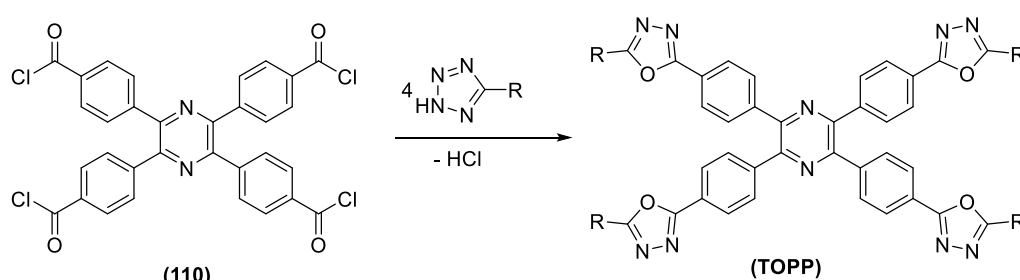


Abbildung 8.1: Synthese der Tetrakisoxadiazolyphenylpyrazine

Erstmals konnten auf diese Weise Verbindungen mit Tetraphenylpyrazinkern hergestellt werden, die flüssigkristalline Eigenschaften zeigen. Die thermotropen Eigenschaften wurden intensiv mittels DSC, POM und TGA untersucht und so die Breite der flüssigkristallinen Phase sowie die thermische Stabilität der Verbindungen im Allgemeinen bestimmt. Des Weiteren wurde durch Röntgenexperimente an ausgewählten Verbindungen die Bildung hexagonal-kolumnarer Mesophasen bestätigt sowie die intra- und interkolumnaren Abstände anhand der Reflexe im Diffraktogramm berechnet. Die elektrooptischen Eigenschaften in Lösungen unterschiedlicher Polarität wurden mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie für jedes Substitutionsmuster untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss dünner Filme auf das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten im Festkörper und der flüssigkristallinen Phase untersucht.

Mit der erstmaligen Synthese von 5-dialkoxythiophenylsubstituierten 2*H*-Tetrazolen ist es gelungen ein Syntheseprotokoll zu entwickeln, das das Spektrum an substituierten Tetrazolen erweitert (Abbildung 8.2).

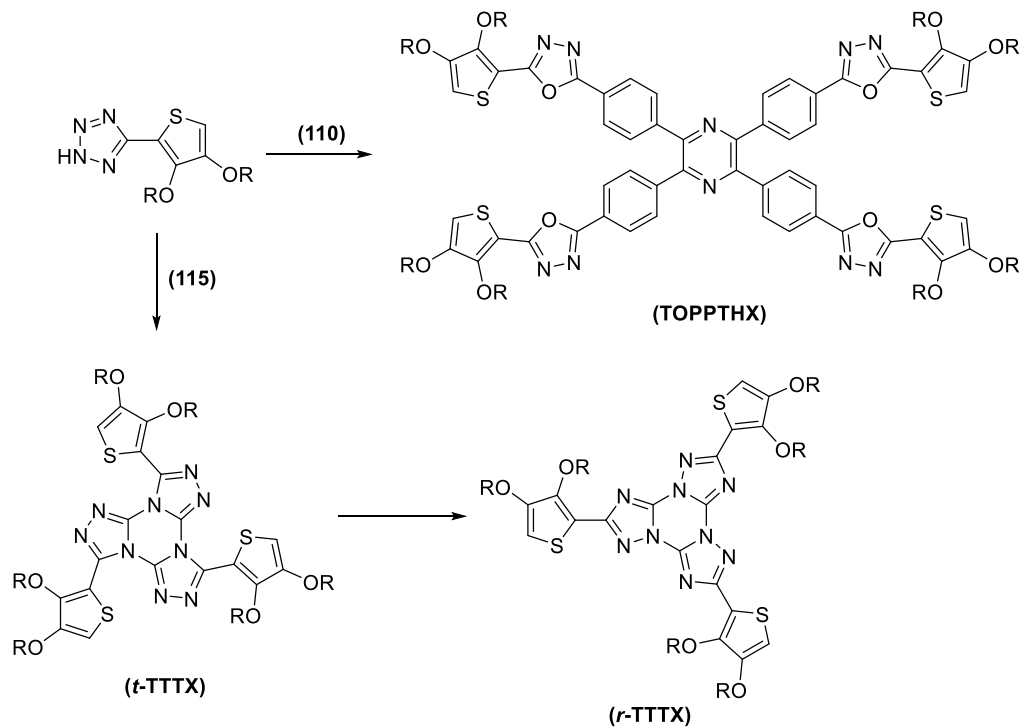


Abbildung 8.2: Mögliche Synthesen mit 5-(3,4-Dialkoxythiophenyl)-2H-tetrazolen

Neben der Umsetzung dieser Tetrazole zu TOPPs konnte zusätzlich gezeigt werden, dass diese auch in Huisgen-Reaktionen^[78] zur Synthese von **t-TTTs** eingesetzt werden können. Unter Verwendung des Rieth-Protokolls^[47] gelang es erstmals, diese heteroaromatisch substituierten TTTs durch thermische Isomerisierung in die entsprechenden **r-TTTs** umzulagern (Abbildung 8.2). DFT-Rechnungen untermauerten die These einer Umlagerung in drei Schritten und lieferten Informationen über die energetische Lage der Zwischenprodukte zueinander. Weiterhin wurden die, durch die Isomerisierung hervorgerufenen, teils drastischen Änderungen im Phasenverhalten und den optischen Eigenschaften untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

Von den 21 synthetisierten TOPPs zeigen 16, bedingt durch die Länge, Position und Anzahl der Alkylketten, Mesophasen. In der Reihe der 3,4-dialkoxy-substituierten Vertreter wurde der Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Phasenverhalten mittels POM und DSC untersucht. Alle flüssigkristallinen Verbindungen dieses Typs zeigen in der Mesophase unter dem POM Texturen, die für diskotische Moleküle charakteristisch sind. Zu diesen zählen unter anderem dendritisches Wachstum, pseudo-fokal-konische Fächer und spherulitische Texturen (Abbildung 8.3).

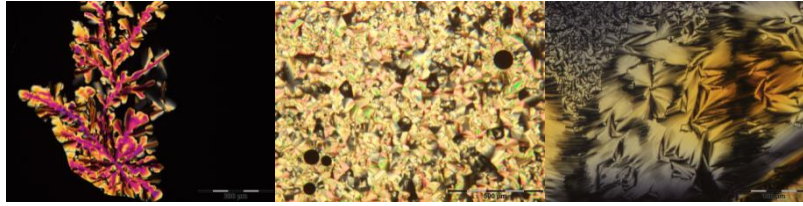


Abbildung 8.3: Dendritisches Wachstum (links), pseudo-fokal-konische Fächer (Mitte), spherulitische Textur (rechts)

Während **TOPP343** einen scharfen Schmelzpunkt bei 204 °C aufweist, zeigt bereits **TOPP344** eine Mesophasenbreite von 71 °C ($T_{Cr \rightarrow M} = 103$ °C, $T_{M \rightarrow I} = 174$ °C). Die höheren Homologen besitzen vergleichbare Klärpunkte bei circa 200 °C, was auf annähernd gleiche π - π -Wechselwirkungen zwischen den Kernen in ihren flüssigkristallinen Phasen schließen lässt. Ab einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen in den lateralen Alkoxyketten lässt sich eine kontinuierliche Depression der Mesophase beobachten (**TOPP3412**: $\Delta T_M = 248$ °C, **TOPP3414**: $\Delta T_M = 204$ °C, **TOPP3416**: $\Delta T_M = 169$ °C). Zusätzlich wurden an **TOPP3412** Weitwinkelröntgenstreuexperimente in der flüssigkristallinen Phase durchgeführt, wodurch die Orientierung der Kolumnen zu hexagonalen Gittern mit einer Gitterkonstanten von $a_h = 4,45$ nm sowie intrakolumnare Abstände der Diskoten von 0,36 nm bestimmt werden konnten.

Der Einfluss des Substitutionsmusters auf die Flüssigkristallinität ($3,4 \rightarrow 3,5 \triangleq -220$ °C) wird beim Vergleich des **TOPP3412** mit dem isomeren **TOPP3512** besonders deutlich (Abbildung 8.4). Während der Klärpunkt des **TOPP3412** bei 202 °C liegt, weist **TOPP3512** eine Klärtemperatur von lediglich 85 °C auf. Die Schmelzpunkte liegen mit -46 °C bei **TOPP3412** und 61 °C für **TOPP3512** ähnlich weit auseinander wie die Klärpunkte der beiden Verbindungen. Dies hat zur Folge, dass allein durch die Änderung des Substitutionsmusters die Breite der flüssigkristallinen Phase von **TOPP3412** ($\Delta T_M = 248$ °C) zu **TOPP3512** ($\Delta T_M = 24$ °C) drastisch abnimmt.

Nach der erfolgreichen Synthese von 3,4,5-trialkoxyphenylsubstituierten TOPPs konnten auch bei diesem Substitutionsmuster flüssigkristalline Eigenschaften beobachtet werden. Hierbei wurde eine nahezu lineare Abnahme der Klärtemperatur mit steigender Kettenlänge von $n = 8$ bis $n = 12$ festgestellt.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch ein vergrößertes π -System der Klärpunkt der Mesophase auf Temperaturen bis 243 °C (**TOPPB1**) angehoben werden kann. Die hohe thermische Stabilität der TOPPs konnte exemplarisch an **TOPP34510** durch thermogravimetrische Analyse unter oxidativen Bedingungen (Zersetzung ab 418 °C) gezeigt werden.

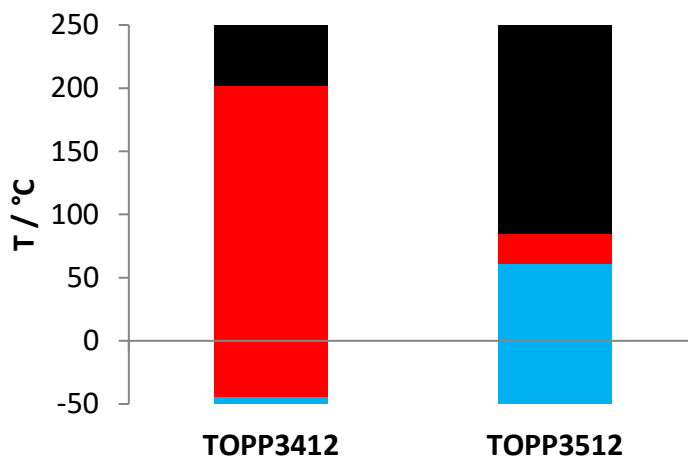


Abbildung 8.4: Graphische Darstellung der Phasenbreiten von **TOPP3412** und **TOPP3512**; kristalline Phase (blau), Mesophase (rot) und isotrope Phase (schwarz)

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der optischen Eigenschaften der TOPPs. Diese wurden durch UV-Vis und Fluoreszenzspektroskopie in Lösemitteln unterschiedlicher Polarität untersucht. Zusammenfassend lässt sich für alle TOPPs eine geringe hypsochrome Verschiebung in der Absorption sowie eine geringe bathochrome Verschiebung in der Fluoreszenz bei steigender Polarität des Lösemittels beobachten. Lediglich **TOPP3512** zeigt auch in der Fluoreszenz eine hypsochrome Verschiebung mit steigendem Dipolmoment des Lösemittels. Zusätzlich wurde die Fluoreszenzquantenausbeute der Chromophore in unterschiedlichen Lösemitteln bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass die Quantenausbeute bei allen untersuchten TOPPs stets in Toluol die größten Werte annimmt.

Die thermische Isomerisierung von Trisriazolotriazinen konnte erstmals mit heteroaromatischem Kern in den Flügelgruppen durchgeführt werden. Der zeitliche Verlauf der Umlagerung konnte mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Tartakovsky^[53] postulierte bereits 2005 einen Mechanismus, der über teilumgelagerte Zwischenprodukte verläuft. In den einzelnen, während der Isomerisierung, aufgenommenen Spektren konnte die Bildung von mehreren Zwischenprodukten bestätigt werden. Einzelne Signalsätze ließen sich dem einfach (**rtt-TTT1**), zweifach (**rrt-TTT1**) und letztendlich dreifach umgelagerten **r-TTT1** zuordnen. Durch Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie an einer Vergleichsverbindung (**TTT2**) konnte zudem die energetische Lage der beiden Isomere **t-TTT2** und **r-TTT2** zueinander sowie die der unsymmetrischen Zwischenstufen, **rtt-TTT2** und **rrt-TTT2**, bestimmt werden. Die Beobachtungen in der NMR-Spektroskopie und die Ergebnisse der DFT-Rechnungen lassen die von Tartakovsky postulierten Zwischenprodukte plausibel erscheinen.

Die erfolgreiche Isomerisierung ermöglichte es die physikalischen Eigenschaften beider Isomere zu vergleichen. Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie zeigen deutliche Unterschiede im Phasenverhalten der beiden Isomere. Während das **t-TTT1** als Glas, mit einem Glasübergang bei 2 °C, vorliegt, weist das kristalline **r-TTT1** einen Schmelzpunkt bei 88 °C auf.

Des Weiteren werden die optischen Eigenschaften durch die Isomerisierung signifikant beeinflusst. Das **t-TTT1** fluoreszierte in keinem der für die Messung verwendeten Lösemittel, wohingegen Fluoreszenz bei **r-TTT1** sowohl in Cyclohexan als auch Dichlormethan beobachtet werden konnte. Dies kann auf eine Änderung der Dipolarität durch die Isomerisierung des Tristriazolotriazins zurückgeführt werden. Die Quantenausbeuten betragen bei **r-TTT1** in Cyclohexan 9 % und in Dichlormethan 15 %.

Die gesetzten Ziele dieser Dissertation konnten in vollem Umfang erreicht werden und können als Ausgangspunkt für weitere Forschungsarbeiten dienen. Durch kommerziell erhältliche Pyrazintetracarbonsäure könnten, basierend auf den vorgestellten Methoden mit 5-substituierten Tetrazolen, weitere Mesogene synthetisiert werden, um den Einfluss des fehlenden Phenylkerns im Vergleich zu den TOPPs zu untersuchen. Neben Variationen im Zentrum des Moleküls bietet auch der Einsatz verzweigter Alkylketten in den lateralen Seitengruppen der TOPPs die Möglichkeit weitere potentiell flüssigkristalline Verbindungen zu synthetisieren. Der Einsatz chiraler Substituenten könnte die gezielte Ausrichtung der diskotischen Moleküle in der Mesophase bei einem extern anliegenden elektrischen Feld ermöglichen. Die Synthese unsymmetrisch substituierter TOPPs ist ebenfalls von großem Interesse und bietet viele Forschungsmöglichkeiten.

Durch die Entwicklung eines Protokolls zur Synthese 5-dialkoxythiophenylsubstituierter Tetrazole ist ein neuer Verbindungstyp mit viel Potential zugänglich. Dieses ermöglicht die Synthese bisher unbekannter TOPPs und TTTs, die bei geeigneter Anzahl und Länge der lateralen Alkylketten flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit für diese Tetrazole wäre die Umsetzung zu Trisoxadiazolyltriazinen und Trisoxadiazolylbenzolen, deren benzolsubstituierte Analoga zum Teil flüssigkristalline Eigenschaften besitzen.^[46,47]

Weitwinkelröntgenstreuung an TOPPs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen bei identischem Substitutionsmuster würden Aufschluss über den Einfluss der Kettenlänge auf Orientierung und Abstände der einzelnen Diskoten innerhalb der Kolumnen geben. Auf diese Weise könnte ein etwaiger Zusammenhang zwischen intrakolumnaren Abständen und der Klärtemperatur der Mesogene hergestellt werden.

Für den Einsatz diskotischer Flüssigkristalle in OLEDs^[6,141], OPV^[142] (organischen Photovoltaik-Zellen) oder OFETs^[71] müssen solche Verbindungen eine genügend hohe Ladungsträgermobilität aufweisen. Um die Eignung der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen für den Einsatz in den genannten elektronischen Bauteilen zu überprüfen, sollten Time-of-Flight-Messungen^[143] an homöotrop orientierten Phasen durchgeführt werden, um auf diese Weise die Ladungsträgermobilität zu bestimmen.

9 Experimentalteil

9.1 Allgemeines

Lösemittel: Alle Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen, hygroskopischen oder oxidationsempfindlichen Substanzen wurden in trockenen Lösemitteln und unter Schutzgasatmosphäre beziehungsweise unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach Literaturvorschriften getrocknet.^[144]

2H-Tetrazole: Die für die Herstellung der TOPPs benötigten Tetrazole, die nicht eigens für diese Arbeit synthetisiert wurden, stammen aus vorangegangenen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe.^[47,83,86]

Dünnschichtchromatographie (DC): Zur dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle wurden Dünnschichtplatten der Firma Macherey-Nagel (Düren) des Typs „Polygram SIL G/UV254“ verwendet. Die optische Kontrolle erfolgte durch UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bzw. 366 nm. Zum Anfärben nicht absorbierender oder nicht fluoreszierender Substanzen wurde die DC-Platte entsprechend angefärbt.^[145]

Säulenchromatographie: Säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit Kieselgel 60 der Firma Macherey-Nagel (Düren) mit einer Partikelgröße von 0,063 – 0,2 mm. Basisches Aluminiumoxid wurde von der Firma Merck AG (Darmstadt) verwendet. Lösemittelgemische wurden anhand des Laufverhaltens der Dünnschichtchromatographie orientiert.

Schmelzpunktbestimmung: Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mittels einer Büchi-Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli. Die einzelnen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Polarisationsmikroskopie (POM): Die Untersuchungen wurden an einem Olympus BX51 Polarisationsmikroskop mit einer kühl- und beheizbaren Probenkammer von Linkam TMS94 durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit einer Olympus DP22 Kamera aufgenommen. Als Software diente Dell^D von Olympus.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC): DSC-Messungen wurden mit einem DSC7 von Perkin Elmer durchgeführt. Die Heizrate der zweiten Heizkurve betrug 10 °C/min. Die Auswertung der Heiz- und Kühlkurven wurde mit der Software Pyris (Version 4.01) von Perkin Elmer durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA): Die Messungen wurden mit dem Gerät Pyris 6 TGA der Firma Perkin Elmer durchgeführt und mit der Software Pyris (Version 10.1.0.0412) ausgewertet. Die graphische Darstellung erfolgte mit OriginPro 9.1.0 von der Firma OriginLab Corporation.

NMR-Spektroskopie: Die Aufnahmen von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

- Bruker AC300; ^1H -NMR (300 MHz), ^{13}C -NMR (75 MHz)
- Bruker ARX400; ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz)
- Bruker AMX400; ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz)

Als Lösemittel wurden deuteriertes Chloroform, Dimethylsulfoxid oder Benzol verwendet und die Spektren auf das Signal undeuterierten Lösemittels normiert:

- CDCl_3 : ^1H -NMR: $\delta = 7.26$ ppm, ^{13}C -NMR: $\delta = 77.16$ ppm
- DMSO-d_6 : ^1H -NMR: $\delta = 2.50$ ppm, ^{13}C -NMR: $\delta = 39.43$ ppm
- Benzol-d_6 : ^1H -NMR: $\delta = 7.16$ ppm, ^{13}C -NMR: $\delta = 128.06$ ppm

Die aufgenommenen Spektren wurden mittels MestReNova 11.0.2-18153 ausgewertet. Dabei wurden folgende Abkürzungen bei den ^1H -NMR-Spektren verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), qui (Quintett), m (Multiplet). Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben. Bei symmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt, bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Nummerierung der Atome entspricht nicht den IUPAC-Regeln und dient der einfacheren Zuordnung der NMR-Signale. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch die Auswertung zweidimensionaler Korrelationsspektren oder durch Vergleiche mit Verbindungen in der Literatur. Folgende Abkürzungen werden verwendet: Ph = Phenyl, Tet = Tetrazol, Oxa = Oxadiazol, Trl = Triazol, Trn = Triazin, Biph = Biphenyl, Naph = Naphthyl und Th = Thiophen, Pyr = Pyrazin.

Infrarotspektroskopie: Die Infrarot-Spektren wurden mit einem FT/IR 4100 Fourier-Transformations-Spektrometer von Jasco aufgenommen. Die Messung der Substanzen erfolgte mittels ATR-Einheit (Zn-Se-Kristall).

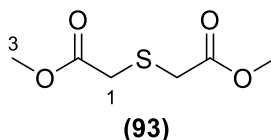
Massenspektrometrie: FD-Massenspektren wurden mit einem MAT 90 der Firma Finnigan aufgenommen. Die hochaufgelösten Massen (HR-ESI) wurden an einem Q-TOF-ULTIMA 3 gemessen. Die angegebenen Massen beziehen sich stets auf die reinen Isotope.

UV-Vis-Spektroskopie: Die Messungen wurden mit dem Gerät Lambda 16, einem 2-Strahl-Spektrometer von Perkin-Elmer, durchgeführt. Als Software wurde UV-Winlab von Perkin-Elmer verwendet. Die Auswertung und Darstellung der Spektren erfolgte mit OriginPro 9.1.0 der Firma OriginLab Corporation. Es wurde eine 10 mm Küvette benutzt.

Fluoreszenzspektroskopie: Die Messungen wurden mit dem Gerät LSB50 Fluoreszenz-Spektrometer von Perkin-Elmer mit der Software FL-Winlab von Perkin-Elmer aufgenommen. Auswertung und Darstellung der Spektren erfolgte mit OriginPro 9.1.0 der Firma OriginLab Corporation. Die Berechnung der Quantenausbeuten erfolgte ebenfalls mit OriginPro 9.1.0. Es wurde eine 10 mm Küvette verwendet. Als Anregungswellenlänge wurde standardmäßig 345 nm (wenn nicht anders angegeben) gewählt und die Spektren wurden auf die jeweilige Extinktion bei dieser Wellenlänge und einer Spaltbreite von 7 nm normiert.

9.2 Synthesen

9.2.1 Thiodiglykolsäuremethylester



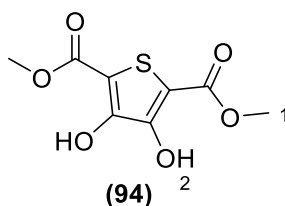
Syntheseführung: 34 g (0,23 mol, 1 Äq.) Thiodiglykolsäure wurden in 100 mL Methanol suspendiert und mit 5 mL konzentrierter Schwefelsäure über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Volumen mit Wasser verdoppelt und mit Chloroform (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt konnte ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

Ausbeute: 36 g (0,20 mol, 88 %, gelbes intensiv riechendes Öl).

Brechungsindex: $n_D^{21} = 1,4748$, Literatur^[146]: $n_D^{25} = 1,4740$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.75 (s, 6H, 3-H, OCH₃), 3.40 (s, 4H, 1-H, CH₂).

9.2.2 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäuredimethylester



Syntheseführung: 11,3 g (0,50 mol, 2,5 Äq.) Natrium wurden in 300 mL Methanol unter Eiskühlung gelöst. Ein Gemisch aus 35 g (0,20 mol, 1 Äq.) Thiodiglykolsäuremethylester und 34 g (32 mL, 0,24 mol, 1,2 Äq.) Oxalsäurediethylester wurden bei 0 °C zur methanolischen Lösung über einen Zeitraum von 30 Minuten tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit dem Präzipitat vereinigt. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

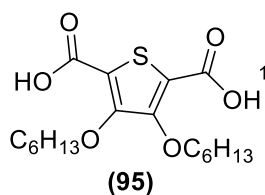
Ausbeute: 32,4 g (0,14 mol, 71 %, farblose Plättchen).

Schmelzbereich: 176 – 178 °C, Literatur^[90]: 180 – 180,5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.31 (s, 2H, 2-H, OH), 3.93 (s, 6H, 1-H, OCH₃).

FD-MS: m/z: 260,0 [M + H]⁺.

9.2.3 3,4-Dihexyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure



Syntheseführung: 10 g (0,04 mol, 1 Äq.) 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäuredimethylester wurden in 200 mL trockenem Toluol gelöst und 13,3 mL (0,09 mol, 2,2 Äq.) 1-Bromhexan, 14,3 g (0,10 mol, 2,4 Äq.) Kaliumcarbonat und drei Tropfen Aliquat 336 zugegeben. In Stickstoffatmosphäre wurde für vier Tage unter Rückfluss gerührt. Es wurden täglich je ein Äquivalent 1-Bromhexan und Kaliumcarbonat und einige Tropfen Phasentransferkatalysator nachgegeben. Die Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt. Nach Extraktion mit Ethylacetat (3 x 50 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 40 mL Isopropanol gelöst und mit 40 mL 10%iger Natriumhydroxidlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, die Mutterlauge am Rotationsverdampfer eingengt und erneut abgesaugt. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

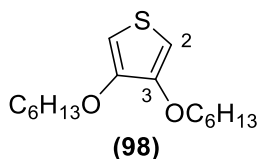
Ausbeute: 8,5 g (23 mmol, 53 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 300 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 4.08 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.66 (m, 4H, β-OCH₂), 1.48 – 1.17 (m, 12H, CH₂), 0.89 – 0.82 (m, 6H, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926 (m), 2857 (m), 2631 (w), 2539 (w), 1682 (s), 1658 (s), 1543 (m), 1412 (m), 1284 (s), 1191 (m), 1076 (m), 907(m), 771 (m), 702 (m).

9.2.4 3,4-Dihexyloxythiophen



Syntheseführung: 1,0 g (2,7 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dihexyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure wurden in 10 mL Chinolin gelöst und mit 250 mg (25 Gew.%) Elektrolytkupfer versetzt. Im Sandbad wurde das Reaktionsgemisch auf 210 °C erhitzt. Die Reaktion wurde so lange durchgeführt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Es wurde durch Filtration vom Kupfer befreit und das Filtrat in 50 mL Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wurde zunächst mit 2 M Salzsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen. Die etherische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol) gereinigt.

Ausbeute: 566 mg (2,0 mmol, 74 %, gelbes Öl).

Brechungsindex: $n_D^{21} = 1,4930$.

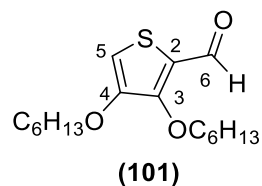
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.16 (s, 2H, 2-H, Th), 3.98 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H, α -OCH₂), 2.07 – 1.68 (m, 4H, β -OCH₂), 1.55 – 1.18 (m, 12H, CH₂), 1.03 – 0.65 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 147.65 (C-3, Th), 96.92 (C-2, Th), 70.67 (α -OCH₂), 31.70, 29.11, 25.78, 22.72 (CH₂), 14.15 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2927 (m), 2857(m), 1564 (m), 1499 (s), 1467 (m), 1372 (m), 1201(s), 1154 (s), 1012 (w), 932 (w), 876 (m), 740 (s).

HR-ESI: berechnet für C₁₆H₂₈O₂S + Na⁺: 307,1702, gefunden: 307,1703.

9.2.5 3,4-Dihexyloxythiophen-2-carbaldehyd



Syntheseführung: 165 mg (0,932 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dihexyloxythiophen wurden mit 0,2 mL (2,8 mmol, 3 Äq.) Dimethylformamid in 5 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 0,2 mL (2,8 mmol, 2 Äq.) Phosphoroxchlorid langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz des 3,4-Dihexyloxythiophens wurde die Reaktionsmischung mit 10 mL 1 M Natriumacetat-Lösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Toluol).

Ausbeute: 248 mg (0,794 mmol, 85 %, gelbes Öl).

Brechungsindex: $n_D^{21} = 1,4935$.

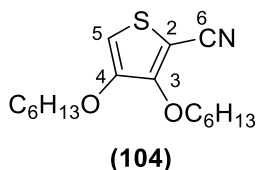
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.99 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, 6-H, CHO), 6.61 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, 5-H, Th), 4.32 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, 3- α -OCH₂), 3.97 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, 4- α -OCH₂), 2.01 – 1.63 (m, 4H, β -OCH₂), 1.52 – 1.17 (m, 12H, CH₂), 1.05 – 0.81 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 182.11 (C-6, CHO), 153.90 (C-3, Th), 149.74 (C-4, Th), 124.52 (C-2, Th), 107.19 (C-5, Th), 73.99 (3- α -OCH₂), 70.79 (4- α -OCH₂), 31.63, 31.58, 30.05, 29.17, 25.86, 25.56, 22.71 (CH₂), 14.14 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928 (m), 2858 (m), 1565 (m), 1498(s), 146 (m), 1370(m) 1200(s), 1153(s), 1006 (w), 931(w), 870 (m), 740(s), 664(w).

HR-ESI: berechnet für C₁₇H₂₈O₃S + Na⁺: 335,1651, gefunden: 335,1652.

9.2.6 2-Cyano-3,4-dihexyloxythiophen



Syntheseführung: 187 mg (0,599 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dihexyloxythiophen-2-carbaldehyd wurden in 1 mL Dimethylformamid gelöst. Es wurden 50,2 mg (0,718 mmol, 1,2 Äq.) Hydroxylaminhydrochlorid und je drei Tropfen Essigsäure und Pyridin zugesetzt und über Nacht bei 140 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und mit Petrolether 3 x 20 mL extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt konnte ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

Ausbeute: 148 mg (0,479 mmol, 80 %, gelbes Öl).

Brechungsindex: $n_D^{21} = 1,4939$.

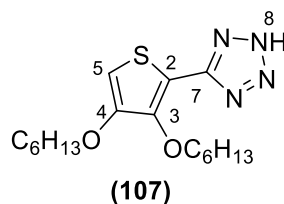
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.37 (s, 1H, 5-H, Th), 4.44 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, 3- α -OCH₂), 3.96 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, 4- α -OCH₂), 1.87 – 1.72 (m, 4H, β -OCH₂), 1.51 – 1.22 (m, 12H, CH₂), 0.95 – 0.84 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153.93 (C-3, Th), 147.73 (C-4, Th), 114.55 (C-6, CN), 103.56 (C-5, Th), 87.07 (C-2, Th), 72.90 (3- α -OCH₂), 71.12 (4- α -OCH₂), 31.93, 29.70, 29.39, 29.35, 29.07, 26.07, 25.72, 22.80 (CH₂), 14.25 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (s), 2853 (m), 2213 (m), 1559 (w), 1496 (s), 1466 (s), 1368 (m), 1254 (m), 1185 (m), 1093 (m), 1040 (m), 884 (m), 721 (m).

HR-ESI: berechnet für C₁₇H₂₇NO₂S + Na⁺: 332,1655, gefunden: 332,1658.

9.2.7 5-(3,4-Dihexyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: 282 mg (0,91 mmol, 1 Äq.) 2-Cyano-3,4-dihexyloxythiophen wurden vollständig in 5 mL Toluol gelöst, mit 207 mg (3,19 mmol, 3,5 Äq.) Natriumazid sowie 439 mg (3,19 mmol, 3,5 Äq.) Triethylammoniumchlorid versetzt und unter Rückfluss gerührt. Nach 5 Stunden Rühren wurde ein weiteres Äquivalent Triethylammoniumchlorid zugegeben und weitere 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure wurde ein pH-Wert von 1 eingestellt und im Anschluss die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 26 mg (0,07 mmol, 8 %, farbloser Feststoff).

Schmelzbereich: 105 – 106 °C.

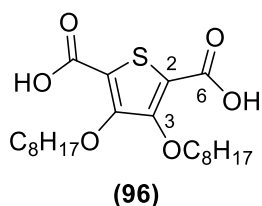
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.54 (s, 1H, 8-H, NH), 6.45 (s, 1H, 5-H, Th), 4.43 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, 3-α-OCH₂), 4.01 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, 4-α-OCH₂), 1.87 – 1.74 (m, 4H, β-OCH₂), 1.62 – 1.24 (m, 12H, CH₂), 0.95 – 0.86 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.15 (C-3, Th), 146.84 (C-4, Th), 101.71 (C-5, Th), 73.36 (3-α-OCH₂), 70.89 (4-α-OCH₂), 31.58, 30.40, 29.19, 25.93, 25.60, 22.72, 22.67 (CH₂), 14.14, 14.10 (CH₃). Das Signal von C-7 konnte auf Grund zu geringer Intensität nicht beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952 (m), 2926 (m), 1734 (w), 1607 (w), 1533 (m), 1488 (s), 1469 (m), 1366 (m), 1339 (m), 1218 (m), 1174 (m), 1038 (m), 900 (w) 752 (s), 668 (w).

HR-ESI: berechnet für C₁₇H₂₈N₄O₂S + Na⁺: 353,2011, gefunden: 353,2016.

9.2.8 3,4-Dioctyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure



Syntheseführung: 6,79 g (29,2 mol, 1 Äq.) 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäuredimethylester wurden in 100 mL trockenem Toluol gelöst. Es wurden 11,2 mL (12,4 g, 64,3 mmol, 2,2 Äq.) 1-Bromooctan, 9,70 g (70,2 mmol, 2,4 Äq.) Kaliumcarbonat und fünf Tropfen Aliquat 336 zugegeben und in Stickstoffatmosphäre 3 Tage unter Rückfluss gerührt. Es wurden täglich je ein Äquivalent 1-Bromooctan und Kaliumcarbonat zugegeben, bis kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie). Die Reaktionslösung wurde mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt und mit 5 x 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in 70 mL Isopropanol gelöst und mit 70 mL 10%iger Natriumhydroxidlösung versetzt und das Reaktionsgemisch für fünf Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet und auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, die Mutterlauge am Rotationsverdampfer eingeengt und erneut abgesaugt. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,3 g (12 mmol, 43 %, farblose Kristalle).

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 300 °C.

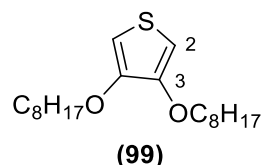
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆ / CDCl₃: 7 / 1): δ [ppm] = 4.08 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.64 (m, 4H, β-OCH₂), 1.47 – 1.21 (m, 20H, CH₂), 0.90 – 0.82 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆ / CDCl₃: 7 / 1): δ [ppm] = 160.16 (C-6, CO), 150.27 (C-3, Th), 119.28 (C-2, Th), 72.37 (α-OCH₂), 29.54, 27.86, 27.11, 27.01, 23.63, 20.39 (CH₂), 12.17 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (m), 2922 (m), 2852 (m), 1683 (w), 1611 (m), 1541 (w), 1467 (m), 1379 (m), 1341 (m), 1210 (m), 1038 (s), 951 (m), 801 (s), 787 (m), 734 (m), 702 (m).

HR-ESI: berechnet für $C_{22}H_{36}O_6S + Na^+$: 451,2130, gefunden: 451,2140.

9.2.9 3,4-Dioctyloxythiophen



Syntheseführung: 3 g (7 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dioctyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure wurden in 8 mL Chinolin gelöst und mit 0,75 g (25 Gew.%) Elektrolytkupfer versetzt. Im Sandbad wurde das Reaktionsgemisch auf 200 °C erhitzt und 12 Stunden gerührt. Es wurde vom Kupfer filtriert und das Filtrat in 50 mL Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wurde zunächst mit 3 x 20 mL 2 M Salzsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen. Die etherische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Produkts erfolgte mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol).

Ausbeute: 1,49 g (4,37 mmol, 62 %, gelber intensiv riechender Feststoff).

Schmelzpunkt: 41 °C (Toluol).

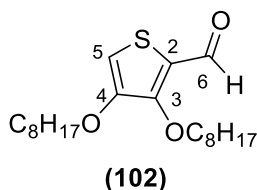
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.16 (s, 2H, 2-H, Th), 3.97 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 4H, α - OCH_2), 1.89 – 1.74 (m, 4H, β - OCH_2), 1.48 – 1.23 (m, 20H, CH_2), 0.91 – 0.84 (m, 6H, CH_3).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 147.68 (C-3), 96.94 (C-2), 70.73 (α - OCH_2), 31.97, 29.51, 29.39, 29.17, 26.13, 22.82 (CH_2), 14.26 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3113 (w), 2923 (s), 2854(m), 1565 (m), 1499 (s), 1467 (m), 1372 (m), 1201 (s), 1152 (s), 1016 (w), 869 (m), 739 (s).

HR-ESI: berechnet für $C_{20}H_{36}O_2S + Na^+$: 363,2334, gefunden 363,2324.

9.2.10 3,4-Dioctyloxythiophen-2-carbaldehyd



Syntheseführung: 1,1 g (3,2 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dioctyloxythiophen wurden mit 0,5 mL (6,4 mmol, 2 Äq.) Dimethylformamid in 16 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 0,5 mL (5,2 mmol, 1,6 Äq.) Phosphoroxychlorid langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluss gerührt, wobei mittels Dünnschichtchromatographie der Reaktionsfortschritt verfolgt wurde. Nach vollständigem Umsatz des 3,4-Dioctyloxythiophens wurde die Mischung mit 20 mL 1 M Natriumacetat-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und wässrige Phase mit 3 x 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Toluol).

Ausbeute: 1,1 g (2,8 mmol, 89 %, gelbes Öl).

Brechungsindex: $n_D^{21} = 1,5220$.

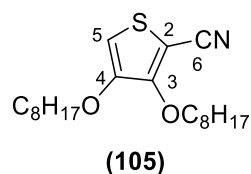
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.99 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, 6-H, CHO), 6.61 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, 5-H, Th), 4.31 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, 3- α -OCH₂), 3.96 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, 4- α -OCH₂), 1.87 – 1.67 (m, 6H, β -OCH₂), 1.51 – 1.19 (m, 20H, CH₂), 0.96 – 0.78 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 182.14 (C-6, CHO), 153.91 (C-3, Th), 149.74 (C-4, Th), 124.52 (C-2, Th), 107.19 (C-5, Th), 74.01 (3- α -OCH₂), 70.80 (C-4, α -OCH₂), 31.94, 30.11, 29.39, 29.22, 26.21, 25.91, 22.80 (CH₂), 14.24 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3105 (w), 2924 (m), 2854 (m), 1734 (w), 1661 (s), 1489 (s), 1465 (m), 1421 (m), 1375 (m), 1255 (m), 1193 (m), 1144 (w), 1038 (w), 887 (w), 722 (w), 669 (m),

HR-ESI: berechnet für C₂₁H₃₆O₃S + Na⁺: 391,2277, gefunden: 391,2281.

9.2.11 2-Cyano-3,4-dioctyloxythiophen



Syntheseführung: 1,0 g (2,7 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dioctyloxythiophen-2-carbaldehyd wurden in 5 mL Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,6 mL Essigsäure, 0,4 mL Pyridin und 249 mg (3,2 mmol, 1,2 Äq.) Hydroxylaminhydrochlorid gegeben und in Stickstoffatmosphäre 16 Stunden bei 140 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss mit 15 mL Wasser versetzt und mit 3 x 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser sowie gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 767 mg (2,1 mmol, 77 %, gelbes Öl).

Brechungsindex: $n_D^{24} = 1,4981$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.36 (s, 1H, 5-H, Th), 4.43 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, 3- α -OCH₂), 3.95 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, 4- α -OCH₂), 1.92 – 1.68 (m, 4H, β -OCH₂), 1.51 – 1.13 (m, 20H, CH₂), 1.07 – 0.54 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153.93 (C-3, Th), 147.73 (C-4, Th), 114.55 (C-6, CN), 103.56 (C-5, Th), 87.07 (C-2, Th), 72.90 (3- α -OCH₂), 71.12 (4- α -OCH₂), 31.93, 29.70, 29.39, 29.35, 29.07, 26.07, 25.72, 22.80 (CH₂), 14.25 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (s), 2855 (m), 2213 (m), 1559 (w), 1496 (m), 1466 (m), 1369 (m), 1255 (m), 1185 (m), 1093 (w), 1028 (w), 955 (w), 885 (w), 772 (m).

HR-ESI: berechnet für C₂₁H₃₅NO₂S + Na⁺: 388,2281, gefunden: 388,2279.

Nebenprodukt: 5-Chlor-3,4-dioctyloxythiophen-2-carbonitril

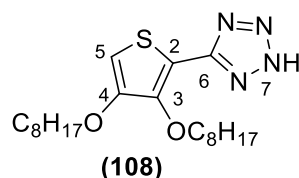


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.46 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, 6-H, α -OCH₂), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, α -OCH₂), 1.97 – 1.65 (m, 4H, β -OCH₂), 1.51 – 1.20 (m, 20H, CH₂), 1.07 – 0.78 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 155.93 (C-3, Th), 143.56 (C-4, Th), 121.01 (C-5, Th), 113.90 (C-6, CN), 82.42 (C-2, Th), 74.21 (α -OCH₂), 72.82 (α -OCH₂), 31.94, 31.90, 30.01, 29.58, 29.42, 29.37, 29.32, 25.86, 25.79, 22.79 (CH₂), 14.23 (CH₃).

FD-MS: m/z: 399,6 [M]⁺.

9.2.12 5-(3,4-Dioctyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: 490 mg (1,3 mmol, 1 Äq.), 3,4-Dioctyloxythiophen-2-carbonitril wurden in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden 648 mg (4,7 mmol, 3,5 Äq.) Triethylammoniumchlorid und 306 mg (4,7 mmol, 3,5 Äq.) Natriumazid zugegeben und 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft und nach vollständigem Umsatz des 3,4-Dioctyloxythiophen-2-carbonitrils mit 20 mL 2 M Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde mit 3 x 15 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 455 mg (1,1 mmol, 84 %, farbloser, perlmuttartiger Feststoff).

Schmelzpunkt: 114 °C (Toluol).

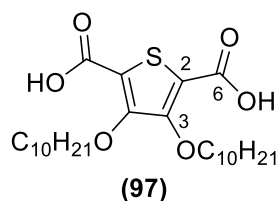
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 12.55 (s, 1H, 7, NH), 6.44 (s, 2H, 5-H, Th), 4.43 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, 3- α -OCH₂), 4.00 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2H, 4- α -OCH₂), 1.94 – 1.66 (m, 4H, β -OCH₂), 1.59 – 1.14 (m, 20H, CH₂), 0.94 – 0.70 (m, 6H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 166.19 (C-6, Tet), 149.06 (C-3, Th), 146.86 (C-4, Th), 105.77 (C-2, Th), 101.73 (C-5, Th), 73.37 (3- α -OCH₂), 70.90 (4- α -OCH₂), 31.93, 31.89, 30.45, 29.39, 29.32, 29.23, 26.27, 25.94, 22.80, 22.77, 22.76 (CH₂), 14.24, 14.22 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (m), 2918 (m), 2851 (m), 1607 (w), 1532 (m), 1487 (s), 1468 (s), 1384 (w), 1338 (m), 1239 (w), 1208 (w), 1172 (m), 1119 (w), 1038 (s), 941 (m), 750 (s)

HR-ESI: berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{S} + \text{Na}^+$: 431,2451, gefunden: 431,2456.

9.2.13 3,4-Didecyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure



Syntheseführung: 6,8 g (29,3 mmol, 1 Äq.) des 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäure-dimethylester wurden in 100 mL trockenem Toluol gelöst. Es wurden 13,3 mL (64,3 mmol, 2,2 Äq.) 1-Bromdecan, 9,7 g (70 mol, 2,4 Äq.) Kaliumcarbonat und fünf Tropfen Aliquat 336 zugegeben und in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gerührt. Täglich wurden je ein Äquivalent 1-Bromdecan und Kaliumcarbonat zugegeben, bis kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie). Die Reaktionslösung wurde mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt und Ethylacetat (5 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 70 mL Isopropanol aufgenommen und nach Versetzen mit 70 mL 10%iger Natriumhydroxidlösung wurde fünf Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet, das ausgefallene Produkt abgesaugt und die Mutterlauge mit 3 x 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und

das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit dem Präzipitat vereinigt und das Produkt aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 10,4 g (21,5 mmol, 74 %, farblose Kristalle).

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 300 °C.

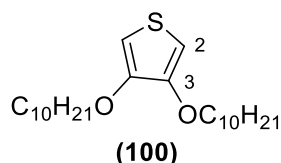
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆ / CDCl₃ : 7 / 1): δ [ppm] = 4.07 (t, ³J = 6.4 Hz, 4H, 4-H, α-OCH₂), 1.70 – 1.54 (m, 4H, β-OCH₂), 1.45 – 1.17 (m, 28H, CH₂), 0.89 – 0.81 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆ / CDCl₃: 7 / 1): δ [ppm] = 160.08 (C-6, CO), 150.43 (C-3, Th), 119.07 (C-2, Th), 72.44 (α-OCH₂), 29.60, 27.86, 27.37, 27.30, 27.17, 27.04, 23.64, 20.39 (CH₂), 12.17 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956 (m), 2921 (s), 2851 (s), 1685 (m), 1609 (m), 1467 (m), 1379 (w), 1286 (m), 1070 (w), 1037 (m), 801 (w), 770 (m).

HR-ESI: berechnet für C₂₆H₄₄O₆S + Na⁺: 507,2756, gefunden: 507,2749.

9.2.14 3,4-Didecyloxythiophen



Syntheseführung: 5 g (10 mmol, 1 Äq.) 3,4-Didecyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure wurden in 12,5 mL Chinolin gelöst und mit 1,25 g (25 Gew.%) Elektrolytkupfer versetzt. Im Sandbad wurde das Reaktionsgemisch auf 200 °C erhitzt. Die Reaktion wurde so lange durchgeführt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Es wurde durch Filtration vom Kupfer befreit und das Filtrat in 50 mL Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wurde zunächst mit 2 M Salzsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen. Die etherische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol) gereinigt.

Ausbeute: 2,55 g (6,42 mmol, 64 %, gelber Feststoff).

Schmelzbereich: 45 – 46 °C (Toluol).

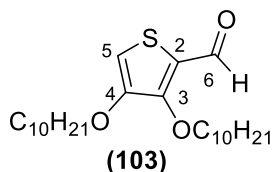
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.16 (s, 2H, 2-H, Th), 3.97 (t, ³J = 6.8 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.77 – 1.51 (m, 4H, β-OCH₂), 1.48 – 1.21 (m, 28H, CH₂), 0.94 – 0.83 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 147.68 (C-2), 96.95 (C-1), 70.73 (α-OCH₂), 32.06, 32.04, 29.73, 29.55, 29.49, 29.17, 26.12, 22.84 (CH₂), 14.27 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (s), 2850 (m), 1735(m), 1566 (m), 1507 (m), 1465 (m), 1372 (m), 1202 (m), 1154 (m), 986 (w), 738 (m).

HR-ESI: berechnet für C₂₄H₄₄O₂S + Na⁺: 419,2960, gefunden: 419,2945.

9.2.15 3,4-Didecyloxythiophen-2-carbaldehyd



Syntheseführung: 2,3 g (6,2 mmol, 1 Äq.) 3,4-Didecyloxythiophen wurden mit 1,0 mL (12,5 mmol, 2 Äq.) Dimethylformamid in 16 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 0,9 mL (10 mmol, 1,6 Äq.) Phosphoroxchlorid langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz des 3,4-Didecyloxythiophens wurde die Mischung mit 20 mL 1 M Natriumacetat-Lösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Toluol).

Ausbeute: 2,0 g (4,7 mmol, 76 %, farbloser Feststoff).

Schmelzbereich: 44 – 47 °C.

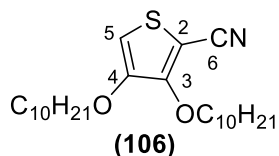
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.99 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, 6-H, CHO), 6.61 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, 5-H,Th), 4.31 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, 3-α-OCH₂), 3.96 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, 4-α-OCH₂), 2.00 – 1.65 (m, 4H, β-OCH₂), 1.57 – 1.15 (m, 28H, CH₂), 1.05 – 0.71 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 182.12 (C-6, CHO), 153.90 (C-3, Th), 149.74 (C-4, Th), 124.52 (C-2, Th), 107.19 (C-5, Th), 74.00 (3-α-OCH₂), 70.79 (4-α-OCH₂), 32.04, 30.11, 29.72, 29.69, 29.47, 29.43, 29.21, 26.21, 25.91, 22.83 (CH₂), 14.26 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956 (m), 2918 (s), 2848 (s), 1661 (m), 1642 (s), 1493 (s), 1463 (m), 1420 (m), 1377 (m), 1257 (s), 1183 (m), 1128 (w), 1071 (w), 965 (w), 749 (m), 692 (m), 663(m).

HR-ESI: berechnet für C₂₅H₄₄O₃S + Na⁺: 447,2903, gefunden: 447,2902.

9.2.16 2-Cyano-3,4-didecyloxythiophen



Syntheseführung: 1,5 g (4,8 mmol, 1 Äq.) 3,4-Didecyloxythiophen-2-carbaldehyd wurden in 5 mL Dimethylformamid gelöst und mit 0,9 mL Essigsäure sowie 0,7 mL Pyridin versetzt. Zu dieser Lösung wurden 403 mg (5,8 mmol, 1,2 Äq.) Hydroxylaminhydrochlorid gegeben und für 5 Stunden bei 130 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss mit 15 mL Wasser versetzt und mit 3 x 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 1,4 g (3,3 mmol, 68 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 31 °C (Petrolether).

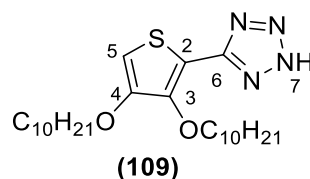
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.36 (s, 1H, 5-H, Th), 4.43 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, 3- α - OCH_2), 3.95 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, 4- α - OCH_2), 1.90 – 1.69 (m, 4H, β - OCH_2), 1.53 – 1.12 (m, 28H, CH_2), 0.98 – 0.76 (m, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153.93 (C-3, Th), 147.74 (C-4, Th), 114.55 (C-6, CN), 103.56 (C-5, Th), 87.07 (C-2, Th), 72.90 (4- α - OCH_2), 71.12 (3- α - OCH_2), 32.05, 29.70, 29.48, 29.44, 29.07, 26.08, 25.73, 22.84 (CH_2), 14.27 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3130 (w), 2917 (s), 2849 (s), 2206 (s), 1559 (w), 1508 (s), 1466 (s), 1373 (s), 1253 (s), 1173 (s), 1097 (s), 1069 (m), 998 (m), 963 (m), 887 (m), 722(s), 692(s).

HR-ESI: berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{NO}_2\text{S} + \text{Na}^+$: 444,2907, gefunden 444,2897.

9.2.17 5-(3,4-Didecyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: 623 mg (1,47 mmol, 1 Äq.), 3,4-Didecyloxythiophen-2-carbonitril wurden in 5 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden 712 mg (5,17 mmol, 3,5 Äq.) Triethylammoniumchlorid und 336 mg (5,17 mmol, 3,5 Äq.) Natriumazid zugegeben und 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Es wurden weitere 96 mg (1,47 mmol, 1 Äq.) Natriumazid und 150 mg (1,03 mmol, 0,7 mmol) Triethylammoniumchlorid zugegeben und weitere 5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach vollständigem Umsatz des 3,4-Didecyloxythiophen-2-carbonitrils wurde die Lösung mit 20 mL 2 M Salzsäure versetzt. Nach Extraktion mit 3 x 15 mL Chloroform wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 509 mg (1,1 mmol, 74 %, farbloser perlmuttartiger Feststoff).

Schmelzpunkt: 118 °C (Toluol).

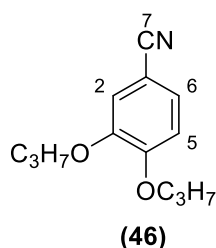
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.60 (s, 1H, 7-H, NH), 6.44 (s, 1H, 5-H, Th), 4.43 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, 3-α-OCH₂), 4.00 (t, ³J = 6.3 Hz, 2H, 4-α-OCH₂), 2.04 – 1.63 (m, 4H, β-OCH₂), 1.63 – 1.17 (m, 30H, CH₂), 1.04 – 0.66 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.15 (C-3, Th), 149.06 (C-6, Tet), 146.85 (C-4, Th), 105.78 (C-2, Th), 101.70 (C-5, Th), 73.37 (3-α-OCH₂), 70.89 (4-α-OCH₂), 32.05, 32.02, 30.44, 29.73, 29.70, 29.67, 29.47, 29.44, 29.22, 26.27, 25.94, 22.82 (CH₂), 14.26 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952 (m), 2917 (s), 2849 (s), 1607 (w), 1533 (s), 1488 (s), 1468 (s), 1386 (s), 1367 (m), 1339 (m), 1226 (w), 1199 (w), 1173 (m), 1120 (w), 1038 (s), 983 (w), 948 (m), 897(w), 750 (s), 732 (m), 704 (w).

HR-ESI: berechnet für C₂₅H₄₅N₄O₂S + H⁺: 464,3258, gefunden 465,3243.

9.2.18 3,4-Dipropoxybenzonitril



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 5,0 g (37 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dihydroxybenzonitril in 200 mL Dimethylformamid mit 22,5 g (163 mmol, 4,4 Äq.) Kaliumcarbonat suspendiert und 30 Minuten in Stickstoffatmosphäre gerührt. Folgend wurden 7,4 mL (81 mmol, 2,2 Äq.) 1-Brompropan zugegeben und über Nacht bei 60 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Nach Extraktion mit Petrolether (3 x 50 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Das Produkt wurde aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 6,4 g (29 mmol, 79 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 57 °C (Petrolether).

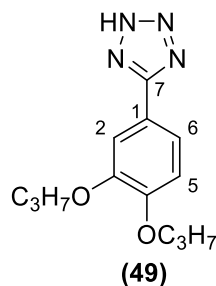
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.23 (dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, 1H, 6-H, Ph), 7.07 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 2-H, Ph), 6.87 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, 5-H, Ph), 4.11 – 3.59 (m, 4H, $\alpha\text{-OCH}_2$), 2.00 – 1.69 (m, 4H, $\beta\text{-OCH}_2$), 1.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153.15 (C-4, Ph), 149.10 (C-3, Ph), 126.40 (C-6, Ph), 119.51 (C-7, CN), 116.14 (C-1, Ph), 112.84 (C-5, Ph), 103.58 (C-2, Ph), 70.93, 70.58 ($\alpha\text{-OCH}_2$), 22.49, 22.43 (CH_2), 10.48 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2966 (m), 2224 (m), 1594 (m), 1513 (m), 1464 (w), 1402 (w), 1332 (w), 1238 (s), 1171 (w), 1130 (s), 1062 (w), 1012 (s), 967 (m), 873 (m), 811 (m), 670 (w).

HR-ESI: berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2 + \text{Na}^+$: 242,1151, gefunden: 242,1160.

9.2.19 5-(3,4-Dipropoxyphenyl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: 3,0 g (14 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dipropoxybenzonitril wurden in 50 mL Xylol vorgelegt und mit 3,1 g (48 mmol, 3,5 Äq.) Natriumazid sowie 6,6 g (48 mmol, 3,5 Äq.) Triethylammoniumchlorid versetzt. Die 12 Stunden unter Rückfluss gerührte Reaktionsmischung wurde im Anschluss mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und mit 3 x 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt konnte ohne weitere Reinigung zur weiteren Synthese verwendet werden.

Ausbeute: 1,5 g (6 mmol, 42 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 204 °C (Chloroform).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆ / CDCl₃ : 7 / 1): δ [ppm] = 7.75 – 7.44 (m, 2H, 2-H, 6-H, Ph), 7.01 – 6.66 (m, 1H, 5-H, Ph), 4.45 – 3.40 (m, 4H, α-OCH₂), 2.25 – 1.46 (m, 4H, β-OCH₂), 1.17 – 0.41 (m, 6H, CH₃).

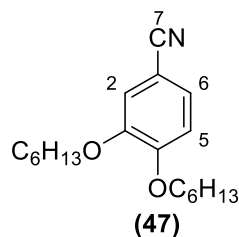
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ / DMSO-*d*₆ : 7 / 1): δ [ppm] = 151.05 (C-4, Ph), 148.90 (C-3, Ph), 120.03 (C-6, Ph), 116,33 (C-1, Ph), 112.96 (C-5, Ph), 112.00 (C-2, Ph), 70.38, 70.13 (α-OCH₂), 22.13, 22.08, 10.13 (CH₂), 10.09 (CH₃).

Das Signal von C-7 konnte auf Grund zu geringer Intensität nicht beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2918 (w), 2857 (w), 1669 (w), 1605 (m), 1507 (s), 1465 (m), 1420 (m), 1390 (m), 1268 (s), 1231 (s), 1132 (m), 1065 (m), 1038 (m), 977 (s), 872 (m), 813 (m), 744 (s).

HR-ESI: berechnet für C₁₃H₁₈N₄O₂ + Na⁺: 285,1322, gefunden: 285,1333.

9.2.20 3,4-Dihexyloxybenzonitril



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 5,0 g (37 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dihydroxybenzonitril in 200 mL Dimethylformamid mit 22,5 g (163 mmol, 4,4 Äq.) Kaliumcarbonat suspendiert und 30 Minuten in Stickstoffatmosphäre gerührt. Folgend wurden 11,4 mL (81,4 mmol, 2,2 Äq.) 1-Bromhexan zugegeben und über Nacht bei 60 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Nach Extraktion mit Petrolether wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Das Produkt wurde aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 8,73 g (28 mmol, 78 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 64 °C (Petrolether).

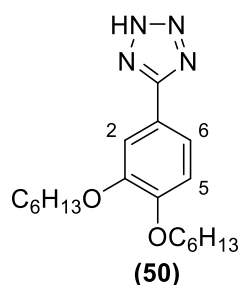
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.23 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, 6-H, Ph), 7.07 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, 2-H, Ph), 6.86 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, 5-H, Ph), 4.13 – 3.74 (m, 4H, α-OCH₂), 1.91 – 1.72 (m, 4H, β-CH₂), 1.53 – 1.28 (m, 12H, CH₂), 1.01 – 0.75 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153.17 (C-4, Ph), 149.14 (C-3, Ph), 126.40 (C-6, Ph), 119.55 (C-7, CN), 116.08 (C-2, Ph), 112.79 (C-5, Ph), 103.58 (C-1, Ph), 69.53, 69.20 (α-OCH₂), 31.62, 31.60, 29.09, 29.02, 25.71, 22.69, 22.66 (CH₂), 14.10 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2930 (m), 2868 (w), 2219 (m), 1596 (m), 1514 (s), 1468 (m), 1421 (m), 1335 (m), 1243 (s), 1136 (s), 1040 (m), 995 (m), 856 (m), 810 (m).

HR-ESI: berechnet für C₁₉H₂₉NO₂ + Na⁺: 326,2091, gefunden: 326,2099.

9.2.21 5-(3,4-Dihexyloxyphenyl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: 3,0 g (9,9 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dihexyloxybenzonnitril wurden in 50 mL Xylol vorgelegt und mit 2,2 g (35 mmol, 3,5 Äq.) Natriumazid sowie 4,8 g (35 mmol, 3,5 Äq.) Triethylammoniumchlorid versetzt. Die für 12 Stunden unter Rückfluss gerührte Mischung wurde im Anschluss mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und mit 3 x 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

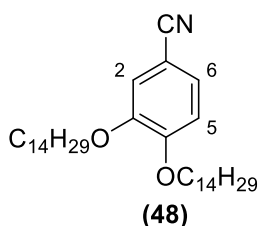
Ausbeute: 2,8 g (8,0 mmol, 81 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 171 °C (Ethanol), Literatur^[114]: 167 – 169 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆ / CDCl₃ : 7 / 1): δ [ppm] = 7.77 – 7.45 (m, 2H, 6-H, 2-H, Ph), 7.01 – 6.63 (m, 1H, 5-H, Ph), 4.18 – 3.80 (m, 4H, α-OCH₂), 1.95 – 1.63 (m, 4H, β-OCH₂), 1.55 – 1.16 (m, 12H, CH₂), 1.04 – 0.65 (m, 6H, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2930 (m), 1597 (m), 1513 (s), 1467 (m), 1421 (m), 1335 (w), 1270 (s), 1241 (m), 1136 (s), 1068 (m), 1040 (m), 995 (m), 856 (m), 811 (m).

9.2.22 3,4-Ditetradecyloxybenzonitril



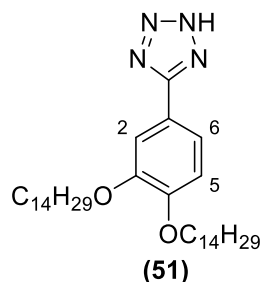
Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 2,5 g (19 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dihydroxybenzonitril in 70 mL Dimethylformamid mit 11,3 g (81,4 mmol, 4,4 Äq.) Kaliumcarbonat suspendiert und 30 Minuten in Stickstoffatmosphäre gerührt. Folgend wurden 11 mL (41 mmol, 2,2 Äq.) 1-Bromtetradecan zugegeben und über Nacht bei 60 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Nach Extraktion mit Petrolether wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Das Produkt wurde aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 8,5 g (16 mmol, 87 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 84 °C (Petrolether), Literatur^[47]: 84 – 85 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.23 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, 6-H, Ph), 7.07 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, 2-H, Ph), 6.86 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, 5-H, Ph), 4.11 – 3,92 (m, 4H, α-OCH₂), 1.95 – 1.70 (m, 4H, β-OCH₂), 1.54 – 1.11 (m, 44H, CH₂), 0.99 – 0.75 (m, 6H, CH₃).

9.2.23 5-(3,4-Ditetradecyloxyphenyl)-2H-tetrazol



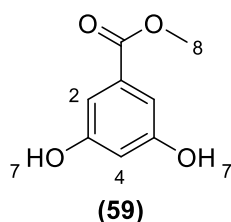
Syntheseführung: 3,0 g (5,7 mmol, 1 Äq.) 3,4-Ditetradecyloxybenzonnitril wurden in 50 mL Xylol vorgelegt und mit 1,3 g (20 mmol, 3,5 Äq.) Natriumazid sowie 2,7 g (20 mmol, 3,5 Äq.) Triethylammoniumchlorid versetzt. Die für 12 Stunden unter Rückfluss gerührte Mischung wurde im Anschluss mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und mit 3 x 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,5 g (4,4 mmol, 77 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 153 °C (Ethanol), Literatur^[47]: 152 – 153 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.57 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, 2-H, Ph), 7.52 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, 6-H, Ph), 6.87 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, 5-H, Ph), 4.11 – 3.76 (m, 4H, α-OCH₂), 1.84 – 1.66 (m, 4H, β-OCH₂), 1.48 – 1.02 (m, 44H, CH₂), 0.88 – 0.59 (m, 6H, CH₃).

9.2.24 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester



Syntheseführung: 11 g (71 mmol, 1 Äq.) 3,5-Dihydroxybenzoesäure wurden in 60 mL Methanol mit 1 mL Schwefelsäure 20 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde das Lösemittel

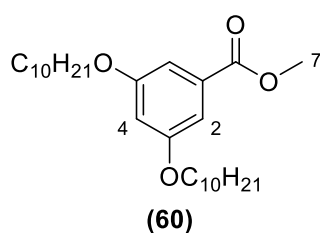
destillativ entfernt. Der Rückstand wurde in 80 mL Ethylacetat aufgenommen, mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt konnte ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

Ausbeute: 11,2 g (66,6 mmol, 94 %, hellbeiger Feststoff).

Schmelzpunkt: 169 °C (Ethylacetat), Literatur^[147]: 168 – 171 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃ / DMSO-*d*₆: 7 / 1): δ [ppm] = 7.07 – 6.81 (m, 2H, 2-H, Ph), 6.68 – 6.20 (m, 1H, 4-H, Ph), 3.76 (s, 3H, 8-H, CH₃).

9.2.25 3,5-Didecyloxybenzoesäuremethylester



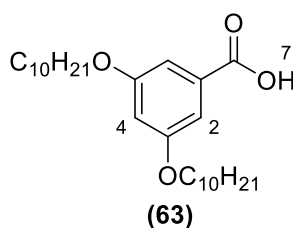
Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 7,5 g (44,4 mmol, 1 Äq.) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester und 27,1 g (196,2 mmol, 4,4 Äq.) Kaliumcarbonat in 170 mL Toluol suspendiert. Es wurden 20 mL (45 mmol, 2,2 Äq.) 1-Bromdecan hinzugegeben und unter Rückfluss gerührt. Nach 30 Stunden (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie) wurden weitere 10 mL (22 mmol, 1,1 Äq.) 1-Bromdecan hinzugefügt. Anschließend wurden weitere 60 Stunden unter Rückfluss gerührt. Folgend wurden 2 Tropfen Aliquat 336 zugegeben. Nach weiteren 120 Stunden wurde dem Reaktionsgemisch 2 M Salzsäure zugegeben und ein pH-Wert von 1 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Toluol extrahiert (3 x 40 mL). Nach Waschen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 8,5 g (17,4 mmol, 42 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 58 °C (Petrolether).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.15 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.63 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.96 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, α -OCH₂), 3.89 (s, 3H, 7-H, OCH₃), 1.96 – 1.65 (m, 4H, β -OCH₂), 1.51 – 1.17 (m, 28H, CH₂), 0.98 – 0.67 (m, 6H, CH₃).

9.2.26 3,5-Didecyloxybenzoesäure



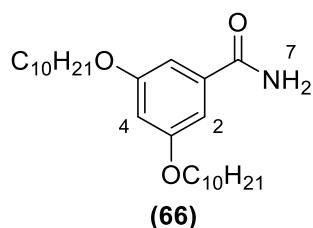
Syntheseführung: 4,8 g (10,7 mmol, 1 Äq.) 3,5-Didecyloxybenzoesäuremethylester und 3,5 g Kaliumhydroxid (61,5 mmol, 6 Äq.) wurden in 45 mL Isopropanol und 25 mL Wasser suspendiert und 22 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin mit 30 mL 2 M Salzsäure versetzt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt konnte ohne weitere Reinigung in den Folgestufen umgesetzt werden.

Ausbeute: 4,6 g (10,6 mmol, 99 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 62 °C (Wasser).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.22 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.68 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, α -OCH₂), 1.96 – 1.64 (m, 4H, β -OCH₂), 1.57 – 1.10 (m, 28H, CH₂), 0.96 – 0.79 (m, 6H, CH₃).

9.2.27 3,5-Didecyloxybenzamid



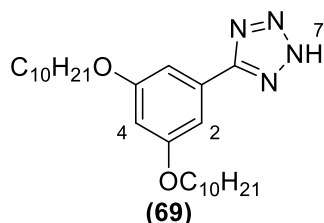
Syntheseführung: In einem Rundkolben wurden 4,5 g (10,4 mmol, 1 Äq.) 3,5-Didecyloxybenzoesäure in 75 mL trockenem Toluol gelöst und mit 5 mL Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde destillativ entfernt, die Lösung auf ein Volumen von etwa 10 mL eingengt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur langsam tropfenweise unter starkem Rühren in eine 0 °C kalte, 25%ige, wässrig-ammoniakalische Lösung überführt. Der sich als farbloser Feststoff bildende Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,9 g (9,0 mmol, 87 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 83 °C (Ethanol).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.90 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.59 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, 4-H, Ph), 6.01 (s, 1H, 7-H, NH₂), 5.61 (s, 1H, 7-H, NH₂), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.93 – 1.66 (m, 4H, β-OCH₂), 1.53 – 1.16 (m, 28H, CH₂), 1.04 – 0.57 (m, 6H, CH₃).

9.2.28 5-(3,5-Didecyloxyphenyl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: In 120 mL trockenem Acetonitril wurden 2,5 g (38,2 mmol, 6,6 Äq.) Natriumazid und 1,5 mL (13,1 mmol, 2,3 Äq.) Siliciumtetrachlorid suspendiert und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Zu der Suspension wurden 2,5 g (5,8 mmol,

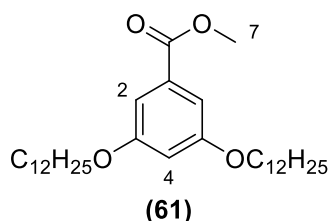
1 Äq.) 3,5-Didecyloxy-benzamid zugegeben und weitere 16 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung für 7 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach vollständiger Umsetzung des Edukts (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie) wurde das Reaktionsgemisch mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt und 30 Minuten gerührt. Nach Extrahieren mit Chloroform (3 x 50 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,0 g (4,4 mmol, 76 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 67 °C (Ethanol).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.18 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.58 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.94 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.74 (tt, ³J = 6.6 Hz, 4H, β-OCH₂), 1.55 – 1.12 (m, 28H, CH₂), 0.99 – 0.78 (m, 6H, CH₃).

9.2.29 3,5-Didodecyloxybenzoesäuremethylester



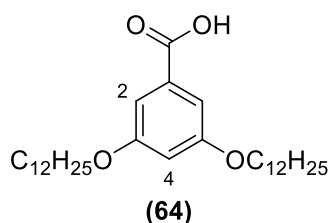
Syntheseführung: 3,0 g (18 mmol, 1 Äq.) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester und 10,4 g (74,9 mmol, 4,2 Äq.) Kaliumcarbonat wurden in 150 mL Acetonitril suspendiert. In Stickstoffatmosphäre wurden 9,4 mL (39,3 mmol, 2,2 Äq.) 1-Bromdodecan zugegeben und unter kräftigem Rühren 20 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach vollständiger Reaktion (Überprüfung mittels Dünnschichtchromatographie) wurde mit 2 M Salzsäure der pH-Wert auf 1 eingestellt. Die Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und im Anschluss mit 3 x 50 mL Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 7,2 g (14,2 mmol, 79 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 60 °C (Petrolether), Literatur^[148]: 61 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.15 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.63 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.96 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, α -OCH₂), 3.89 (s, 3H, 7-H, OCH₃), 1.87 – 1.69 (m, 4H, β -OCH₂), 1.50 – 1.08 (m, 36H, CH₂), 0.91 – 0.85 (m, 6H, CH₃).

9.2.30 3,5-Didodecyloxybenzoesäure

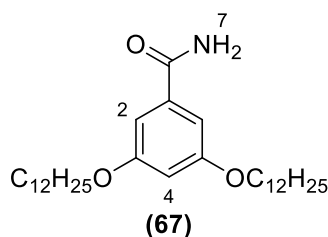


Syntheseführung: 7,0 g (13,8 mmol, 1 Äq.) 3,5-Didodecyloxybenzoesäuremethylester wurden in 50 mL Isopropanol vorgelegt. 2,7 g (48,5 mmol, 3,5 Äq.) Kaliumhydroxid wurden in 25 mL Wasser gelöst und zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 8 Stunden unter Rückfluss gerührt und im Anschluss mittels 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Volumens wurde mit Ethylacetat (3 x 30 mL) extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6,3 g (12,8 mmol, 93 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 66 °C (Ethanol), Literatur^[149]: 67 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.22 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.68 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, α -OCH₂), 1.78 (p, ³J = 6.5 Hz, 4H, β -OCH₂), 1.58 – 1.10 (m, 36H, CH₂), 0.97 – 0.78 (m, 6H, CH₃).

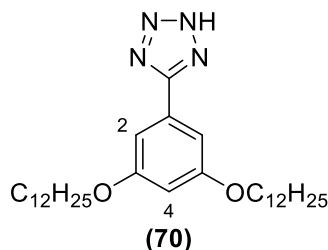
9.2.31 3,5-Didodecyloxybenzamid


Syntheseführung: 6,0 g (11,9 mmol, 1 Äq.) 3,5-Didodecyloxybenzoesäure wurden in 100 mL trockenem Toluol gelöst und mit 2,6 mL (36 mmol, 3 Äq.) Thionylchlorid versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt und im Anschluss auf 10 mL eingengt. Der Rückstand wurde tropfenweise auf eine 0 °C gekühlte, 25%ige, wässrig-ammoniakalische Lösung (200 mL) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde nochmals 30 Minuten unter Kühlung gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser neutral gewaschen. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,7 g (9,7 mmol, 81 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 84 °C (Ethanol), Literatur^[47]: 84 – 87 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.90 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.59 (t, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, 4-H, Ph), 6.06 (s, 1H, 7-H, NH), 5.81 (s, 1H, 7-H, NH), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.77 (p, ³J = 6.6 Hz, 4H, β-OCH₂), 1.49 – 1.20 (m, 36H, CH₂), 0.92 – 0.83 (m, 6H, CH₃).

9.2.32 5-(3,5-Didodecyloxyphenyl)-2H-tetrazol


Syntheseführung: 0,9 g (13,5 mmol, 3,3 Äq.) Natriumazid und 0,5 mL (4,5 mmol, 1,1 Äq.) Tetrachlorsilan wurden in 50 mL Acetonitril vorgelegt und für eine Stunde unter

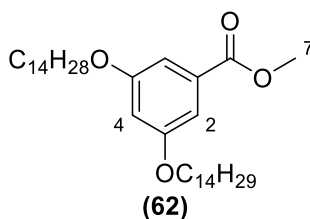
Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur gerührt. 2,0 g (4,1 mmol, 1 Äq.) 3,5-Didodecyloxybenzamid wurden zugegeben und die Suspension über Nacht gerührt. Die Lösung wurde weitere 5 Stunden bei 50 °C gerührt. Im Anschluss wurden erneut 0,9 g (13,5 mmol, 3,3 Äq.) Natriumazid und 0,5 mL (4,5 mmol, 1,1 Äq.) Tetrachlorsilan zugegeben und weitere 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie) wurde die Lösung mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach Extraktion mit 3 x 40 mL Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,5 g (2,9 mmol, 71 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 125 °C (Toluol), Literatur^[47]: 123 – 125 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.16 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.47 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.90 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.74 – 1.64 (m, 4H, β-OCH₂), 1.42 – 1.10 (m, 36H, CH₂), 0.78 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

9.2.33 3,5-Ditetradecyloxybenzoesäuremethylester



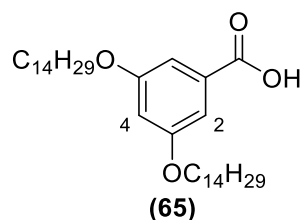
Syntheseführung: 9,0 g (54,0 mmol, 1 Äq.) 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester wurden in 200 mL Dimethylformamid mit 45 g (321 mmol, 6 Äq.) Kaliumcarbonat vorgelegt. In Stickstoffatmosphäre wurden zu der gelben Suspension 34 mL (118 mmol, 2,2 Äq.) 1-Bromtetradecan gegeben und die Lösung für 22 Stunden bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt und im Anschluss mit Petrolether versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, das in Petrolether ausgefallene Produkt abgesaugt und ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 28,5 g (51 mmol, 94 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 69 °C (Petrolether), Literatur^[150]: 71 – 72 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.15 (d, ³J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.63 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, α -OCH₂), 3.89 (s, 3H, 7-H, OCH₃), 1.83 – 1.69 (m, 4H, β -OCH₂), 1.54 – 1.15 (m, 44H, CH₂), 0.96 – 0.58 (m, 6H, CH₃).

9.2.34 3,5-Ditetradecyloxybenzoesäure



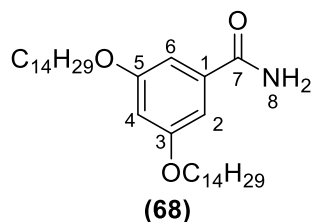
Syntheseführung: 28 g (50 mmol, 1 Äq.) 3,5-Ditetradecyloxybenzoesäuremethylester wurden in einer Lösung aus 56 mL Wasser, 112 mL 2-Propanol und 20 g (355 mmol, 7 Äq.) Kaliumhydroxid 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Volumen der Reaktionsmischung wurde destillativ auf die Hälfte reduziert und mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Der Rückstand wurde auf 500 mL Wasser gegeben. Der ausgefallene Rückstand wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und konnte ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

Ausbeute: 22,0 g (40 mmol, 80 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 65 °C (Wasser).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.22 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.69 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, α -OCH₂), 1.88 – 1.68 (m, 4H, β -OCH₂), 1.52 – 1.17 (m, 44H, CH₂), 0.97 – 0.80 (m, 6H, CH₃).

9.2.35 3,5-Ditetradecyloxybenzamid



Syntheseführung: 21,9 g (40,0 mmol, 1 Äq.) 3,5-Ditetradecyloxybenzoesäure wurden in 250 mL trockenem Toluol gelöst und mit 9 mL (120 mmol, 3 Äq.) Thionylchlorid versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt und im Anschluss auf 20 mL eingengt. Der Rückstand wurde tropfenweise auf eine 0 °C gekühlte, 25%ige, wässrig-ammoniakalische Lösung gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde 30 Minuten unter Kühlung gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser neutral gewaschen und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 14,3 g (26 mmol, 65 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 93 °C (Ethanol).

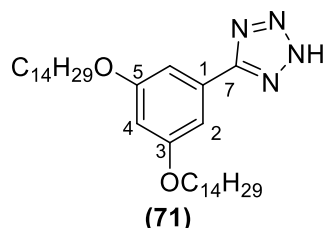
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.90 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.59 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, 4-H, Ph), 6.01 (s, 1H, 8-H, NH), 5.58 (s, 1H, 8-H, NH), 3.96 (t, ³J = 6.6 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.88 – 1.68 (m, 4H, β-OCH₂), 1.26 (s, 44H, CH₂), 1.00 – 0.72 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ / DMSO-*d*₆ 7 / 1): δ [ppm] = 169.15 (C-19, CO), 160.05, 159.99 (C-3, C-5, Ph), 135.48 (C-1, Ph), 105.73 (C-2, C-6, Ph), 104.51 (C-4, Ph), 68.09, 68.05 (α-OCH₂), 31.70, 31.67, 29.44, 29.37, 29.14, 29.00, 25.82, 22.48, 22.45 (CH₂), 13.96 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3411 (m), 3193 (w), 2914 (m), 2848 (m), 1654 (m), 1600 (m), 1469 (w), 1440 (m), 1381 (w), 1323 (w), 1166 (s), 1101 (m), 1071 (w), 866 (w), 849 (m), 776 (w), 717 (m), 678 (m).

FD-MS: m/z: 545,8 [M]⁺.

9.2.36 5-(3,5-Ditetradecyloxyphenyl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: 2,4 g (26,0 mmol, 6,6 Äq.) Natriumazid und 1,4 mL (12,1 mmol, 2,2 Äq.) Tetrachlorsilan wurden in 50 mL Acetonitril vorgelegt und für eine Stunde unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur gerührt. 3,0 g (5,5 mmol, 1 Äq.) 3,5-Ditetradecyloxybenzamid wurden zugegeben und die Suspension über Nacht gerührt. Die Lösung wurde weitere 5 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie) wurde die Lösung mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach Extraktion mit 3 x 40 mL Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,0 g (1,8 mmol, 33 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 80 °C (Toluol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.19 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H, 2-H, Ph), 6.60 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, 4-H, Ph), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, α-OCH₂), 1.83 – 1.64 (m, 4H, β-CH₂), 1.55 – 1.15 (m, 44H, CH₂), 1.00 – 0.62 (m, 6H, CH₃).

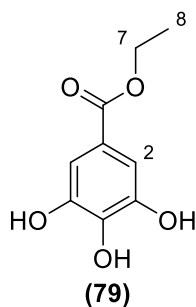
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 161.10 (C-3 Tet), 125,34 (C-1, Ph) 105.63 (C-2, Ph), 105.04 (C-4, Ph), 68.64 (α-OCH₂), 32.08, 29.85, 29.83, 29.78, 29.74, 29.54, 29.52, 29.31, 26.15, 22.85 (CH₂), 14.28 (CH₃).

Das Signal von C-7 konnte auf Grund zu geringer Intensität nicht beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2918 (s), 2849 (s), 1596 (m), 1556 (m), 1466 (m), 1393 (m), 1359 (w), 1285 (m), 1247 (w), 1166 (s), 1065 (m), 843 (m), 802 (w), 745 (m), 709 (w), 675 (m), 659 (w).

HR-ESI: berechnet für C₃₅H₆₂N₄O₂ + Na⁺: 593,4756, gefunden: 593,4779.

9.2.37 Gallussäureethylester



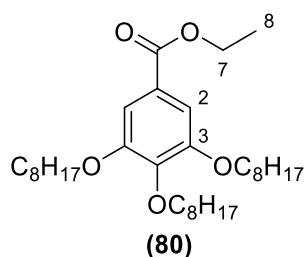
Syntheseführung: In einem Rundkolben wurden 15 g (88 mmol) Gallussäure in 375 mL Ethanol gelöst und mit 3,5 mL Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt, im Anschluss auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und mit 100 mL Wasser versetzt. Die wässrige Lösung wurde mit 3 x 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16,6 g (0,84 mmol, 95 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 151 °C (Ethanol), Literatur^[151]: 150 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 6.94 (s, 2H, H-2, Ph), 4.20 (q, ³*J* = 7.1 Hz, 2H, 7-H, OCH₂), 1.26 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6H, 8-H, CH₃).

9.2.38 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäureethylester



Syntheseführung: 5 g (25 mmol, 1 Äq.) Gallussäureethylester wurden in Stickstoffatmosphäre in 200 mL Dimethylformamid mit 23 g (167 mmol, 6,6 Äq.) Kaliumcarbonat suspendiert. Zu der Suspension wurden 14,5 mL (83 mmol, 3,3 Äq.) 1-Bromooctan zugegeben und bei 80 °C über Nacht

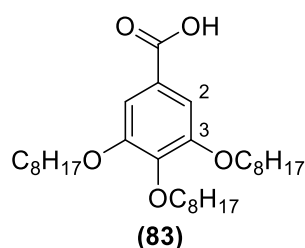
gerührt. Die Mischung wurde nach vollständigem Umsatz (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie) mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt und mit 3 x 50 mL Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 11,7 g (21,9 mmol, 88 %, farbloser Feststoff).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.44 – 4.28 (m, 2H, 7-H, OCH₂), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 6H, α -OCH₂), 1.88 – 1.64 (m, 6H, β -OCH₂), 1.60 – 1.17 (m, 33H, CH₂, 8-H, CH₃), 1.01 – 0.63 (m, 9H, CH₃).

FD-MS: m/z: 534,4 [M]⁺.

9.2.39 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäure



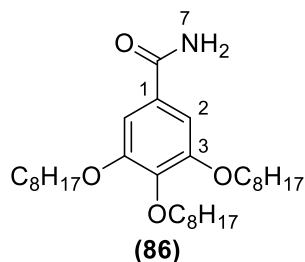
Syntheseführung: 5 g (9 mmol, 1 Äq.) 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäureethylester wurden zu einer Lösung aus 1,8 g (33,0 mmol, 3,5 Äq.) Kaliumhydroxid, 50 mL Isopropanol und 25 mL Wasser gegeben und für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,3 g (8,4 mmol, 91 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 55 °C (Ethanol), Literatur^[152]: 55 – 56 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.32 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.37 – 3.73 (m, 6H, α -OCH₂), 1.89 – 1.67 (m, 6H, β -OCH₂), 1.58 – 1.13 (m, 30H, CH₂), 0.98 – 0.81 (m, 9H, CH₃).

9.2.40 3,4,5-Trioctyloxybenzamid



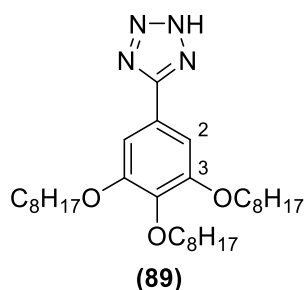
Syntheseführung: 1,6 g (3,1 mmol, 1 Äq.) 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäure wurden in 25 mL trockenem Toluol gelöst und 1,2 mL Thionylchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 Stunden unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Das Volumen der Reaktionslösung wurde auf die Hälfte reduziert. Der Rückstand wurde tropfenweise in eine auf 0 °C gekühlte, 25%ige, wässrig-ammoniakalische Lösung gegeben. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,5 g (3,0 mmol, 97 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 88 °C (Ethanol), Literatur^[23]: 82 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.01 (s, 2H, 2-H, Ph), 5.87 (bs, 2H, 7-H, NH₂), 4.22 – 3.46 (m, 6H, α-OCH₂), 2.00 – 1.62 (m, 6H, β-OCH₂), 1.57 – 1.18 (m, 30H, CH₂), 0.99 – 0.74 (m, 9H, CH₃).

9.2.41 5-(3,4,5-Trioctyloxyphenyl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: 20 mL trockenes Acetonitril wurden in einem Kolben mit 1,0 g Natriumazid (16 mmol, 6,6 Äq.) und 0,6 mL (5,2 mmol, 2,2 Äq.) Siliciumtetrachlorid suspendiert und eine Stunde unter Ausschluss von Feuchtigkeit geführt. Im Folgenden wurden 1,2 g (2,4 mmol, 1 Äq.)

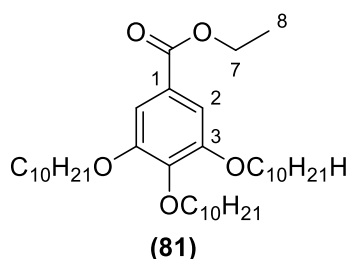
3,4,5-Trioctyloxybenzamid zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 4 Stunden bei 40 °C gerührt und nach Zugabe von 0,5 g (7,7 mmol, 3,2 Äq.) Natriumazid und 0,3 mL (2,2 mmol, 1 Äq.) Siliciumtetrachlorid weitere 12 Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wurde die Lösung mit 2 M Salzsäure vorsichtig auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Es wurde mit 3 x 60 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 700,0 mg (1,3 mmol, 56 %, farbloser feinpulvriger Feststoff).

Schmelzpunkt: 94 °C (Toluol), Literatur^[55]: 94 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.23 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.14 – 3.88 (m, 6H, α -OCH₂), 1.88 – 1.68 (m, 6H, β -OCH₂), 1.57 – 1.15 (m, 30H, CH₂), 1.01 – 0.72 (m, 9H, CH₃).

9.2.42 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester



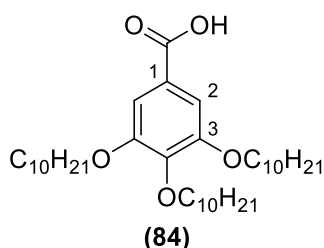
Syntheseführung: 3,0 g (15,0 mmol, 1 Äq.) Gallussäureethylester und 8,4 g (60,6 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat wurden in 140 mL Acetonitril suspendiert. In Stickstoffatmosphäre wurden 10,3 mL (50,0 mmol, 3,3 Äq.) 1-Bromdecan hinzugegeben und unter kräftigem Rühren 16 Stunden refluxiert. Nach vollständiger Reaktion (Überprüfung mittels Dünnschichtchromatographie) wurde der Rückstand abfiltriert und mit Toluol digeriert. Das Volumen des Filtrats wurde auf ein Drittel eingengt und die organische Phase mit Wasser versetzt. Nach Extraktion mit Petrolether (3 x 30 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Produkt wurde ohne weitere Reinigung in den Folgestufen eingesetzt.

Ausbeute: 9,18 g (14,83 mmol, 98 %, farbloser, wachsartiger Feststoff).

Schmelzpunkt: nicht exakt bestimmbar

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.25 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.35 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, 7-H, OCH_2), 4.01 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 6H, $\alpha\text{-OCH}_2$), 1.94 – 1.65 (m, 6H, $\beta\text{-OCH}_2$), 1.52 – 1.11 (m, 45H, CH_2 , 8-H, CH_3), 1.03 – 0.60 (m, 9H, CH_3).

9.2.43 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure



Syntheseführung: 10,0 g (16,2 mmol, 1 Äq.) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester wurden in 50 mL Isopropanol vorgelegt, 3,2 g (56,6 mmol, 3,5 Äq.) Kaliumhydroxid in 25 mL Wasser zugegeben und die Reaktionslösung 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt, die Reaktionslösung auf ein Drittel eingengt und diese mit Ethylacetat (3 x 30 mL) extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

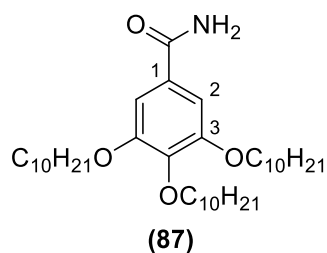
Ausbeute: 9,1 g (15,4 mmol, 95 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 53 °C (Ethanol), Literatur^[153]: 54 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.32 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.10 – 3.92 (m, 6H, $\alpha\text{-OCH}_2$), 1.95 – 1.63 (m, 6H, $\beta\text{-OCH}_2$), 1.57 – 1.16 (m, 45H, CH_2), 0.95 – 0.77 (m, 9H, CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3734 (w), 3627 (w), 2918 (m), 2849 (m), 1684 (m), 1586 (m), 1506 (w), 1466 (w), 1430 (m), 1390 (w), 1331 (m), 1277 (w), 1229 (m), 1118 (s), 931 (w), 864 (w), 765 (m), 721 (m), 669 (m).

9.2.44 3,4,5-Tridecyloxybenzamid



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 6,0 g (10,2 mmol, 1 Äq.) 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure in 100 mL trockenem Toluol gelöst, mit 4 mL Thionylchlorid versetzt und über Nacht unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde destillativ entfernt. Die Lösung wurde anschließend auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und im Anschluss in 0 °C kalte, 25%ige, wässrig-ammoniakalische Lösung getropft. Das Produkt wurde mit 3 x 50 mL Chloroform extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

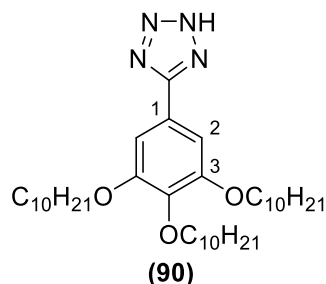
Ausbeute: 4,2 g (7,1 mmol, 70 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 57 °C (Ethanol), Literatur^[23]: 58 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.07 (s, 2H, 2-H), 4.09 – 3.81 (m, 6H, α -OCH₂), 1.88 – 1.67 (m, 6H, β -OCH₂), 1.61 – 1.18 (m, 45H, CH₂), 0.96 – 0.79 (m, 9H, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3351 (w), 3179 (w), 2918 (m), 2848 (m), 1648 (m), 1578 (m), 1429 (m), 1382 (m), 1316 (w), 1234 (w), 1116 (s), 851 (w), 688 (m), 668 (m).

9.2.45 5-(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)-2H-tetrazol



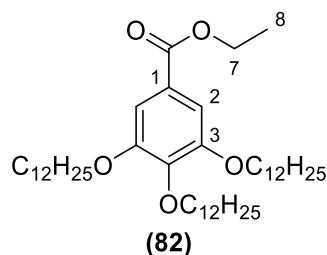
Syntheseführung: In einem Rundkolben wurden 1,45 g (22,0 mmol, 6,5 Äq.) Natriumazid und 1,3 g (7,0 mmol, 2,1 Äq.) Siliciumtetrachlorid in 50 mL Acetonitril vorgelegt und für eine Stunde unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur gerührt. 2,0 g (3,4 mmol, 1 Äq.) 3,4,5-Tridecyloxybenzamid wurden zugegeben und die Suspension erst über Nacht bei Raumtemperatur, dann 5 Stunden bei 40 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt und nach 30 Minuten Rührens mit 3 x 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Produkt aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,4 g (2,3 mmol, 67 %, farbloser, perlmuttartiger Feststoff).

Schmelzpunkt: 78 °C (Toluol), Literatur^[83]: 78 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.40 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.31 – 3.81 (m, 6H, α-OCH₂), 1.90 – 1.64 (m, 6H, β-OCH₂), 1.59 – 1.12 (m, 45H, CH₂), 0.98 – 0.79 (m, 9H, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (s), 2852 (s), 1586 (w), 1497 (w), 1451 (s), 1380 (m), 1306 (w), 1233 (m), 1114 (s), 1039 (w), 1009 (w), 846 (w), 791 (w), 748 (w), 721 (w), 669 (w).

9.2.46 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäureethylester


Syntheseführung: In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurden 3,0 g (15,0 mmol, 1 Äq.) Gallussäureethylester in 200 mL Aceton vorgelegt und 30 Minuten Stickstoff durch die Lösung geleitet. Die Lösung wurde anschließend mit 13,8 g (100,0 mmol, 6,7 Äq.) Kaliumcarbonat versetzt und 30 Minuten gerührt. Danach wurden 12 mL (50 mmol, 3,3 Äq.) 1-Bromdodecan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C über Nacht gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Anschließend wurde mit 2 M Salzsäure der pH-Wert auf 1 eingestellt und mit 3 x 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

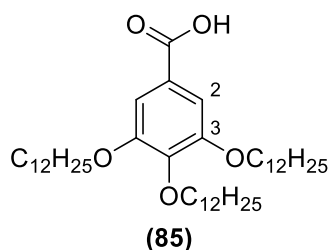
Ausbeute: 9,1 g (13 mmol, 86 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 39 °C (Ethanol). Literatur^[154]: 42 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25 (s, 2H, 2-H), 4.38 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, 7-H, OCH₂), 4.14 – 3.89 (m, 6H, α-OCH₂), 1.88 – 1.66 (m, 6H, β-OCH₂), 1.53 – 1.16 (m, 57H, CH₂, 8-H, CH₃), 0.95 – 0.80 (m, 9H, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2916 (s), 2849 (m), 1715 (s), 1582 (w), 1498 (w), 1465 (w), 1426 (m), 1389 (w), 1367 (w), 1331 (m), 1249 (w), 1215 (m), 1109 (s), 1040 (w), 973 (w), 877 (w), 767 (m), 719 (w), 668 (w).

9.2.47 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure



Syntheseführung: 6,0 g (8,5 mmol, 1 Äq.) 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäureethylester wurden zu einer Lösung aus 50 mL Isopropanol, 25 mL Wasser und 1,9 g Kaliumhydroxid gegeben und 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und das Filtrat wurde mit 3 x 40 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

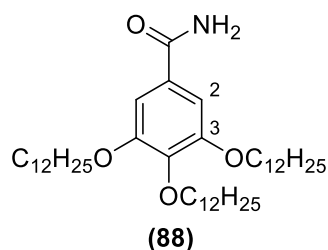
Ausbeute: 5,2 g (7,7 mmol, 91 %, farbloser Feststoff).

Schmelzbereich: 56 – 59 °C (Toluol), Literatur^[154]: 58 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.30 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.20 – 3.90 (m, 6H, α-OCH₂), 1.94 – 1.67 (m, 6H, β-OCH₂), 1.56 – 1.17 (m, 54H, CH₂), 0.97 – 0.82 (m, 9H, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2917 (s), 2848 (s), 1682 (s), 1585 (m), 1504 (w), 1468 (m), 1430 (s), 1383 (w), 1333 (s), 1276 (w), 1226 (m), 1119 (s), 969 (w), 862 (w), 766 (w), 720 (w).

9.2.48 3,4,5-Tridodecyloxybenzamid



Syntheseführung: 5,2 g (7,7 mmol, 1 Äq.) 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure wurden in 25 mL trockenem Toluol gelöst und mit 3 mL Thionylchlorid versetzt. Die Lösung wurde 3 Stunden unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Im Anschluss wurde das Volumen auf die Hälfte eingengt und tropfenweise in eine 0 °C gekühlte, 25%ige, wässrig-ammoniakalische Lösung gegeben. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde in Chloroform aufgenommen, mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

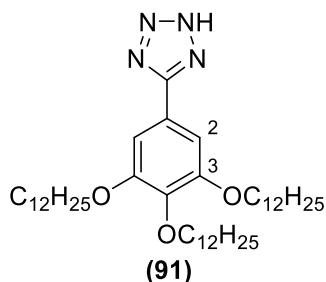
Ausbeute: 5,0 g (7,4 mmol, 96 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 81 °C (Chloroform).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.01 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.05 – 3.79 (m, 6H, α-OCH₂), 1.89 – 1.62 (m, 6H, β-OCH₂), 1.54 – 1.15 (m, 54H, CH₂), 0.97 – 0.75 (m, 9H, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3370 (w), 3189 (w), 2917 (s), 2849 (m), 1647 (m), 1578 (m), 1505 (w), 1466 (w), 1428 (m), 1379 (m), 1316 (m), 1229 (m), 1113 (s), 850 (w), 720 (w), 693 (w).

9.2.49 5-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)-2H-tetrazol



Syntheseführung: 50 mL Acetonitril wurden in einem Kolben mit 1,2 g Natriumazid (21,0 mmol, 6,6 Äq.) und 0,8 mL (6,8 mmol, 2,2 Äq.) Siliciumtetrachlorid vorgelegt und eine Stunde unter Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Im Folgenden wurden 2,1 g (3,1 mmol, 1 Äq.) 3,4,5-Tridodecyloxybenzamid zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur anschließend 4 Stunden bei 40 °C gerührt. Folgend wurden weitere 0,5 g (7,7 mmol, 2,5 Äq.) Natriumazid und 0,3 mL (2,2 mmol, 0,7 Äq.) Siliciumtetrachlorid zugegeben und weitere 12 Stunden bei 50 °C gerührt. Danach wurde die Lösung mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Es wurde mit 3 x 60 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

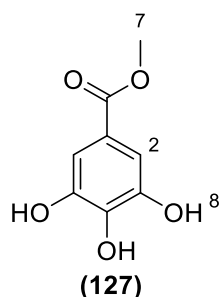
Ausbeute: 1,5 g (2,1 mmol, 69 %, farbloser perlmuttartiger Feststoff).

Schmelzpunkt: 93 °C (Toluol), Literatur^[83]: 94 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.24 (s, 2H, 2-H, Ph), 4.04 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H, *p*-OCH₂), 3.94 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, *m*-OCH₂), 1.91 – 1.62 (m, 6H, β -OCH₂), 1.52 – 1.15 (m, 54H, CH₂), 1.00 – 0.76 (m, 6H, CH₃).

FD-MS: m/z: 614,7 [M]⁺.

9.2.50 Gallussäuremethylester



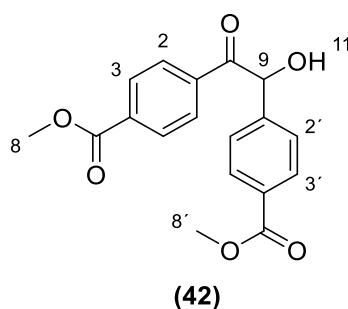
Syntheseführung: In einem Rundkolben wurden 30,0 g (176 mmol, 1 Äq.) Gallussäure in 550 mL Methanol gelöst und mit 10 mL Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt und im Anschluss auf ein Drittel des Volumens eingeeengt. Im Anschluss wurden 100 mL Wasser zugegeben und die wässrige Lösung mit 3 x 75 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 29,5 g (160,0 mmol, 91 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 200 °C (Methanol), Literatur^[155]: 199,5 – 200 °C

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 9.18 (bs, 3H, 8-H, OH), 6.93 (s, 2H, 2-H, Ph), 3.74 (s, 3H, 7-H, OCH₃).

9.2.51 Dimethyl 4,4'-(1-hydroxy-2-oxoethan-1,2-diyl)dibenzoat



Syntheseführung: 15 g (91 mmol, 1 Äq.) Methyl-4-formylbenzoat wurden in einer Mischung aus 40 mL Ethanol und 20 mL Wasser vorgelegt, mit 1,8 g (28 mmol, 3,3 Äq.) Kaliumcyanid versetzt und

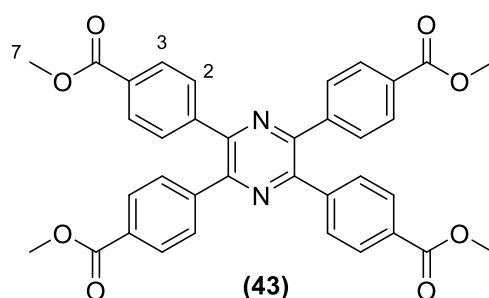
mittels KPG-Rührer für 15 Minuten bei 50 °C gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Ethanol sowie Wasser (2 °C) gewaschen. Das Produkt konnte ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

Ausbeute: 9,4 g (29,0 mmol, 63 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 137 °C (Ethanol), Literatur^[29]: 137 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.05 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, 2-H, Ph), 7.99 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, 2'-H, Ph), 7.93 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, 3-H, Ph), 7.40 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, 3'-H, Ph), 6.01 (s, 1H, 9-H, CH), 3.92 (s, 3H, 8-H, OCH₃), 3.88 (s, 3H, 8'-H, OCH₃).

9.2.52 2,3,5,6-Tetrakis(4'-methoxycarbonylphenyl)pyrazin



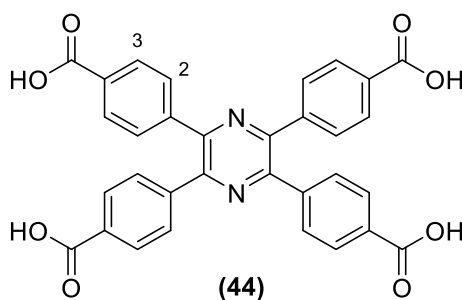
Syntheseführung: In einem Rundkolben wurden 7,9 g (0,026 mmol, 1 Äq.) Dimethyl 4,4'-(1-hydroxy-2-oxoethan-1,2-diyl)dibenzoat und 50 g (0,65 mol, 27 Äq.) Ammoniumacetat 48 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach Erkalten der Schmelze wurden 100 mL Wasser zugegeben. Nach Absaugen der Lösung wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen. Der orange Feststoff wurde in Essigsäure aufgenommen, mit katalytischen Mengen Iod versetzt und bei 65 °C unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Der Niederschlag wurde erneut abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde in Aceton suspendiert und anschließend erneut abgesaugt.

Ausbeute: 3,9 g (6,4 mmol, 53 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 270 °C (Aceton), Literatur^[29]: > 231 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.01 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 8H, 3-H, Ph), 7.69 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 8H, 2-H, Ph), 3.93 (s, 12H, 7-H, CH_3).

9.2.53 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin

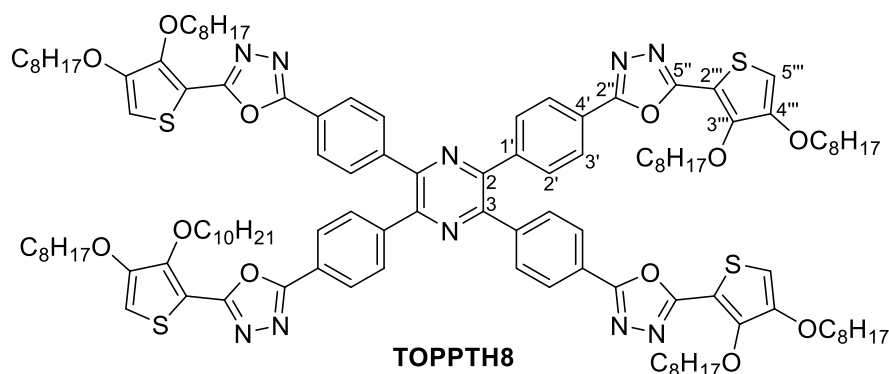


Syntheseführung: 50 mL Isopropanol und 25 mL Wasser wurden in einem Kolben mit 1,9 g (3,1 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-methoxycarbonylphenyl)-pyrazin und 2,5 g (44 mmol, 14 Äq.) Kaliumhydroxid für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie) wurde die Lösung mit 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Aceton suspendiert und erneut abgesaugt.

Ausbeute: 1,7 g (3,1 mmol, 99 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: > 377 °C (Aceton), Literatur^[29]: > 230 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 7.94 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 8H, 3-H, Ph), 7.67 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 8H, 2-H, Ph).

9.2.54 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dioctyloxythiophen-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin


Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 60 mg (0,107 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 8 mL trockenem Toluol versetzt und 210 mg (0,514 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Dioctyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 0,3 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 50 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (0,5 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Ethylacetat (8:1 v/v).

Ausbeute: 82,5 mg (0,0409 mmol, 38 %, gelber, glasartiger Feststoff).

Glasübergang: 40 °C (DSC).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.12 (d, ³J = 8.4 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.86 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 6.40 (s, 4H, 5'''-H, Th), 4.28 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, 3'''-α-OCH₂), 4.00 (t, ³J = 6.4 Hz, 8H, 4'''-α-OCH₂), 1.89 – 1.70 (m, 16H, β-OCH₂), 1.58 – 1.13 (m, 80H, CH₂), 0.95 – 0.70 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150.42 (C-4''', Th), 148.35 (C-2, C-3, Pyr), 147.94 (C-3''', Th), 140.71 (C-1', Ph), 130.68 (C-2', Ph), 127.17 (C-3', Ph), 124.73 (C-4', Ph), 107.48 (C-2''', Th), 100.98

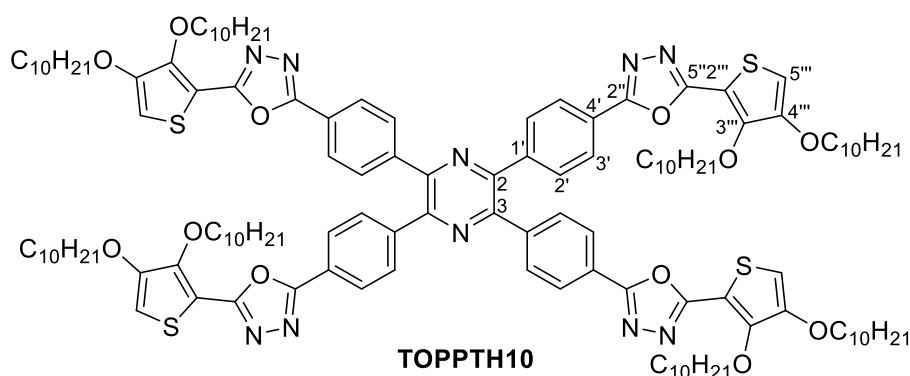
(C-5''', Th), 73.95 (3'''- α -OCH₂), 70.72 (4'''- α -OCH₂), 31.95, 30.37, 29.52, 29.42, 29.39, 29.24, 26.23, 26.03, 22.80 (CH₂), 14.24 (CH₃).

Die Signale C-2'' und C-5'' konnten auf Grund zu geringer Intensität nicht beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3105 (w), 2924 (s), 2854 (m), 1595 (w), 1527 (s), 1497 (m), 1465 (m), 1376 (m), 1273 (w), 1173 (m), 1043 (m), 851 (m), 772 (s), 669 (w).

FD-MS: m/z: 2010,4 [M + H]⁺.

9.2.55 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 100 mg (0,178 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 5 mL Thionylchlorid suspendiert und 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 8 mL trockenem Toluol versetzt und 143 mg (0,785 mmol, 4,4 Äq.) 5-(3,4-Didecyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 0,3 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 50 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 2 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Ethylacetat (12:1 v/v).

Ausbeute: 278 mg (0,124 mmol, 70 %, gelber, glasartiger Feststoff).

Schmelzpunkt: 40 °C (DSC).

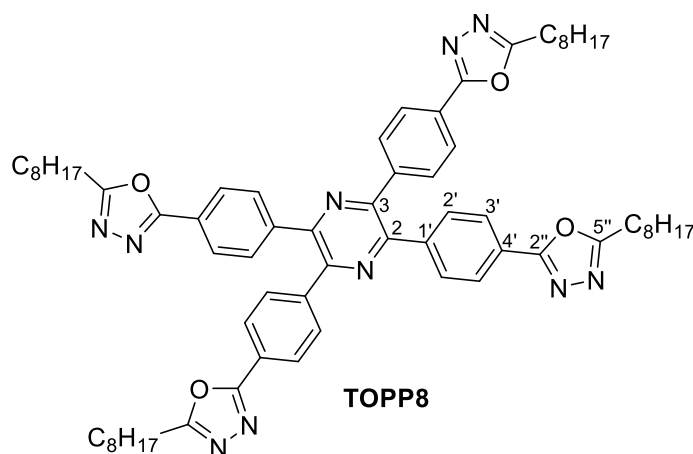
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.13 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.86 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 6.40 (s, 4H, 5'''-H, Th), 4.28 (t, ³J = 6.6 Hz, 8H, 3'''-α-OCH₂), 4.00 (t, ³J = 6.4 Hz, 8H, 4'''-α-OCH₂), 1.92 – 1.74 (m, 16H, β-OCH₂), 1.57 – 1.11 (m, 112H, CH₂), 0.97 – 0.67 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 163.36 (C-5'', Oxa), 160.41 (C-2'', Oxa), 150.42 (C-4''', Th), 148.34 (C-2, C-3, Pyr), 147.92, C-2''', Th), 140.69 (C-1', Ph), 130.66 (C-2', Ph), 127.15 (C-3', Ph), 124.73 (C-4', Ph), 107.46 (C-2''', Th), 100.96 (C-5''', Th), 73.94, (3'''-α-OCH₂), 70.70 (4'''-α-OCH₂), 32.04, 32.00, 30.36, 29.76, 29.71, 29.55, 29.47, 29.23, 26.21, 26.02, 22.82, 22.79 (CH₂), 14.25, 14.22 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (s), 2852 (m), 1595 (w), 1527 (s), 1497 (m), 1458 (m), 1375 (m), 1276 (w), 1174 (m), 1043 (m), 850 (m), 772 (s), 723 (m), 692 (w).

FD-MS: m/z: 2335,5 [M + H]⁺.

9.2.56 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-octyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 100 mg (0,178 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 5 mL Thionylchlorid suspendiert und 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 143 mg (0,785 mmol, 4,4 Äq.) 5-Octyl-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels

Dünnschichtchromatographie), wurden 50 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 2 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 40 cm). Als Laufmittel diente zunächst eine Mischung aus Toluol und Ethylacetat (3:1 v/v) und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Ethylacetat (2:1 v/v).

Ausbeute: 145 mg (0,121 mmol, 68 %, schwach gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 117 °C (Toluol).

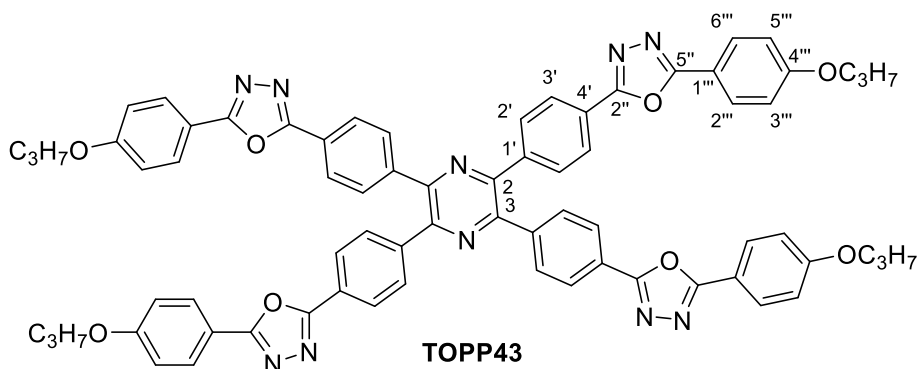
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.04 (d, ³J = 8.8 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.81 (d, ³J = 8.7 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 2.93 (t, ³J = 7.6 Hz, 8H, α -OCH₂), 1.96 – 1.76 (m, 8H, β -OCH₂), 1.50 – 1.08 (m, 40H, CH₂), 0.98 – 0.74 (m, 12H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.50 (C-5'', Oxa), 164.33 (C-2'', Oxa), 148.09, (C-2, C-3, Pyr), 140.67 (C-1', Ph), 130.66 (C-2', Ph), 127.08 (C-3', Ph), 124.87 (C-4'), 31.92 (α -OCH₂), 29.23, 29.20, 26.76, 25.64, 22.78 (CH₂), 14.24 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2925 (s), 1734 (m), 1570 (m), 1558 (m), 1510 (w), 1457 (m), 1394 (m), 1216 (m), 1103 (m), 1009 (m), 915 (w), 852 (m), 772 (s).

FD-MS: m/z: 1105,2 [M + H]⁺.

9.2.57 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(4-propoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 150 mg (0,268 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 mL trockenem Toluol suspendiert und zu einer Lösung aus 10 mL trockenem Toluol, 262,0 mg (1,3 mmol, 4,8 Äq.) 5-(4-Propoxyphenyl)-2*H*-tetrazol und 0,3 mL 2,4,6-Collidin langsam zutropft. Im Anschluss wurde 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und anschließend ein Gemisch aus Toluol und Essigester (2:1 v/v).

Ausbeute: 157 mg (0,0130 mmol, 49 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 298 °C (Toluol).

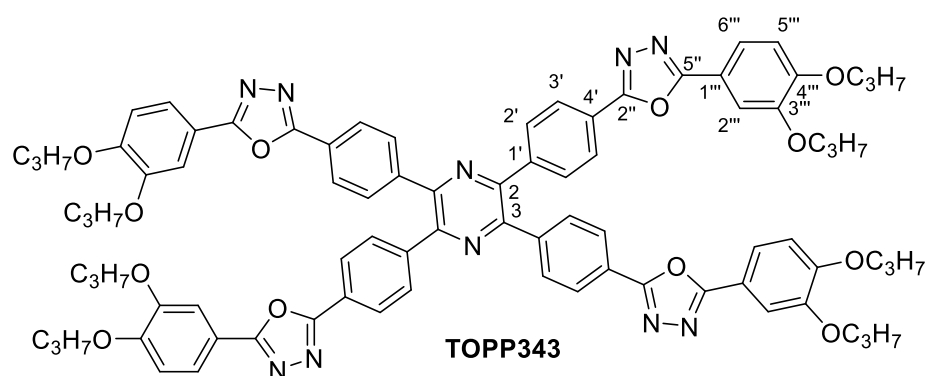
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.15 (d, ³J = 8.0 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 8.06 (d, ³J = 8.9 Hz, 8H, 2'''-H, Ph), 7.87 (d, ³J = 8.2 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.01 (d, ³J = 8.9 Hz, 8H, 3'''-H, Ph), 4.00 (t, ³J = 6.5 Hz, 8H, α-OCH₂), 2.26 – 1.67 (m, 8H, β-OCH₂), 1.06 (t, ³J = 7.4 Hz, 12H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.00 (C-5'', Oxa), 163.74 (C-2'', Oxa), 162.24 (C-4''', Ph), 148.07 (C-2, C-3, Pyr), 140.68 (C-1', Ph), 130.73 (C-2', Ph), 128.90 (C-2''', Ph), 127.13 (C-3', Ph), 124.87 (C-4', Ph), 116.08 (C-1''', Ph), 115.16 (C-3''', Ph), 69.90 (α-OCH₂), 22.61 (β-OCH₂), 10.63 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960 (w), 2926 (w), 2875 (w), 1610 (m), 1585 (w), 1551 (w), 1494 (s), 1471 (m), 1389 (m), 1308 (m), 1254 (s), 1173 (m), 1093 (w), 1064 (w), 1011 (m), 975 (m), 909 (w), 836 (m), 708 (m).

HR-ESI: berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_8 + \text{H}^+$: 1193,4668, gefunden: 1193,4671.

9.2.58 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dipropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 150 mg (0,268 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 3 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 309 mg (1,18 mmol, 4,4 Äq.) 5-(3,4-Dipropoxyphenyl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung anschließend 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Nach Extraktion mit 3 x 25 mL Chloroform wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (1,5 x 30 cm) chromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Toluol und Essigester (6:1 v/v) verwendet, dem 2 % v/v Triethylamin zugesetzt wurden.

Ausbeute: 266 mg (0,186 mmol, 70 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 204 °C (Toluol).

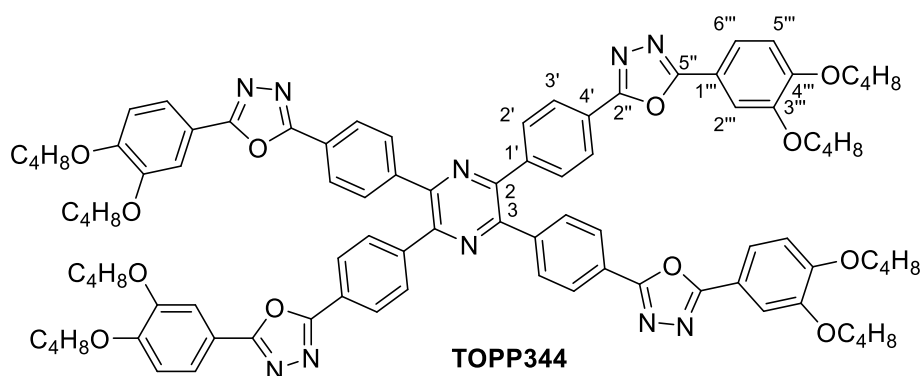
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = δ 8.16 (d, ³J = 8.6 Hz, 8H (3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.7 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.73 – 7.56 (m, 8H, 2''''-H, 6''''-H, Ph), 6.97 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, 5''''-H, Ph), 4.15 – 3.90 (m, 16H, α-OCH₂), 1.89 (m, 16H, β-OCH₂), 1.07 (t, ³J = 7.4 Hz, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165,12 (C-5'', Oxa), 163,82 (C-2'', Oxa), 152,54 (C-4''', Ph), 149,46 (C-3''', Ph), 148,05 (C-2, C-3, Pyr), 140,71 (C-1', Ph), 130,74 (C-2', Ph), 127,17 (C-3', Ph), 124,87 (C-4', Ph), 120,69 (C-6''', Ph), 116,18 (C-1''', Ph), 113,03 (C-5''', Ph), 111,83 (C-2''', Ph), 71,03, 70,69 (α-OCH₂), 22,70, 22,62 (CH₂), 10,64, 10,60 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2965 (m), 2939 (w), 2878 (w), 1607 (m), 1559 (w), 1496 (s), 1470 (m), 1391 (m), 1273 (s), 1219 (m), 1141 (m), 1106 (w), 1010 (m), 978 (m), 853 (m), 720 (m).

FD-MS: m/z: 1425,0 [M]⁺.

9.2.59 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dibutyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 100 mg (0,178 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 249 mg (0,856 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Dibutyloxyphenyl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung anschließend 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 25 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 28 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (8:1 v/v).

Ausbeute: 200 mg (0,130 mmol, 73 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 103 °C (Glasübergang); Klärpunkt: 174 °C (DSC).

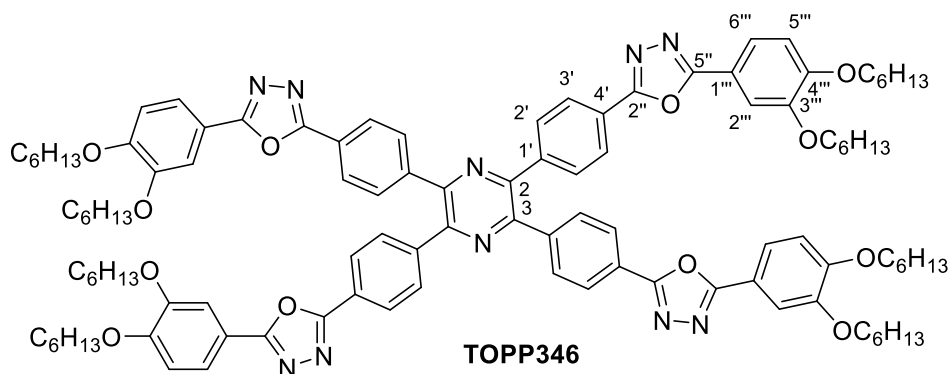
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.71 – 7.59 (m, 8H, 2'''-H, 6'''-H, Ph), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 4H, 5'''-H, Ph), 4.19 – 3.89 (m, 16H, α-OCH₂), 2.03 – 1.71 (m, 16H, β-OCH₂), 1.59 – 1.44 (m, 16H, CH₂), 1.05 – 0.93 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.11 (C-5'', Oxa), 163.81 (C-2'', Oxa), 152.54 (C-4''', Ph), 149.49 (C-3''', Ph), 148.04 (C-2, C-3, Pyr), 140.69 (C-1', Ph), 130.72 (C-2', Ph), 127.16 (C-3', Ph), 124.88 (C-4', Ph), 120.64 (C-6''', Ph), 116.19 (C-1''', Ph), 113.00 (C-5''', Ph), 111.77 (C-2''', Ph), 69.29, 68.98 (α-OCH₂), 31.37, 31.27, 19.36 (CH₂), 14.03 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956(m), 1606 (m), 1495 (s), 1464 (m), 1388 (m), 1272 (s), 1213 (m), 1139 (m), 1064 (m), 1008 (s), 849 (m), 810 (m), 723 (m), 701 (m).

FD-MS: m/z: 1537,1 [M + H]⁺.

9.2.60 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dihexyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 100 mg (0,178 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter

Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 297 mg (0,856 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Dihexyloxyphenyl)-2*H*-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 2 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 28 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (8:1 v/v).

Ausbeute: 253 mg (0,144 mmol, 81 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 125 °C; Klärpunkt: 196 °C (DSC).

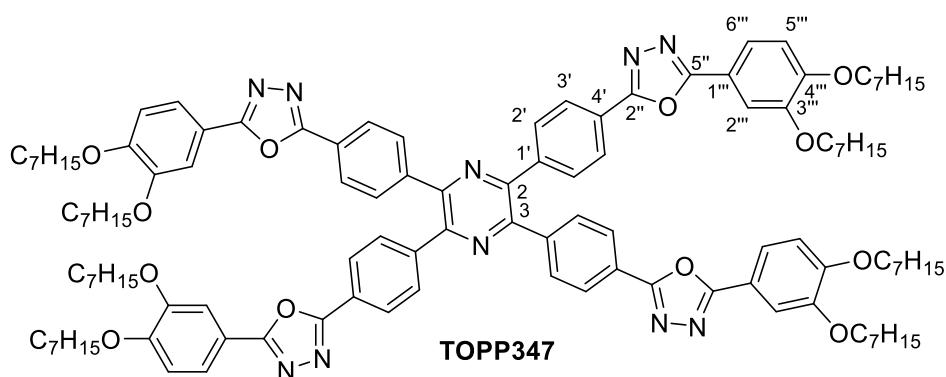
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.6 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.74 – 7.56 (m, 8H, 2''''-H, 6''''-H, Ph), 6.96 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, 2''''-H, Ph), 4.24 – 3.97 (m, 16H, α-OCH₂), 1.98 – 1.78 (m, 16H, β-OCH₂), 1.57 – 1.43 (m, 16H, γ-CH₂), 1.43 – 1.20 (m, 32H, CH₂), 1.03 – 0.78 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.11 (C-5'', Oxa), 163.80 (C-2'', Oxa), 152.51 (C-4''', Ph), 149.46 (C-3''', Ph), 148.04 (C-2, C-3, Pyr), 140.69 (C-1', Ph), 130.72 (C-2', Ph), 127.16 (C-3', Ph), 124.88 (C-4', Ph), 120.62 (C-6''', Ph), 116.16 (C-1''', Ph), 112.94 (C-5''', Ph), 111.70 (C-2''', Ph), 69.55, 69.25 (α-OCH₂), 31.70, 29.28, 29.19, 25.81, 22.74 (CH₂), 14.17 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931(m), 2857 (m), 1605(m), 1495(s), 1389 (m), 1271 (s), 1138 (m), 1009 (m), 849 (m), 723 (m).

FD-MS: m/z: 1762,7 [M]⁺.

9.2.61 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-diheptyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 150 mg (0,268 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 mL trockenem Toluol suspendiert und zu einer Lösung aus 10 mL trockenem Toluol, 297 mg (1,29 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Diheptyloxyphenyl)-2*H*-tetrazol und 1 mL 2,4,6-Collidin langsam zuge tropft. Im Anschluss wurde 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte mittels Säulenchromatographie, als Laufmittel wurde eine Mischung aus Toluol und Ethylacetat (3:1 v/v) verwendet.

Ausbeute: 125 mg (0,0652 mmol, 24 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 77 °C; Klärpunkt: 199 °C (DSC).

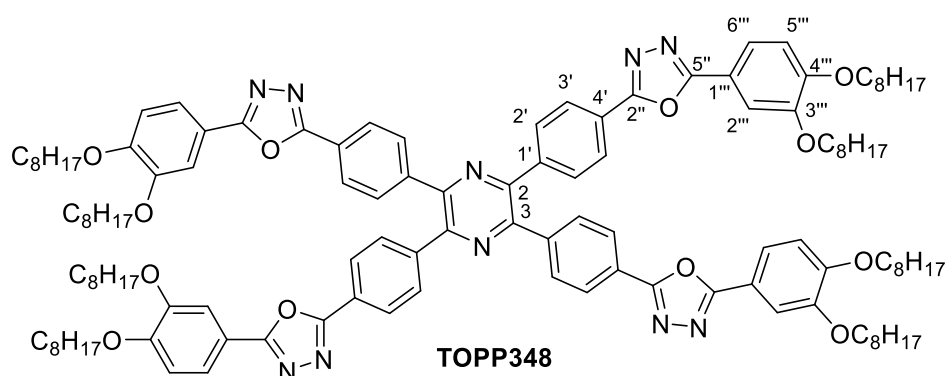
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.76 – 7.52 (m, 8H, 2''-H, 6''-H, Ph), 6.96 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H, 5''-H, Ph), 4.30 – 3.87 (m, 16H α-OCH₂), 1.95 – 1.76 (m, 16H, β-OCH₂), 1.54 – 1.17 (m, 64H, CH₂), 1.06 – 0.38 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.13 (C-5'', Oxa), 163.81 (C-2'', Oxa), 152.55 (C-4''', Ph), 149.49 (C-3''', Ph), 148.05 (C-2, C-3, Pyr), 140.71 (C-1', Ph), 130.74 (C-2', Ph), 127.19 (C-3', Ph), 124.88 (C-4', Ph), 120.67 (C-6''', Ph), 116.16 (C-1''', Ph), 112.98 (C-5''', Ph), 111.76 (C-2''', Ph), 69.59, 69.27 (α-OCH₂), 31.95, 29.35, 29.25, 29.22, 26.12, 26.10, 22.76 (CH₂), 14.25 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926 (m), 1607 (w), 1496 (s), 1468 (m), 1390 (m), 1274 (s), 1216 (w), 1140 (w), 1911 (m), 850 (w), 789 (m), 757 (m).

HR-ESI: berechnet für C₁₁₉H₁₅₄N₁₀O₁₂ + H⁺: 1917,1854, gefunden 1917,1852.

9.2.62 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dioctyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 150 mg (0,268 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 mL trockenem Toluol suspendiert und zu einer Lösung aus 10 mL trockenem Toluol, 517 mg (1,29 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-2*H*-tetrazol und 1 mL 2,4,6-Collidin langsam zuge tropft. Im Anschluss wurde 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (5:1 v/v).

Ausbeute: 193 mg (0,097 mmol, 36 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 74 °C (Glasübergang); Klärpunkt: 200 °C (DSC).

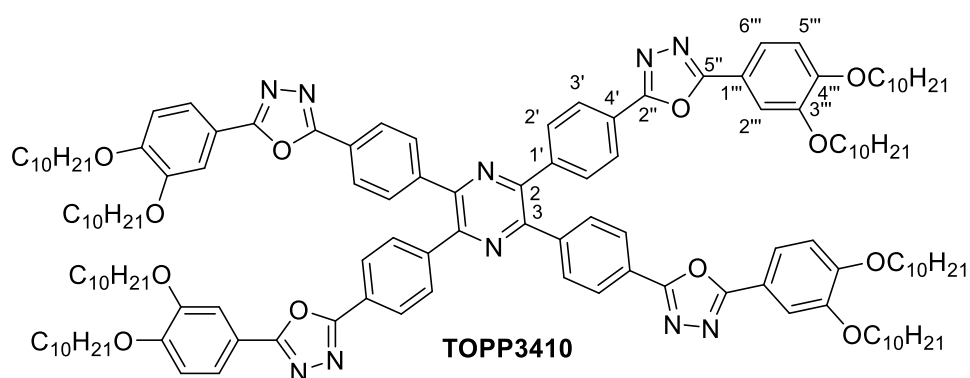
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.16 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.69 – 7.62 (m, 8H, 2''''-H, 6''''-H, Ph), 6.96 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H, 5''''-H, Ph), 4.32 – 3.85 (m, 16H, $\alpha\text{-OCH}_2$), 1.99 – 1.75 (m, 16H, $\beta\text{-OCH}_2$), 1.61 – 1.16 (m, 80H, CH_2), 1.18 – 0.44 (m, 24H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 165.10 (C-5'', Oxa), 163.78 (C-2'', Oxa), 152.56 (C-4''', Ph), 149.49 (C-3''', Ph), 148.02 (C-2, C-3, Pyr), 140.71 (C-1', Ph), 130.73 (C-2', Ph), 127.16 (C-3', Ph), 124.85 (C-4', Ph), 120.66 (C-6''', Ph), 116.10 (C-1''', Ph), 112.97 (C-5''', Ph), 111.75 (C-2''', Ph), 69.58, 69.27 ($\alpha\text{-OCH}_2$), 31.95, 29.49, 29.40, 29.33, 29.23, 26.16, 26.13, 22.81, 22.79 (CH_2), 14.25 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3062 (w), 2923 (m), 2854 (m), 1607 (m), 1556 (w), 1496 (s), 1467 (m), 1390 (m), 1272 (s), 1220 (m), 1141 (m), 1104 (w), 1010 (m), 850 (m), 810 (w), 723 (m).

FD-MS: m/z : 1986,5 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

9.2.63 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-didecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 150 mg (0,268 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 mL trockenem Toluol suspendiert und zu einer Lösung aus 10 mL trockenem Toluol, 540 mg (1,18 mmol, 4,4 Äq.) 5-(3,4-Didecyloxyphenyl)-2H-tetrazol und 1 mL 2,4,6-Collidin langsam zuge tropft. Im Anschluss wurde 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts

erfolgte mittels Säulenchromatographie, als Laufmittel wurde eine Mischung aus Toluol und Ethylacetat (3:1 v/v) verwendet.

Ausbeute: 188 mg (0,0850 mmol, 32 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 76 °C; Klärpunkt: 196 °C (DSC).

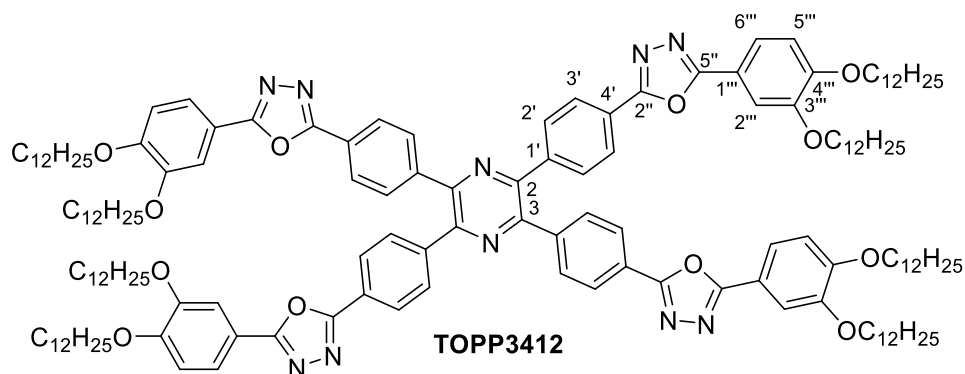
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.68 – 7.60 (m, 8H, 2''''-H, 6''''-H, Ph), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, 5''''-H, Ph), 4.15 – 3.97 (m, 16H, α-OCH₂), 1.95 – 1.76 (m, 16H, β-OCH₂), 1.55 – 1.15 (m, 112H, CH₂), 1.07 – 0.44 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.10 (C-5'', Oxa), 163.79 (C-2'', Oxa), 152.51 (C-4''', Ph), 149.47 (C-3''', Ph), 148.02 (C-2, C-3, Pyr), 140.69 (C-1', Ph), 130.72 (C-2', Ph), 127.15 (C-3', Ph), 124.87 (C-4', Ph), 120.62 (C-6''', Ph), 116.16 (C-1''', Ph), 112.95 (C-5''', Ph), 111.71 (C-2''', Ph), 69.56, 69.26 (α-OCH₂), 32.05, 29.85, 29.76, 29.72, 29.56, 29.54, 29.49, 29.33, 29.23, 26.16, 26.13, 22.84 (CH₂), 14.26 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3734 (w), 3628 (w), 2923 (s), 2853 (s), 1734 (w), 1496 (m), 1466 (m), 1274 (m), 1011 (w), 796 (m), 721 (m), 668 (m).

FD-MS: m/z: 2210,6 [M + H]⁺.

9.2.64 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-didodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 150 mg (0,268 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 2 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter

Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 661 mg (1,29 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Didodecyloxyphenyl)-2*H*-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 6 Tage bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 2 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (8:1 v/v).

Ausbeute: 466 mg (0,191 mmol, 71 %, gelber Feststoff).

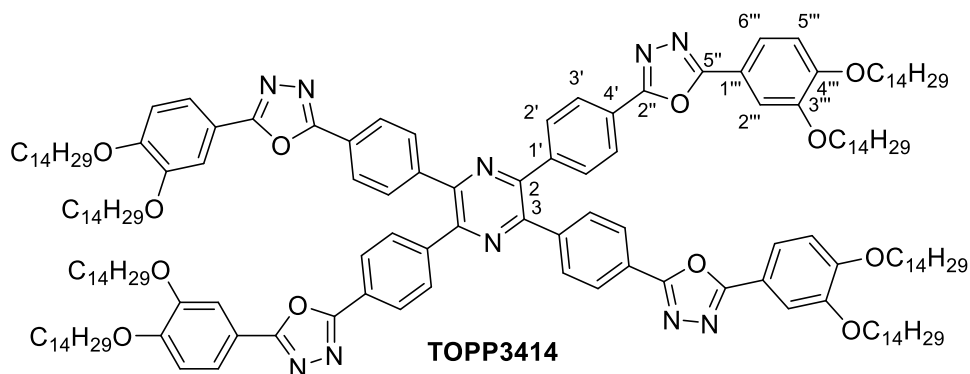
Schmelzpunkt: -46 °C; Klärpunkt: 202 °C (DSC).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.16 (d, ³J = 8.1 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.2 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.73 – 7.62 (m, 8H, 2''-H, 6''-H, Ph), 6.96 (d, ³J = 8.9 Hz, 4H, 5''-H, Ph), 4.22 – 3.94 (m, 16H, α-OCH₂), 1.94 – 1.79 (m, 16H, β-OCH₂), 1.56 – 1.17 (m, 144H, CH₂), 0.98 – 0.68 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.11 (C-5'', Oxa), 163.79 (C-2'', Oxa), 152.54 (C-4'', Ph), 149.49 (C-3'', Ph), 148.03 (C-2, C-3, Pyr), 140.70 (C-1', Ph), 130.73 (C-2', Ph), 127.16 (C-3', Ph), 124.87 (C-4', Ph), 120.63 (C-6'', Ph), 116.14 (C-1'', Ph), 112.96 (C-5'', Ph), 111.73 (C-2'', Ph), 69.58, 69.27 (α-OCH₂), 32.07, 29.85, 29.81, 29.77, 29.55, 29.52, 29.49, 29.34, 29.24, 26.17, 26.14, 22.84 (CH₂), 14.27 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (m), 2852 (m), 1734 (w), 1607 (w), 1496 (m), 1466 (m), 1389 (m), 1272 (m), 1216 (m), 1141 (m), 1010 (m), 850 (m), 755 (s), 668 (m).

FD-MS: m/z: 2435,7 [M + H]⁺.

9.2.65 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-ditetradecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin


Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 75 mg (0,13 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 2 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 367 mg (0,642 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Ditetradecyloxyphenyl)-2*H*-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung anschließend 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (8:1 v/v).

Ausbeute: 251 mg (0,945 mmol, 72 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: -8 °C; Klärpunkt: 196 °C (DSC).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.73 – 7.58 (m, 8H, 2''-H, 6''-H, Ph), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, 5''-H, Ph), 4.14 – 3.98 (m, 16H, α-OCH₂), 1.91 – 1.78 (m, 16H, β-OCH₂), 1.55 – 1.17 (m, 176H, CH₂), 0.97 – 0.77 (m, 24H, CH₃).

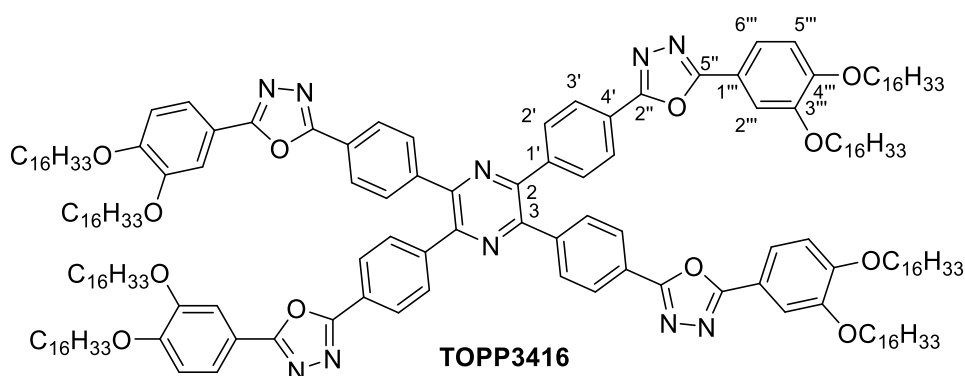
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.11 (C-5'', Oxa), 163.80 (C-2'', Oxa), 152.52 (C-4''', Ph), 149.49 (C-3''', Ph), 148.03 (C-2, C-3, Pyr), 140.69 (C-1', Ph), 130.72 (C-2', Ph), 127.16 (C-3', Ph), 124.89 (C-4', Ph), 120.61 (C-6''', Ph), 116.18 (C-1''', Ph), 112.95 (C-5''', Ph), 111.72 (C-2''', Ph), 69.57, 69.27

(α -OCH₂), 32.08, 32.07, 29.87, 29.83, 29.78, 29.58, 29.56, 29.53, 29.35, 29.25, 26.18, 26.15, 22.85 (CH₂), 14.28 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2918 (s), 2849 (m), 1597 (m), 1557 (w), 1466 (m), 1393 (w), 1285 (w), 1166 (s), 1065 (m), 844 (m), 745 (m), 721 (m), 675 (w).

HR-ESI: berechnet für C₁₇₂H₂₆₀N₁₀O₁₂ + H⁺: 2660,0149, gefunden: 1330,0099.

9.2.66 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dihexadecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 40 mg (0,071 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 2 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 215 mg (0,343 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Dihexadecyloxyphenyl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (12:1 v/v).

Ausbeute: 105 mg (0,0364 mmol, 51 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 19 °C; Klärpunkt: 188 °C (DSC).

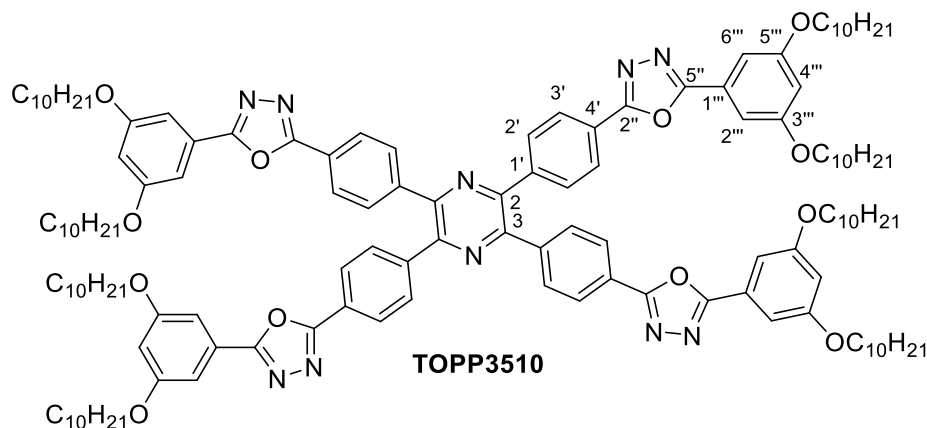
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.16 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.77 – 7.51 (m, 8H, 2''''-H, 6''''-H, Ph), 6.96 (d, ³J = 9.0 Hz, 4H, 5''''-H, Ph), 4.22 – 3.93 (m, 16H, α-OCH₂), 2.01 – 1.73 (m, 16H, β-OCH₂), 1.55 – 1.10 (m, 208H, CH₂), 0.97 – 0.64 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.11 (C-5'', Oxa), 163.79 (C-2'', Oxa), 152.52 (C-4''', Ph), 149.48 (C-3''', Ph), 148.02 (C-2, C-3, Pyr), 140.69 (C-1', Ph), 130.72 (C-2', Ph), 127.16 (C-3', Ph), 124.88 (C-4', Ph), 120.61 (C-6''', Ph), 116.17 (C-1''', Ph), 112.95 (C-5''', Ph), 111.72 (C-2''', Ph), 69.57, 69.27 (α-OCH₂), 32.08, 29.87, 29.82, 29.78, 29.58, 29.52, 29.35, 29.25, 26.18, 26.15, 22.85 (CH₂), 14.28 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2917 (s), 2849 (s), 1607 (w), 1496 (s), 1467 (m), 1389 (w), 1272 (s), 1218 (m), 1141 (w), 1010 (m), 849 (w), 721 (m).

FD-MS: m/z: 2885,9 [M + H]⁺.

9.2.67 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-didecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 50 mg (0,089 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 2 mL Thionylchlorid suspendiert und 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 8 mL trockenem Toluol versetzt und 196 mg (0,428 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,5-Didecyloxyphenyl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 0,4 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung im Anschluss 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 20 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 2 x 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 2 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 28 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und anschließend ein Gemisch aus Toluol und Essigester (12:1 v/v).

Ausbeute: 137 mg (0,0620 mmol, 70 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 66 °C (Glasübergang); Klärpunkt: 106 °C (DSC).

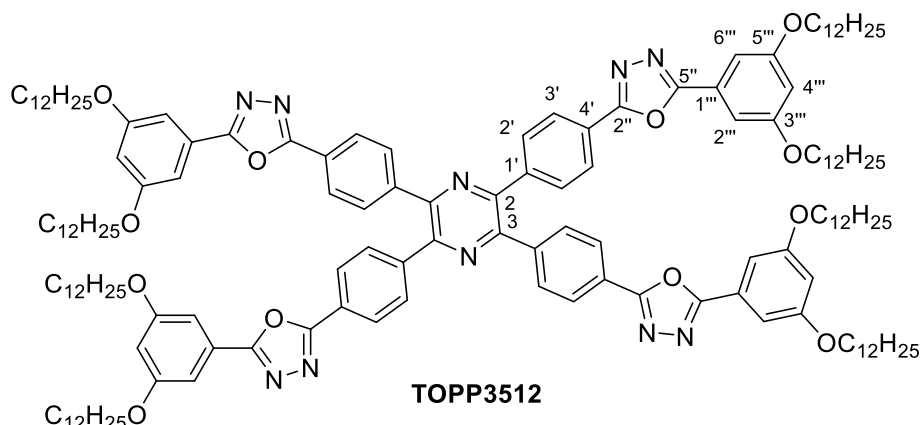
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.89 (d, ³J = 8.6 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.25 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 8H, 2'''-H, Ph), 6.62 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 4H, 4'''-H, Ph), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 16H, α-OCH₂), 1.89 – 1.72 (m, 16H, β-OCH₂), 1.53 – 1.18 (m, 114H, CH₂), 0.94 – 0.83 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.08 (C-5'', Oxa), 164.19 (C-2'', Oxa), 160.89 (C-3''', Ph), 148.07 (C-2, C-3, Pyr), 140.87 (C-1', Ph), 130.76 (C-2', Ph), 127.29 (C-3', Ph), 125.19 (C-1''', Ph), 124.74 (C-4', Ph), 105.38 (C-2''', Ph), 105.29 (C-3''', C-5''', Ph), 68.59 (α-OCH₂), 32.04, 29.71, 29.52, 29.46, 29.33, 26.17, 22.83 (CH₂), 14.27 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (m), 2853 (m), 1598 (m), 1547 (m), 1497 (w), 1465 (m), 1441 (m), 1389 (m), 1298 (m), 1165 (s), 1098 (w), 1054 (m), 1011 (m), 907 (m), 850 (m), 730 (s), 679 (m).

FD-MS: m/z: 2211,7 [M + H]⁺.

9.2.68 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-didodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 150 mg (0,268 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 mL trockenem Toluol suspendiert und zu einer Lösung aus 10 mL trockenem Toluol, 661 mg (1,29 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Didodecyloxyphenyl)-2*H*-tetrazol und 1 mL 2,4,6-Collidin langsam zugetropft. Im Anschluss wurde 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (10:1 v/v).

Ausbeute: 236 mg (0,0981 mmol, 37 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 61 °C; Klärpunkt: 85 °C (DSC).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H), 7.25 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 8H, 2'''-H, Ph), 6.62 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 4H, 4'''-H, Ph), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 16H, α-OCH₂), 2.10 – 1.70 (m, 16H, β-OCH₂), 1.53 – 1.19 (m, 144H, CH₂), 0.92 – 0.84 (m, 24H, CH₃).

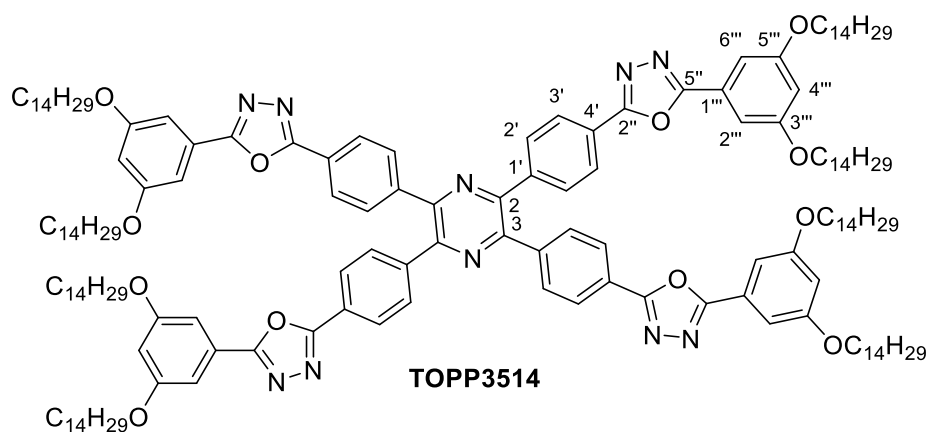
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 164.94 (C-5'', Oxa), 164.05 (C-2'', Oxa), 160.74 (C-3''', Ph), 147.93 (C-2, C-3, Pyr), 140.72 (C-1', Ph), 130.62 (C-2', Ph), 127.15 (C-3', Ph), 125.03 (C-1''', Ph), 124.59

(C-4', Ph), 105.23 (C-2''', Ph), 105.14 (C-3''', C-5''', Ph), 68.45 (α -OCH₂), 31.93, 29.65, 29.58, 29.39, 29.36, 29.19, 26.02, 22.70 (CH₂), 14.14 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (s), 2852 (m), 1734 (w), 1598 (m), 1546 (m), 1441 (w), 1388 (m), 1297 (m), 1166 (m), 1055 (s), 1011 (m), 851 (m), 757 (m), 729 (m), 679 (m).

FD-MS: m/z: 2435,7 [M + H]⁺.

9.2.69 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-ditetradecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 75 mg (0,13 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 mL trockenem Toluol suspendiert und zu einer Lösung aus 10 mL trockenem Toluol, 367 mg (0,642 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4-Ditetradecyloxyphenyl)-2H-tetrazol und 1 mL 2,4,6-Collidin langsam zugetropft. Im Anschluss wurde 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (12:1 v/v).

Ausbeute: 252 mg (0,107 mmol, 82 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 66 °C (Glasübergang); Klärpunkt: 88 °C (DSC).

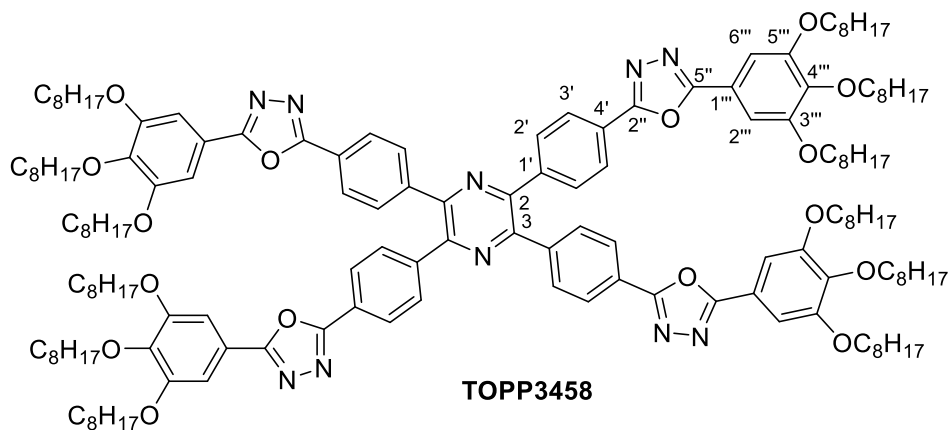
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.88 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.25 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 8H, 2''-H, Ph), 6.62 (t, ⁴J = 2.3 Hz, 4H, 4'''-H, Ph), 4.01 (t, ³J = 6.5 Hz, 16H, α-OCH₂), 1.87 – 1.70 (m, 16H, β-OCH₂), 1.52 – 1.13 (m, 176H, CH₂), 0.96 – 0.67 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.08 (C-5'', Oxa), 164.19 (C-2'', Oxa), 160.89, (C-3''', Ph), 148.07 (C-2, C-3, Pyr), 140.86 (C-1', Ph), 130.75 (C-2', Ph), 127.29 (C-3', Ph), 125.19 (C-1''', Ph), 124.74 (C-4', Ph), 105.37 (C-2''', Ph), 105.28 (C-3''', C-5''', Ph), 68.59 (α-OCH₂), 32.07, 29.84, 29.81, 29.75, 29.72, 29.53, 29.51, 29.34, 26.17, 22.84 (CH₂), 14.27 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921 (s), 2851 (m), 1597 (m), 1547 (s), 1442 (m), 1388 (m), 1164 (s), 1011 (m), 850 (m), 728 (m), 678 (w).

FD-MS: m/z: 2260,8 [M + H]⁺.

9.2.70 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-trioctyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 75 mg (0,13 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 2 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 341 mg (0,642 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4,5-Trioctyloxyphenyl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu

erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 3 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und anschließend ein Gemisch aus Toluol und Essigester (12:1 v/v).

Ausbeute: 254 mg (0,102 mmol, 76 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 76 °C; Klärpunkt: 198 °C (Toluol).

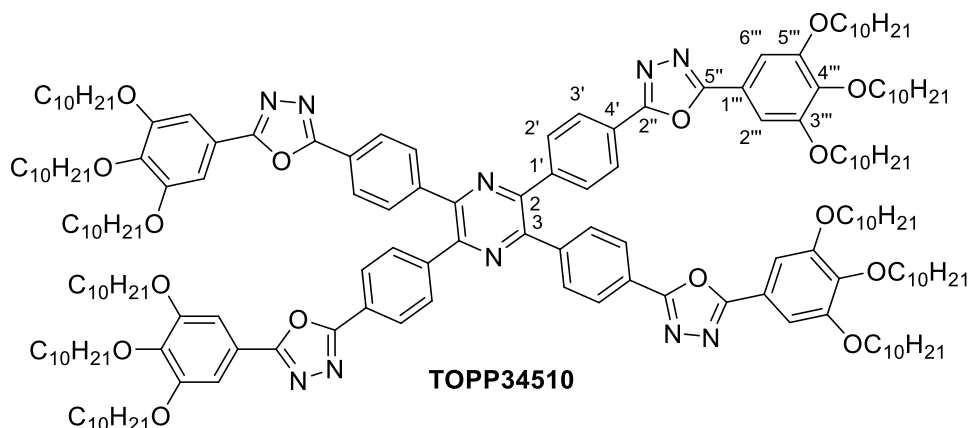
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.90 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.32 (s, 8H, 2'''-H, Ph), 4.17 – 3.95 (m, 24H, α-OCH₂), 1.93 – 1.72 (m, 24H, β-OCH₂), 1.54 – 1.19 (m, 120H, CH₂), 0.96 – 0.74 (m, 36H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.16 (C-5'', Oxa), 164.00 (C-2'', Oxa), 153.77 (C-3''', C-5''', Ph), 147.96 (C-2, C-3, Pyr), 141.67 (C-4''', Ph), 140.77 (C-1', Ph), 130.73 (C-2', Ph), 127.22 (C-3', Ph), 124.79 (C-4', Ph), 118.40 (C-1''', Ph), 105.59 (C-2''', Ph), 73.79 (C-3''', α-OCH₂), 69.54 (C-4''', α-OCH₂), 32.04, 31.96, 30.48, 29.66, 29.52, 29.49, 29.46, 29.42, 26.23, 26.20, 22.84, 22.81 (CH₂), 14.25 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923 (m), 2854 (m), 1577 (w), 1543 (w), 1490 (m), 1467 (m), 1435 (m), 1387 (m), 1324 (m), 1221 (m), 1111 (s), 1011 (m), 961 (w), 849 (m), 772 (s), 726 (m).

FD-MS: m/z: 2499,7 [M + H]⁺.

9.2.71 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 50 mg (0,089 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 2 mL Thionylchlorid suspendiert und 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 8 mL trockenem Toluol versetzt und 263 mg (0,428 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 0,4 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung im Anschluss 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 20 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 2 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und anschließend ein Gemisch aus Toluol und Essigester (12:1 v/v).

Ausbeute: 179 mg (0,0631 mmol, 71 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: 67 °C (Glasübergang); Klärpunkt: 150 °C (DSC).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.90 (d, ³J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph'), 7.32 (s, 8H, 2'''-H, Ph), 4.12 – 3.94 (m, 24H, α-OCH₂), 1.91 – 1.69 (m, 24H, β-OCH₂), 1.58 – 1.10 (m, 168H, CH₂), 0.95 – 0.73 (m, 36H, CH₃).

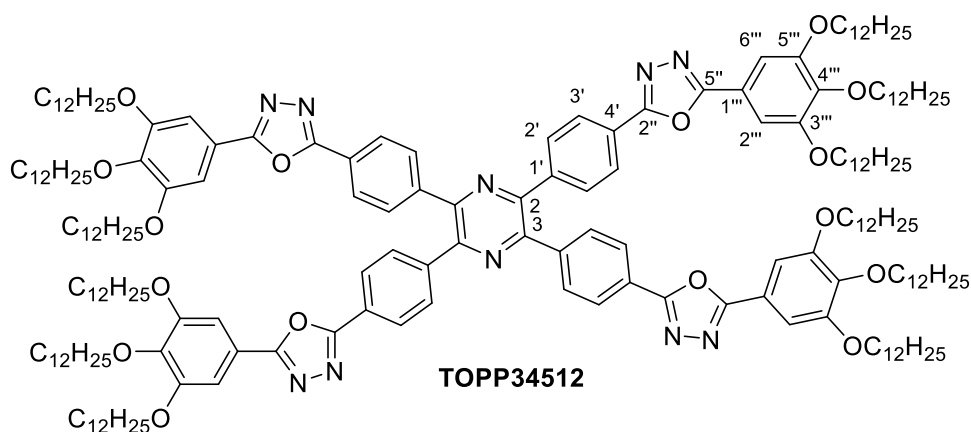
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.18 (C-5'', Oxa), 164.02 (C-2'', Oxa), 153.79 (C-3''', C-5''', Ph), 147.97 (C-2, C-3, Pyr), 141.72 (C-4''', Ph), 140.79 (C-1', Ph), 130.74 (C-2', Ph), 127.24 (C-3', Ph),

124.82 (C-4', Ph), 118.41 (C-1''', Ph), 105.64 (C-2''', Ph), 73.81 (3'''- α -OCH₂), 69.57 (4'''- α -OCH₂), 32.06, 30.50, 29.78, 29.73, 29.55, 29.49, 26.24, 22.84 (CH₂), 14.27 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921 (s), 2852 (m), 1739 (w), 1577 (w), 1543 (w), 1490 (m), 1466 (m), 1435 (m), 1387 (m), 1324 (m), 1220 (m), 1112 (s), 1011 (m), 850 (m), 772 (s), 727 (m), 669 (w).

FD-MS: m/z: 2836,6 [M + H]⁺.

9.2.72 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 75 mg (0,13 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 2 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 449 mg (0,642 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 30 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und anschließend ein Gemisch aus Toluol und Essigester (10:1 v/v).

Ausbeute: 290 mg (0,0913 mmol, 68 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: -41 °C; Klärpunkt: 95 °C (DSC).

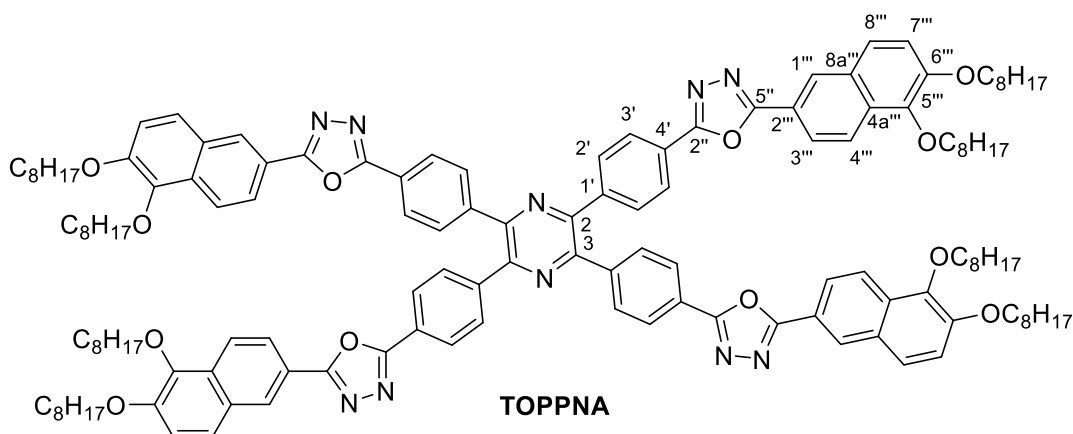
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 (d, ³J = 8.6 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 7.89 (d, ³J = 8.6 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.31 (s, 4H, 2''''-H, Ph), 4.17 – 3.94 (m, 24H, α-OCH₂), 1.92 – 1.69 (m, 24H, β-OCH₂), 1.54 – 1.15 (m, 216H, CH₂), 1.01 – 0.61 (m, 36H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.18 (C-5'', Oxa), 164.02 (C-2'', Oxa), 153.79 (C-3''', C-5''', Ph), 147.97 (C-2, C-3, Pyr), 141.71 (C-4''', Ph), 140.78 (C-1', Ph), 130.74 (C-2', Ph), 127.25 (C-3', Ph), 124.82 (C-4', Ph), 118.42 (C-1''', Ph), 105.63 (C-2''', Ph), 73.81 (C-3''', α-OCH₂), 69.57 (C-4''', α-OCH₂), 32.08, 30.51, 29.90, 29.85, 29.82, 29.79, 29.74, 29.56, 29.52, 29.49, 26.25, 22.85 (CH₂), 14.27 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921 (s), 2851 (m), 1578 (w), 1550 (w), 1491 (m), 1467 (m), 1435 (m), 1387 (m), 1329 (m), 1223 (m), 1115 (m), 1011 (s), 849 (m), 725 (m), 702 (w), 669 (w).

FD-MS: m/z: 3175,3 [M + H]⁺.

9.2.73 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(5,6-dioctyloxynaphth-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin



Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 75 mg (0,13 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 8 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 267 mg (0,589 mmol, 4,4 Äq.)

5-(5,6-Dioctyloxynaphth-2-yl)-2H-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 1 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 28 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (8:1 v/v).

Ausbeute: 152 mg (0,0695 mmol, 52 %, gelber Feststoff).

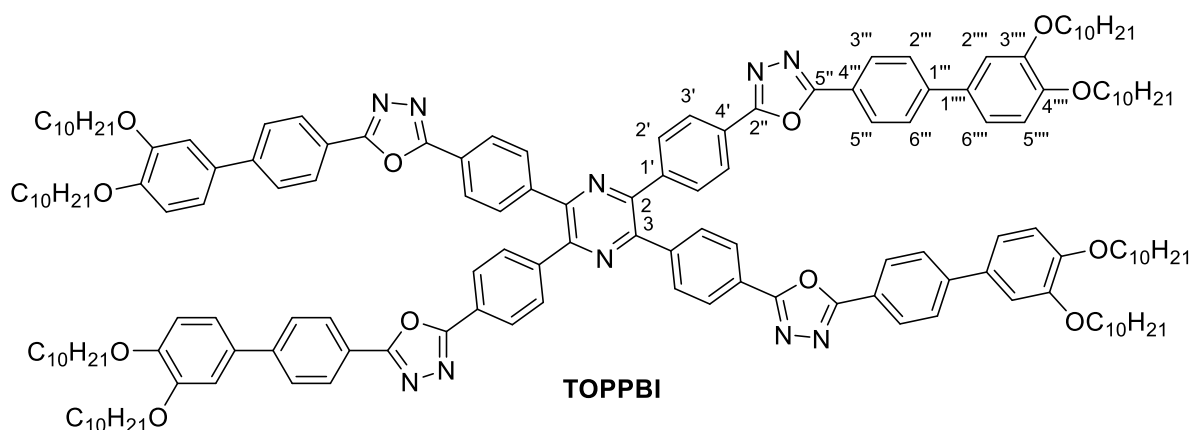
Schmelzpunkt: 144 °C; Klärpunkt: 234 °C (DSC).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.57 (d, ³J = 1.6 Hz, 4H, 1''''-H, Naph), 8.29 – 8.21 (m, 12H, 3'-H, Ph, 3''''-H, Naph), 8.15 (d, ³J = 9.0 Hz, 4H, 4''''-H, Naph), 7.96 (d, ³J = 8.6 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.71 (d, ³J = 9.0 Hz, 4H, 8''''-H, Naph), 7.37 (d, ³J = 9.1 Hz, 4H, 7''''-H, Naph), 4.18 (t, ³J = 6.6 Hz, 16H, α -OCH₂), 2.12 – 1.77 (m, 16H, β -OCH₂), 1.76 – 1.14 (m, 80H, CH₂), 1.03 – 0.80 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.42 (C-5'', Oxa), 164.14, (C-2'', Oxa), 149.90 (C-6''', Ph), 148.13, (C-2, C-3, Pyr), 142.55, (C-5''', Ph), 140.84 (C-1' Ph), 131.06 (C-4a''', Naph), 130.81 (C-2' Ph), 128.83 (C-8a''', Naph), 127.49 (C-1''', Naph), 127.31 (C-3', Ph), 125.09 (C-8'''' Naph), 124.87 (C-4', Naph), 123.29 (C-4''', Naph), 123.02 (C-3''', Naph), 119.14 (C-2''', Naph), 117.40 (C-7''', Naph), 74.03 (C-5''', α -OCH₂), 69.82 (C-6''', α -OCH₂), 32.02, 31.98, 30.61, 29.77, 29.66, 29.53, 29.49, 29.44, 26.35, 26.28, 22.83 (CH₂), 14.27 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (s), 2854 (m), 1626 (w), 1541 (s), 1497 (m), 1466 (m), 1347 (m), 1274 (s), 1209 (m), 1067 (m), 893 (w), 850 (m), 758 (s), 726 (m).

FD-MS: m/z: 2515,7 [M + H]⁺.

9.2.74 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3',4'-Didecyloxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin


Syntheseführung: In Stickstoffatmosphäre wurden 40 mg (0,071 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 4 mL Thionylchlorid suspendiert und 8 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 10 mL trockenem Toluol versetzt und 183 mg (0,343 mmol, 4,8 Äq.) 5-(3',4'-Didecyloxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2*H*-tetrazol zugegeben. Im Anschluss wurde 0,3 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 50 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 28 cm). Als Laufmittel diente zunächst Toluol und schließlich ein Gemisch aus Toluol und Essigester (12:1 v/v).

Ausbeute: 102 mg (0,0405 mmol, 57 %, gelber Feststoff).

Schmelzpunkt: kein Schmelzpunkt bestimmbar; Klärpunkt: 244 °C (DSC).

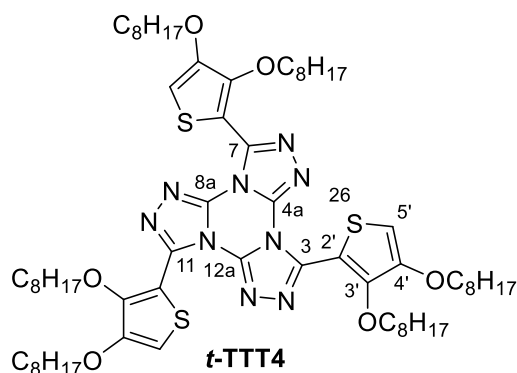
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.34 – 8.06 (m, 16H, 3'-H, 2'''-H, Ph), 7.92 (d, J = 8.5 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.71 (d, J = 8.5 Hz, 8H, 3'''-H, Ph), 7.23 – 7.14 (m, 8H, 2''''-H, 6''''-H, Ph), 6.97 (d, J = 8.2 Hz, 4H, 5''''-H, Ph), 4.42 – 3.90 (m, 16H, α-OCH₂), 1.96 – 1.74 (m, 16H, β-OCH₂), 1.56 – 1.15 (m, 112H, CH₂), 1.06 – 0.70 (m, 24H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 165.00 (C-5'', Oxa), 164.16 (C-2'', Oxa), 149.84 (C-4''', Ph), 149.60 (C-3''', Ph), 148.09 (C-2, C-3, Pyr), 144.69 (C-4''', Ph), 140.85 (C-1', Ph), 132.65 (C-1''', Ph), 130.80 (C-2', Ph), 127.54, 127.43, 127.29 (C-2', C-2''', C-3''', Ph), 124.80 (C-4', Ph), 121.95 (C-1''', Ph), 120.02 (C-6''', Ph), 114.04 (C-5''', Ph), 113.11 (C-2''', Ph), 69.72, 69.44 ($\alpha\text{-OCH}_2$), 32.07, 29.79, 29.74, 29.59, 29.51, 29.42, 26.20, 22.84 (CH_2), 14.27 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921 (s), 2852 (m), 1610 (w), 1542 (w), 1520 (s), 1489 (m), 1388 (m), 1250 (m), 1207 (m), 1142 (m), 1010 (m), 849 (m), 803 (m), 772 (s), 712 (m).

FD-MS: m/z : 2516,3 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

9.2.75 3,7,11-Tris(3,4-dioctyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin



Syntheseführung: Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wurden 146 mg (0,358 mmol, 3,3 Äq.) 5-(3,4-Dioctyloxythiophen-2-yl)-2*H*-tetrazol mit 0,1 mL 2,4,6-Collidin in 5 mL Xylol gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden 20 mg (0,11 mmol, 1 Äq.) Cyanurchlorid zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Temperatur wurde auf 60 °C erhöht und weitere 16 Stunden gerührt. Nach weiteren 3 Stunden Rühren bei 80 °C wurden 30 mL 2 M Salzsäure zugegeben und mit 3 x 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Die Reinigung erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (0,5 x 25 cm). Als Laufmittel wurde Toluol verwendet.

Ausbeute: 72 mg (0,059 mmol, 55 %, farblose glasartige Substanz).

Glasübergang: -14 °C (DSC).

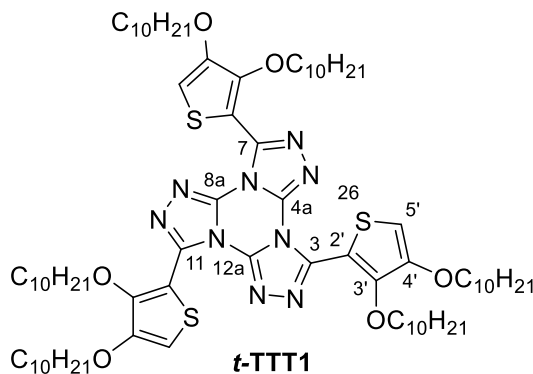
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.50 (s, 3H, H-5', Th), 4.27 (t, ³J = 6.9 Hz, 6H, 3'-α-OCH₂), 4.01 (t, ³J = 6.3 Hz, 6H, 4'-α-OCH₂), 1.98 – 1.71 (m, 6H, 3'-β-OCH₂), 1.51 – 1.02 (m, 66H, CH₂), 1.09 – 0.57 (m, 18H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.55 (C-4', Th), 149.11, (C-3', Th), 143.67 (C-3, C-7, C-11, TrI), 139.94 (C-4a, C-8a, C-12a, Trn), 103.46 (C-2', Th), 101.51 (C-5', Th), 72.76 (3'-α-OCH₂), 70.62 (4'-α-OCH₂), 31.95, 30.21, 29.48, 29.41, 29.35, 26.33, 25.76, 22.83, 22.76 (CH₂), 14.26, 14.23 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3105 (w), 2922 (s), 2853 (m), 1600 (s), 1577 (m), 1519 (s), 1464 (m), 1430 (w), 1374 (m), 1309 (w), 1170 (s), 1047 (m), 993 (w), 886 (w), 714 (m).

HR-ESI: berechnet für C₆₆H₁₀₅N₉O₆S₃ + H⁺: 1216,7423, gefunden: 1216,7393.

9.2.76 3,7,11-Tris(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin



Syntheseführung: Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wurden 208 mg (0,447 mmol, 3,3 Äq.) 5-(3,4-Didecyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol mit 0,1 mL 2,4,6-Collidin in 5 mL Xylol gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden 25 mg (0,14 mmol, 1 Äq.) Cyanurchlorid zugegeben und die Temperatur auf 60 °C erhöht. Nach 16 Stunden Rühren wurde weitere 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von 30 mL 2 M Salzsäure wurde mit 3 x 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ

entfernt. Die Reinigung erfolgte über eine, mit 1,5 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (0,5 x 25 cm). Als Laufmittel wurde Toluol verwendet.

Ausbeute: 112 mg (0,0809 mmol, 60 %, farblose glasartige Substanz).

Glasübergang: 2 °C (DSC).

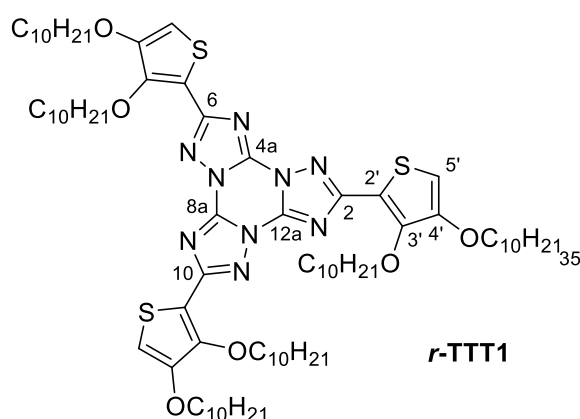
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 6.01 (s, 3H, H-5', Th), 4.57 (t, ³J = 6.8 Hz, 6H, 3'-α-OCH₂), 3.55 (t, ³J = 6.3 Hz, 6H, 4'-α-OCH₂), 1.85 – 1.69 (m, 6H, 3'-β-OCH₂), 1.65 – 1.54 (m, 6H, 4'-β-OCH₂), 1.49 – 1.11 (m, 84H, CH₂), 1.03 – 0.82 (m, 18H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 149.98 (C-4', Th), 149.63 (C-3', Th), 142.98 (C-3, C-7, C-11, Trl), 140.05 (C-4a, C-8a, C-12a, Trn), 106.28 (C-2', Th), 101.30 (C-5', Th), 73.76 (3'-α-OCH₂), 70.34 (4'-α-OCH₂), 32.38, 30.74, 30.13, 30.10, 29.94, 29.87, 29.84, 29.57, 26.56, 26.32, 23.18, 23.16 (CH₂), 14.42 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (s), 2852 (s), 1595 (w), 1527 (s), 1497 (m), 1458 (m), 1375 (m), 1276 (w), 1174 (m), 1043 (m), 850 (m), 772 (s), 723 (m), 692 (w).

FD-MS: m/z: 1384,0 [M]⁺.

9.2.77 2,6,10-Tris(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazin



Syntheseführung: In einem druckstabilen Glasrohr wurden 300 mg (0,22 mmol) 3,7,11-Tris(3,4-didecyloxy)thiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin und 2 mL Octadecan in

Stickstoffatmosphäre 108 Stunden zwischen 230 – 235 °C erhitzt. Die Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Die erkaltete Lösung wurde in 4 mL Petrolether aufgenommen und über eine kurze Säule mit Kieselgel vom Octadecan befreit. Als Laufmittel diente Petrolether. Die Reinigung des Rohprodukts erfolge zunächst mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol und Essigester (40:1 v/v). Der erhaltene Rückstand wurde flashchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid gereinigt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Toluol und Essigester (30:1 v/v).

Ausbeute: 46 mg (33 μ mol, 15 %, ockerfarbener Feststoff).

Schmelzpunkt: 88 °C (DSC).

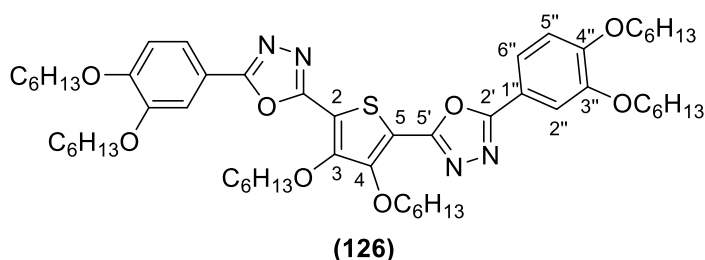
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 5.91 (s, 3H, 5'-H, Th), 4.60 (t, 3J = 6.5 Hz, 6H, 3'- α -OCH₂), 3.66 (t, 3J = 6.3 Hz, 6H, 4'- α -OCH₂), 2.32 – 2.02 (m, 6H, 3'- β -OCH₂), 1.81 – 1.70 (m, 6H, 4'- γ -OCH₂), 1.70 – 1.60 (m, 6H, 4'- β -OCH₂), 1.58 – 1.13 (m, 78H, CH₂), 1.05 – 0.83 (m, 18H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 159.78 (C-2, C-6, C-10, Trl), 151.52 (C-4', Th), 148.89 (C-3', Th), 144.07 (C-4a, C-8a, C-12a, Trn), 114.82 (C-2', Th), 100.56 (C-5', Th), 74.38 (3'- α -OCH₂), 70.36 (4'- α -OCH₂), 32.46, 32.40, 30.89, 30.39, 30.33, 30.24, 30.14, 30.11, 29.98, 29.88, 29.85, 29.57, 26.69, 26.57, 23.19 (CH₂), 14.43 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922 (s), 2852 (m), 1631 (m), 1573 (w), 1515 (s), 1467 (m), 1369 (m), 1323 (m), 1175 (m), 1045 (m), 752 (s), 730 (s), 684 (s).

FD-MS: m/z: 1384,4 [M + H]⁺.

9.2.78 5,5'-(3,4-Dihexyloxythiophen-2,5-diyl)bis(2-(3,4-dihexyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol)



Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 60 mg (0,16 mmol, 1 Äq.) 3,4-Dihexyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure in 2 mL Thionylchlorid vorgelegt und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 mL trockenem Toluol mit 134 mg (0,387 mmol, 2,4 Äq.) 5-(3,4-Dihexyloxyphenyl)-2*H*-tetrazol sowie 0,2 mL 2,4,6-Collidin versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht und 16 Stunden gerührt. Die Lösung wurde mit 2 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt und im Anschluss mit 3 x 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Überschüssiges Chloroform wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Produkts erfolgte mittels Säulenchromatographie. Als Laufmittel wurde zunächst Toluol und Essigester 16:1 v/v verwendet. Die Polarität der mobilen Phase wurde dann schrittweise durch unterschiedliche Volumenverhältnisse von Toluol und Essigester erhöht (8:1 v/v, 6:1 v/v).

Ausbeute: 45 mg (0,046 mmol, 27 %, farbloser Feststoff).

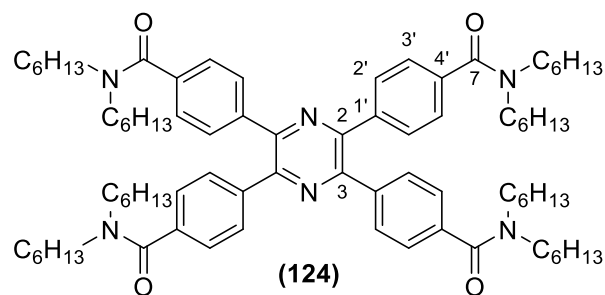
Schmelzpunkt: 91 °C (Chloroform).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.76 – 7.55 (m, 4H, 2''-H, 6''-H, Ph), 6.97 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, 5''-H, Ph), 4.30 (t, ³J = 6.7 Hz, 4H, Th-α-OCH₂), 4.16 – 3.83 (m, 8H, Ph-α-OCH₂), 2.08 – 1.72 (m, 12H, β-OCH₂), 1.64 – 1.14 (m, 36H, CH₂), 1.02 – 0.76 (m, 18H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152.57, 150.92, 149.50 (C-3, C-4, C-3''', C-4'''), 120.67, 115.91, 112.98, 111.63 (C-2, C-5, C-1'', C-2'', C-5'', C-6''), 75.12, 69.52, 69.28 (α-OCH₂), 31.79, 31.73, 31.71, 30.30, 29.85, 29.30, 29.20, 25.84, 25.81, 25.73, 22.76, 14.18 (CH₂, CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2926 (s), 2857 (m), 1736 (w), 1604 (m), 1508 (s), 1467 (m), 1410 (m), 1366 (m), 1274 (m), 1218 (m), 1135 (m), 1009 (m), 855 (w), 788 (m), 758 (m), 734 (m).

FD-MS: m/z: 973,5 [M + H]⁺.

9.2.79 2,3,5,6-Tetrakis(4'-(*N,N*-dihexylamidocarbonyl)phenyl)pyrazin

Syntheseführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 100 mg (0,178 mmol, 1 Äq.) 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin in 2 mL Thionylchlorid suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 8 mL trockenem Toluol versetzt und 0,2 mL (0,8 mmol, 4,8 Äq.) Dihexylamin zugegeben. Im Anschluss wurden 0,3 mL 2,4,6-Collidin schnell zugegeben und die Lösung im Anschluss 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem kein Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie), wurden 20 mL 2 M Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde mit 3 x 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte über eine, mit 2 cm basischem Aluminiumoxid überschichtete, Kieselgelsäule (1 x 32 cm). Als Laufmittel dienten verschiedene Mischungsverhältnisse aus Toluol und Essigester (12:1 v/v, 5:1 v/v).

Ausbeute: 150 mg (0,122 mmol, 67 %, farbloser Feststoff).

Schmelzpunkt: 79 °C (DSC).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.70 (d, ³J = 8.3 Hz, 8H, 2'-H, Ph), 7.33 (d, ³J = 8.3 Hz, 8H, 3'-H, Ph), 3.48 (t, ³J = 7.6 Hz, 16H, α-NCH₂), 3.29 – 2.97 (m, 16H, β-NCH₂), 1.82 – 1.00 (m, 48H, CH₂), 0.97 – 0.72 (m, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.18 (C-7, CO), 147.93 (C-2, Pyr), 138.64, (C-1', Ph), 138.03 (C-4', Ph), 130.00 (C-2', Ph), 126.88 (C-3', Ph), 49.21, 44.92 (NCH₂), 31.77, 31.43, 28.79, 27.61, 26.88, 26.38, 22.65 (CH₂), 14.13 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (m), 2856 (m), 1632 (s), 1509 (w), 1465 (m), 1422 (m), 1379 (m), 1300 (w), 1178 (w), 1106 (m), 1010 (m), 849 (m), 771 (m), 729 (m).

FD-MS: m/z: 1229,7 [M + H]⁺.

10 Literaturverzeichnis

- [1] T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 8960-8971.
- [2] G. H. Heilmeyer, L. A. Zaroni, L. A. Barton, *Proc. IEEE* **1968**, *56*, 1162-1171.
- [3] M. Schadt, W. Helfrich, *Applied Physics Letters* **1971**, *18*, 127-128.
- [4] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie* **1888**, *9*, 421-441.
- [5] O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, *4*, 462-472.
- [6] H. Detert, M. Lehmann, H. Meier, *Materials* **2010**, *3*, 3218-3330.
- [7] D. Vorländer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1907**, *40*, 1970-1972.
- [8] F. Tutin, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1910**, *97*, 2495-2524.
- [9] W. Staedel, L. Rügheimer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1876**, *9*, 563-564.
- [10] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471-480.
- [11] C. Tschierske, *Liquid Crystals. Materials Design and Self-Assembly*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [12] S. Kumar, *Liquid crystals. Experimental study of physical properties and phase transitions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge [u.a.], **2011**.
- [13] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [14] S. Singh, D. A. Dunmur, *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific, **2002**.
- [15] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle. Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- [16] D.-H. Kim, A. Jahn, S.-J. Cho, J. S. Kim, M.-H. Ki, D.-D. Kim, *Journal of Pharmaceutical Investigation* **2015**, *45*, 1-11.
- [17] H. Matsuki, M. Goto, K. Tada, N. Tamai, *International Journal of Molecular Sciences* **2013**, *14*, 2282-2302.
- [18] a) T. Yatabe, M. A. Harbison, J. D. Brand, M. Wagner, K. Müllen, P. Samor, J. P. Rabe, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1519-1525; b) H. Meier, H. C. Holst, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345*, 1005-1011.
- [19] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *Journal of Materials Chemistry* **1996**, *6*, 1231-1233.
- [20] M. Ebert, O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1988**, *9*, 445-451.
- [21] A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angewandte Chemie* **1991**, *103*, 370-398.
- [22] T. Wöhrle, A. Baro, S. Laschat, *Materials* **2014**, *7*, 4045-4056.
- [23] U. Beginn, G. Lattermann, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2006**, *241*, 215-219.

- [24] S. Kumar, *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 83-109.
- [25] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hagele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel et al., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 4832-4887.
- [26] T. Rieth, T. Marszalek, W. Pisula, H. Detert, *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 5000-5006.
- [27] K. Balakrishnan, A. Datar, R. Oitker, H. Chen, J. Zuo, L. Zang, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10496-10497.
- [28] E. Braun, V. Meyer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1888**, *21*, 1269-1282.
- [29] N. Röder, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2013**.
- [30] H. Gutknecht, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1879**, *12*, 2290-2292.
- [31] I. J. Krems, P. E. Spoerri, *Chemical Reviews* **1947**, *40*, 279-358.
- [32] H. Schubert, R. Hacker, K. Kindermann, *Journal für Praktische Chemie* **1968**, *37*, 12-20.
- [33] J. Shao, J. Chang, C. Chi, *Organic and Biomolecular Chemistry* **2012**, *10*, 7045-7052.
- [34] M. Nohara, K. Saigo, Y. Ohashi, M. Hasegawa in *Advanced Materials '93. Biomaterials, Organic and Intelligent Materials* (Hrsg.: H. Aoki), Elsevier, Amsterdam, Oxford, **1994**, S. 389-391.
- [35] S. Qu, Q. Lu, S. Wu, L. Wang, X. Liu, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 24605-24609.
- [36] A.-F. Li, Y.-B. Ruan, Q.-Q. Jiang, W.-B. He, Y.-B. Jiang, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 5794-5802.
- [37] Bhatia, S.: Gupta, M., *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **2011**, *3*, 137-147.
- [38] V. N. Salimgareeva, R. M. Polevoi, V. A. Ponomareva, N. S. Sannikova, S. V. Kolesov, G. V. Leplyanin, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2003**, *76*, 1655-1658.
- [39] a) M. Parra, S. Hernandez, J. Alderete, C. Zuniga, *Liquid Crystals* **2000**, *27*, 995-1000; b) L.-R. Zhu, F. Yao, J. Han, M.-L. Pang, J.-B. Meng, *Liquid Crystals* **2009**, *36*, 209-213; c) J. Han, X. Chang, B. Cao, Q. Wang, *Soft Materials* **2009**, *7*, 342-354.
- [40] N. K. Chudgar, S. N. Shah, R. A. Vora, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1989**, *172*, 51-56.
- [41] J. Mahadeva, K. B. Umesha, K. M. L. Rai, Nagappa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2009**, *509*, 274-282.
- [42] D. Girdziunaite, C. Tschierske, E. Novotna, H. Kresse, A. Hetzheim, *Liquid Crystals* **1991**, *10*, 397-407.
- [43] A. Hetzheim, C. Wasner, J. Werner, H. Kresse, C. Tschierske, *Liquid Crystals* **1999**, *26*, 885-891.
- [44] B. G. Kim, S. Kim, S. Y. Park, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 2697-2699.
- [45] J. Barberá, M. A. Godoy, P. I. Hidalgo, M. L. Parra, J. A. Ulloa, J. M. Vergara, *Liquid Crystals* **2011**, *38*, 679-688.

- [46] Y.-D. Zhang, K. G. Jespersen, M. Kempe, J. A. Kornfield, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, *Langmuir* **2003**, *19*, 6534-6536.
- [47] T. Rieth, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2014**.
- [48] R. Cristiano, D. M. P. d. O. Santos, H. Gallardo, *Liquid Crystals* **2005**, *32*, 7-14.
- [49] K. A. Hofmann, O. Ehrhart, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1912**, *45*, 2731-2740.
- [50] D. W. Kaiser, G. A. Peters, V. P. Wystrach, *The Journal of Organic Chemistry* **1953**, *18*, 1610-1615.
- [51] G. Pellizzari, *Journal of the Chemical Society, Abstracts* **1984**, *66*, 517-518.
- [52] R. Huisgen, H. J. Sturm, M. Seidel, *Chemische Berichte* **1961**, *94*, 1555-1562.
- [53] V. A. Tartakovsky, A. E. Frumkin, A. M. Churakov, Y. A. Strelenko, *Russian Chemical Bulletin* **2005**, *54*, 719-725.
- [54] T. Rieth, S. Glang, D. Borchmann, H. Detert, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2015**, *610*, 89-99.
- [55] S. Glang, T. Rieth, D. Borchmann, I. Fortunati, R. Signorini, H. Detert, *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, *2014*, 3116-3126.
- [56] S. Glang, H. Detert, V. Schmitt, *Proceedings of the 36th German Topical Meeting on Liquid Crystals* **2008**, 125-128.
- [57] R. Cristiano, H. Gallardo, A. J. Bortoluzzi, I. H. Bechtold, C. E. M. Campos, R. L. Longo, *Chemical Communications* **2008**, 5134-5136.
- [58] W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1179-1202.
- [59] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, *265*, 1684-1686.
- [60] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, M. Colonna, L. Antolini, A. Bongini, *Advanced Materials* **1996**, *8*, 327-331.
- [61] R. Azumi, G. Götz, P. Bäuerle, *Synthetic Metals* **1999**, *101*, 544-545.
- [62] H. Zhang, S. Shiino, A. Shishido, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1336-1339.
- [63] H. Zheng, B. Xu, T. M. Swager, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 907-911.
- [64] A. Demenev, S. H. Eichhorn, T. Taerum, D. F. Perepichka, S. Patwardhan, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, R. Klenkler, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1420-1428.
- [65] S. H. Eichhorn, A. J. Paraskos, K. Kishikawa, T. M. Swager, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12742-12751.
- [66] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 2081-2086.

- [67] Y. Ito, K. Kawata, N. Uchino, M. Okazaki, US 5583677 A, **1993**.
- [68] a) H. Mori, Y. Itoh, Y. Nishiura, T. Nakamura, Y. Shinagawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **1997**, *36*, 143-147; b) K. Kawata, *The Chemical Record* **2002**, *2*, 59-80.
- [69] J. H. Park, K. H. Kim, Y. W. Park, J. P. F. Lagerwall, G. Scalia, *Langmuir* **2015**, *31*, 9432-9440.
- [70] J. Cornil, V. Lemaire, J.-P. Calbert, J.-L. Brédas, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 726-729.
- [71] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Siringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 684-689.
- [72] C.-Y. Liu, A. J. Bard, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2353-2362.
- [73] S. Archambeau, I. Ségué, P. Jolinat, J. Farenc, P. Destruel, T. P. Nguyen, H. Bock, E. Grelet, *Applied Surface Science* **2006**, *253*, 2078-2086.
- [74] K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, S. Kohmoto, M. Yamamoto, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2565-2571.
- [75] J.-H. Lee, S.-M. Choi, B. D. Pate, M. H. Chisholm, Y.-S. Han, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2785-2791.
- [76] L.-H. Wu, Y.-C. Wang, C.-S. Hsu, *Liquid Crystals* **2000**, *27*, 1503-1513.
- [77] R. Bartnik, R. Faure, K. Gebicki, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **1999**, *55*, 1034-1037.
- [78] R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm, J. H. Markgraf, *Chemische Berichte* **1960**, *93*, 2106-2124.
- [79] O. Winkelmann, C. Näther, U. Lüning, *Organic and Biomolecular Chemistry* **2009**, *7*, 553-556.
- [80] O. Dimroth, Fester G., *Chemische Berichte* **1910**, *43*, 2219-2223.
- [81] F. R. Benson, *Chemical Reviews* **1947**, *41*, 1-61.
- [82] A.-A. S. El-Ahl, S. S. Elmorsy, A. H. Elbeheery, F. A. Amer, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 1257-1260.
- [83] S. Glang, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2009**.
- [84] D. E. Borchmann, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2010**.
- [85] K. Herget, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2012**.
- [86] M. Sperner, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2014**.
- [87] F. Himo, Z. P. Demko, L. Noodleman, K. B. Sharpless, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12210-12216.
- [88] A. F. Hegarty, E. P. Ahern, *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, *46*, 1342-1346.
- [89] R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. McFarland, G. Wallbillich, *The Journal of Organic Chemistry* **1959**, *24*, 892-893.
- [90] E. W. Fager, *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67*, 2217-2218.
- [91] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs, *Polymer* **1994**, *35*, 1347-1351.
- [92] O. Hinsberg, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1910**, *43*, 901-906.

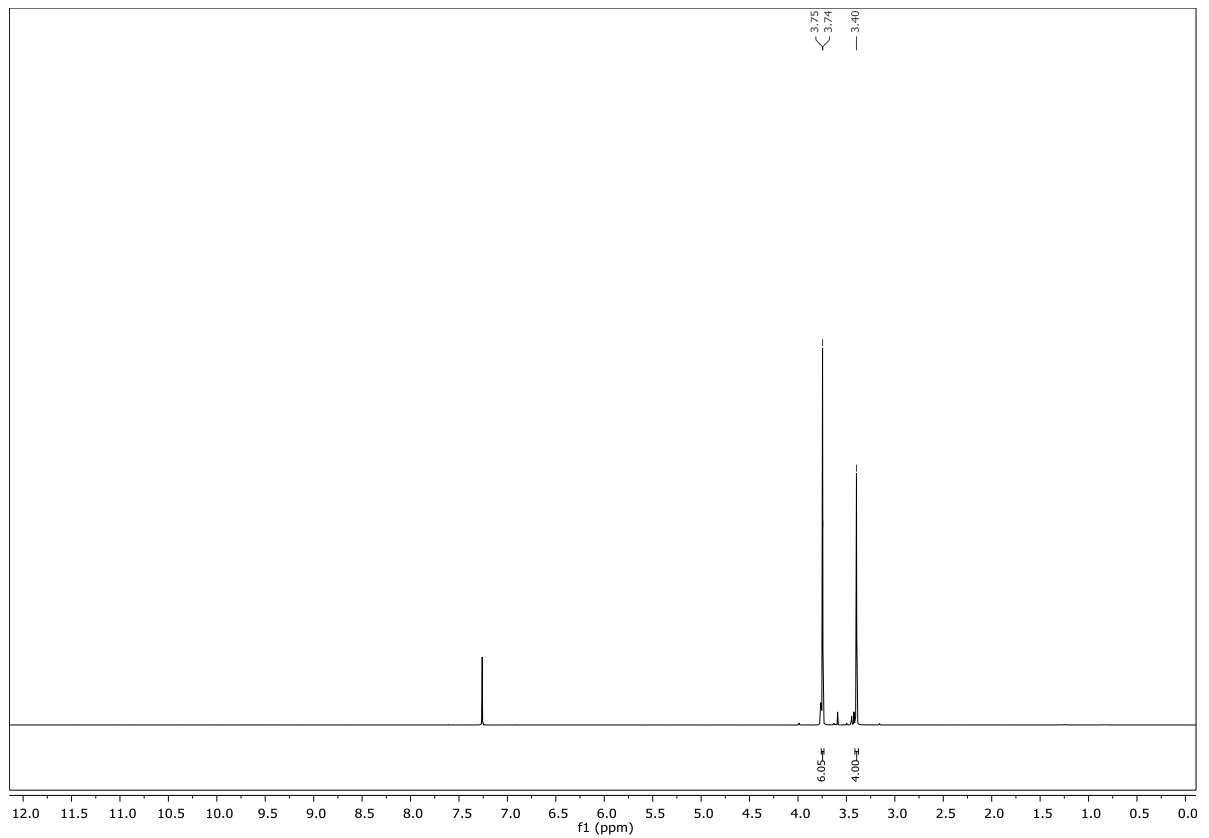
- [93] M. Coffey, B. R. McKellar, B. A. Reinhardt, T. Nijakowski, W. A. Feld, *Synthetic Communications* **1996**, *26*, 2205-2212.
- [94] S. Akoudad, P. Frère, N. Mercier, J. Roncali, *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 4267-4272.
- [95] H. Mochizuki, T. Hasui, M. Kawamoto, T. Ikeda, C. Adachi, Y. Taniguchi, Y. Shirota, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3457-3464.
- [96] a) R. Stollé, H. P. Stevens, *Journal für Praktische Chemie* **1904**, *69*, 366-381; b) T. Curtius, F. H. Dellschaft, *Journal für Praktische Chemie* **1901**, *64*, 419-438.
- [97] I. Havlik, R. Bacaloglu, *Journal für Praktische Chemie* **1983**, *325*, 936-942.
- [98] J. Mahler, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **1998**.
- [99] F. Neese, *Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78.
- [100] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [101] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [102] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [103] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [104] a) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chemical Physics* **2009**, *356*, 98-109; b) R. Izsák, F. Neese, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 144105 [1-8].
- [105] B. R. Kaafarani, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 378-396.
- [106] W. Pisula, Ž. Tomović, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Müllen, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 893-904.
- [107] Y. Sagara, T. Kato, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 9294-9298.
- [108] I. Ruge, H. Mader, *Halbleiter-Technologie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1991**.
- [109] V. B. Mathot, L. Benoist (Hrsg.) *Calorimetry and thermal analysis of polymers*, Hanser [u.a.], Munich, **1994**.
- [110] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [111] T. Wöhrle, S. J. Beardsworth, C. Schilling, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Soft Matter* **2016**, *12*, 3730-3736.
- [112] C. D. Syme, J. Mosses, M. Gonzalez-Jimenez, O. Shebanova, F. Walton, K. Wynne, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 42439 [1-7].
- [113] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel et al., *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 4916-4973.
- [114] T. Rieth, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2011**.
- [115] B.-K. Cho, S.-H. Kim, *Soft Matter* **2014**, *10*, 553-559.
- [116] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann et al., *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 1139-1241.

- [117] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Hrsg.) *Handbook of Liquid Crystals Vol. 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1998**.
- [118] W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3634-3649.
- [119] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1913**, *88*, 428-438.
- [120] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [121] B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon, D. W. Bruce, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15258-15268.
- [122] S. Gloza, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- [123] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, **2006**.
- [124] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 14-19.
- [125] N. S. Bayliss, E. G. McRae, *The Journal of Physical Chemistry* **1954**, *58*, 1002-1006.
- [126] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, *661*, 1-37.
- [127] H. Detert, E. Sugiono, *Journal of Luminescence* **2005**, *112*, 372-376.
- [128] S.-L. Wang, T.-I. Ho, *Chemical Physics Letters* **1997**, *268*, 434-438.
- [129] C. Wink, H. Detert, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2013**, *26*, 137-143.
- [130] a) W. Liptay, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1976**, *80*, 207-217; b) W. Baumann, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1976**, *80*, 231-240.
- [131] M. Bletz, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2001**.
- [132] a) E. C. Lim, *Excited States*, Elsevier Science, Burlington, **1974**; b) W. Liptay, *Zeitschrift für Naturforschung* **1965**, *20a*, 272-289; c) W. Liptay, H. Weisenberger, F. Tiemann, W. Eberlein, Konopka G., *Zeitschrift für Naturforschung* **1968**, *23a*, 377-393.
- [133] W. Baumann in *Physical methods of chemistry, Volume 3, Part B, Determination of Chemical Composition and Molecular Structure, 2nd Edition* (Hrsg.: B. W. Rossiter), Wiley, New York, **1989**.
- [134] N. A. Nemkovich, W. Baumann, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *185*, 26-31.
- [135] N. A. Nemkovich, W. Baumann, Y. V. Kruchenok, G. I. Kurilo, V. G. Pivovarenko, A. N. Rubinov, *Optics and Spectroscopy* **2011**, *110*, 541-549.
- [136] N. A. Nemkovich, H. Detert, N. Röder, *Journal of Fluorescence* **2016**, *26*, 1563-1572.
- [137] M. Brozis, V. I. Tomin, J. Heldt, *Journal of Applied Spectroscopy* **2002**, *69*, 679-682.
- [138] a) A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chemical Physics Letters* **1996**, *250*, 428-436; b) A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chemical Physics Letters* **1996**, *259*, 119-127; c) I. Georgieva, A. J. A.

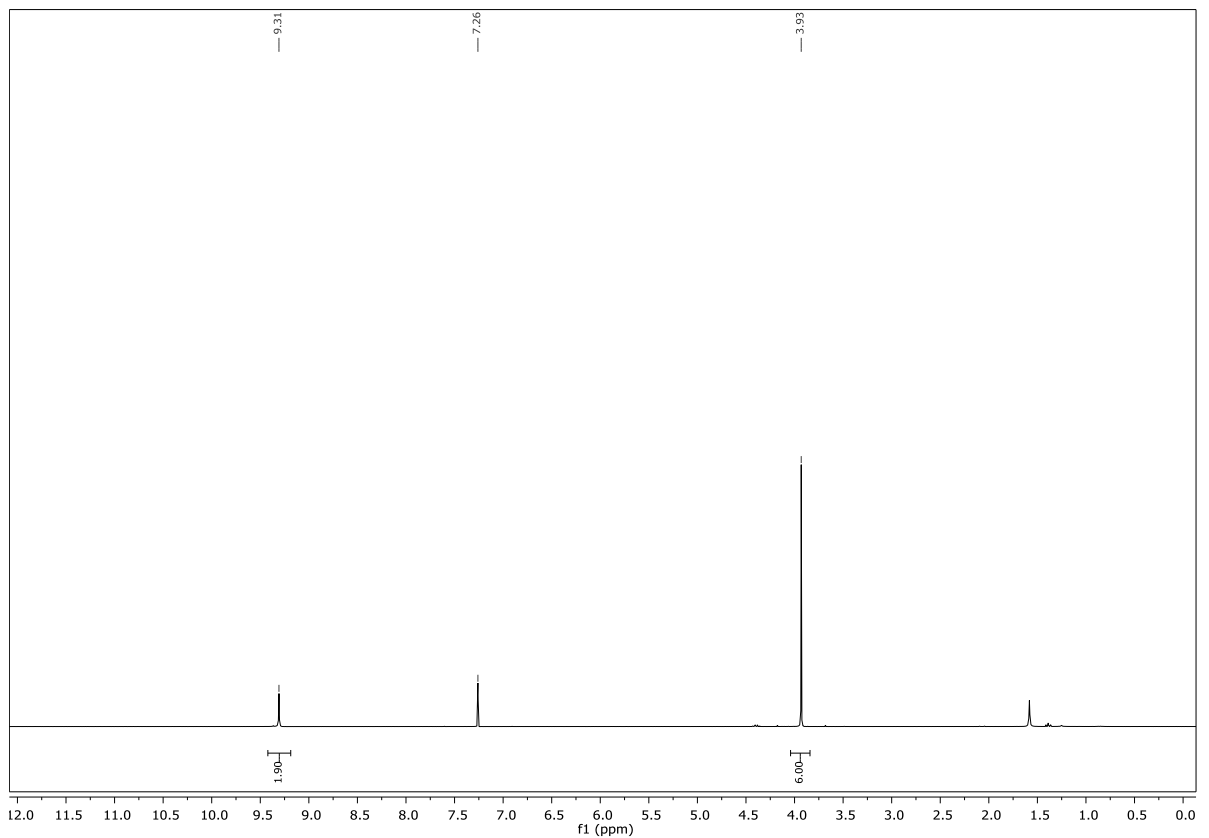
- Aquino, F. Plasser, N. Trendafilova, A. Kohn, H. Lischka, *The Journal of Physical Chemistry. A* **2015**, *119*, 6232-6243.
- [139] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 3899-4032.
- [140] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [141] I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 5442-5448.
- [142] a) C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **1986**, *48*, 183-185; b) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- [143] W. E. Spear, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1969**, *1*, 197-214.
- [144] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Aufl., Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2009**.
- [145] E. Merck, *Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie*, E. Merck, **1970**.
- [146] R. G. Hiskey, D. N. Harpp, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 2014-2018.
- [147] F. Carta, D. Vullo, A. Maresca, A. Scozzafava, C. T. Supuran, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2013**, *21*, 1564-1569.
- [148] E. C. Constable, S. Graber, B. A. Hermann, C. E. Housecroft, M. S. Malarek, L. J. Scherer, *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008*, 2644-2651.
- [149] H. Meier, G. Zerban, *Zeitschrift für Naturforschung* **1993**, *48b*, 171-184.
- [150] Y. Azefu, H. Tamiaki, R. Sato, K. Toma, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2002**, *10*, 4013-4022.
- [151] F. Ernst, C. Zwenger, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1871**, *159*, 27-36.
- [152] A. S. Achalkumar, U. S. Hiremath, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, C. V. Yelamaggad, *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 527-544.
- [153] R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, J. Barber, J. Serrano, T. Sierra, M. Sall, A. Gorgues, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3895-3912.
- [154] H. Meier, E. Praß, G. Zerban, F. Kosteyn, *Zeitschrift für Naturforschung* **1988**, *43b*, 889-896.
- [155] W. Will, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1888**, *21*, 2020-2026.

11 Anhang

11.1 Thiodiglykolsäuremethylester

Abbildung 11.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (93)

11.2 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbon säuredimethylester

Abbildung 11.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (94)

11.3 3,4-Dihexyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure

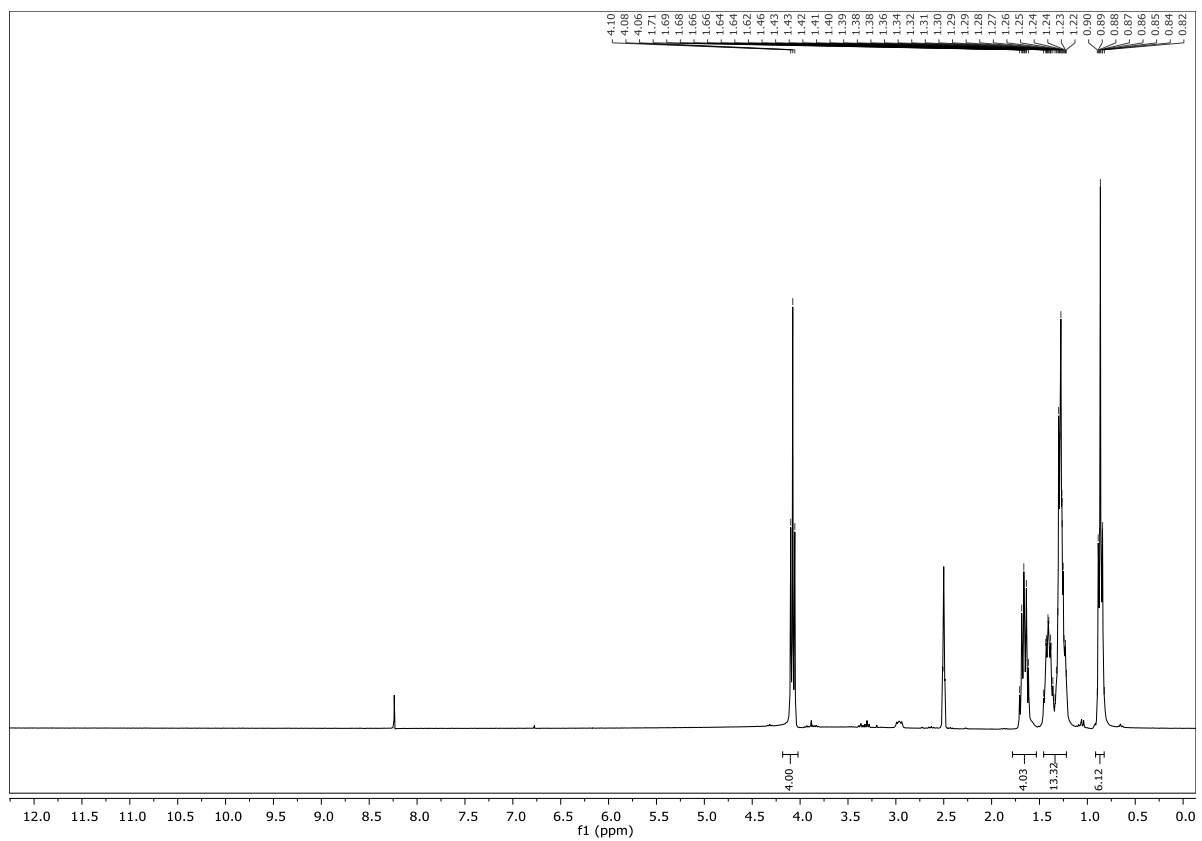


Abbildung 11.3: ¹H-NMR-Spektrum von (95)

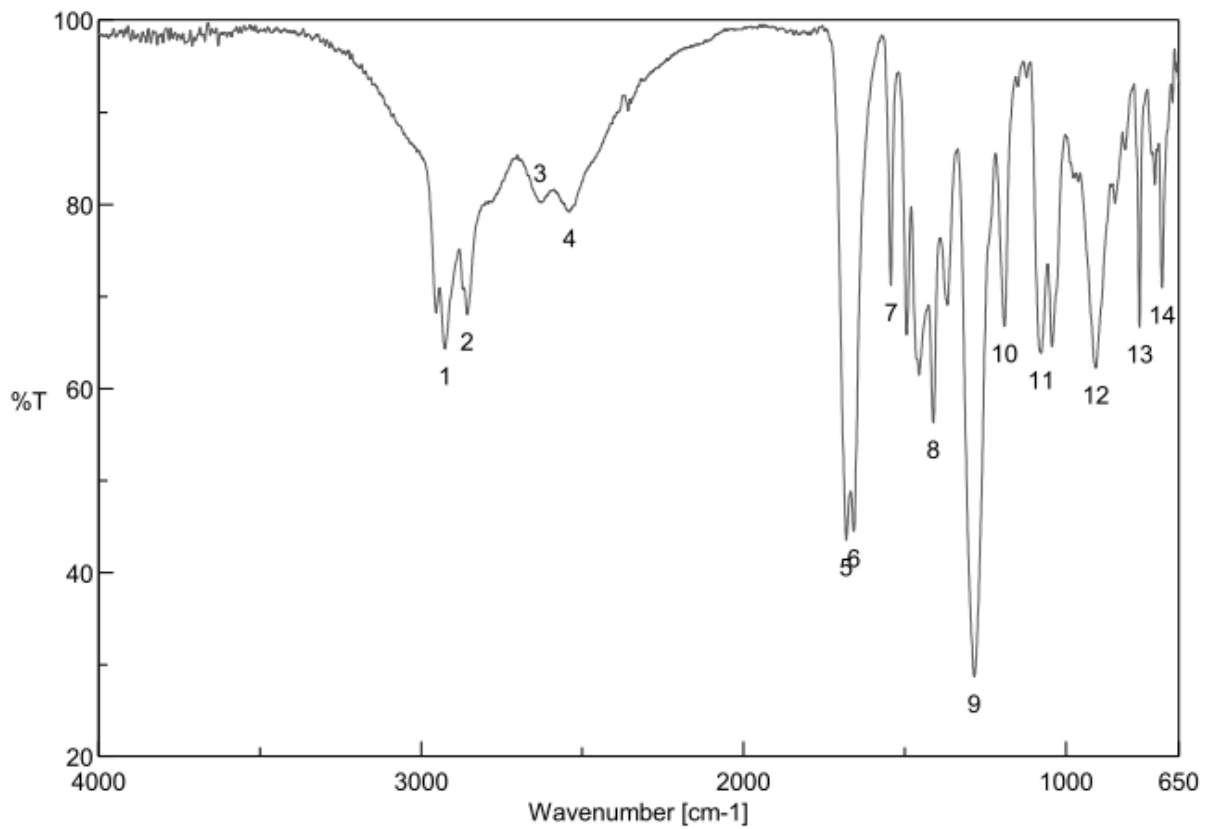
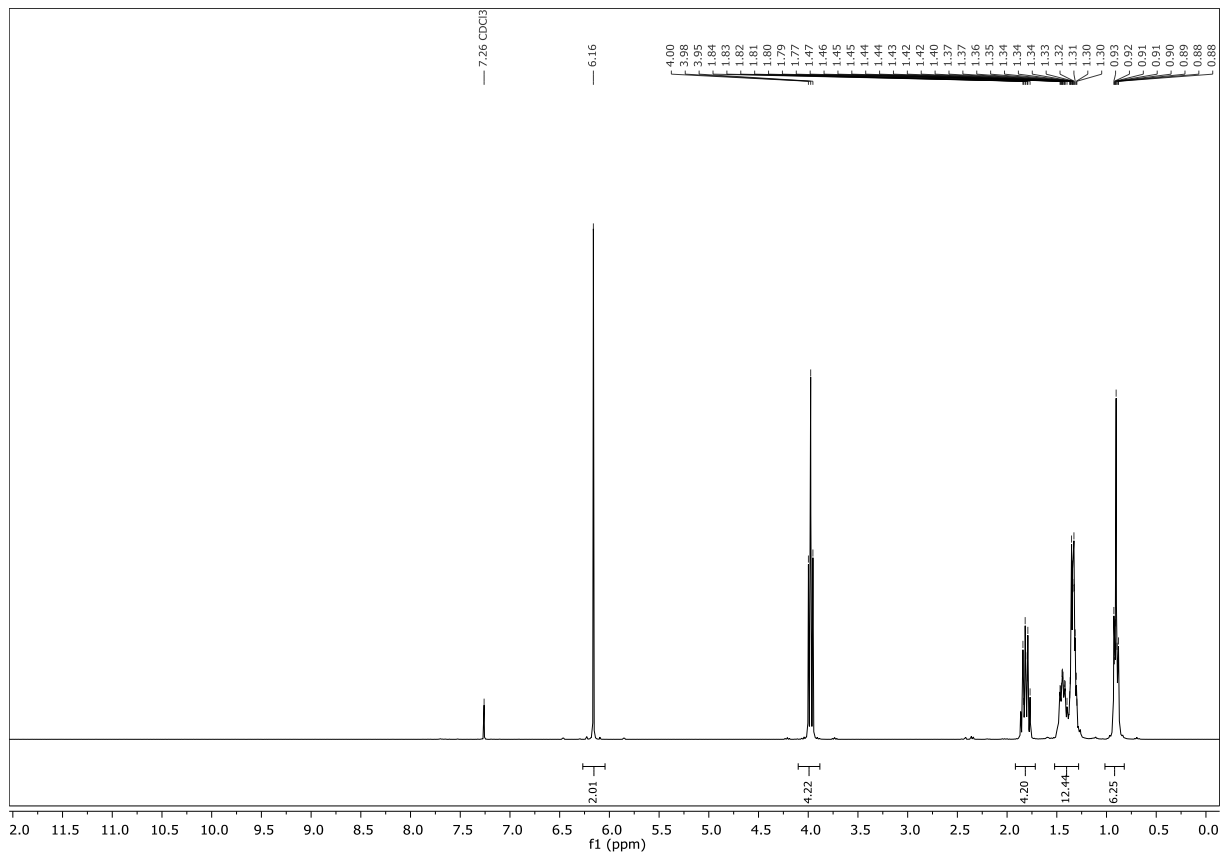
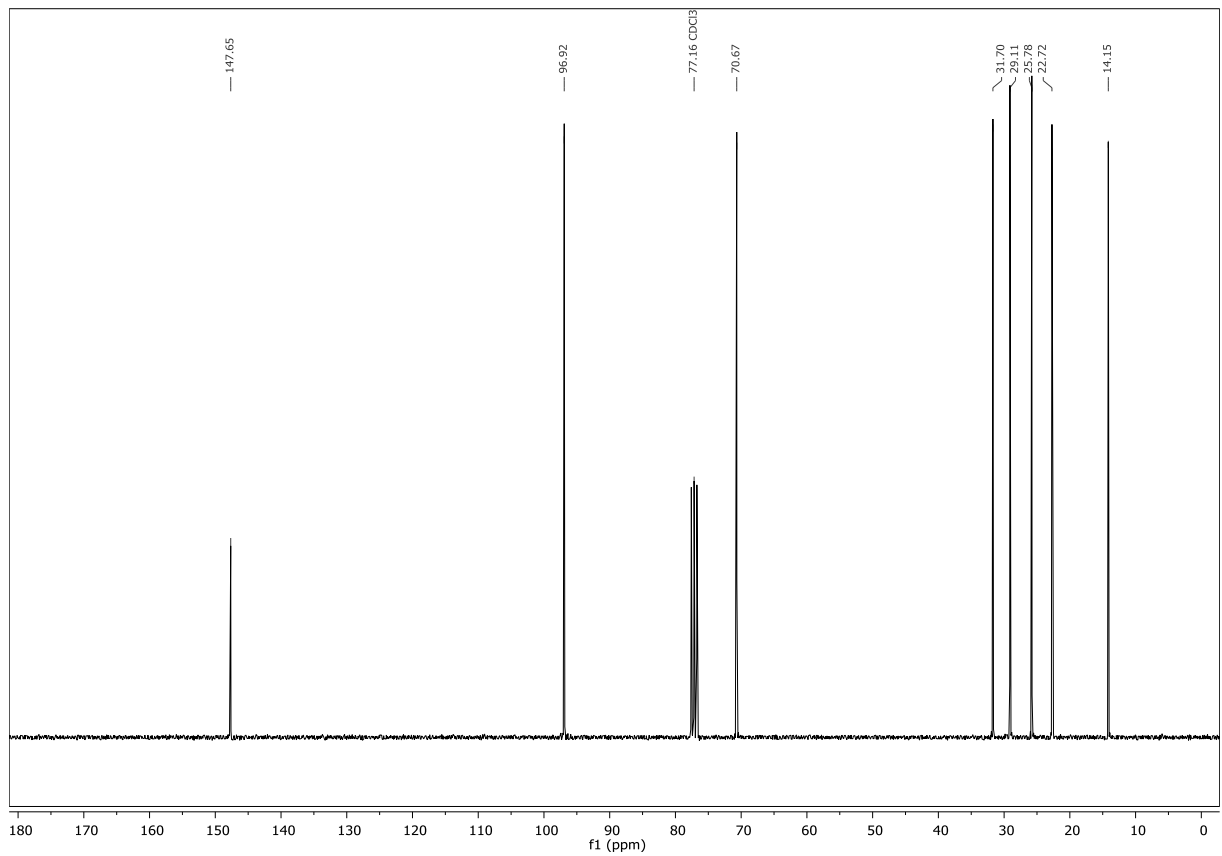


Abbildung 11.4: IR-Spektrum von (95)

11.4 3,4-Dihexyloxythiophen

Abbildung 11.5: ¹H-NMR-Spektrum von (**98**)Abbildung 11.6: ¹³C-NMR-Spektrum von (**98**)

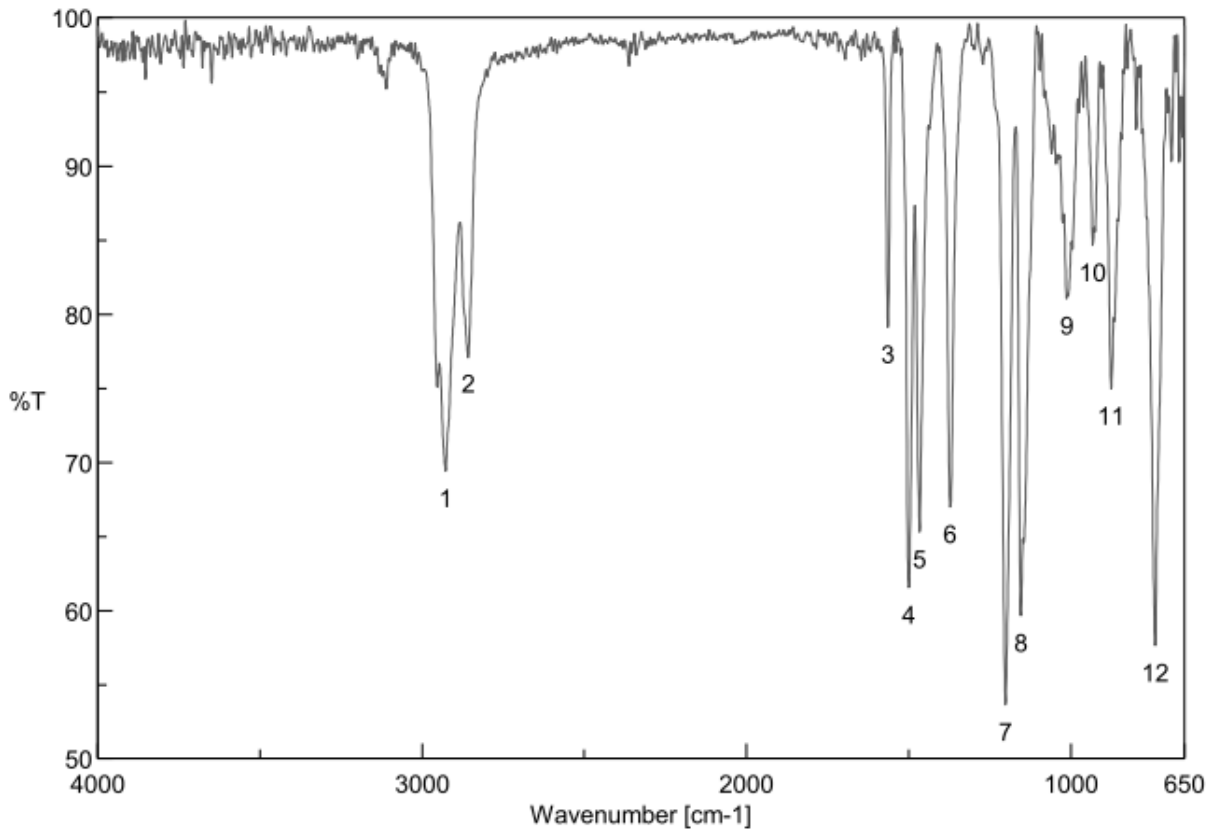


Abbildung 11.7: IR-Spektrum von (98)

11.5 3,4-Dihexyloxythiophen-2-carbaldehyd

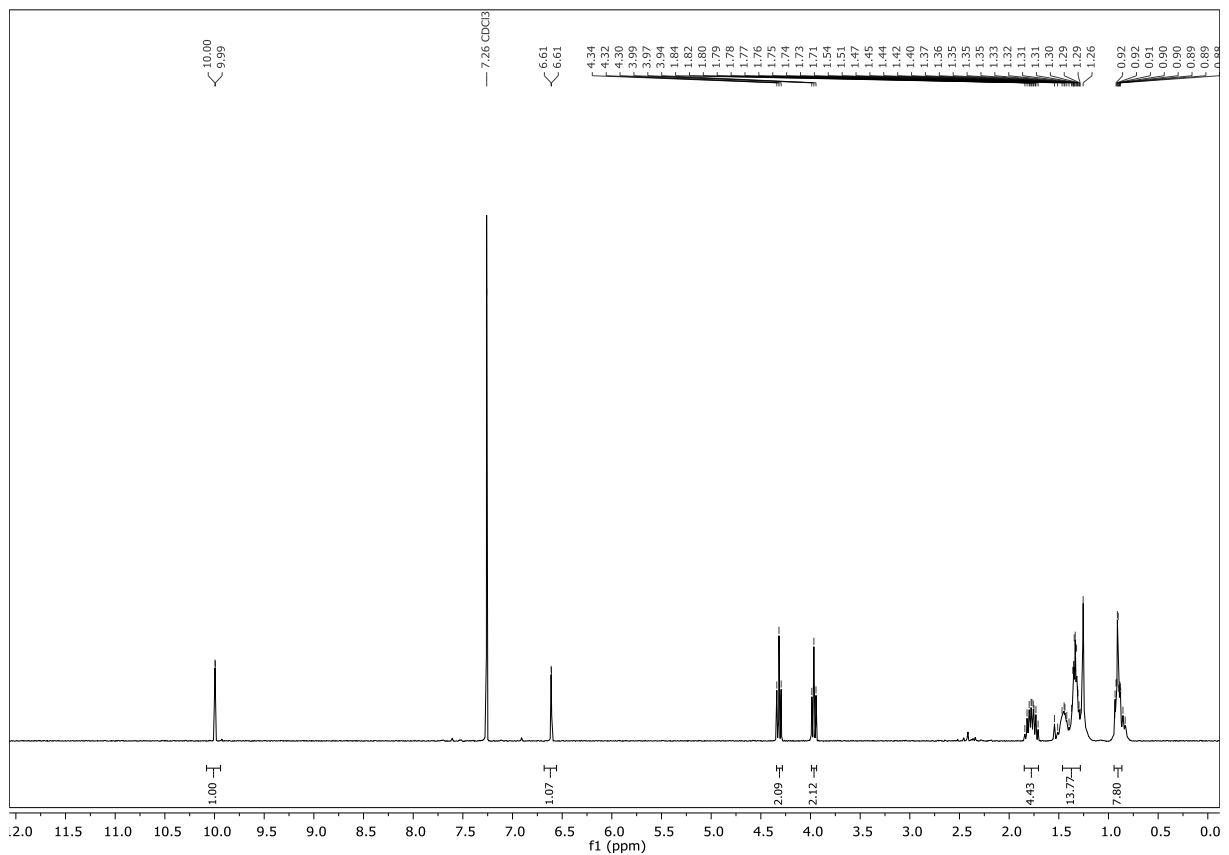


Abbildung 11.8: ¹H-NMR-Spektrum von (101)

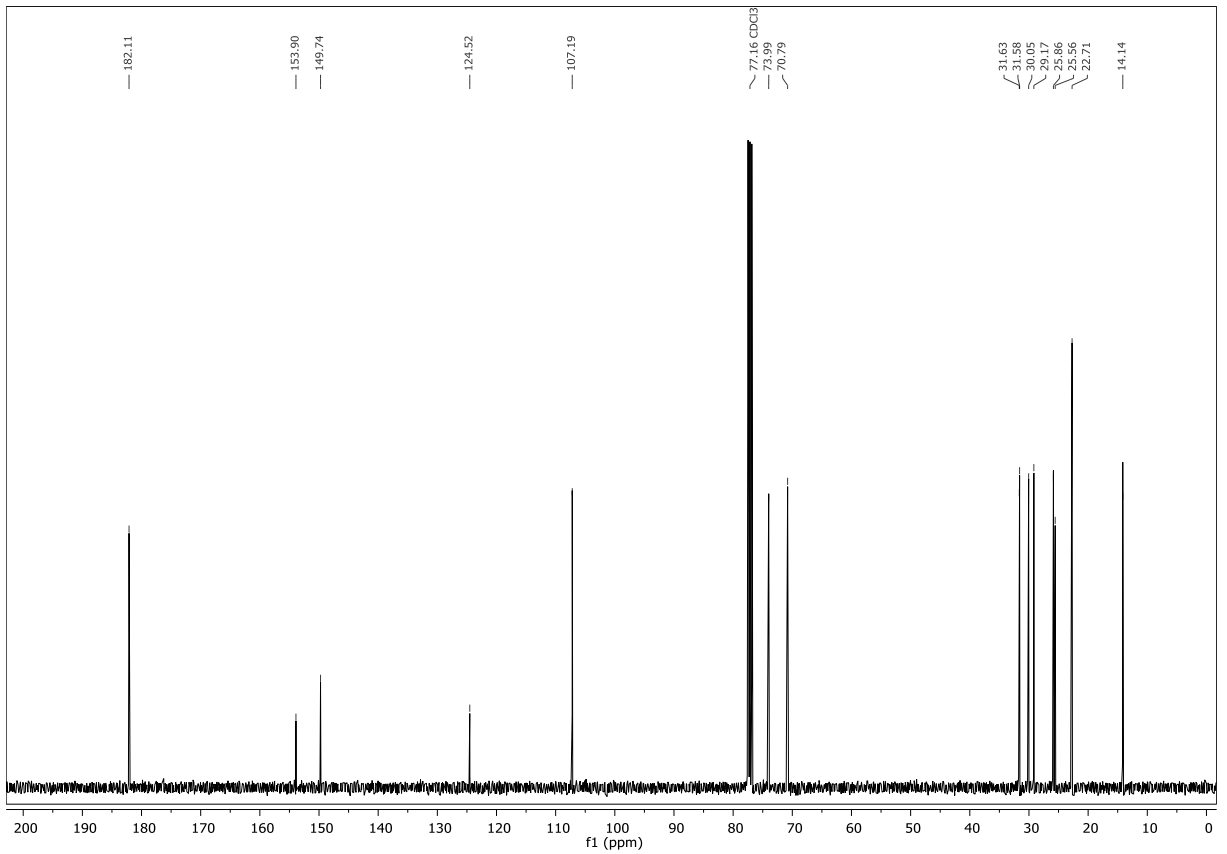
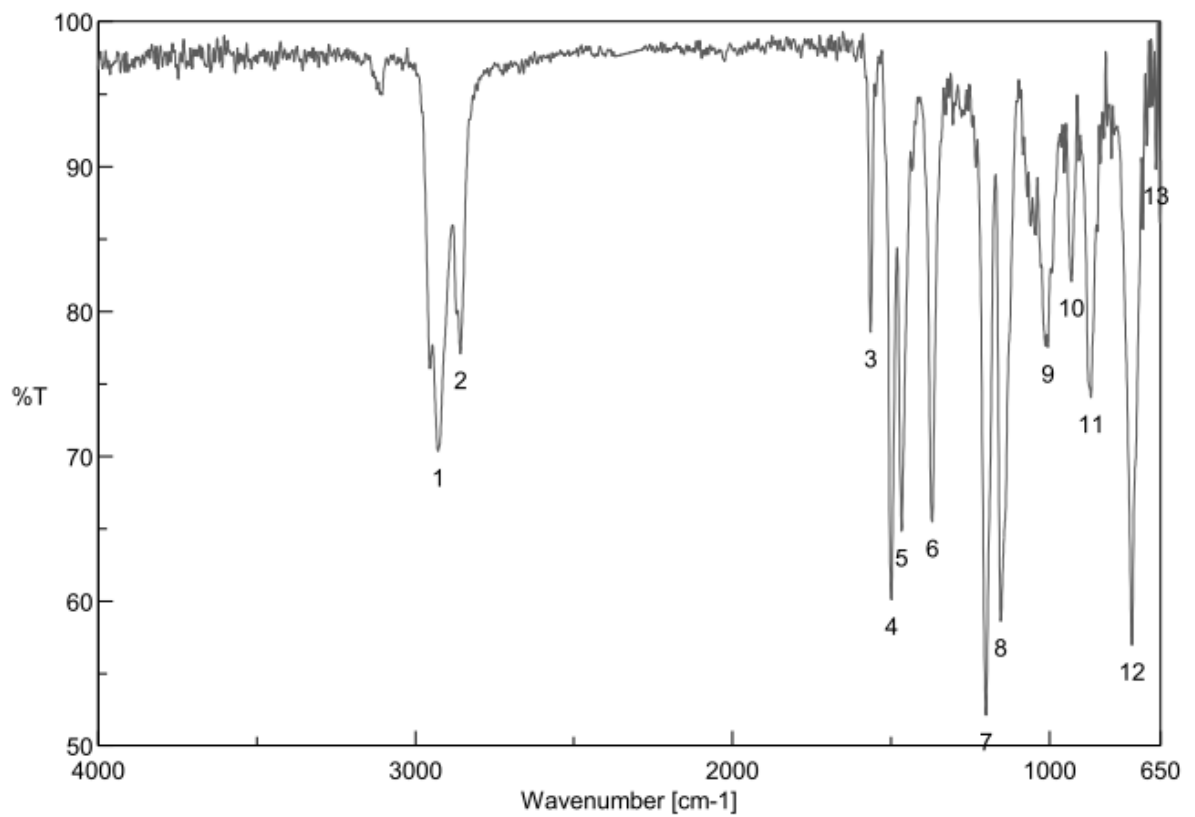
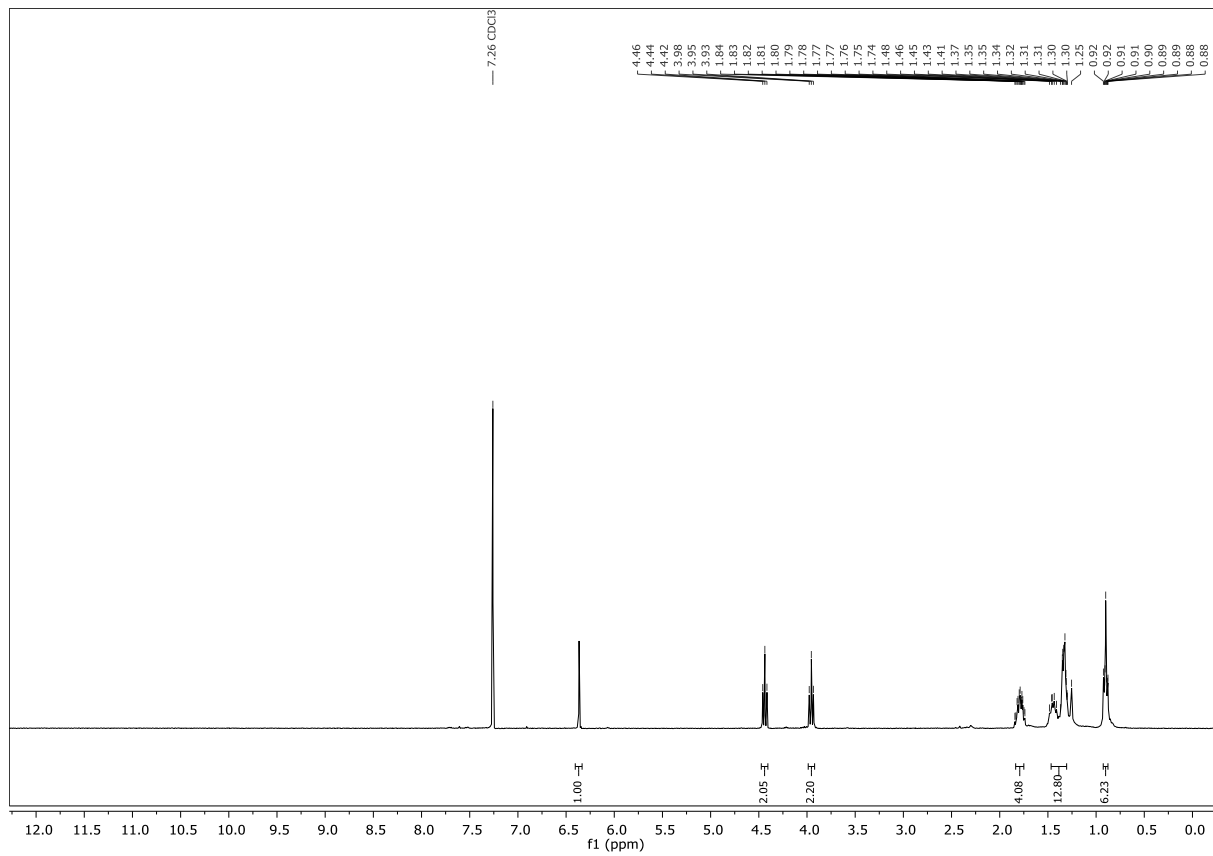
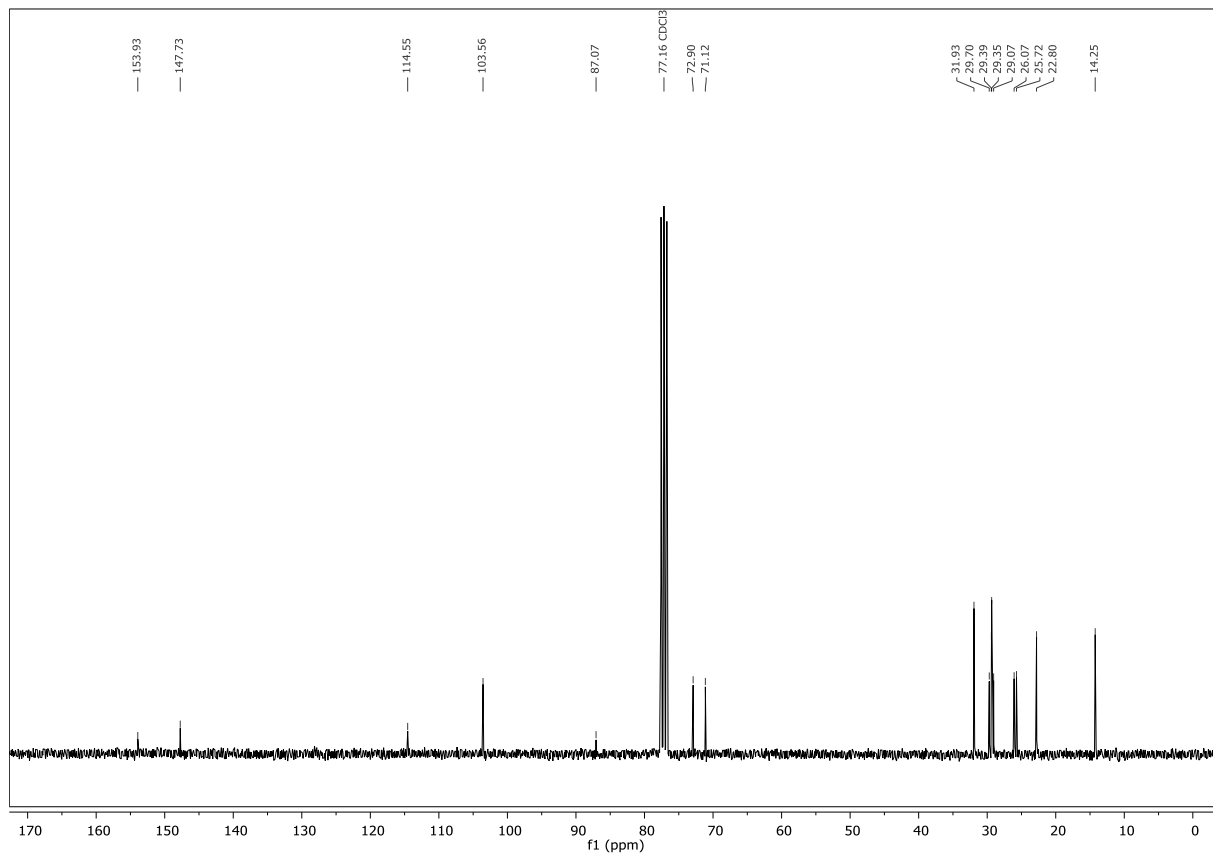
Abbildung 11.9: ^{13}C -NMR-Spektrum von (101)

Abbildung 11.10: IR-Spektrum von (101)

11.6 2-Cyano-3,4-dihexyloxythiophen

Abbildung 11.11: ¹H-NMR-Spektrum von (104)Abbildung 11.12: ¹³C-NMR-Spektrum von (104)

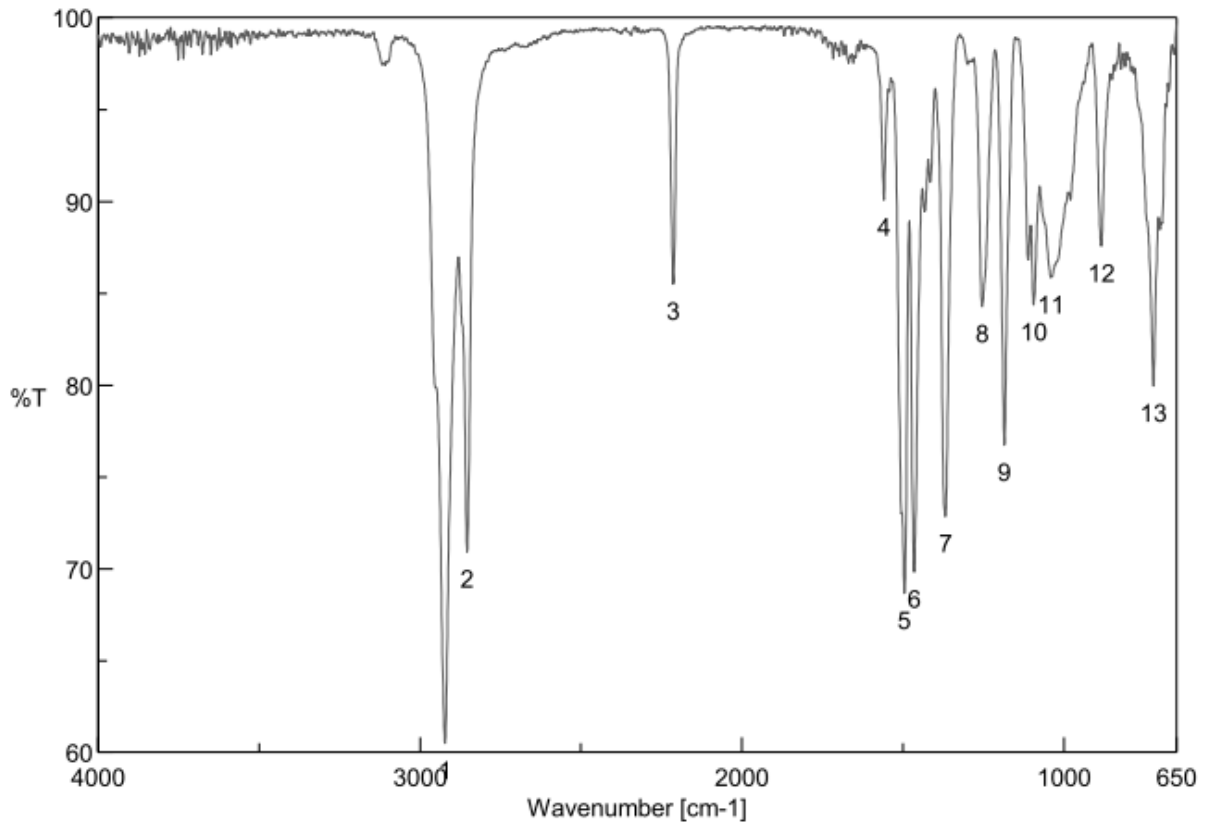
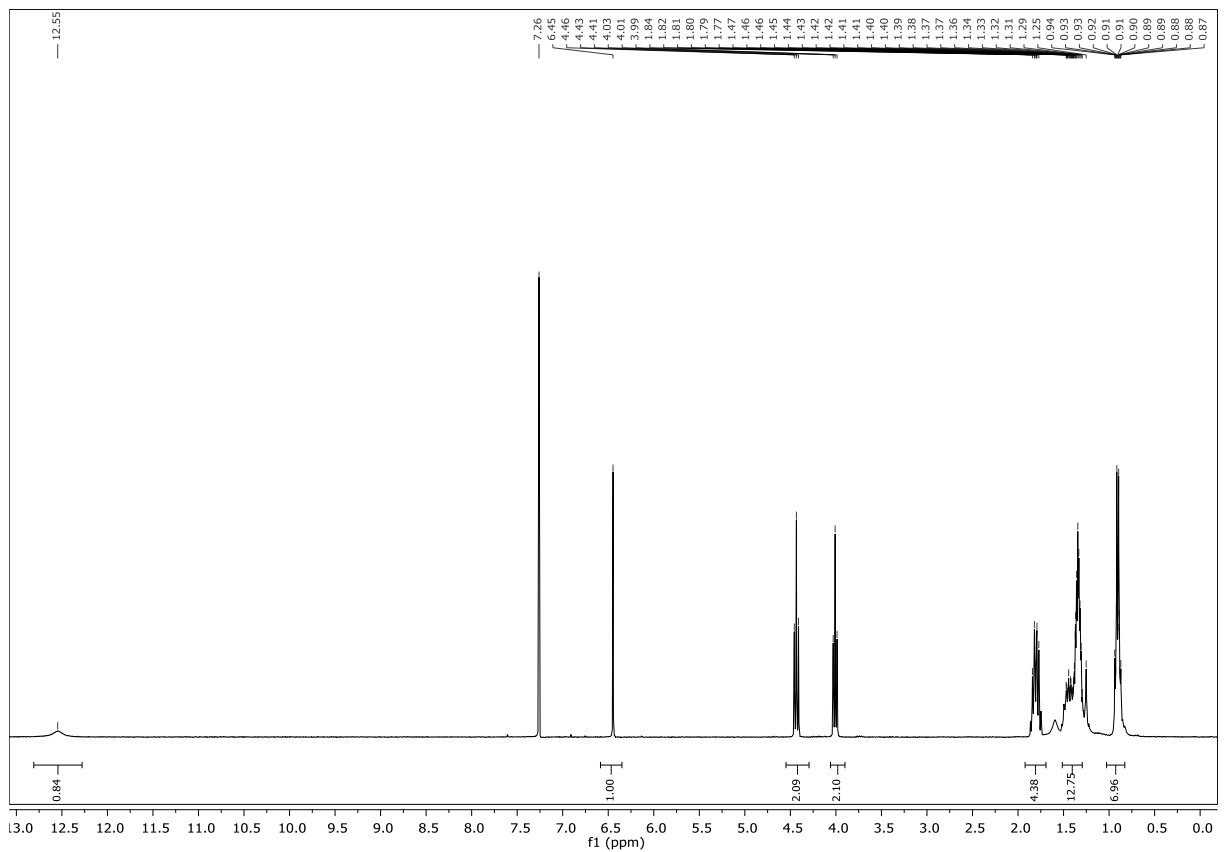


Abbildung 11.13: IR-Spektrum von (104)

11.7 5-(3,4-Dihexyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.14: ¹H-NMR-Spektrum von (107)

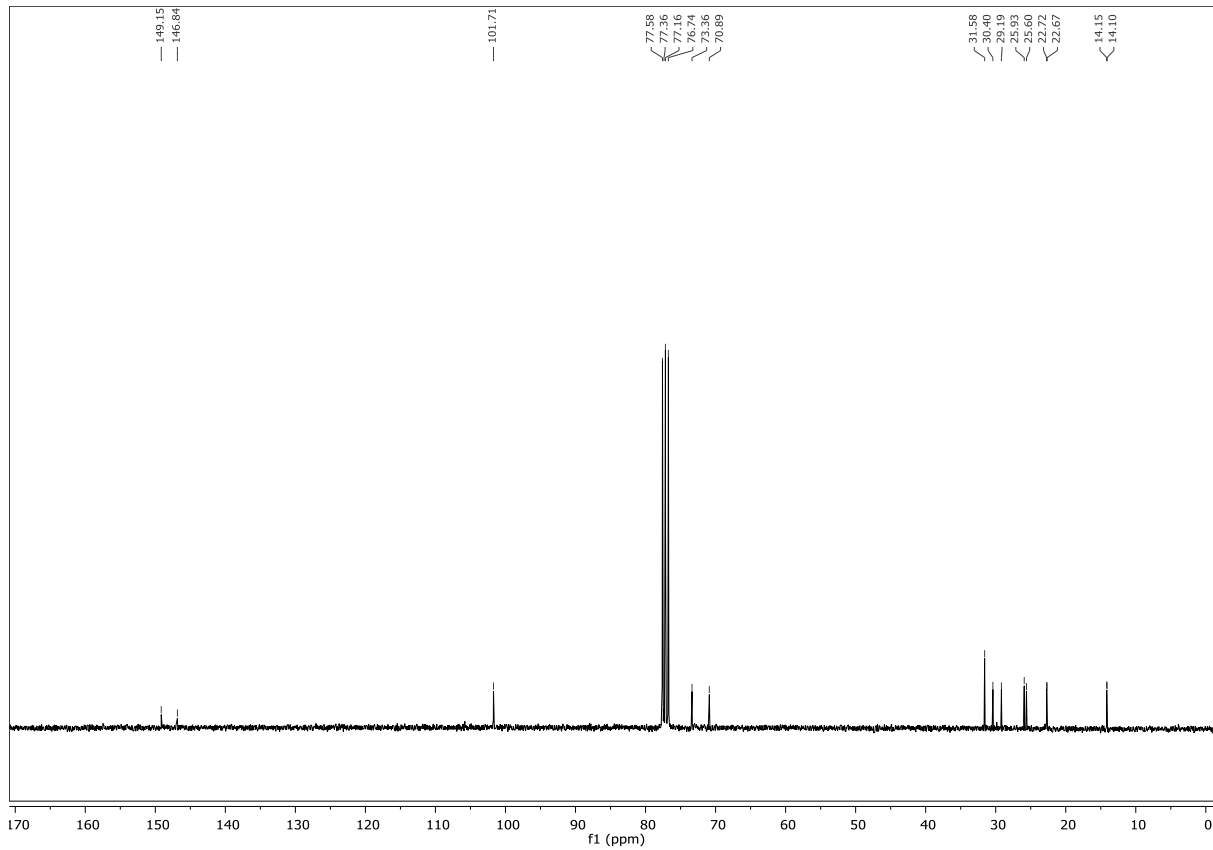


Abbildung 11.15: ^{13}C -NMR-Spektrum von (107)

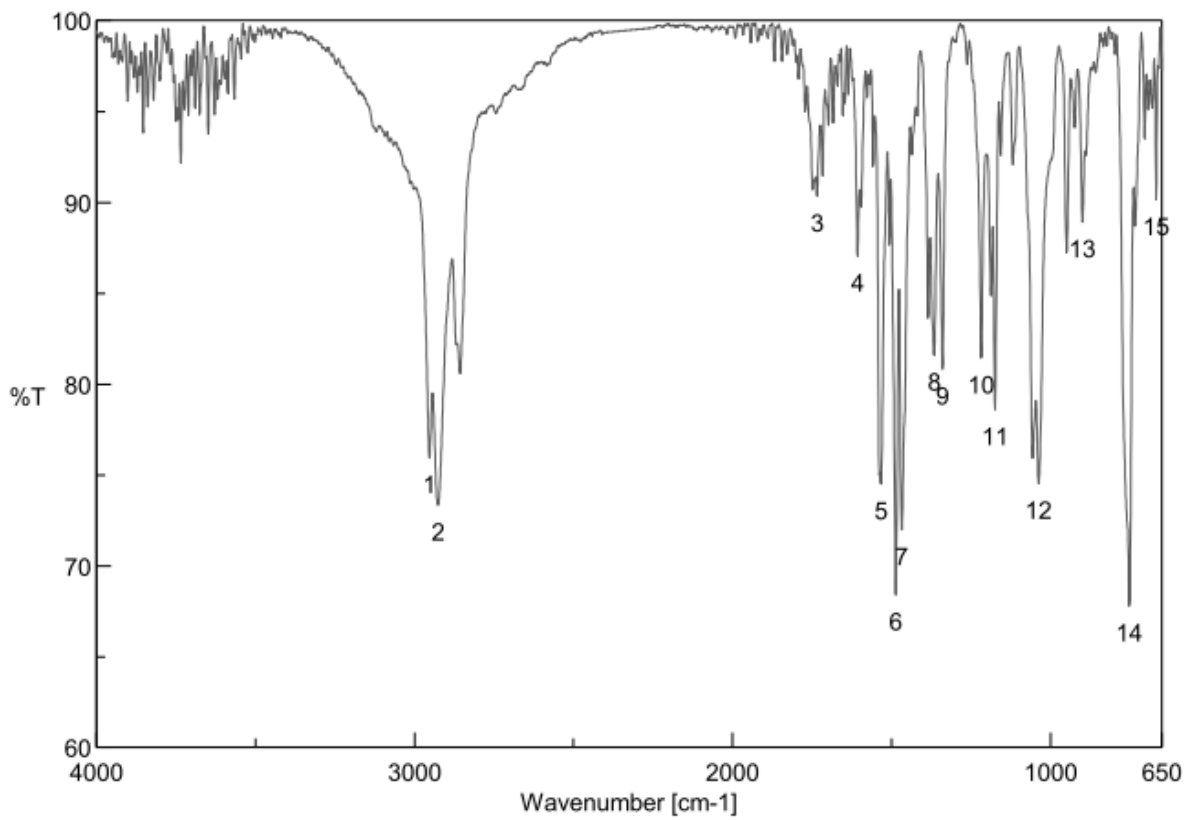
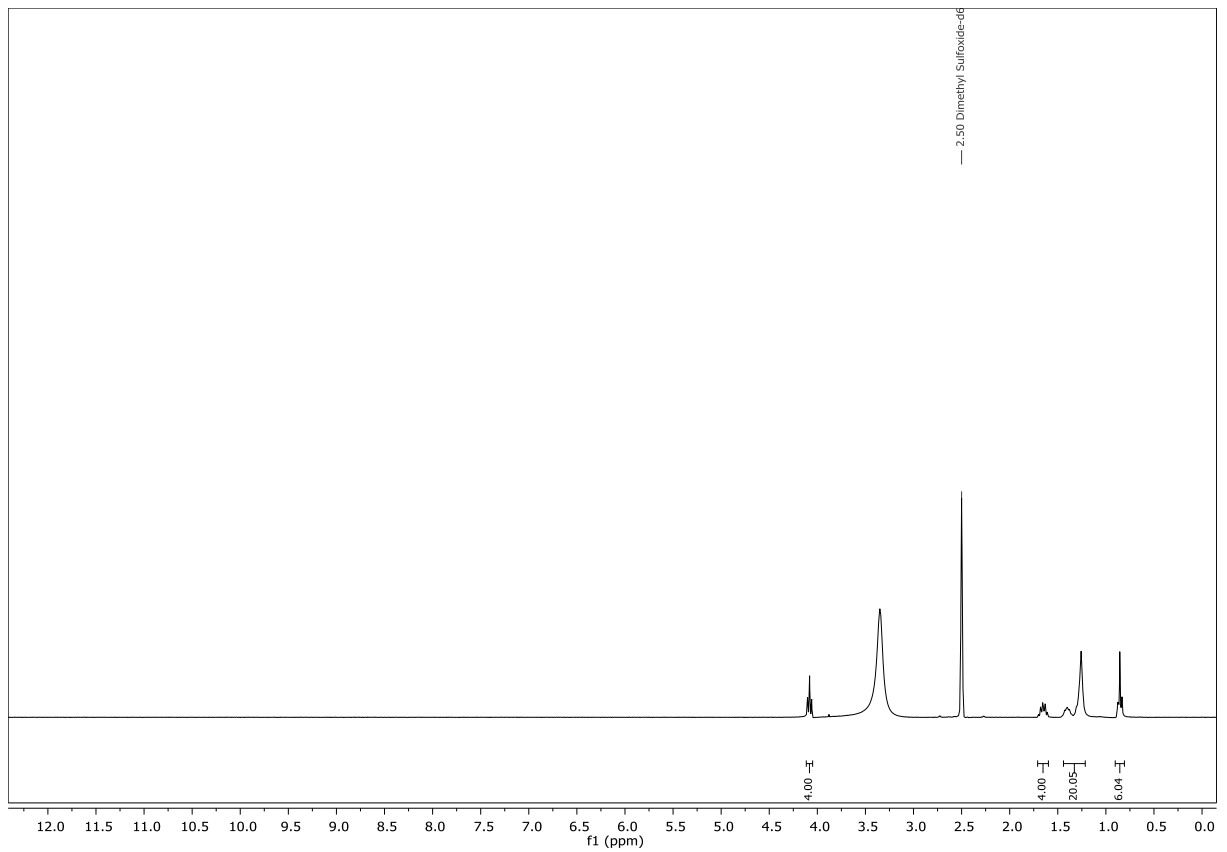
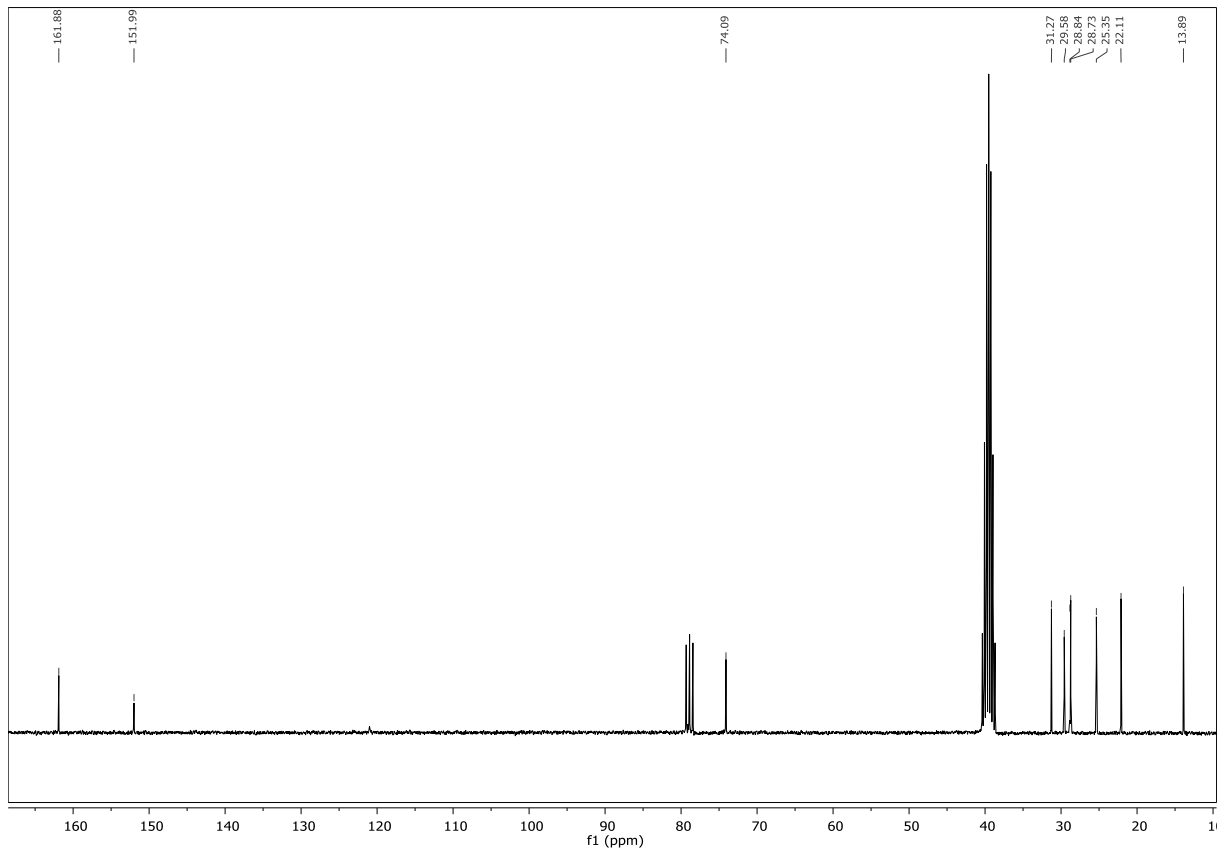


Abbildung 11.16: IR-Spektrum von (107)

11.8 3,4-Dioctyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure

Abbildung 11.17: ¹H-NMR-Spektrum von (96)Abbildung 11.18: ¹³C-NMR-Spektrum von (96)

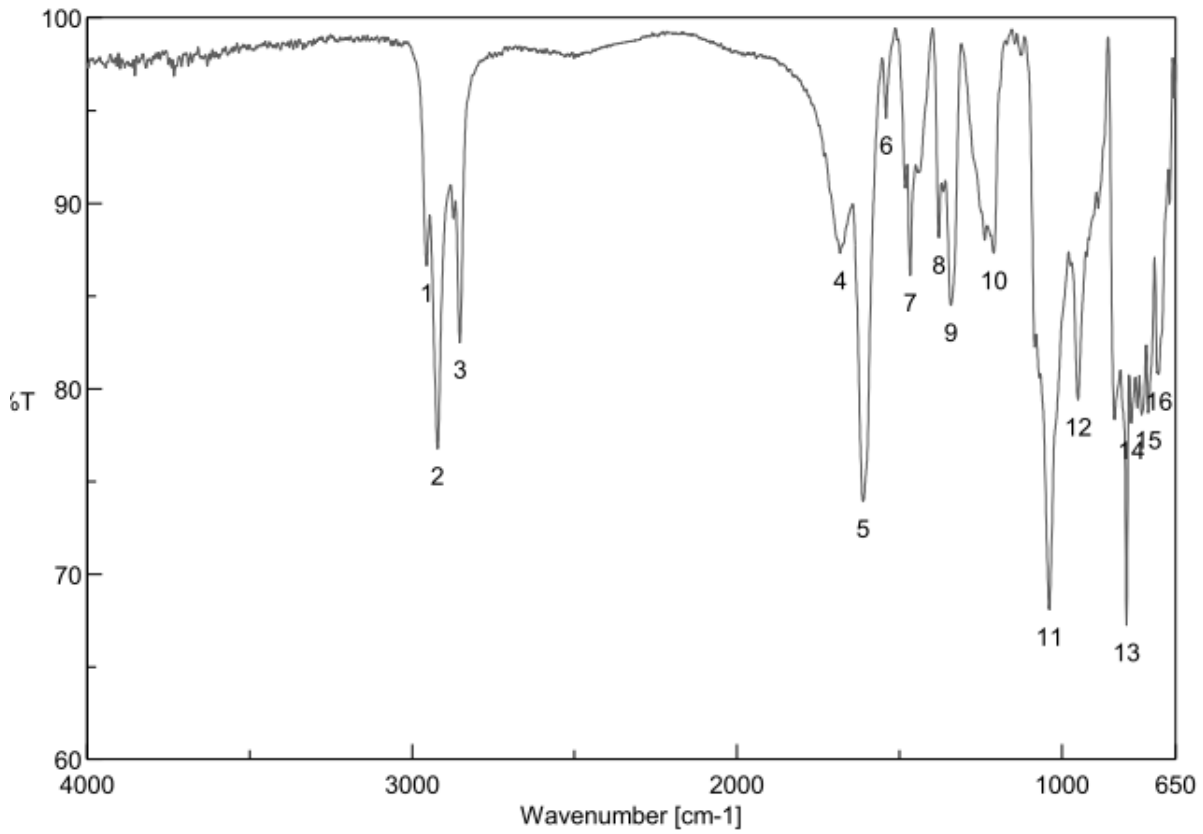


Abbildung 11.19: IR-Spektrum von (96)

11.9 3,4-Dioctyloxythiophen

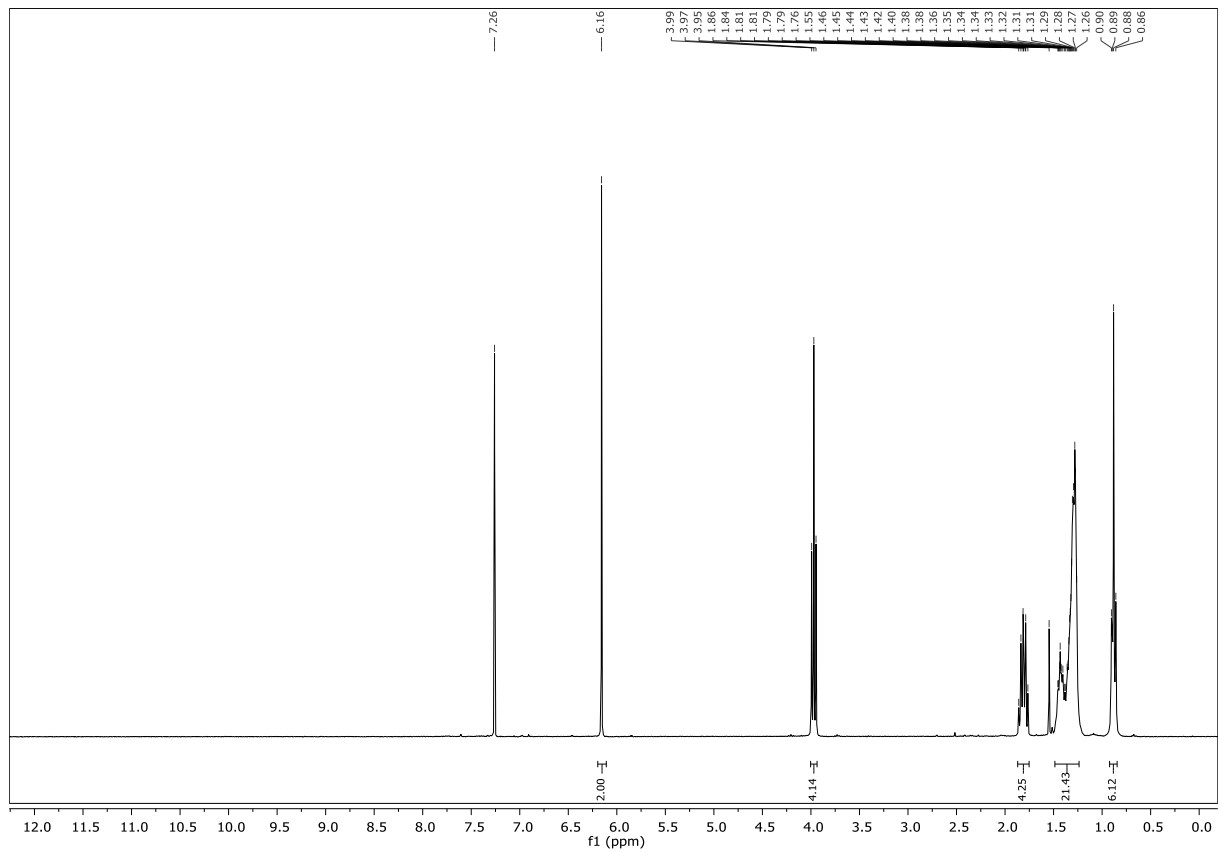


Abbildung 11.20: ¹H-NMR-Spektrum von (99)

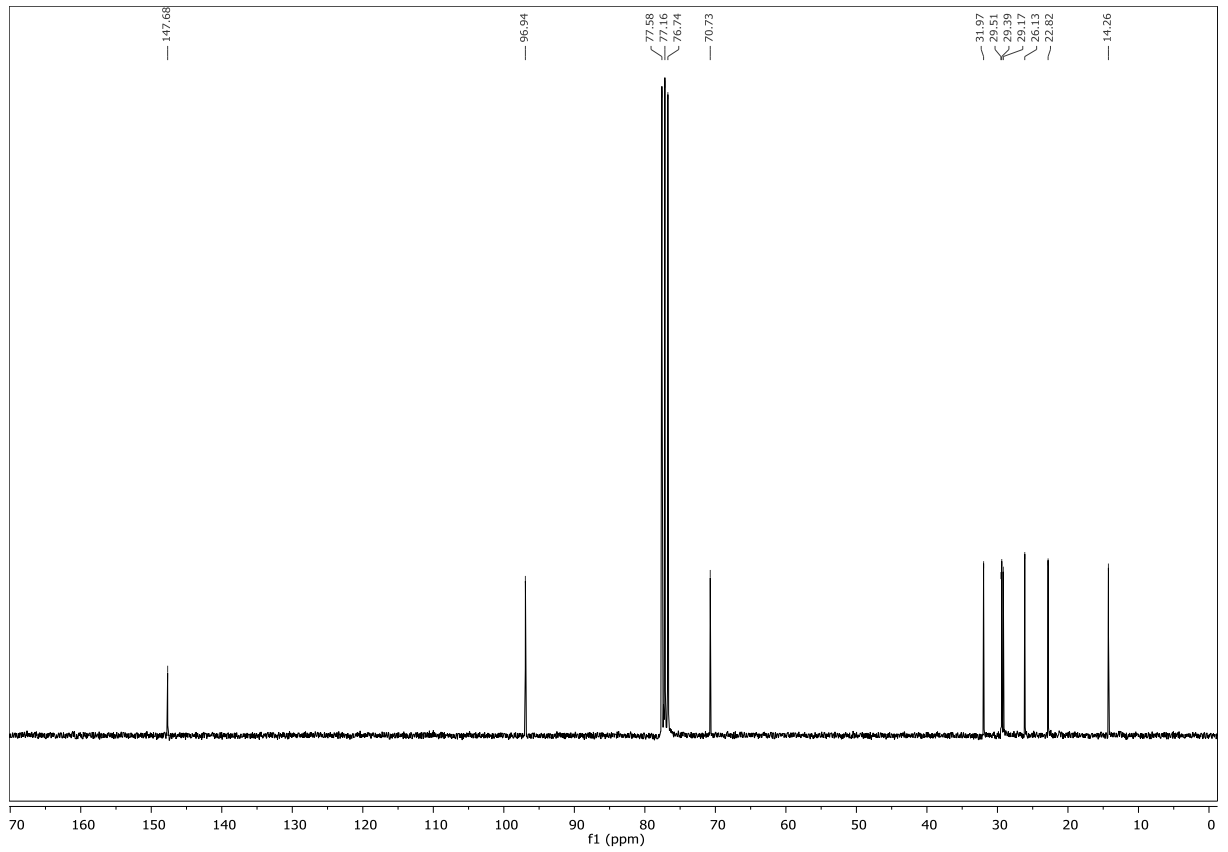
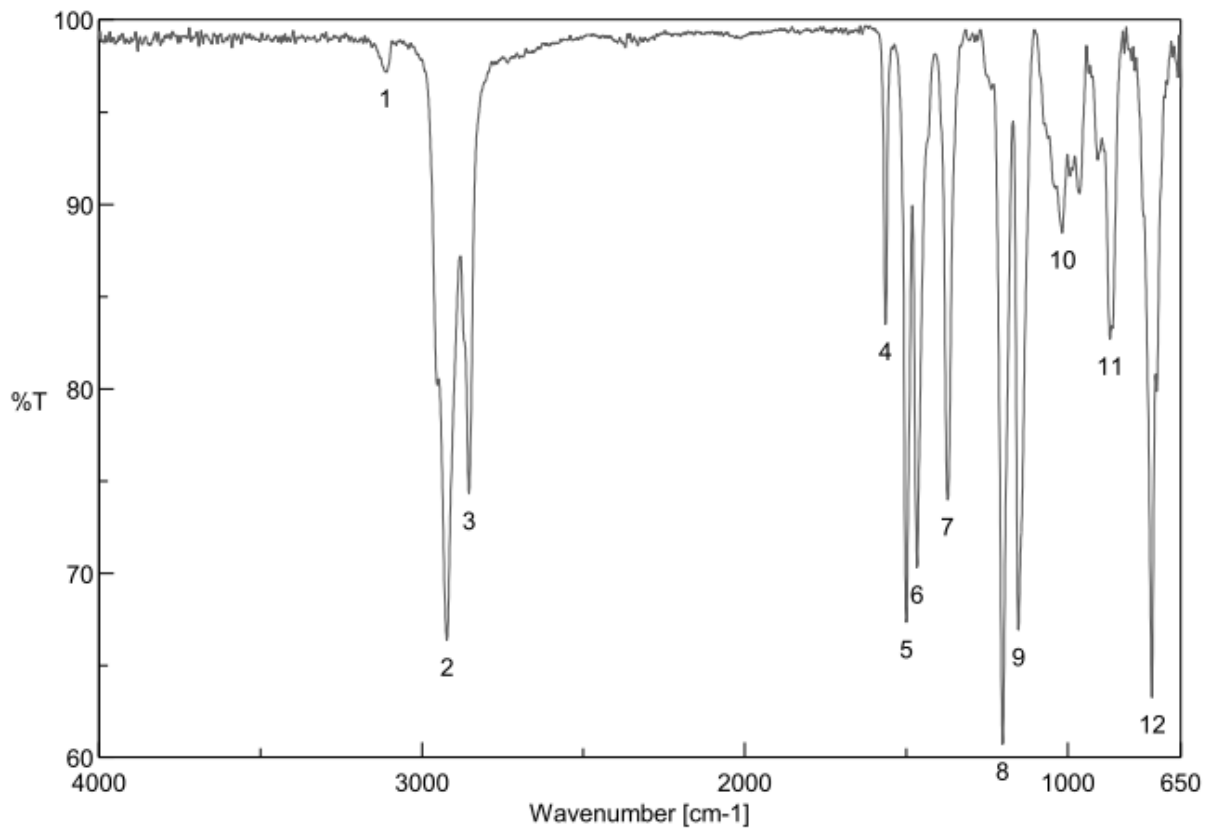
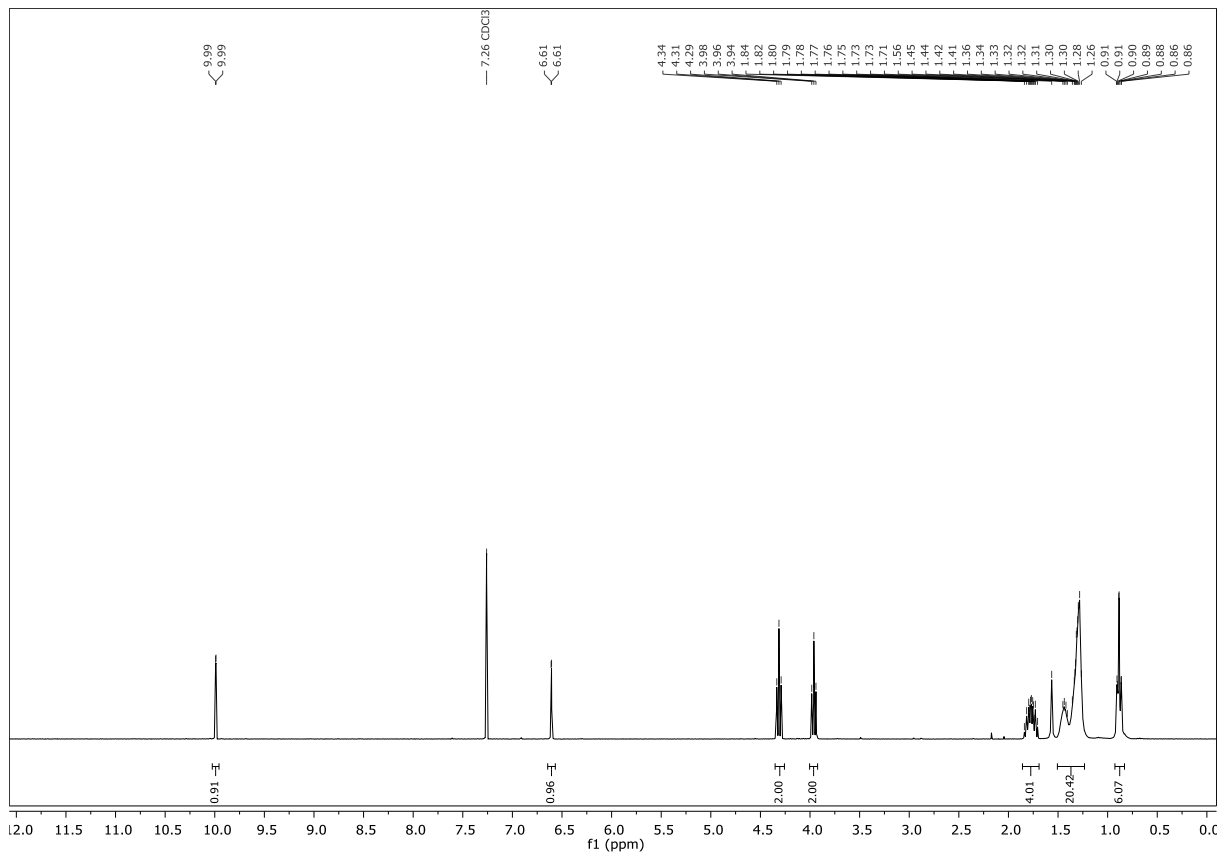
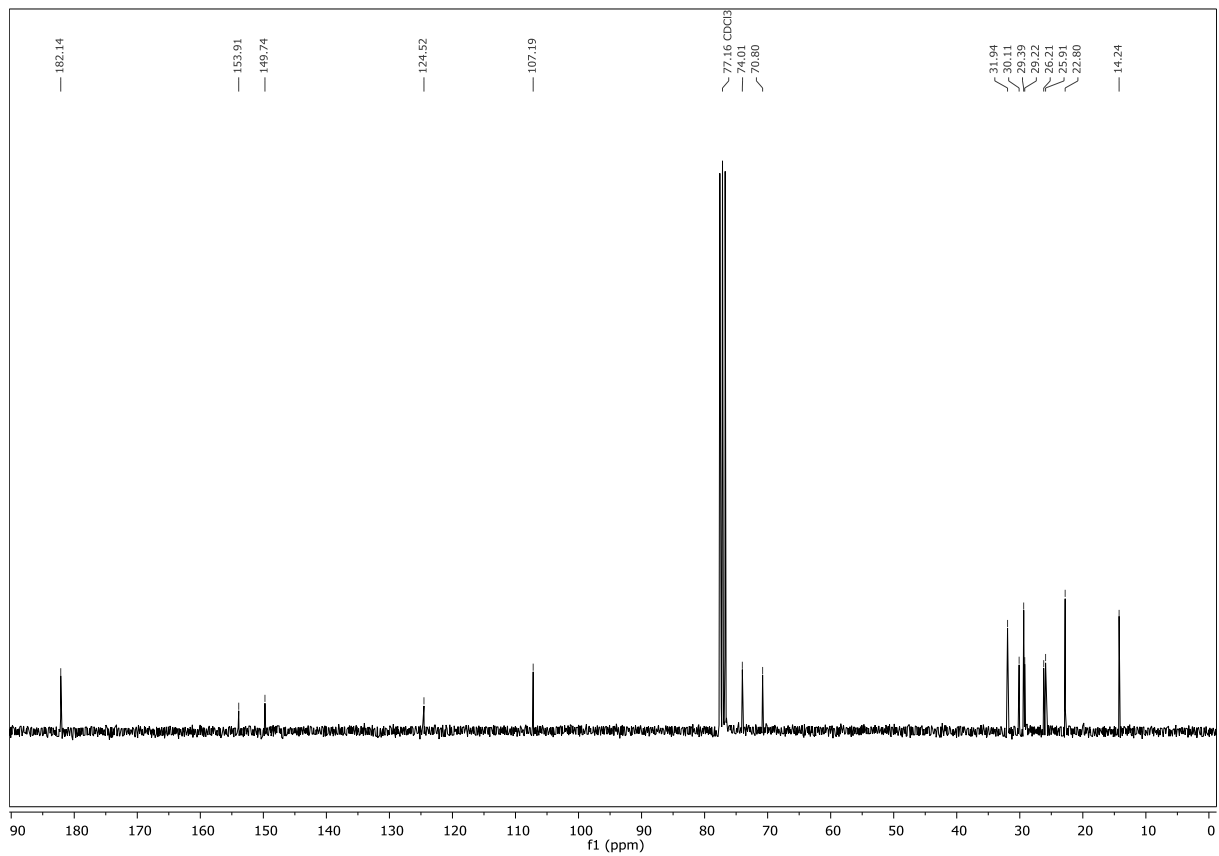
Abbildung 11.21: ^{13}C -NMR-Spektrum von (99)

Abbildung 11.22: IR-Spektrum von (99)

11.10 3,4-Dioctyloxythiophen-2-carbaldehyd

Abbildung 11.23: ¹H-NMR-Spektrum von (102)Abbildung 11.24: ¹³C-NMR-Spektrum von (102)

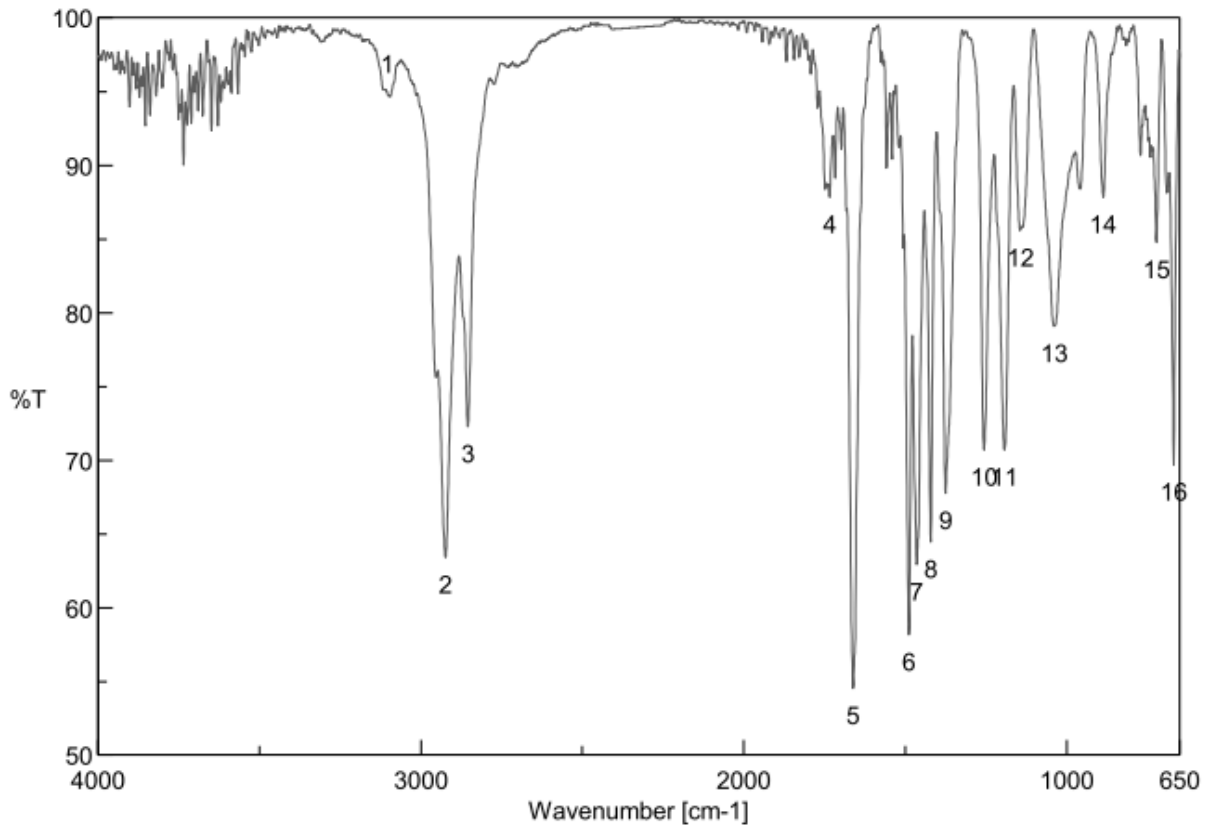
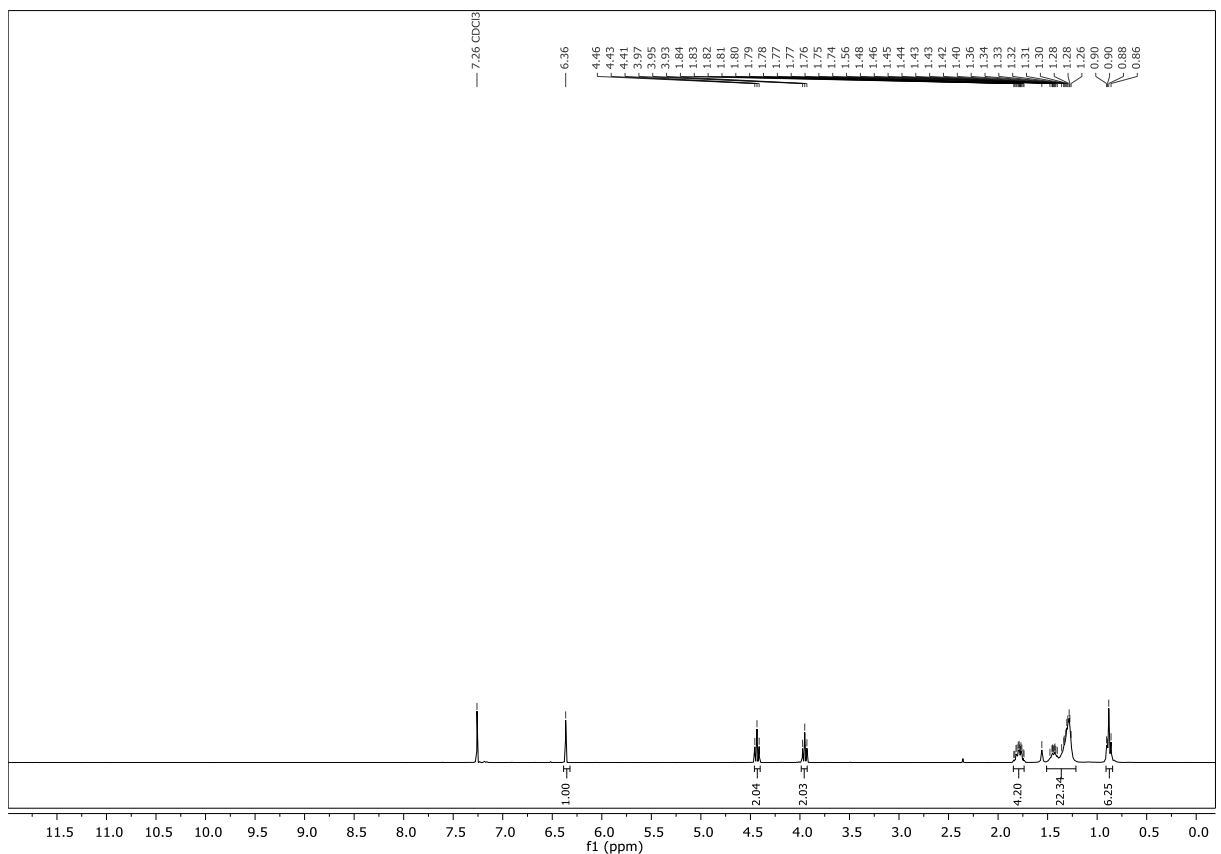


Abbildung 11.25: IR-Spektrum von (102)

11.11 2-Cyano-3,4-dioctyloxythiophen

Abbildung 11.26: ¹H-NMR-Spektrum von (105)

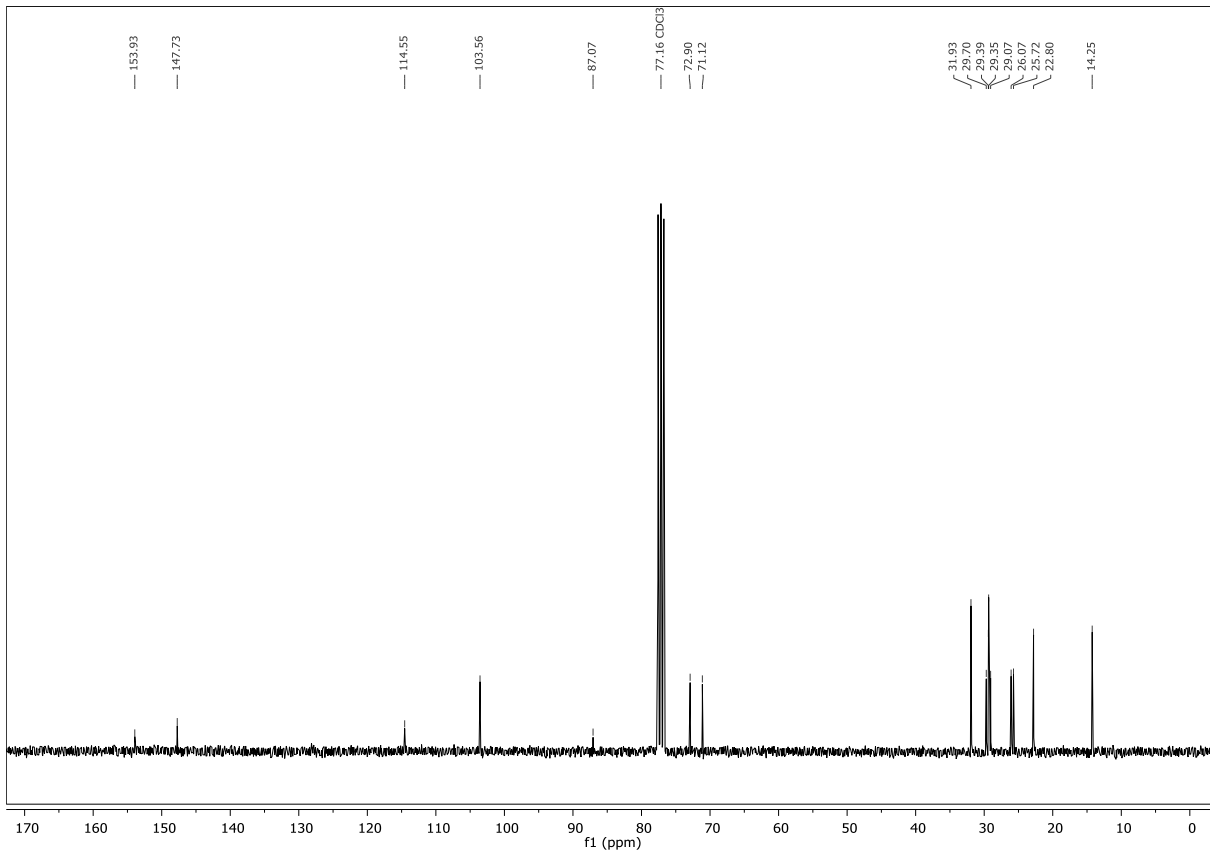


Abbildung 11.27: ¹³C-NMR-Spektrum von (105)

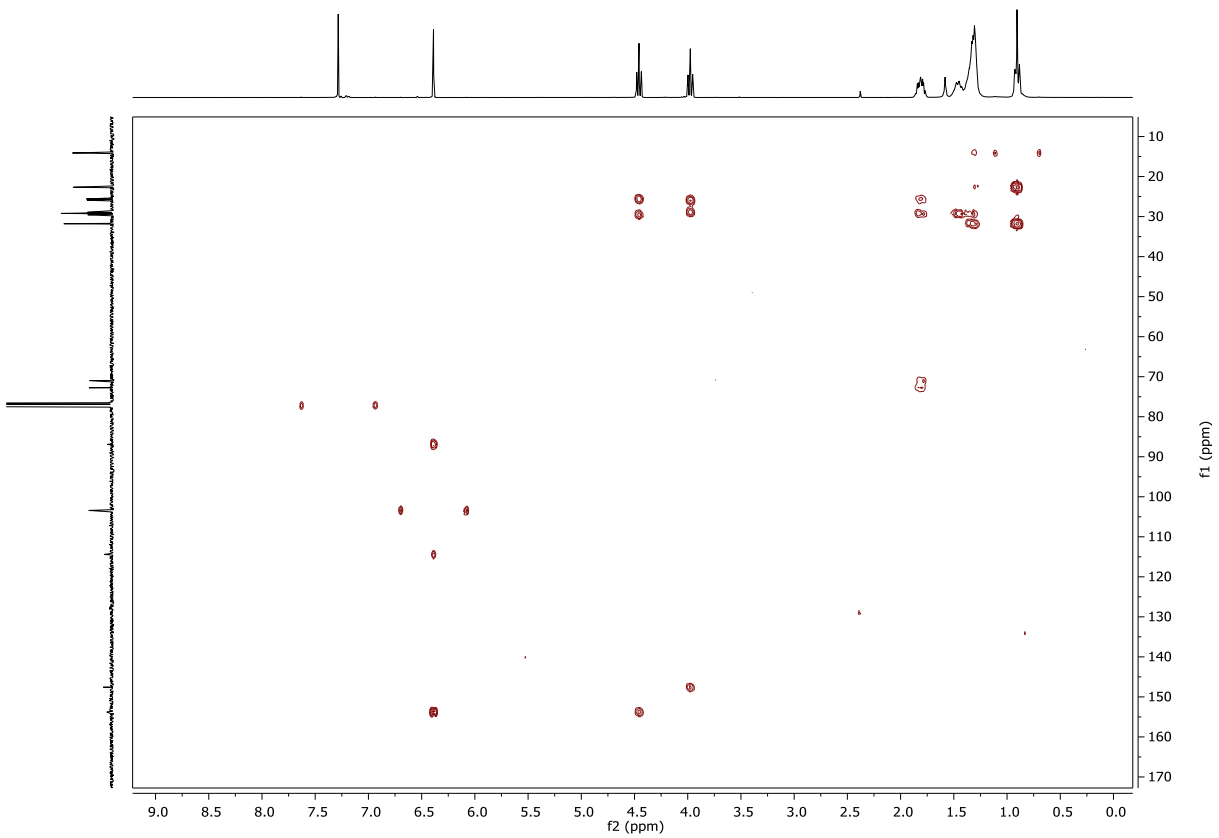


Abbildung 11.28: HMBC-NMR-Spektrum von (105)

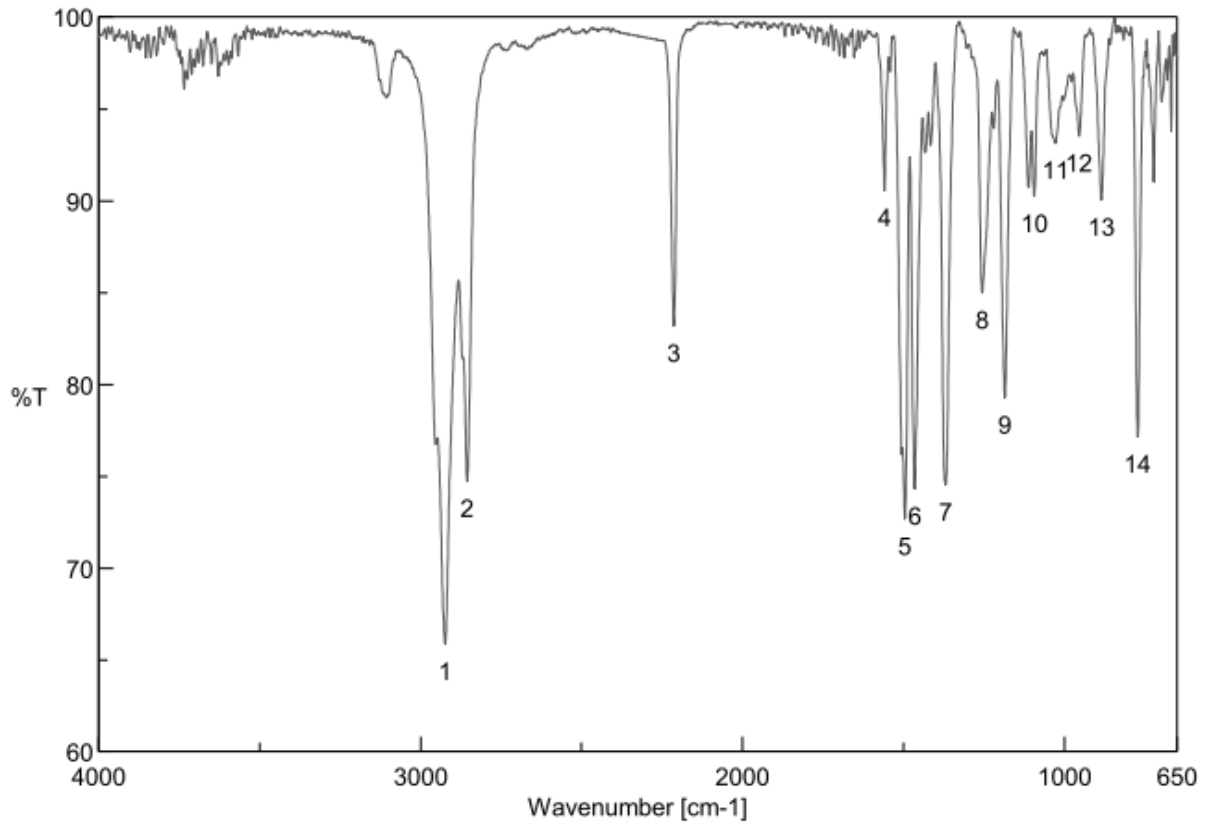
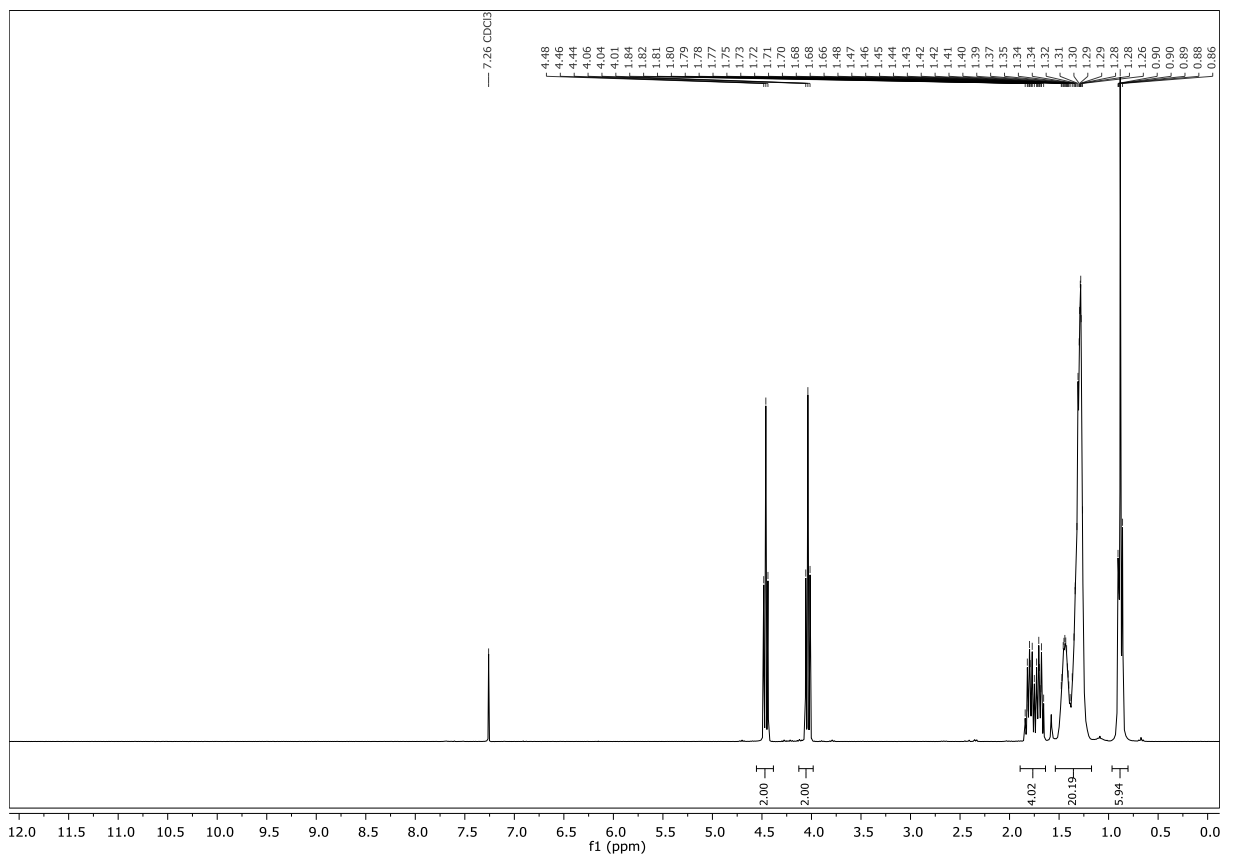


Abbildung 11.29: IR-Spektrum von (105)

Nebenprodukt: 5-Chloro-3,4-dioctyloxythiophen-2-carbonitril

Abbildung 11.30: ¹H-NMR-Spektrum von 5-Chloro-3,4-dioctyloxythiophen-2-carbonitril

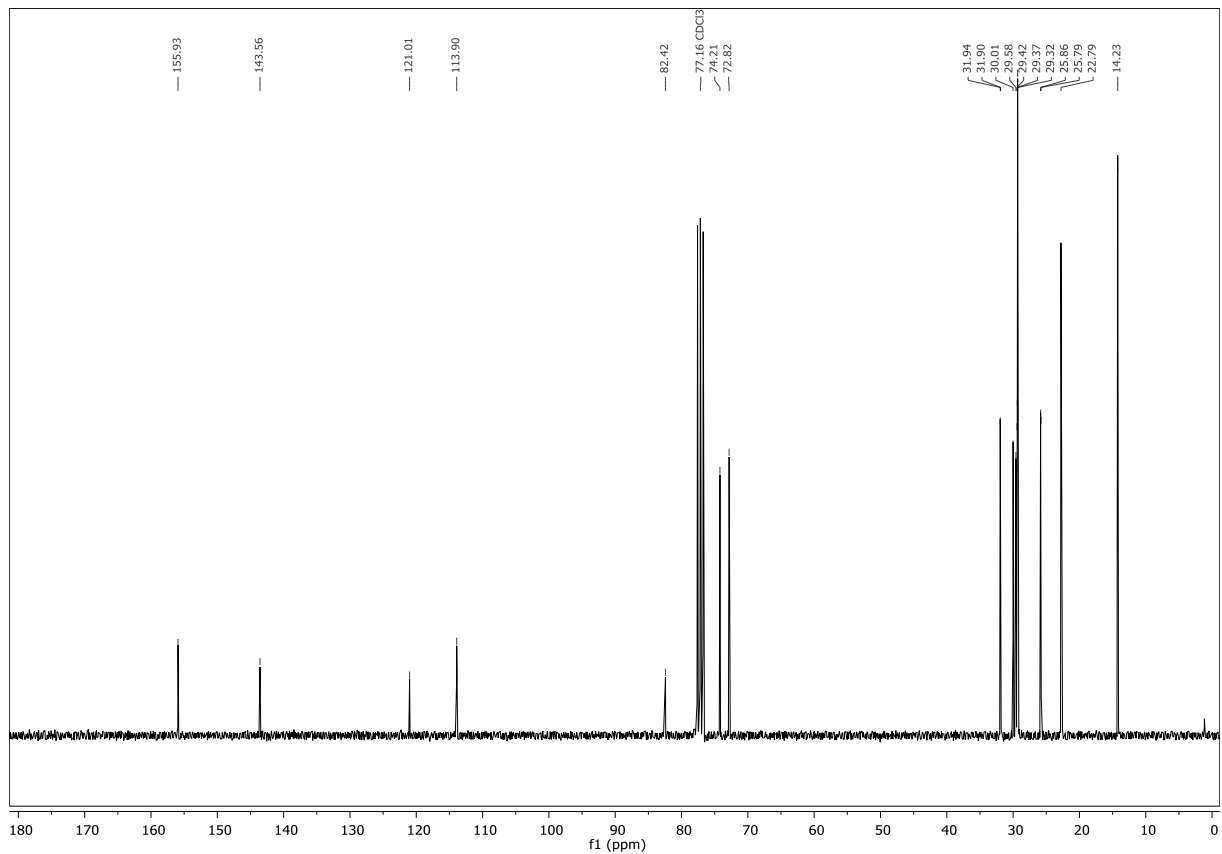


Abbildung 11.31: ^{13}C -NMR-Spektrum von 5-Chloro-3,4-dioctyloxythiophen-2-carbonitril

11.12 5-(3,4-Dioctyloxythiophen-2-yl)-2H-tetrazol

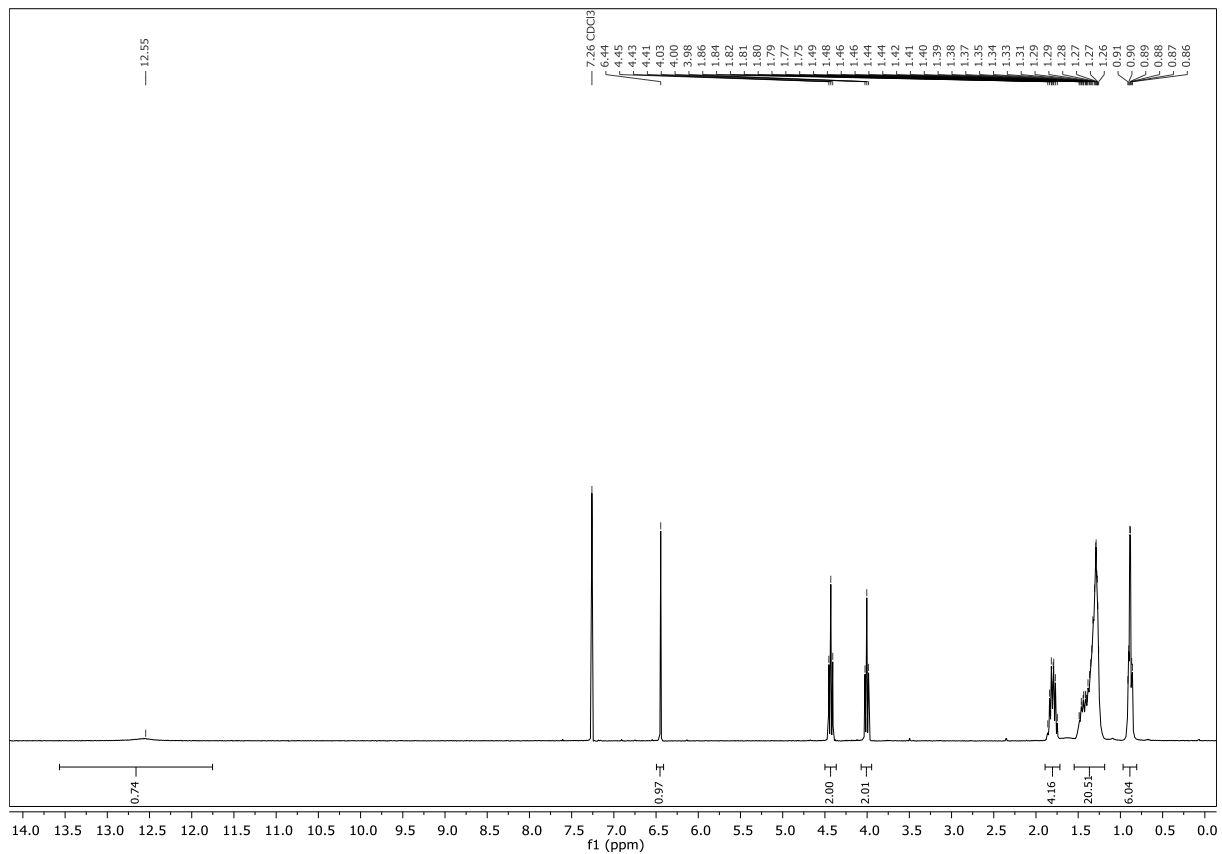
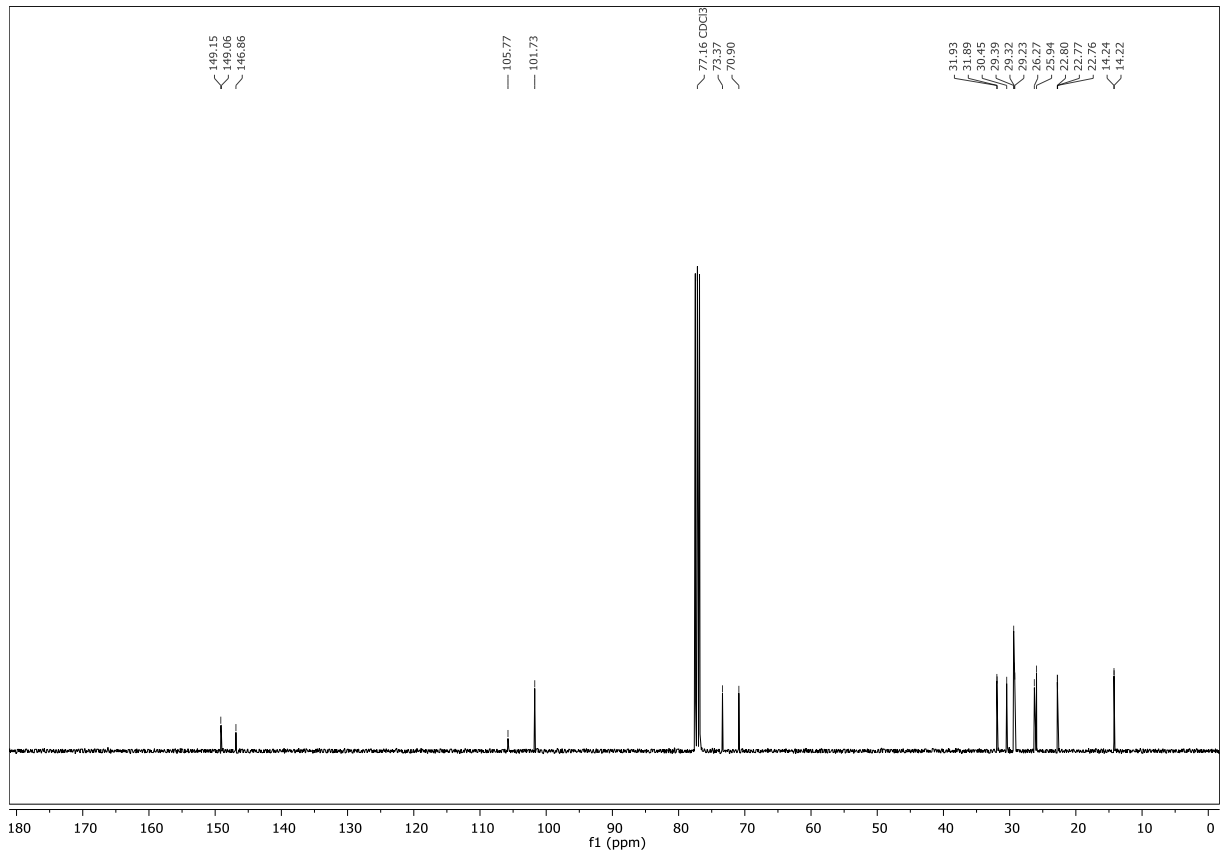
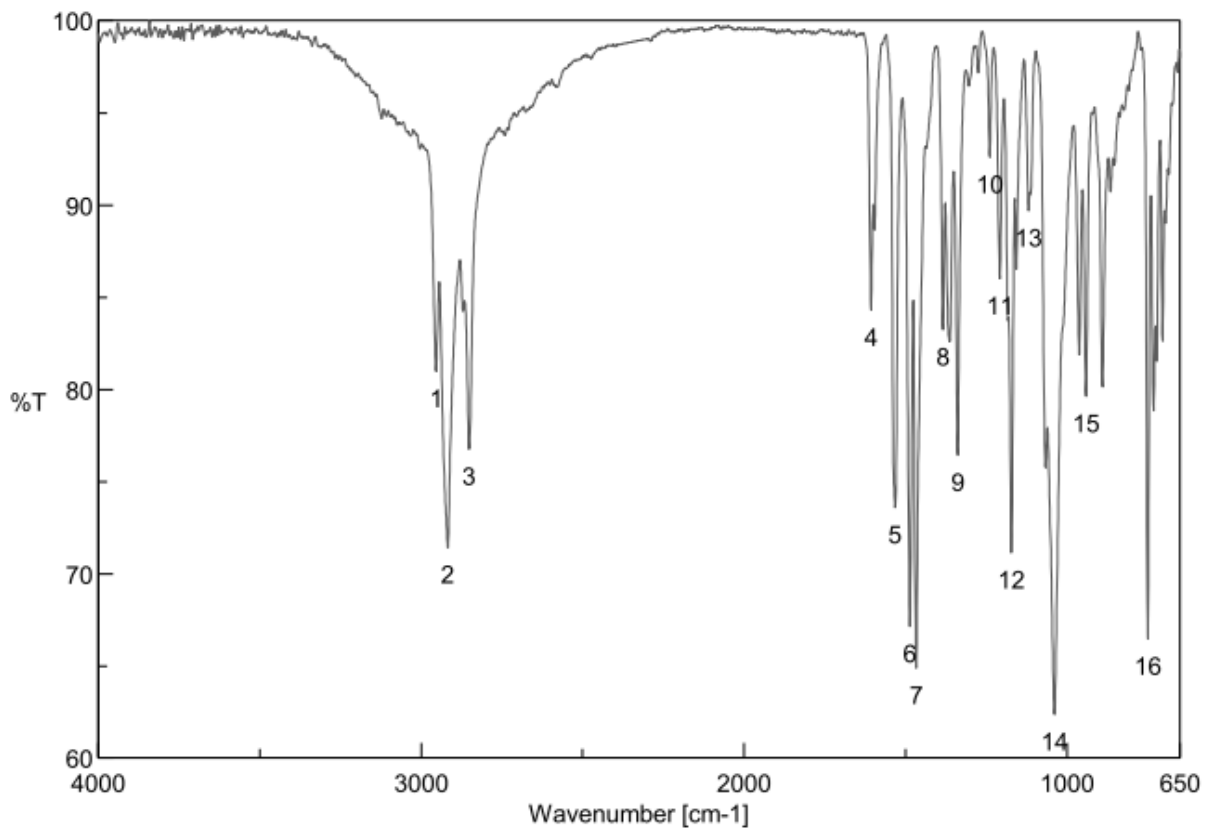
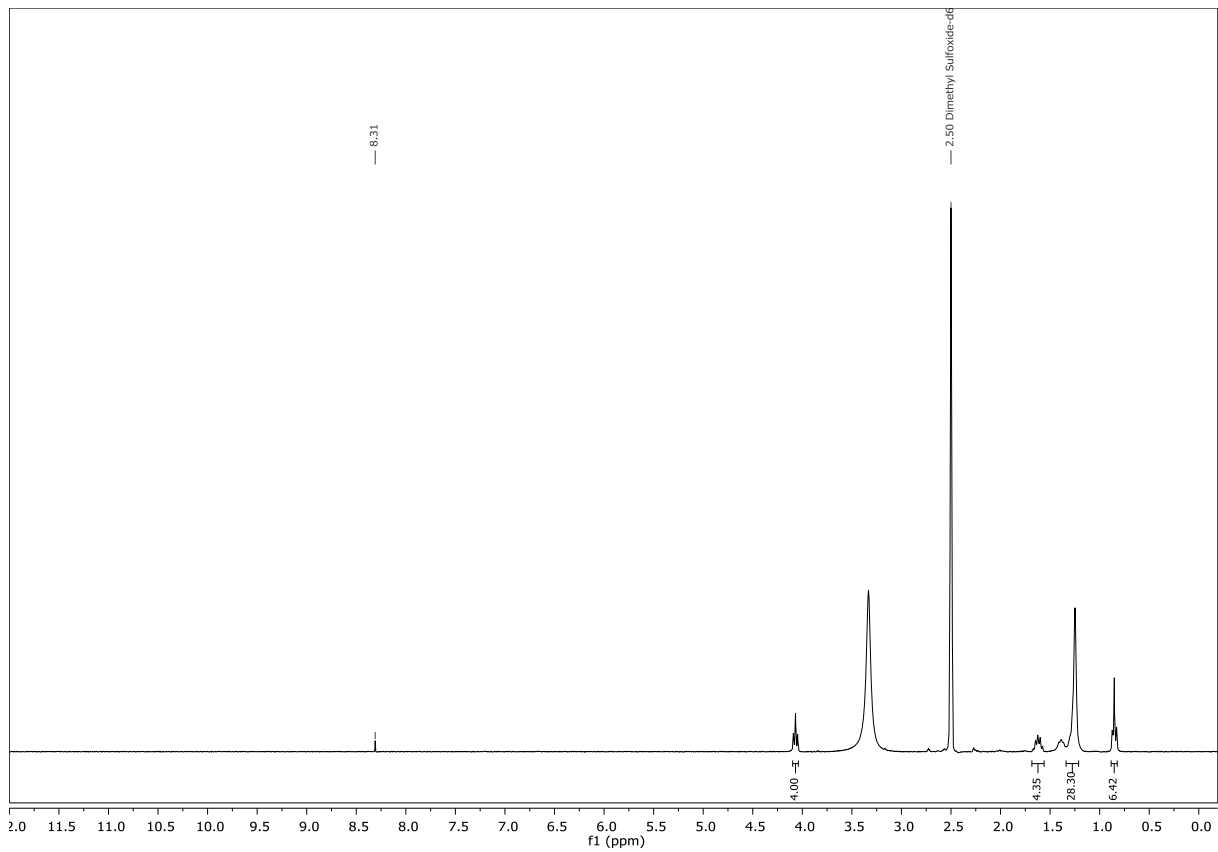
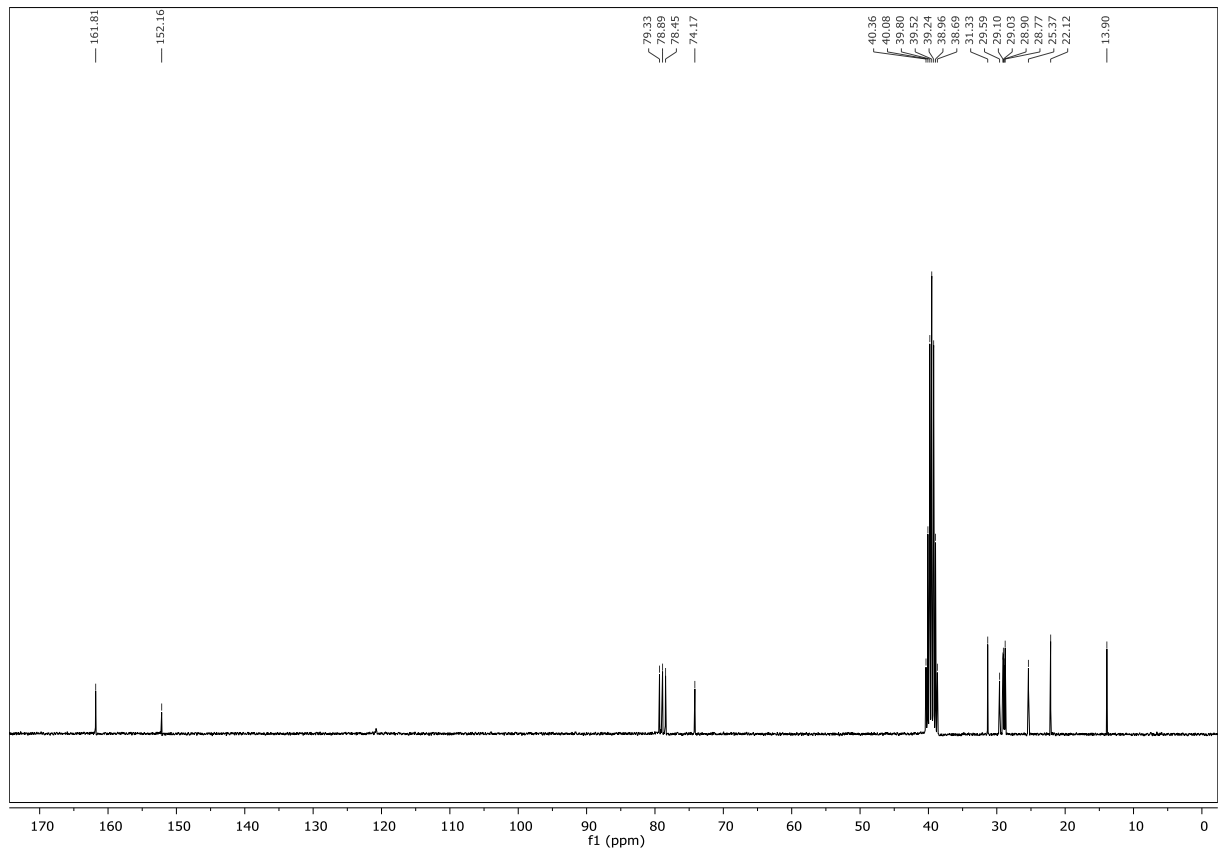


Abbildung 11.32: ^1H -NMR-Spektrum von (108)

Abbildung 11.33: ^{13}C -NMR-Spektrum von **(108)**Abbildung 11.34: IR-Spektrum von **(108)**

11.13 3,4-Didecyloxythiophen-2,5-dicarbonsäure

Abbildung 11.35: ^1H -NMR-Spektrum von (97)Abbildung 11.36: ^{13}C -NMR-Spektrum von (97)

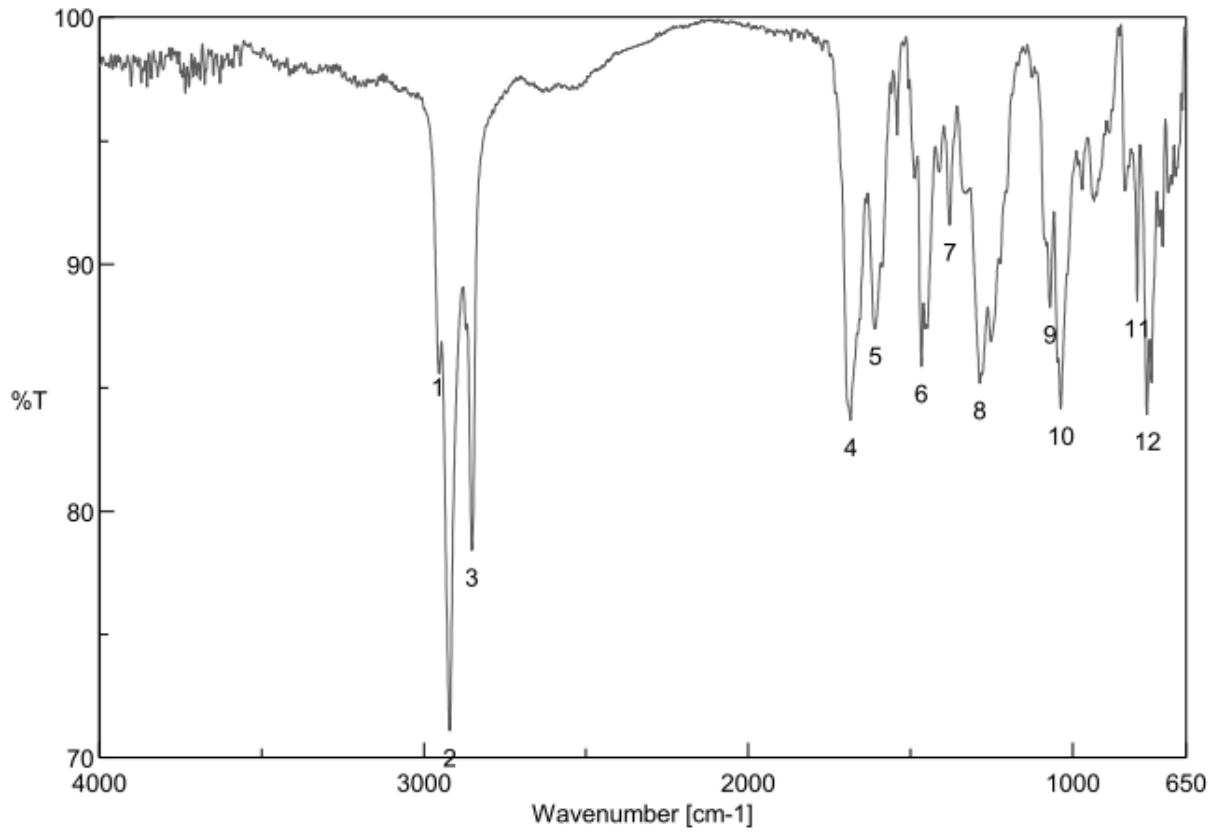
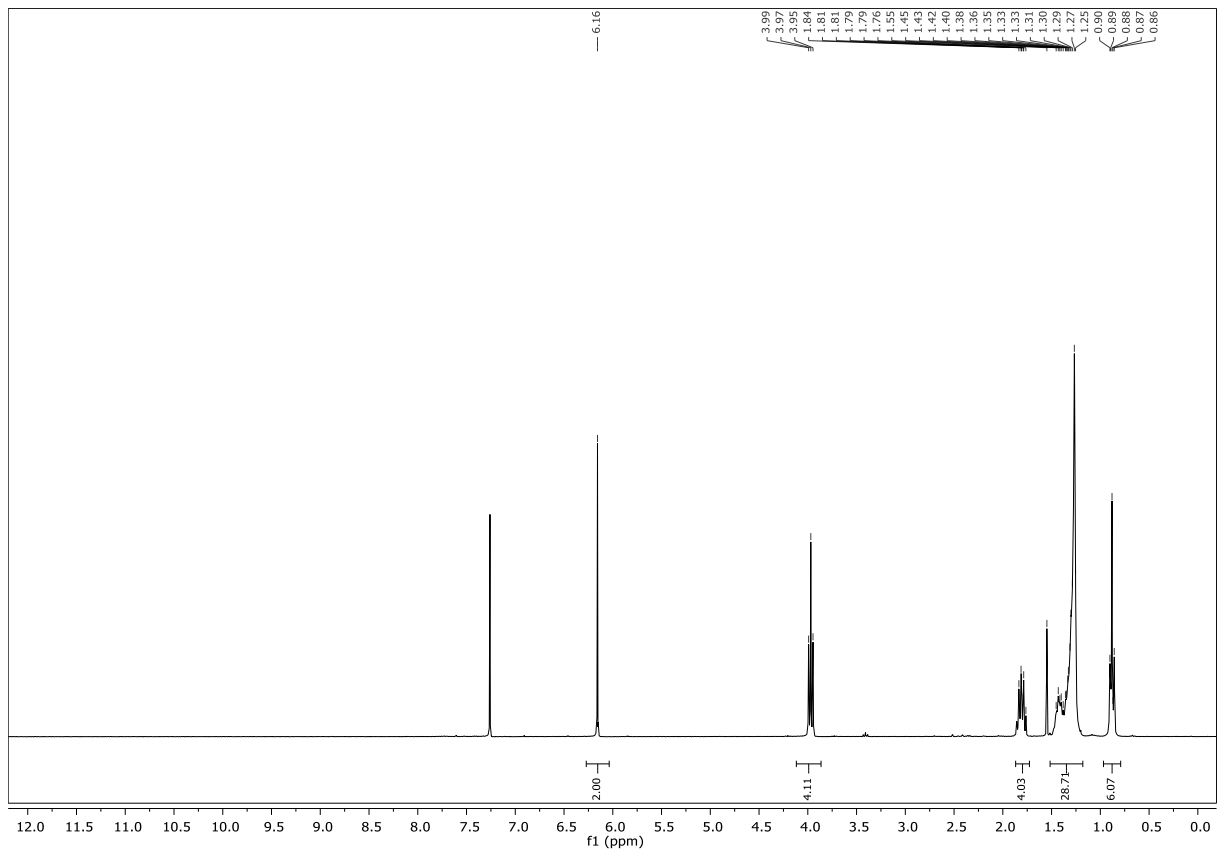


Abbildung 11.37: IR-Spektrum von (97)

11.14 3,4-Didecyloxythiophen

Abbildung 11.38: ¹H-NMR-Spektrum von (100)

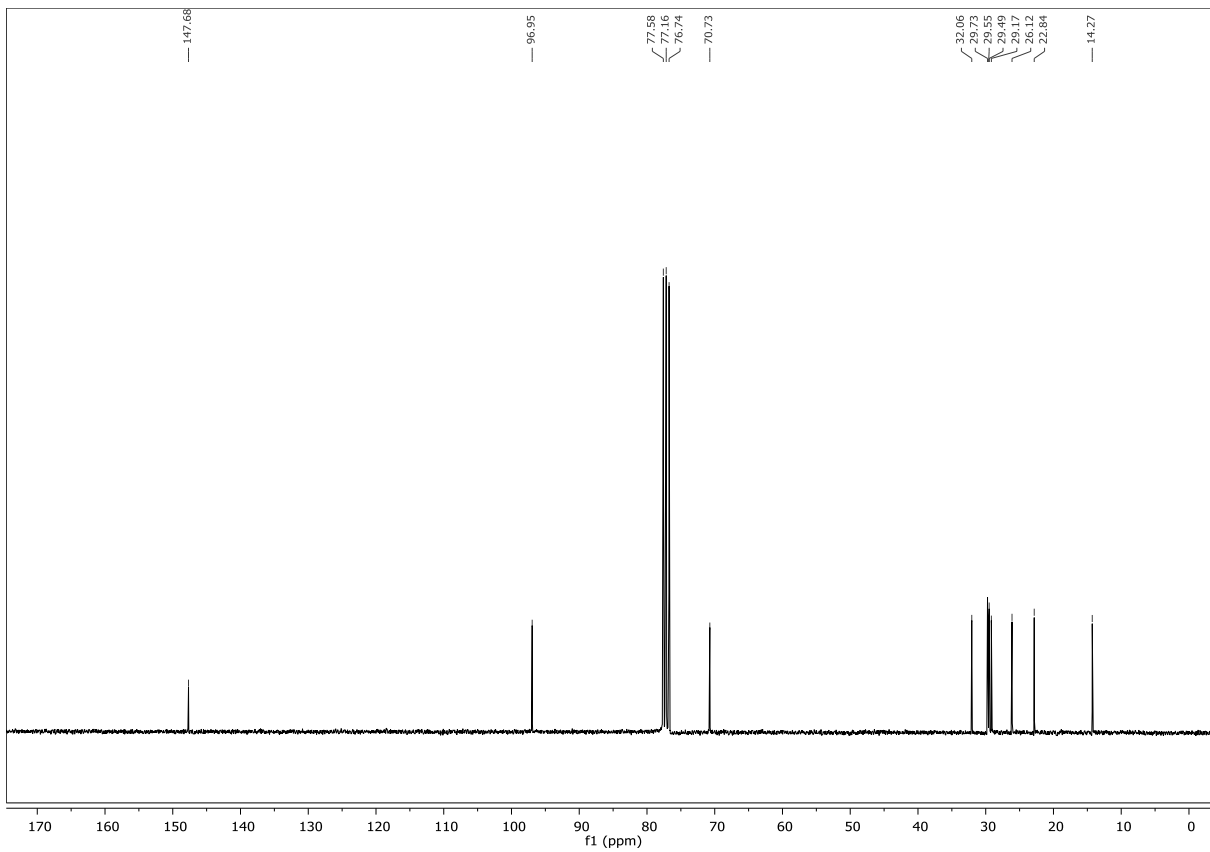


Abbildung 11.39: ^{13}C -NMR-Spektrum von **(100)**

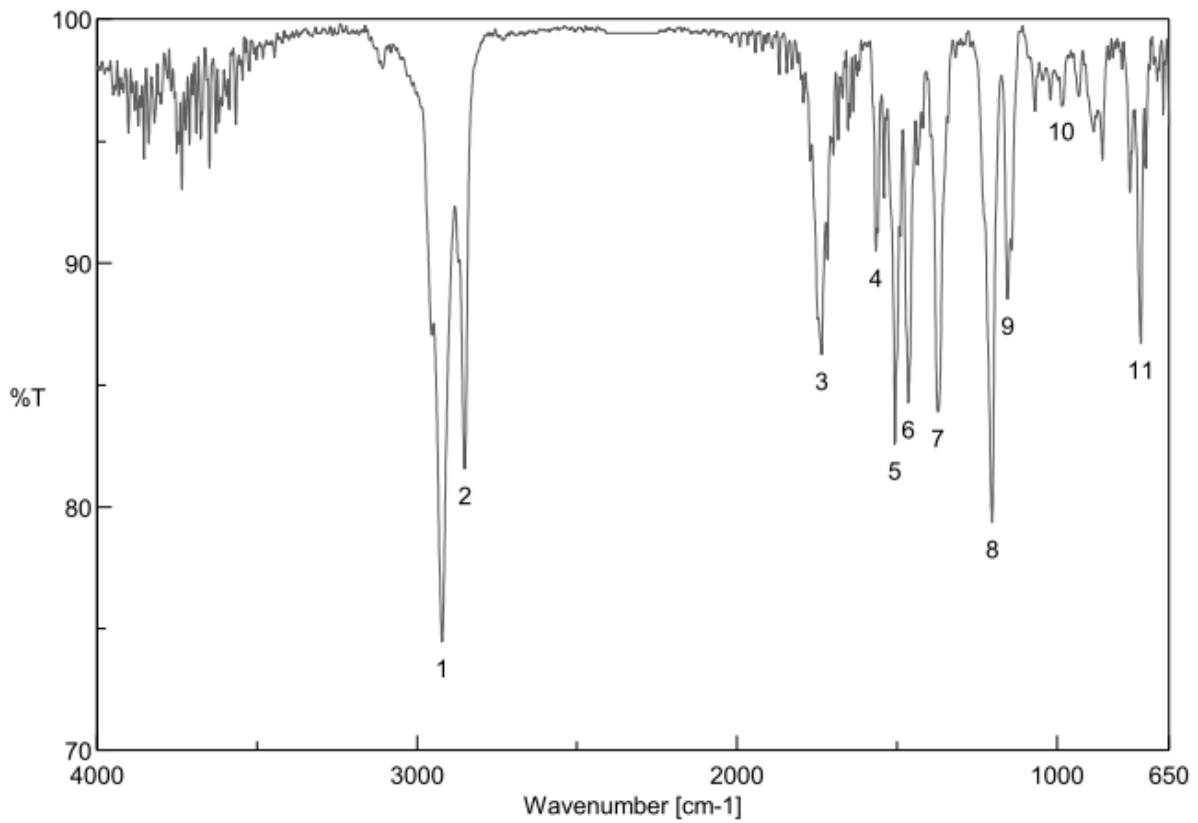
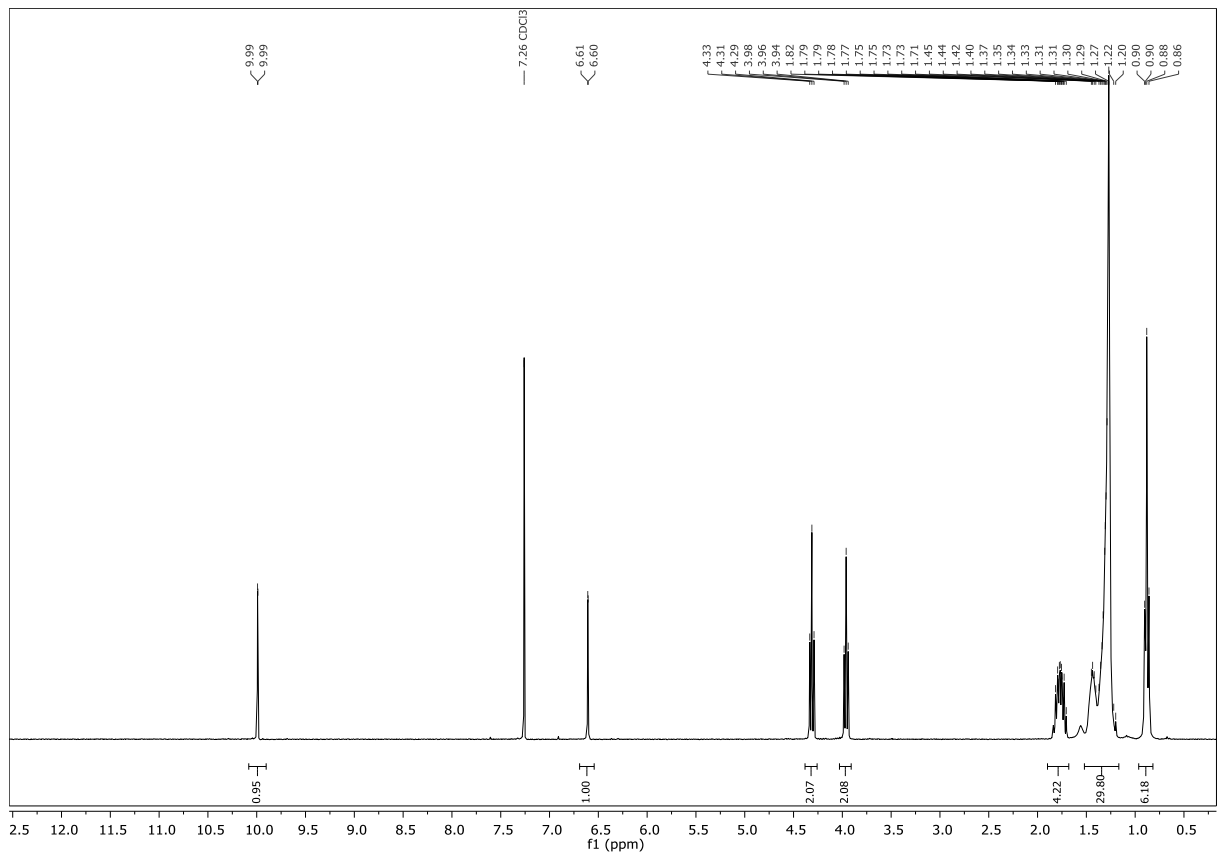
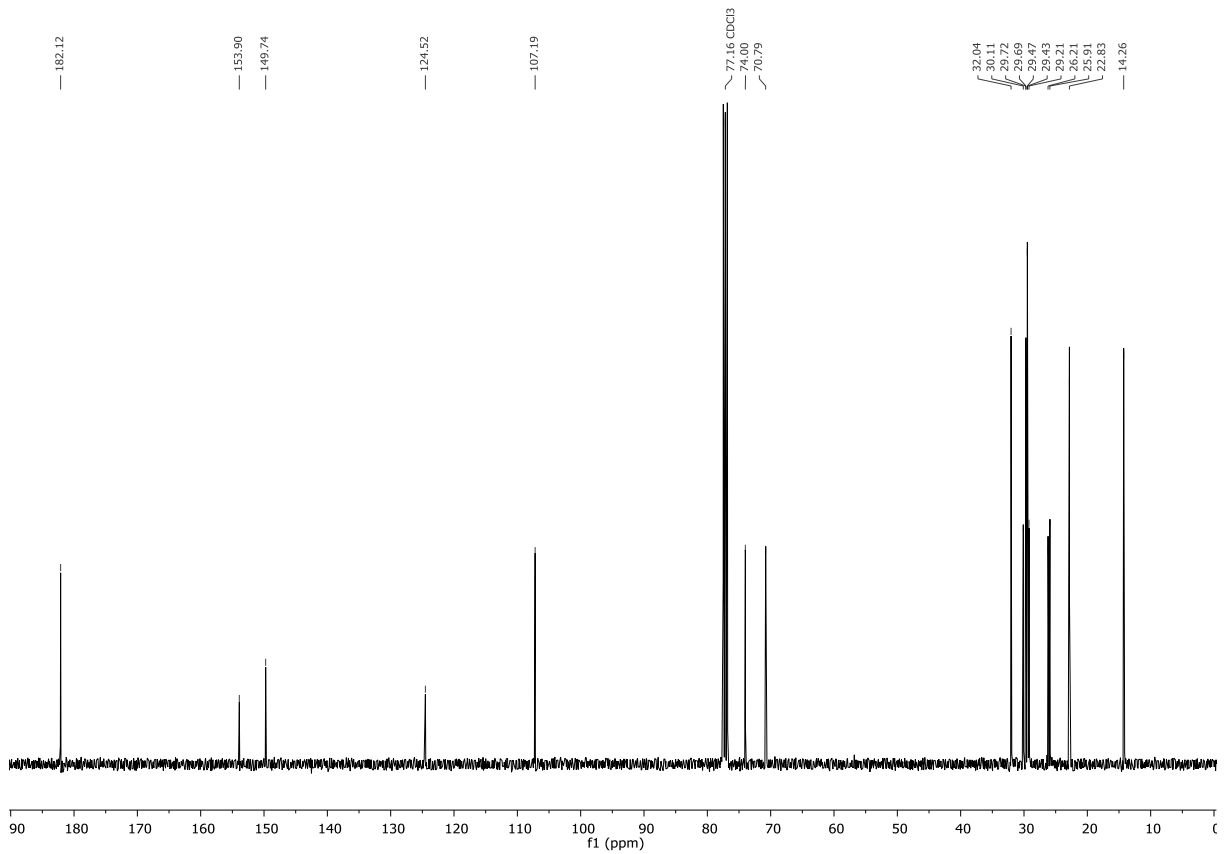


Abbildung 11.40: IR-Spektrum von **(100)**

11.15 3,4-Didecyloxythiophen-2-carbaldehyd

Abbildung 11.41: ¹H-NMR-Spektrum von (103)Abbildung 11.42: ¹³C-NMR-Spektrum von (103)

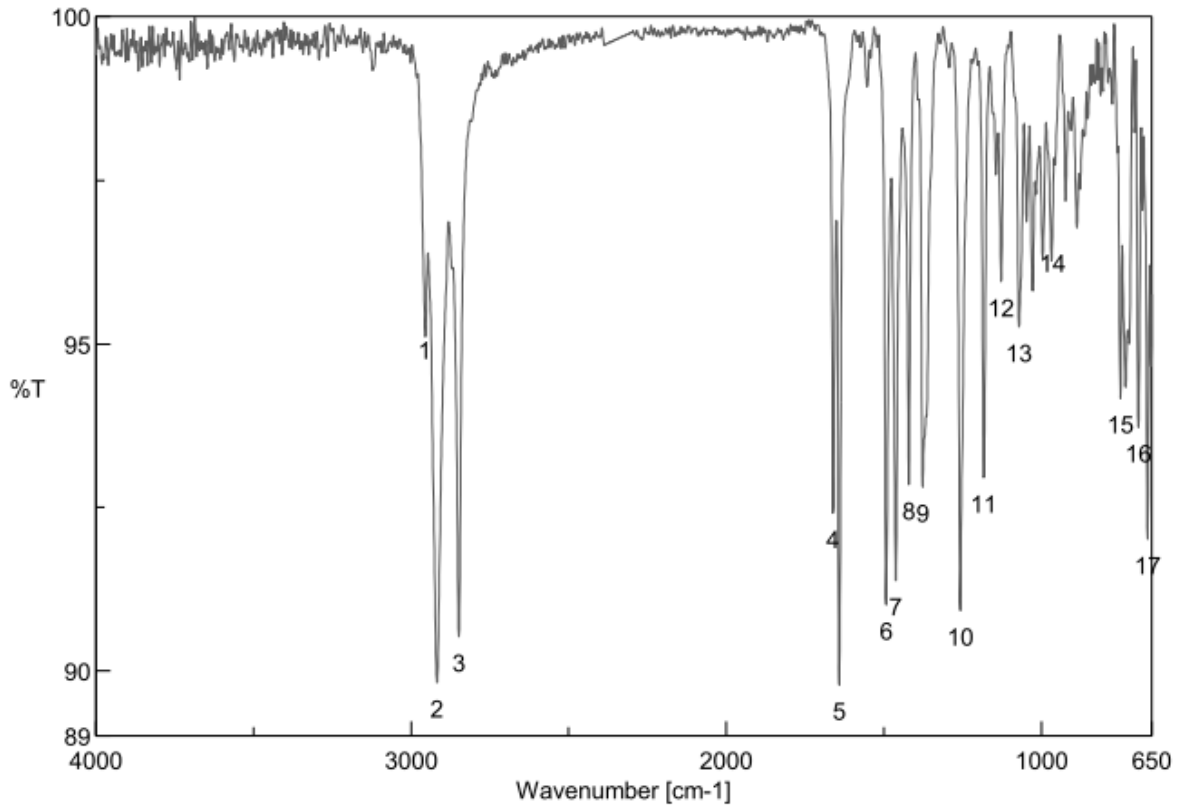


Abbildung 11.43: IR-Spektrum von (103)

11.16 2-Cyano-3,4-didecyloxythiophen

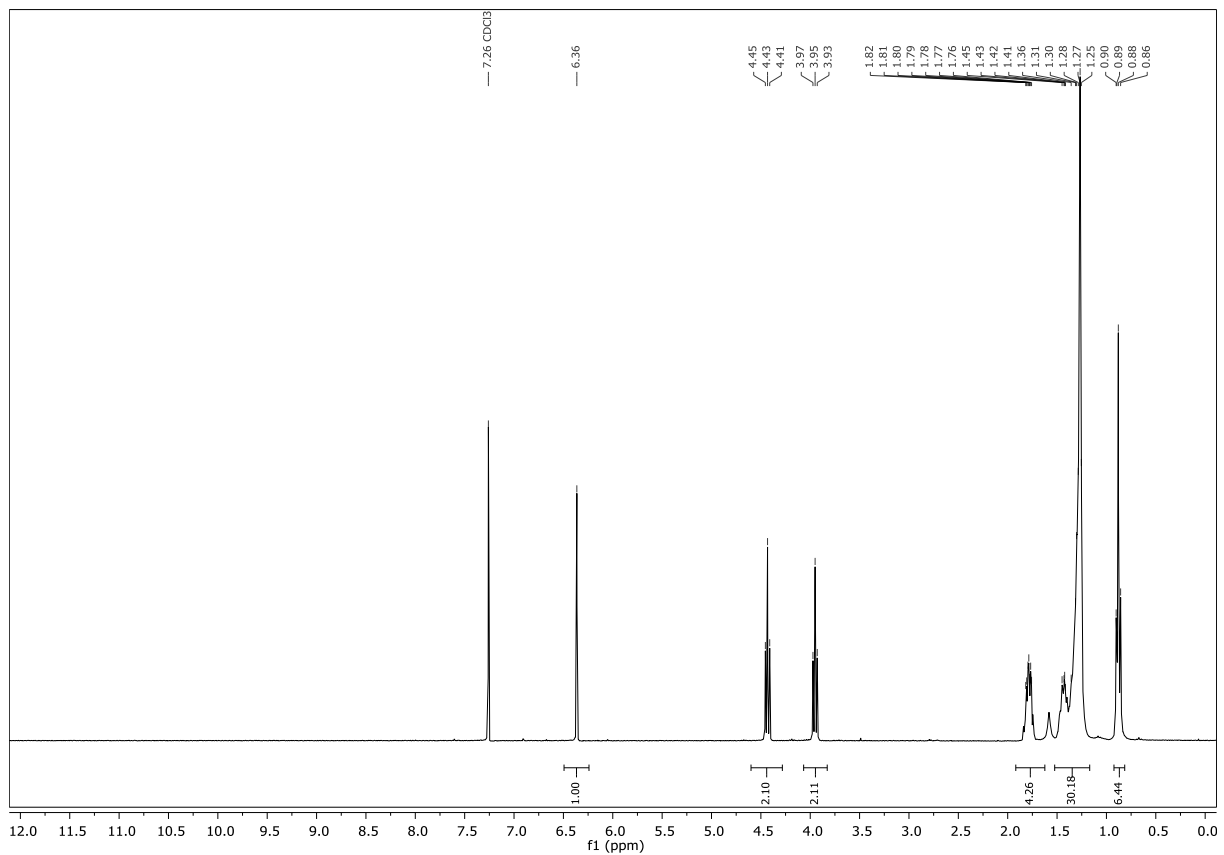
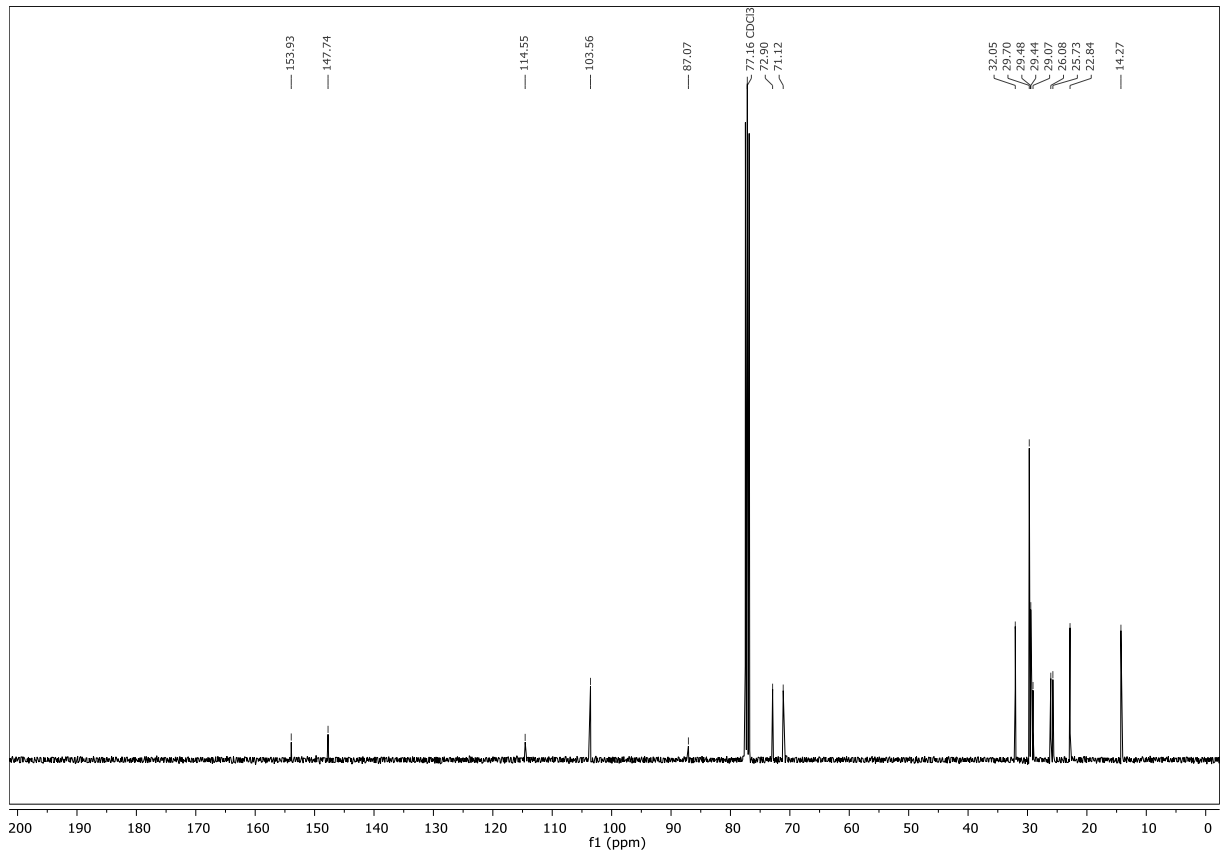
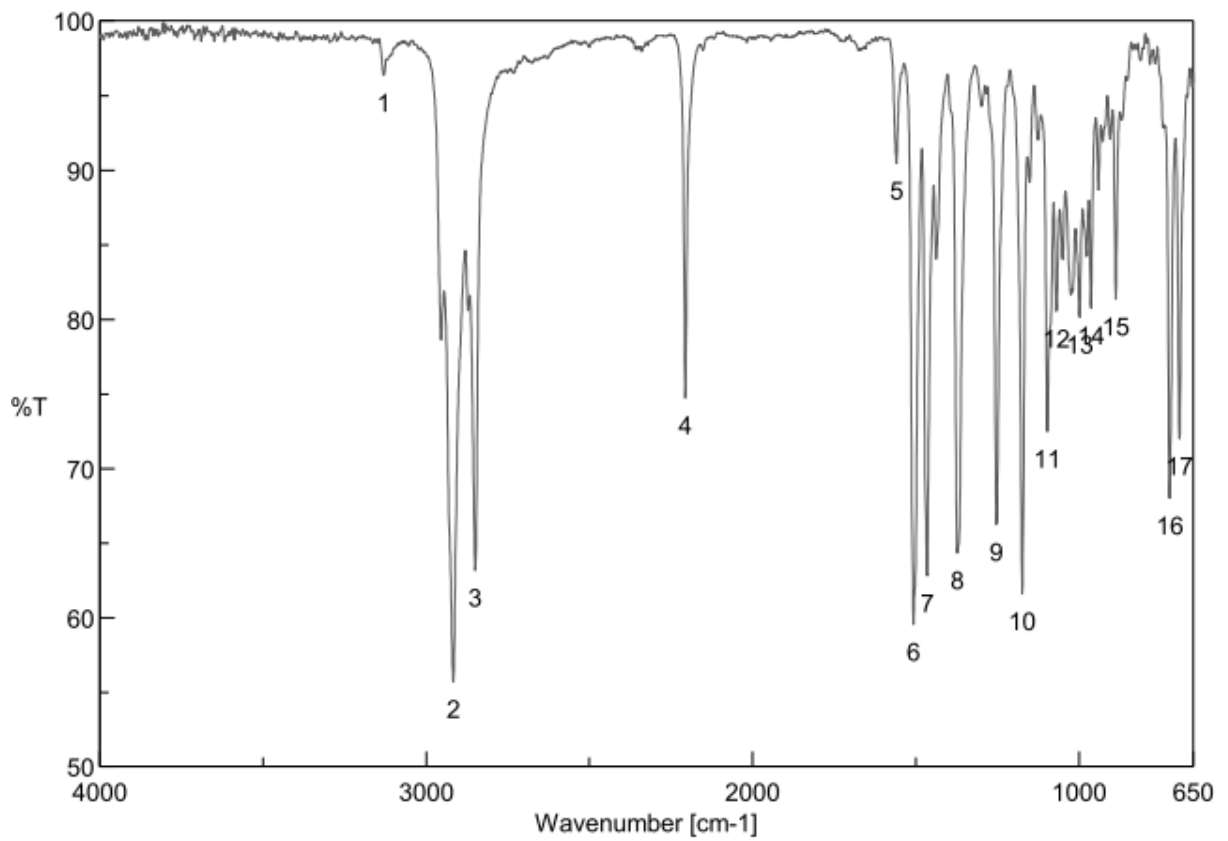
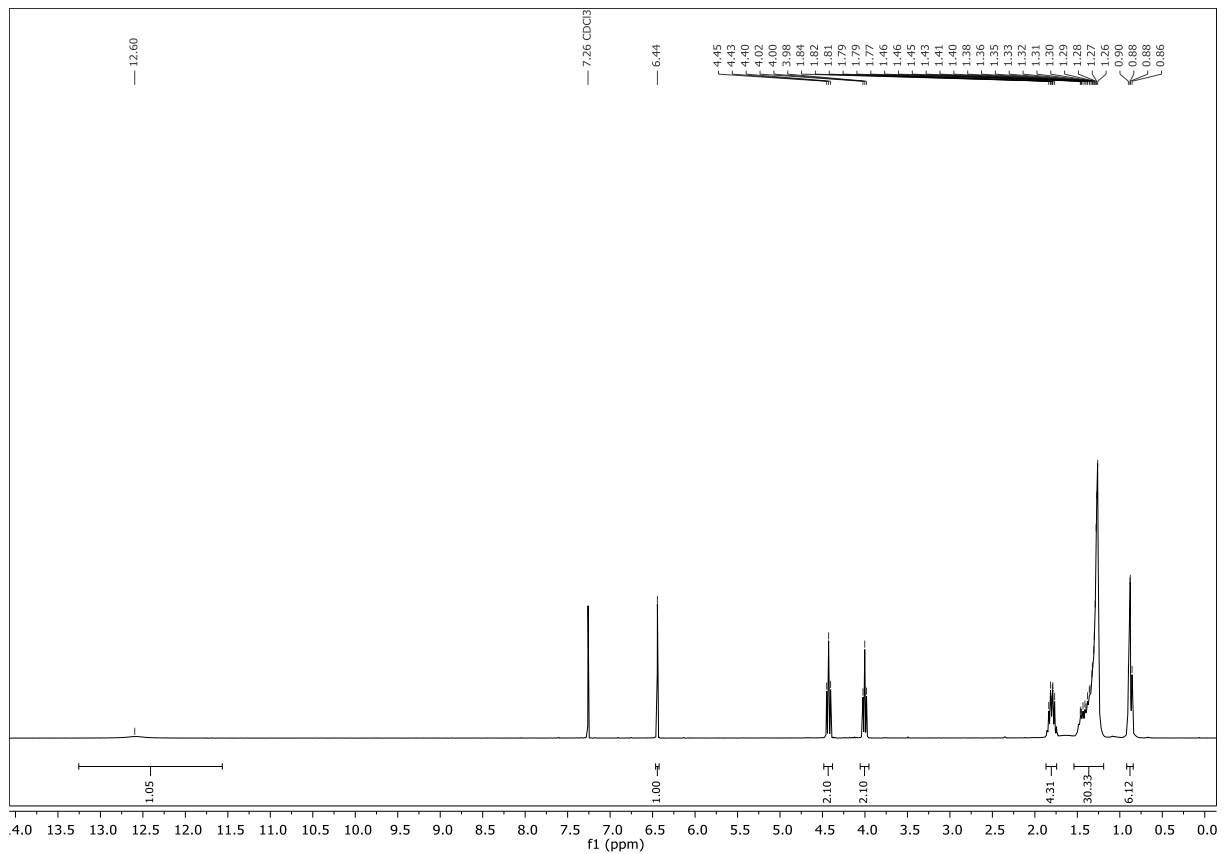
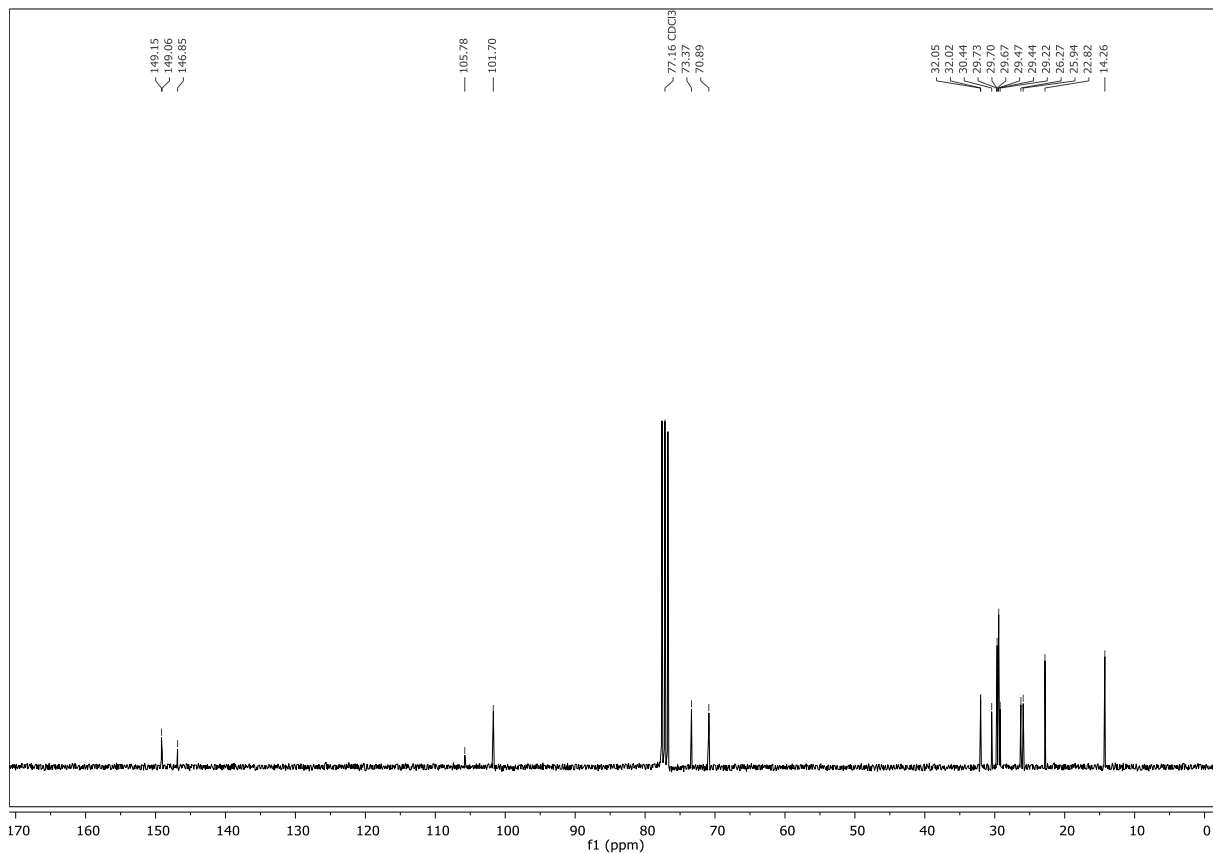


Abbildung 11.44: ¹H-NMR-Spektrum von (106)

Abbildung 11.45: ^{13}C -NMR-Spektrum von (**106**)Abbildung 11.46: IR-Spektrum von (**106**)

11.17 5-(3,4-Didecyloxythioph-2-yl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.47: ¹H-NMR-Spektrum von (109)Abbildung 11.48: ¹³C-NMR-Spektrum von (109)

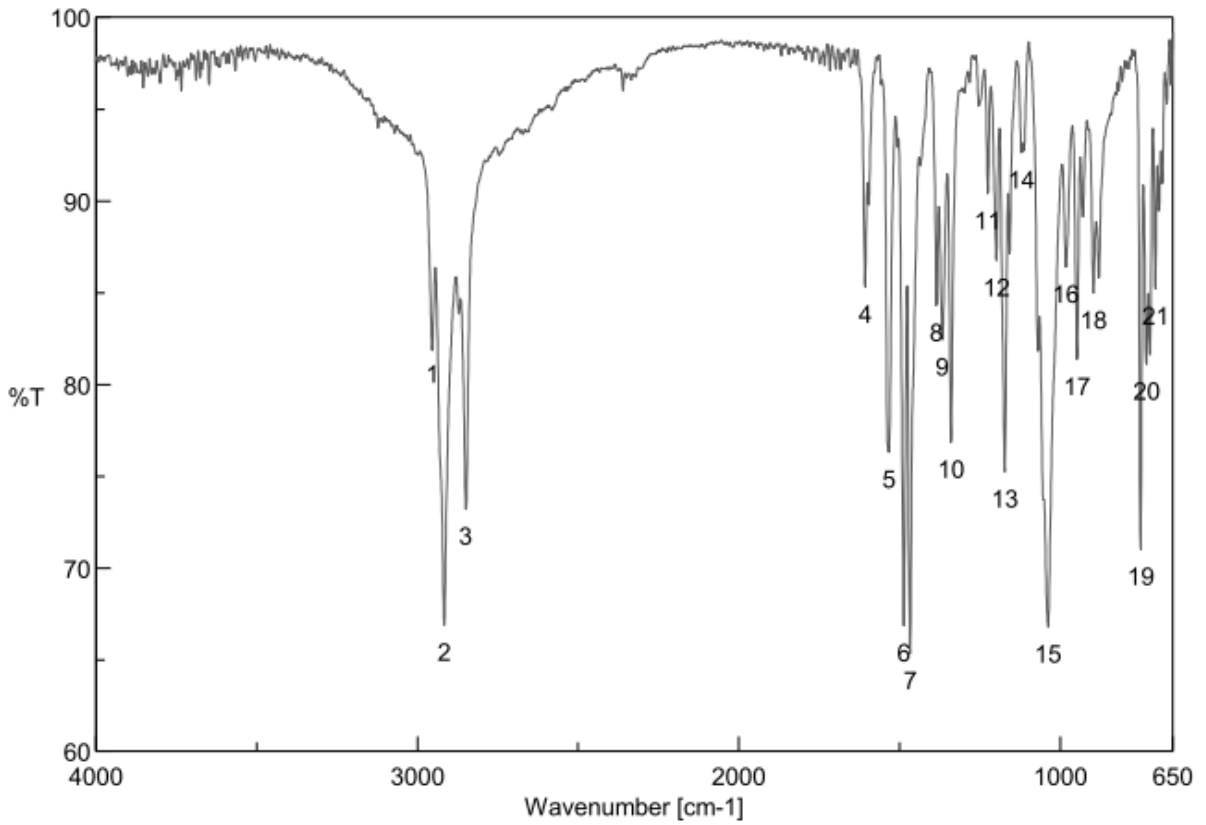
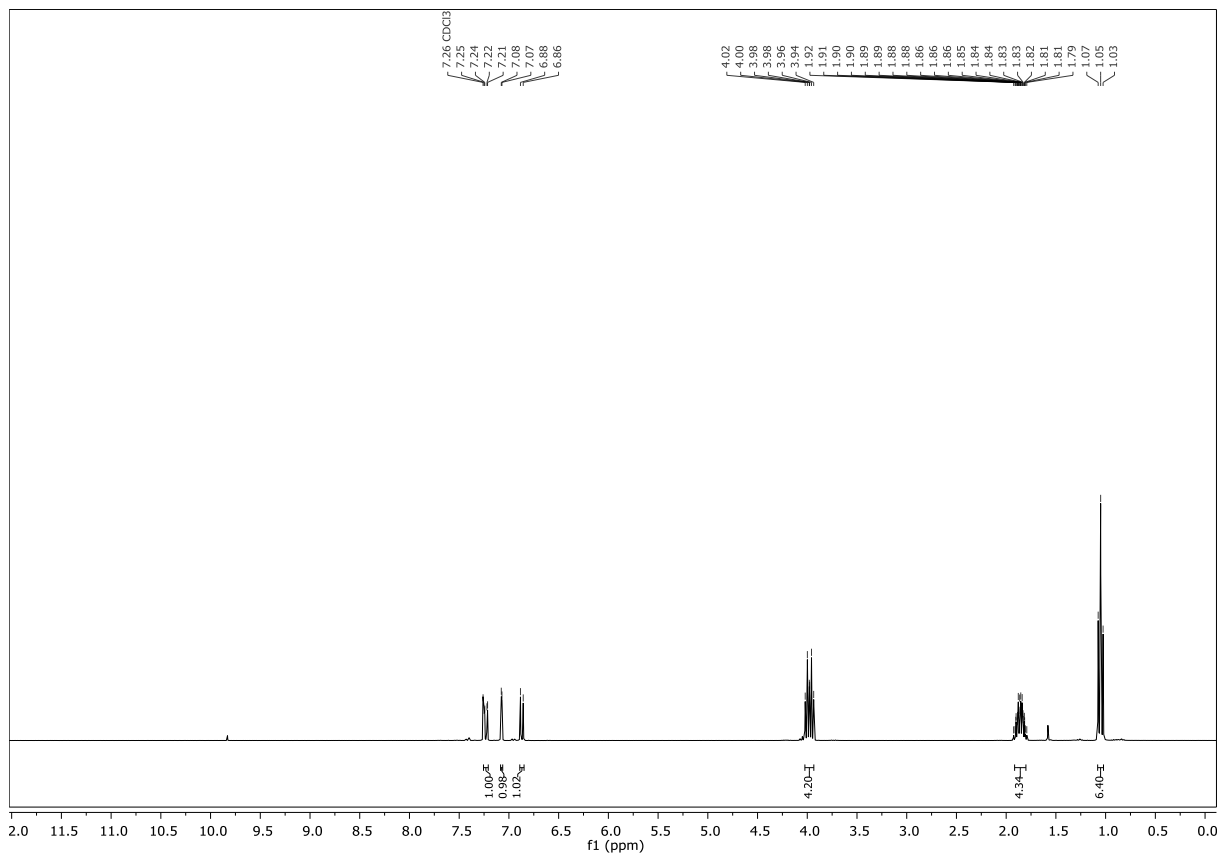


Abbildung 11.49: IR-Spektrum von (109)

11.18 3,4-Dipropoxybenzonitril

Abbildung 11.50: ¹H-NMR-Spektrum von (46)

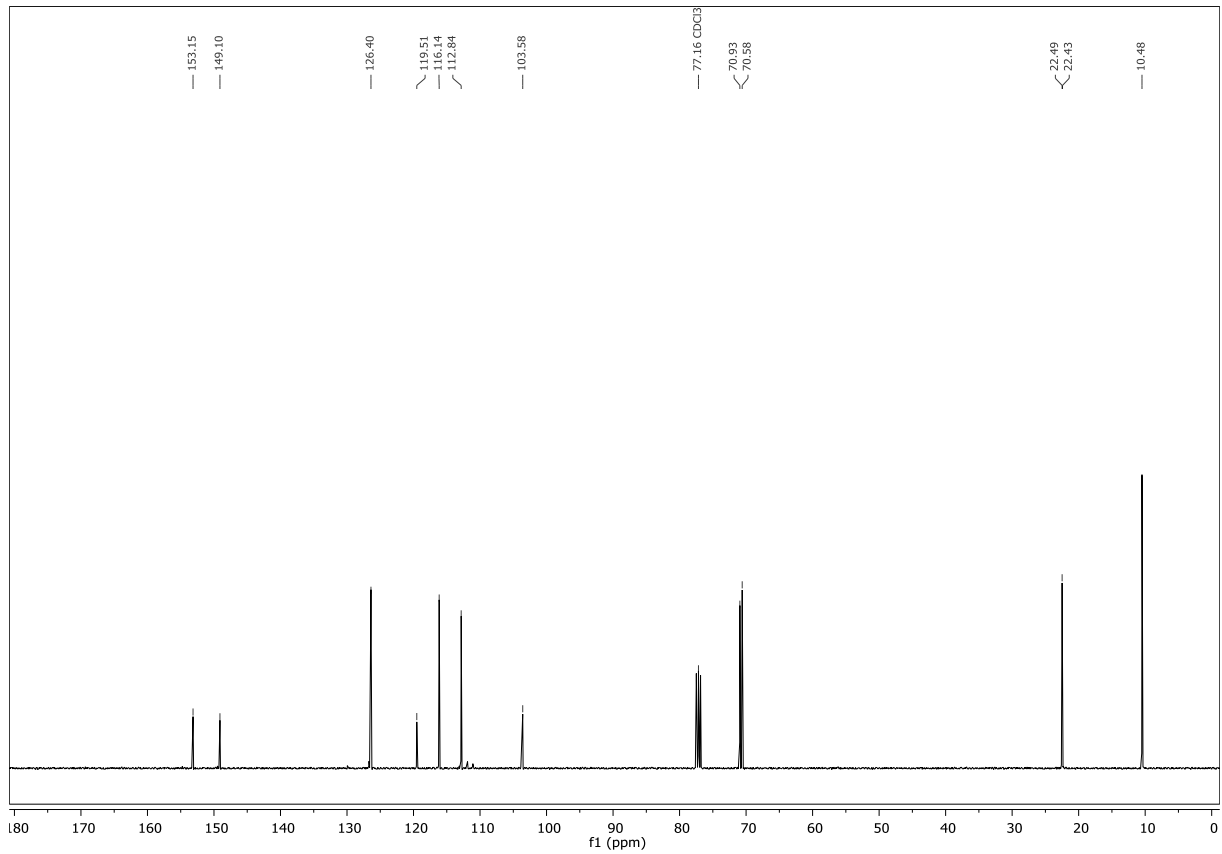


Abbildung 11.51: ^{13}C -NMR-Spektrum von (46)

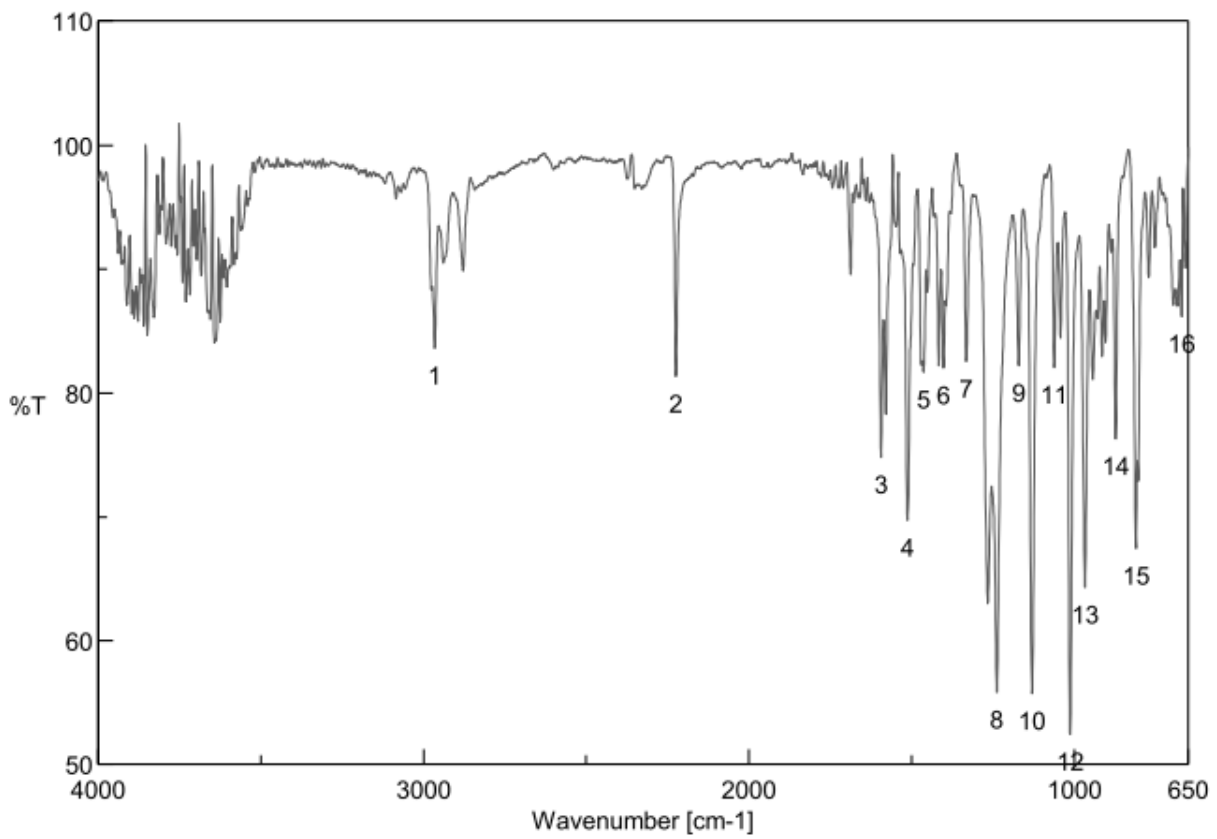
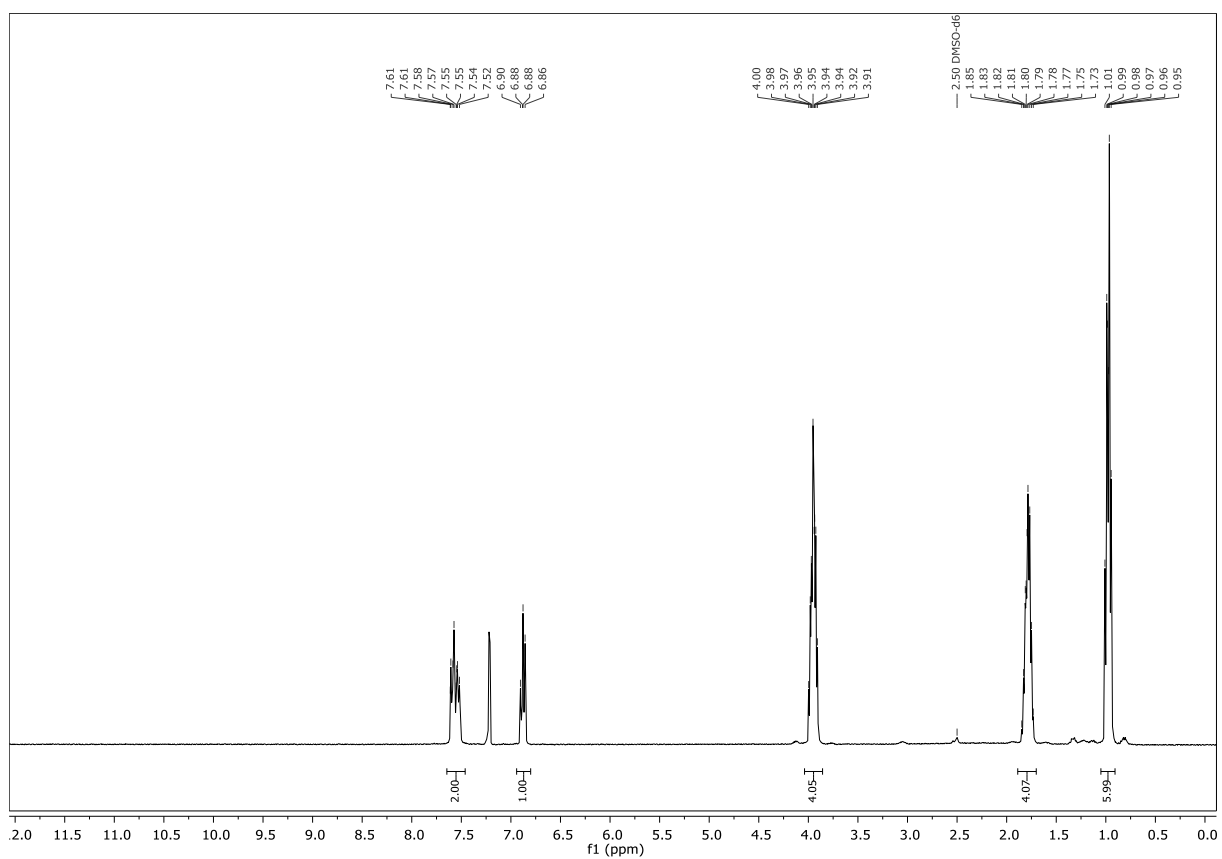
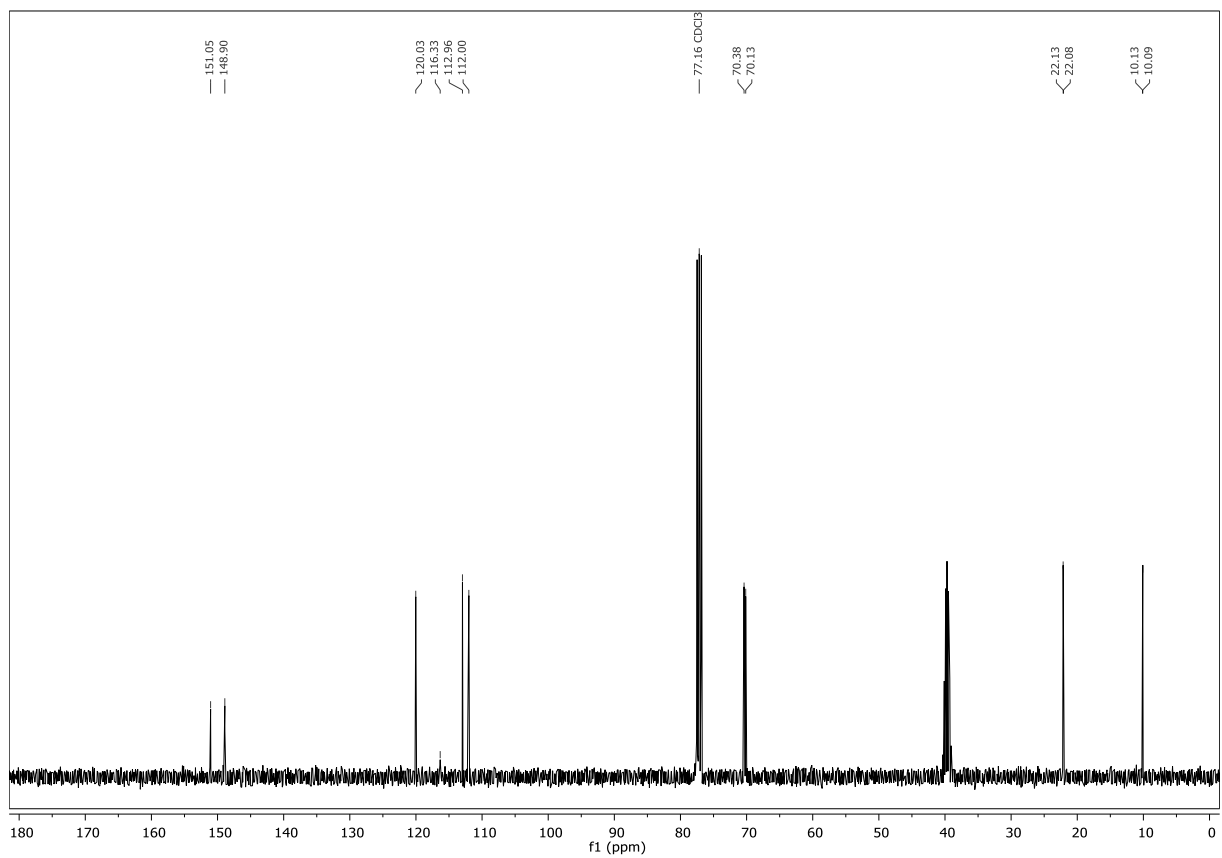


Abbildung 11.52: IR-Spektrum von (46)

11.19 5-(3,4-Dipropoxyphenyl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.53: ^1H -NMR-Spektrum von (49)Abbildung 11.54: ^{13}C -NMR-Spektrum von (49)

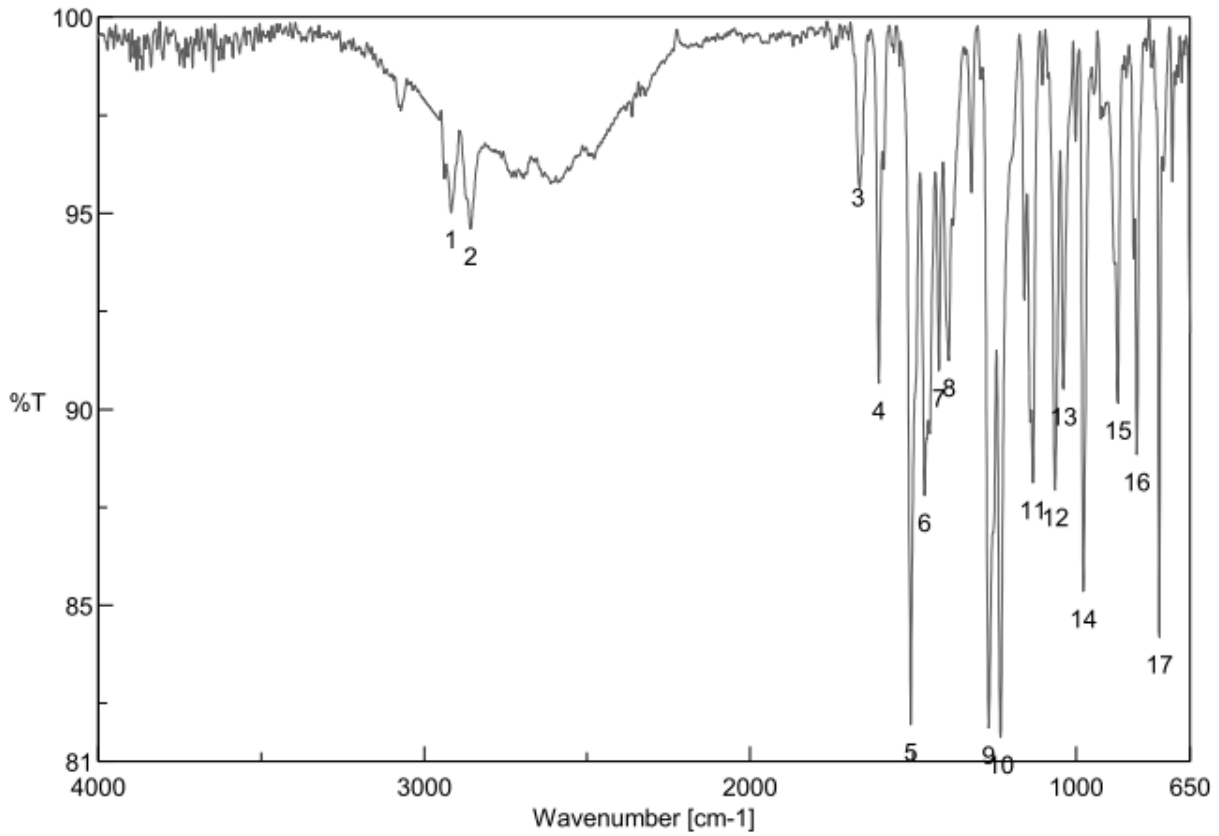


Abbildung 11.55: IR-Spektrum von (49)

11.20 3,4-Dihexyloxybenzonitril

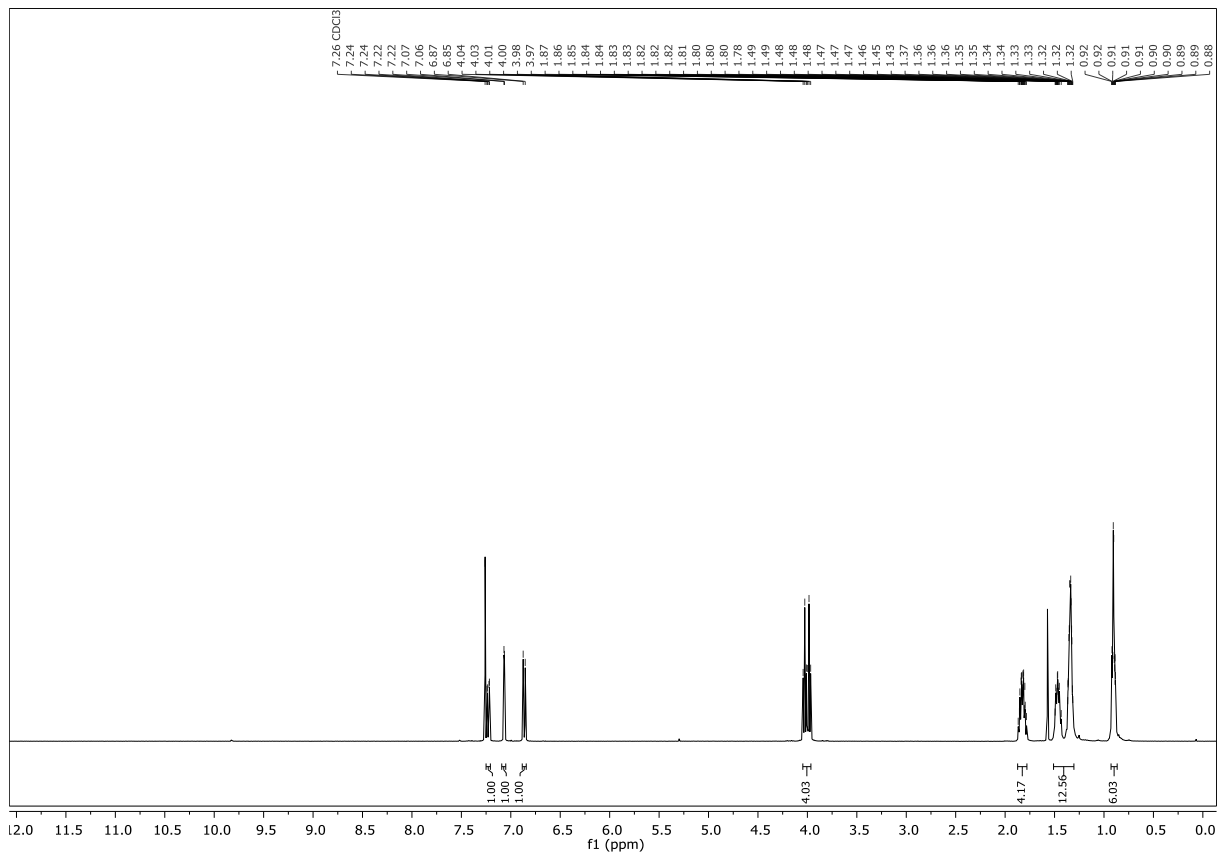


Abbildung 11.56: ¹H-NMR-Spektrum von (47)

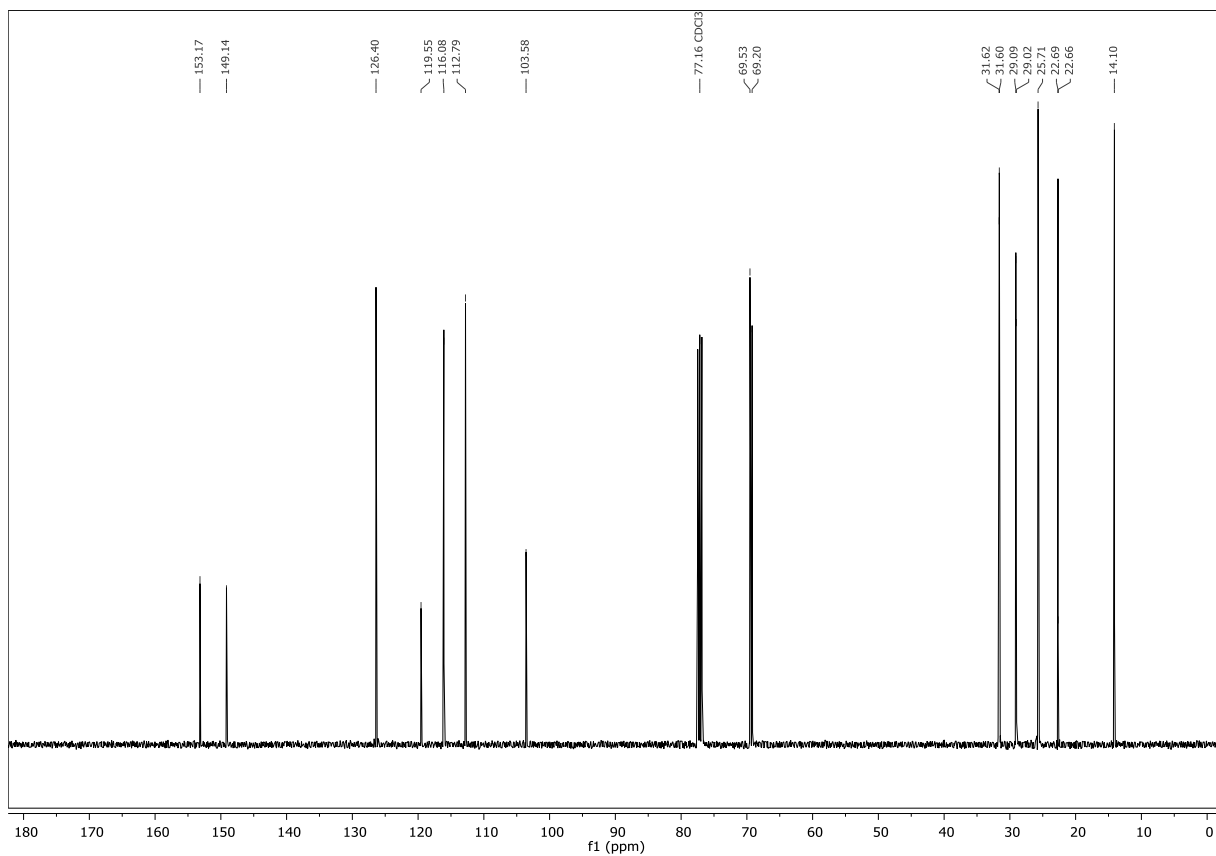
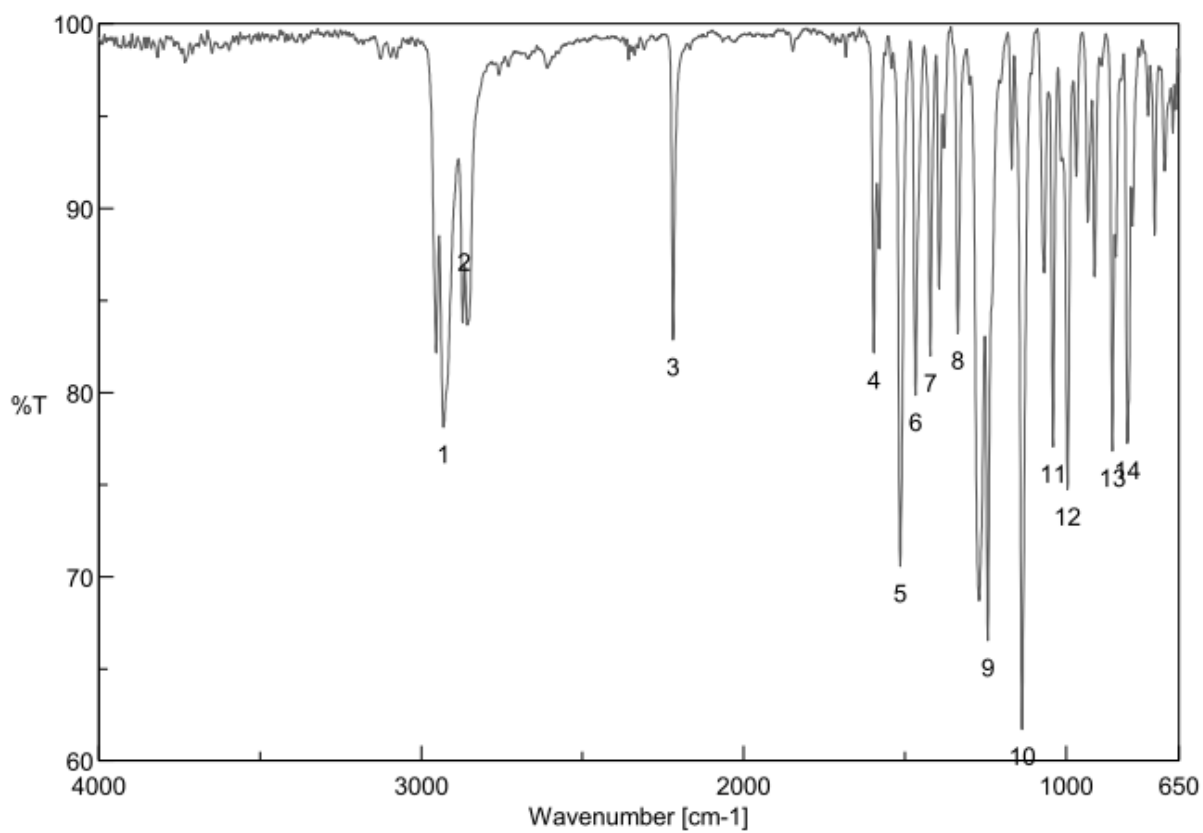
Abbildung 11.57: ^{13}C -NMR-Spektrum von (47)

Abbildung 11.58: IR-Spektrum von (47)

11.21 5-(3,4-Dihexyloxyphenyl)-2H-tetrazol

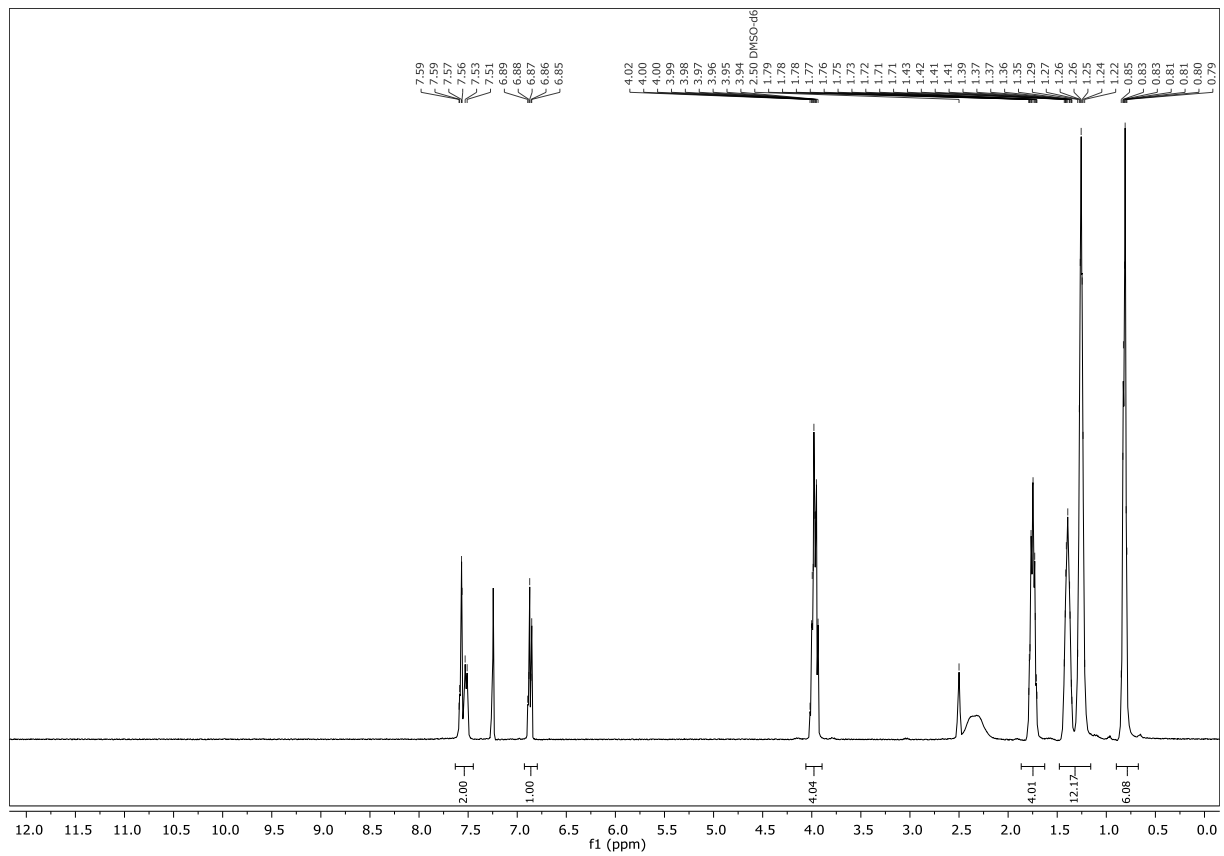
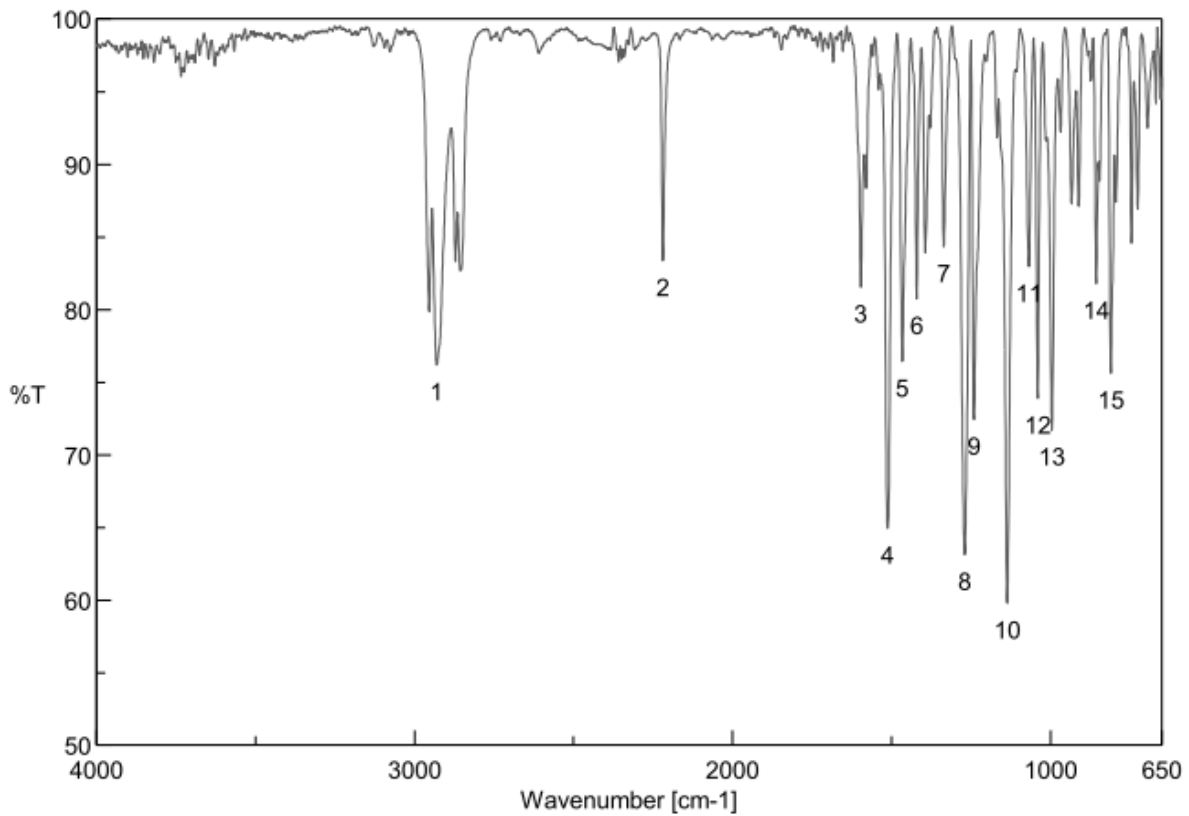
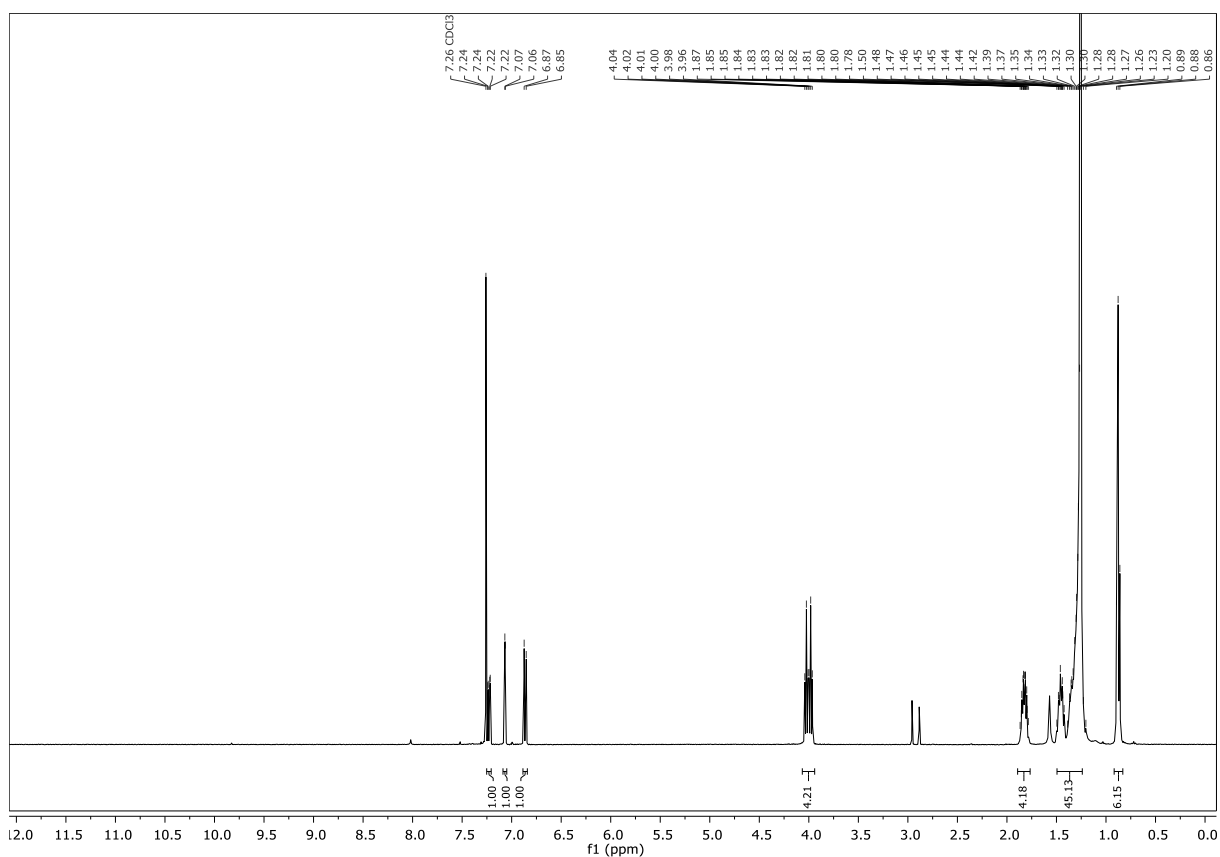
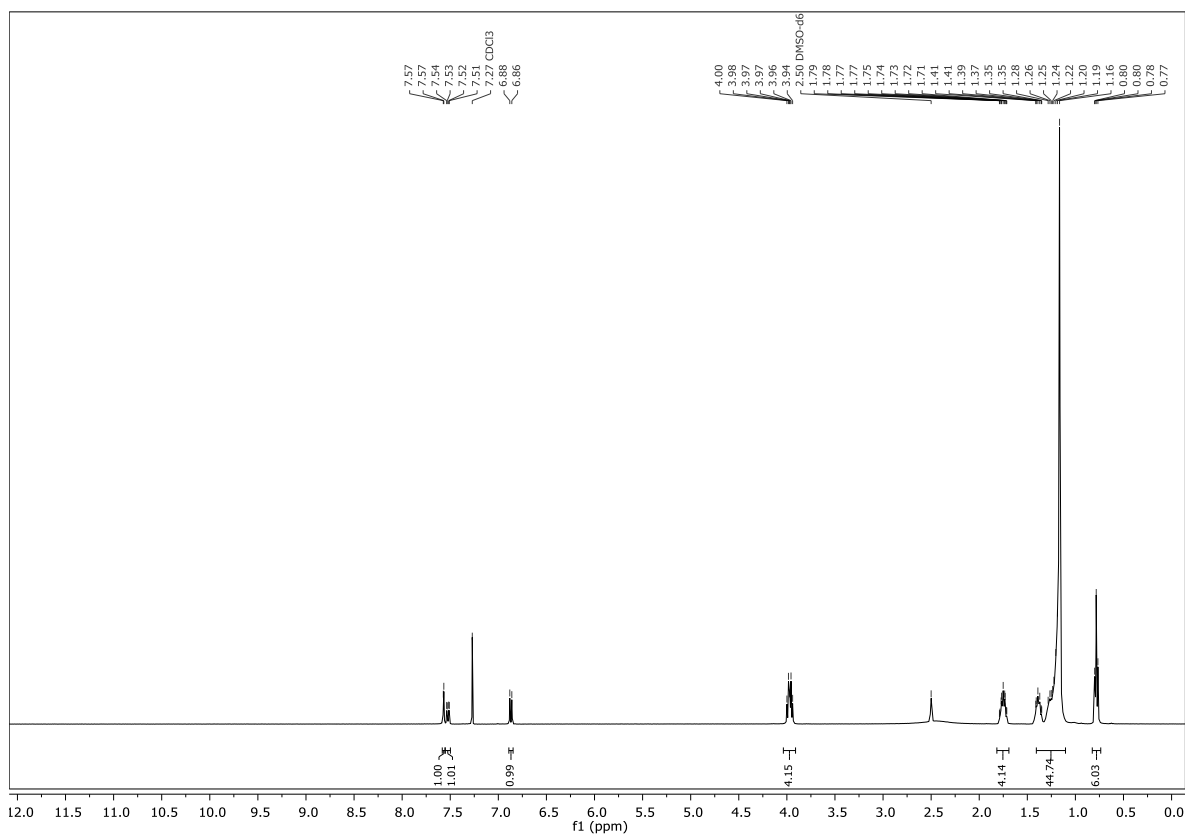
Abbildung 11.59: ¹H-NMR-Spektrum von (50)

Abbildung 11.60: IR-Spektrum von (50)

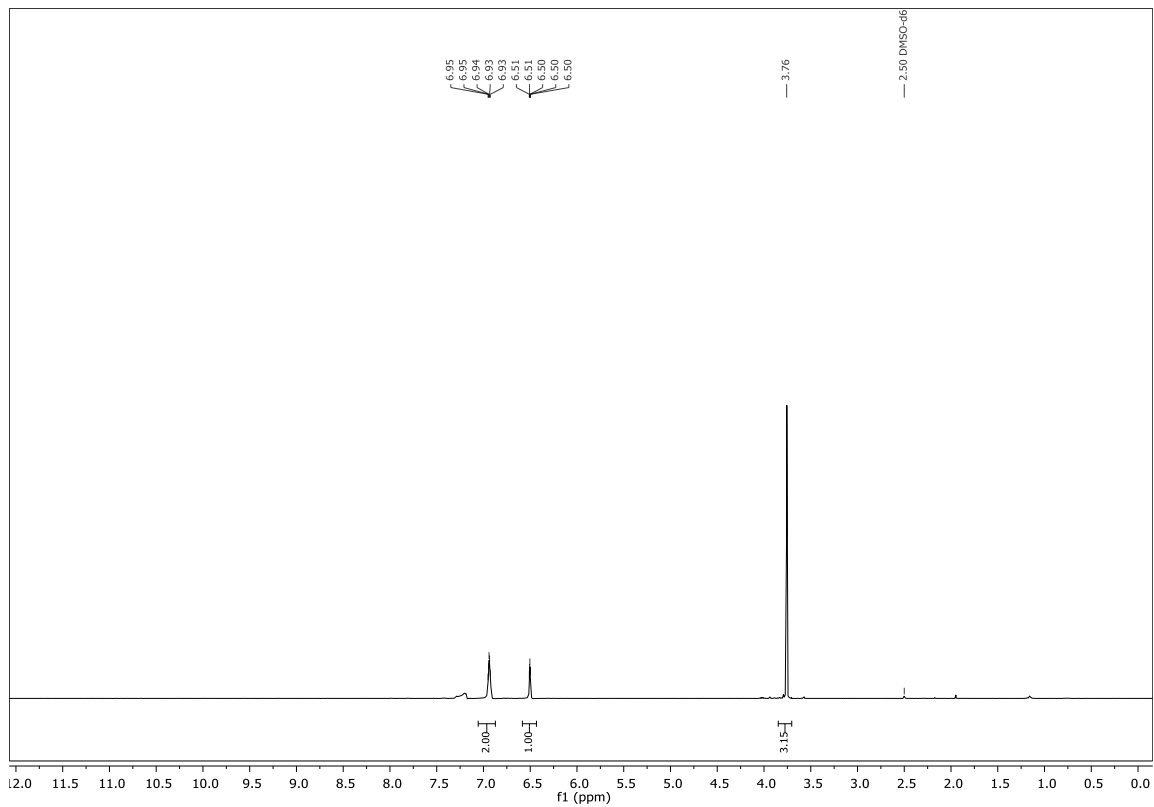
11.22 3,4-Ditetradecyloxybenzonitril

Abbildung 11.61: ¹H-NMR-Spektrum von (48)

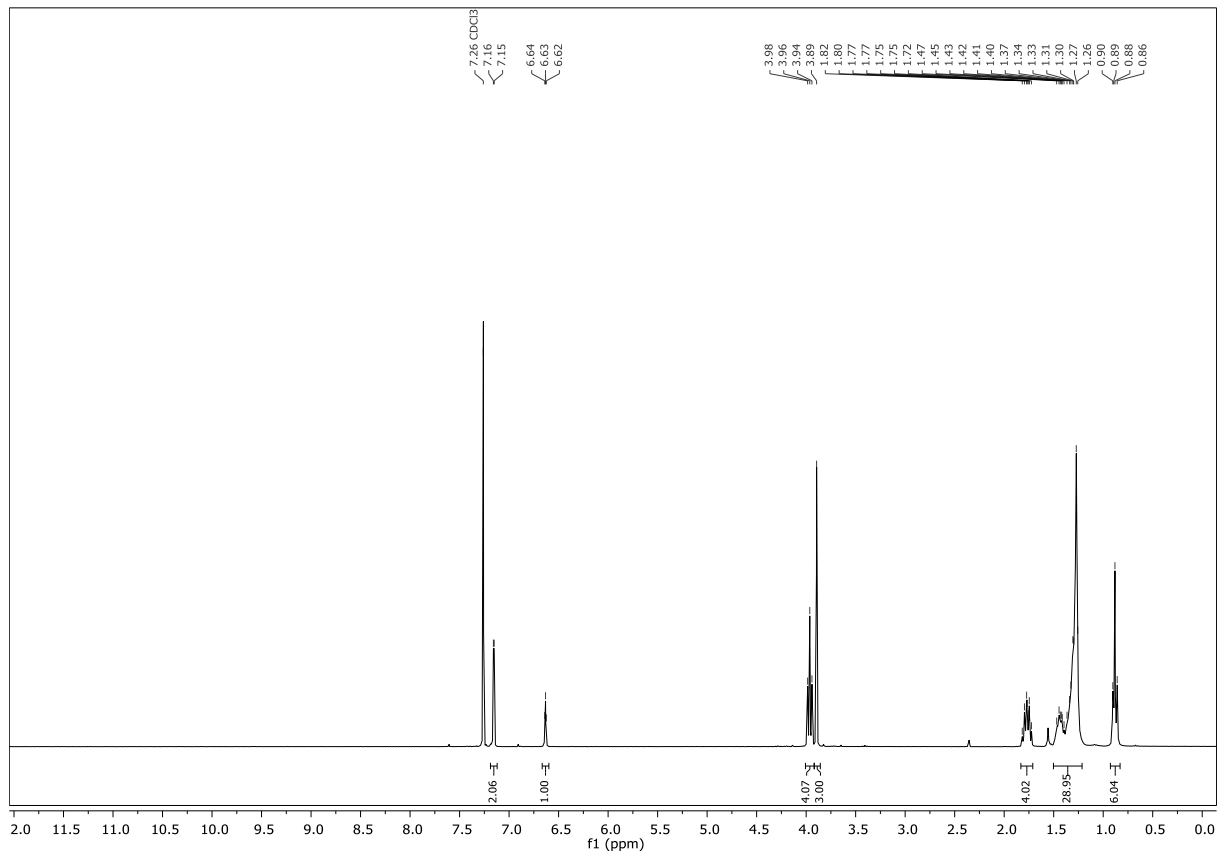
11.23 5-(3,4-Ditetradecyloxyphenyl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.62: ¹H-NMR-Spektrum von (51)

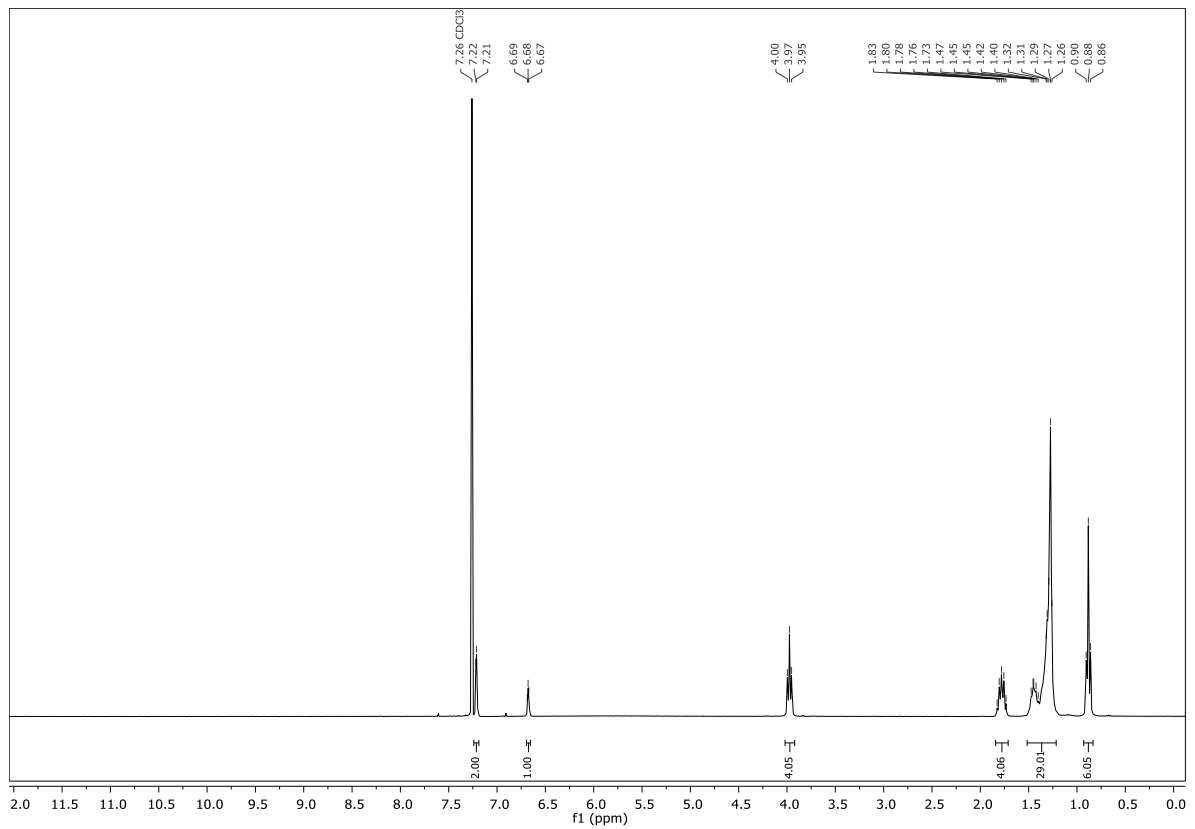
11.24 3,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester

Abbildung 11.63: ¹H-NMR-Spektrum von (59)

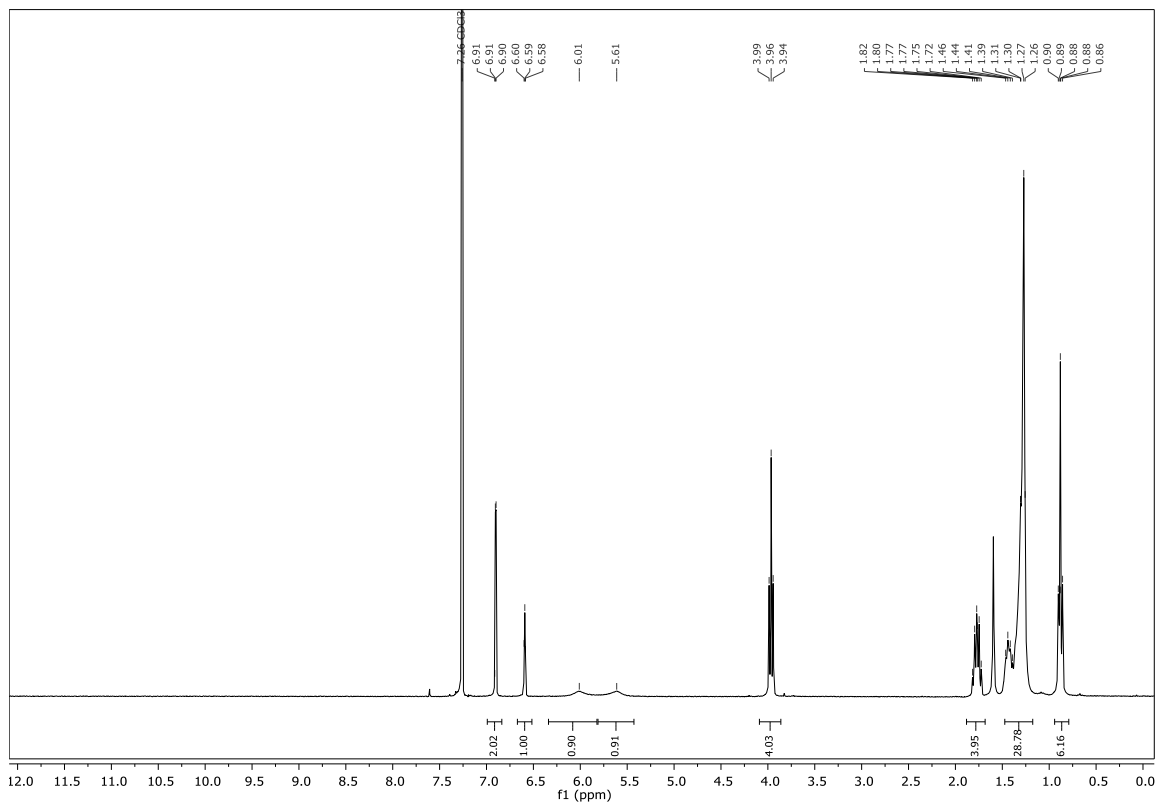
11.25 3,5-Didecyloxybenzoesäuremethylester

Abbildung 11.64: ¹H-NMR-Spektrum von (60)

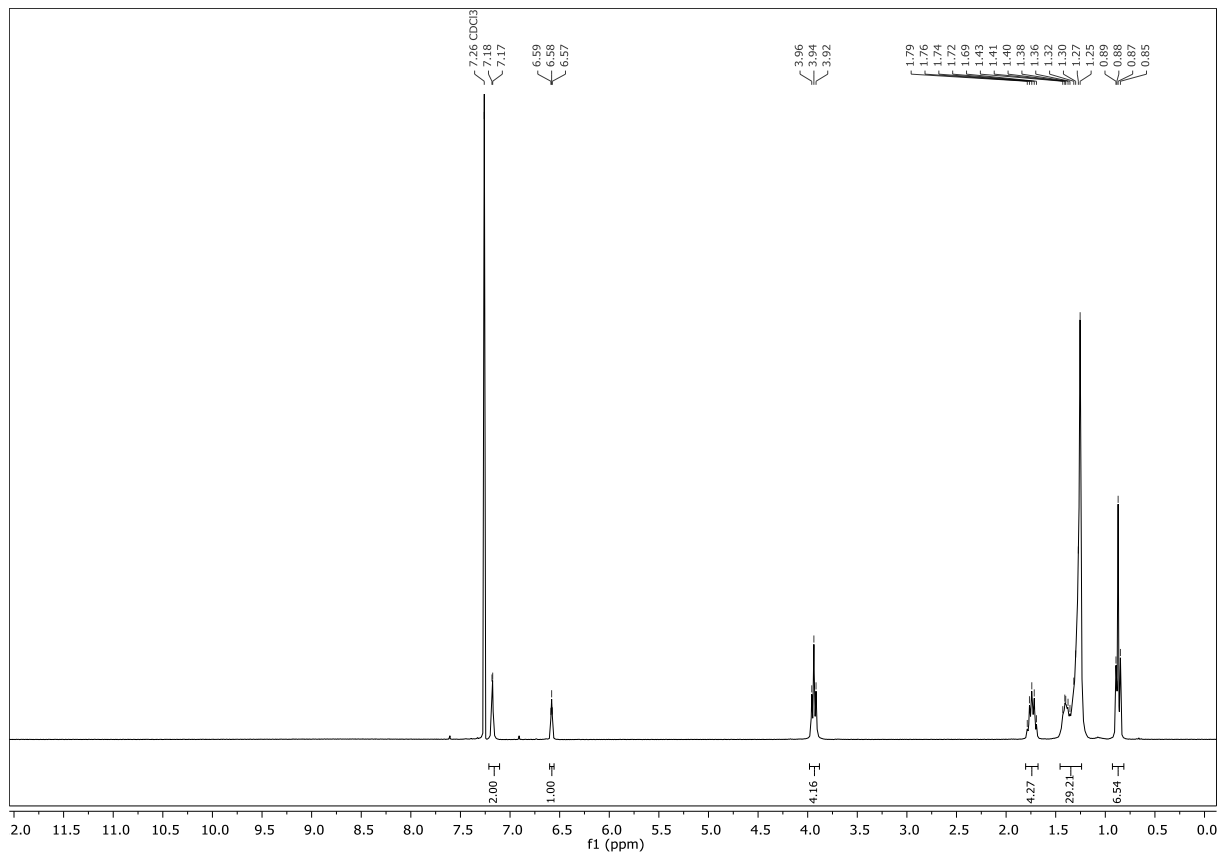
11.26 3,5-Didecyloxybenzoesäure

Abbildung 11.65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (63)

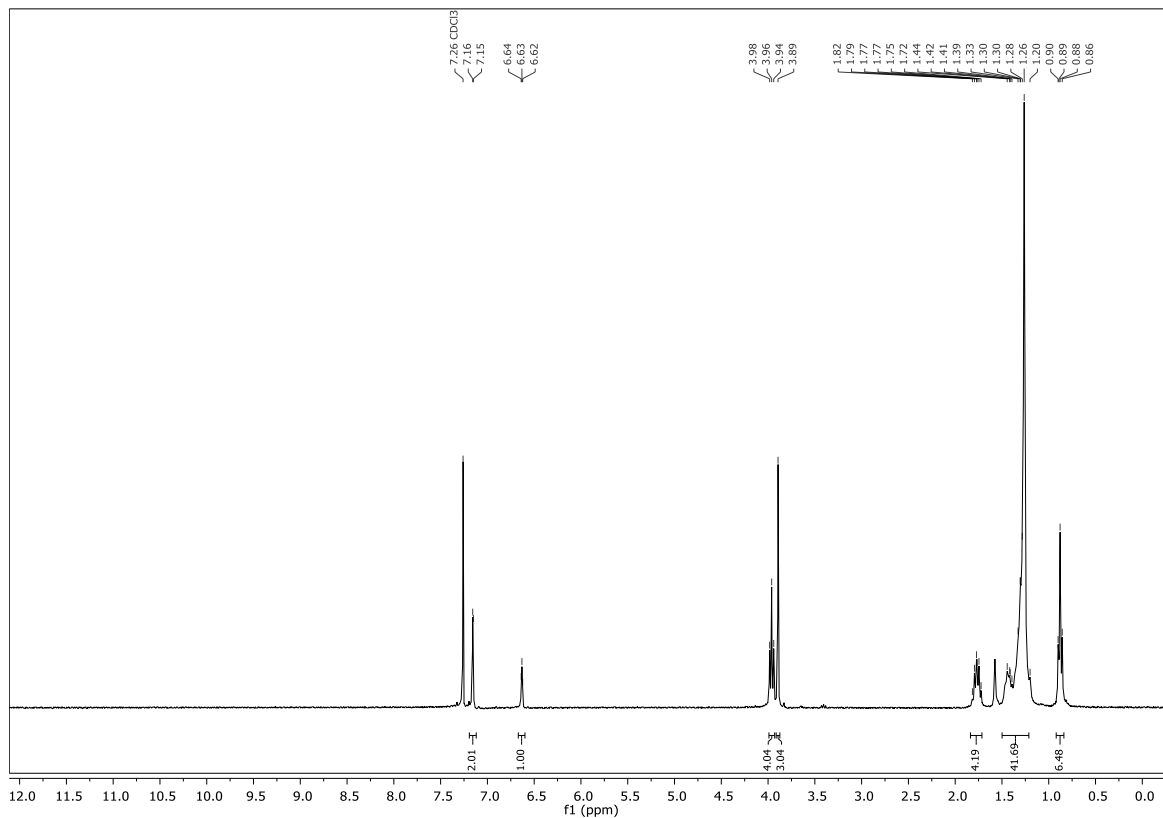
11.27 3,5-Didecyloxybenzamid

Abbildung 11.66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (66)

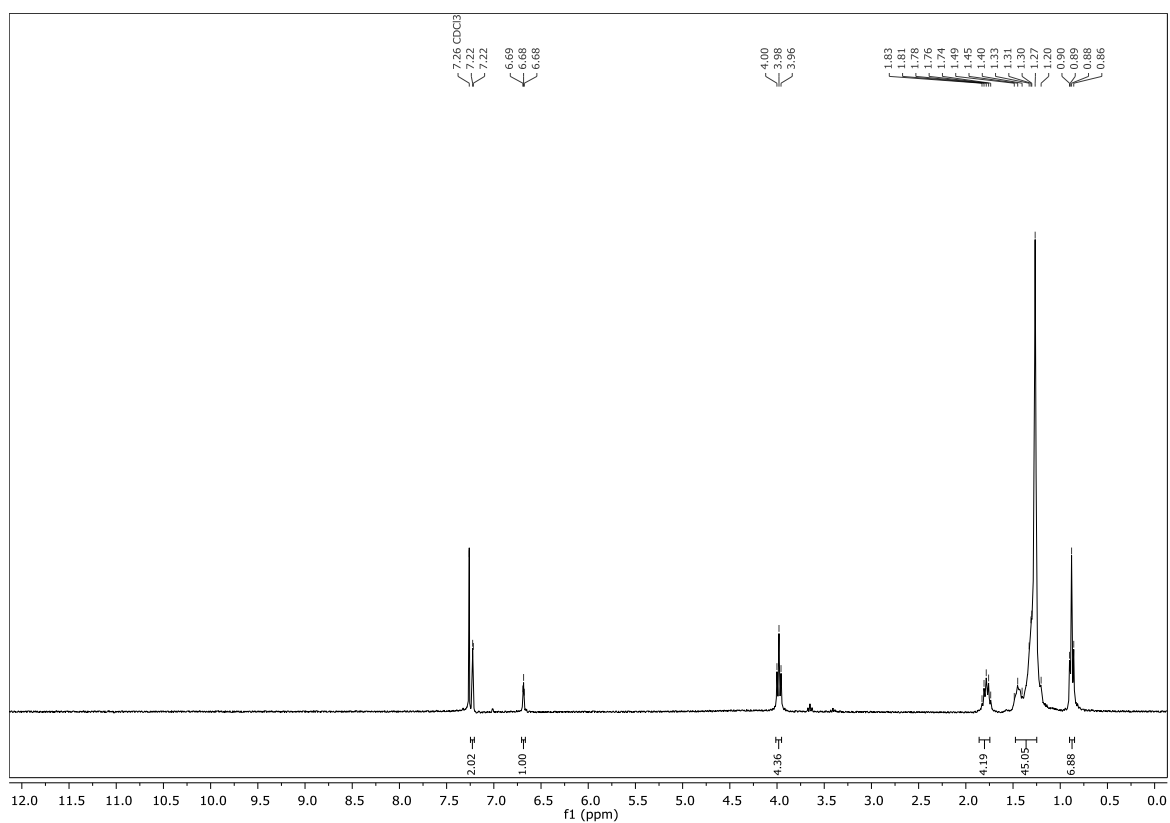
11.28 5-(3,5-Didecyloxyphenyl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.67: ¹H-NMR-Spektrum von (69)

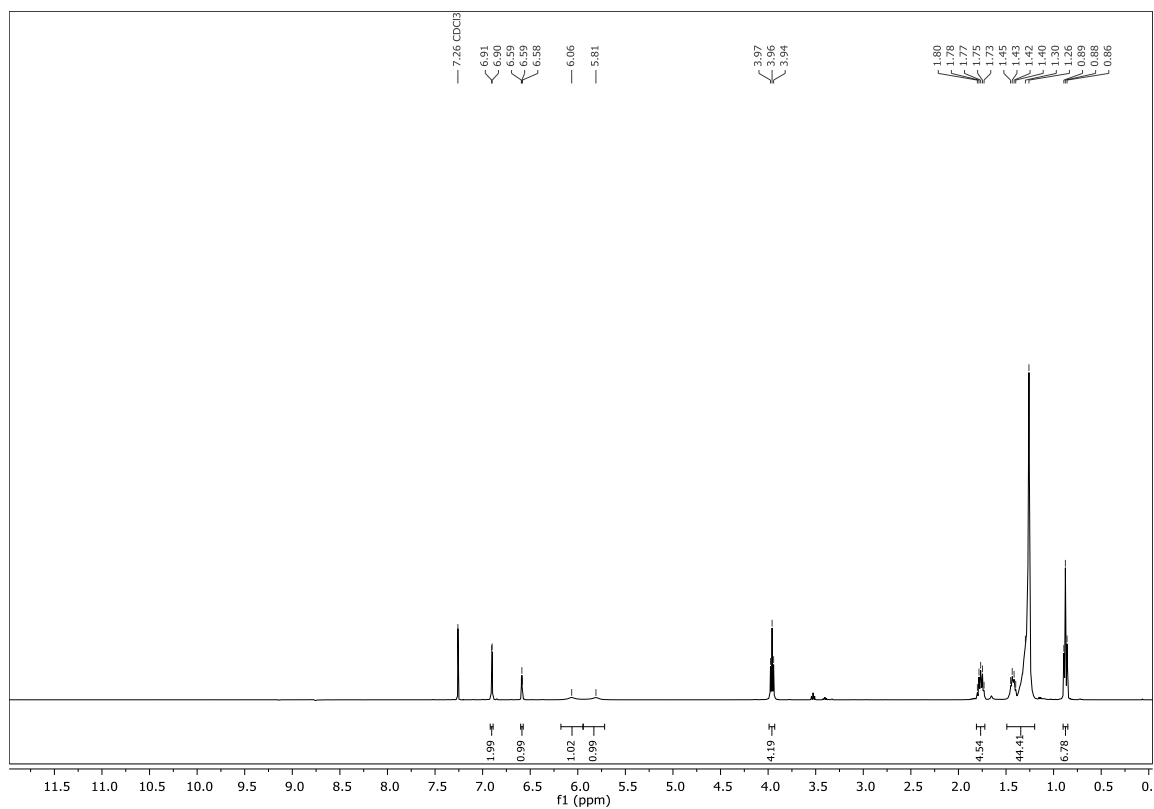
11.29 3,5-Didodecyloxybenzoesäuremethylester

Abbildung 11.68: ¹H-NMR-Spektrum von (61)

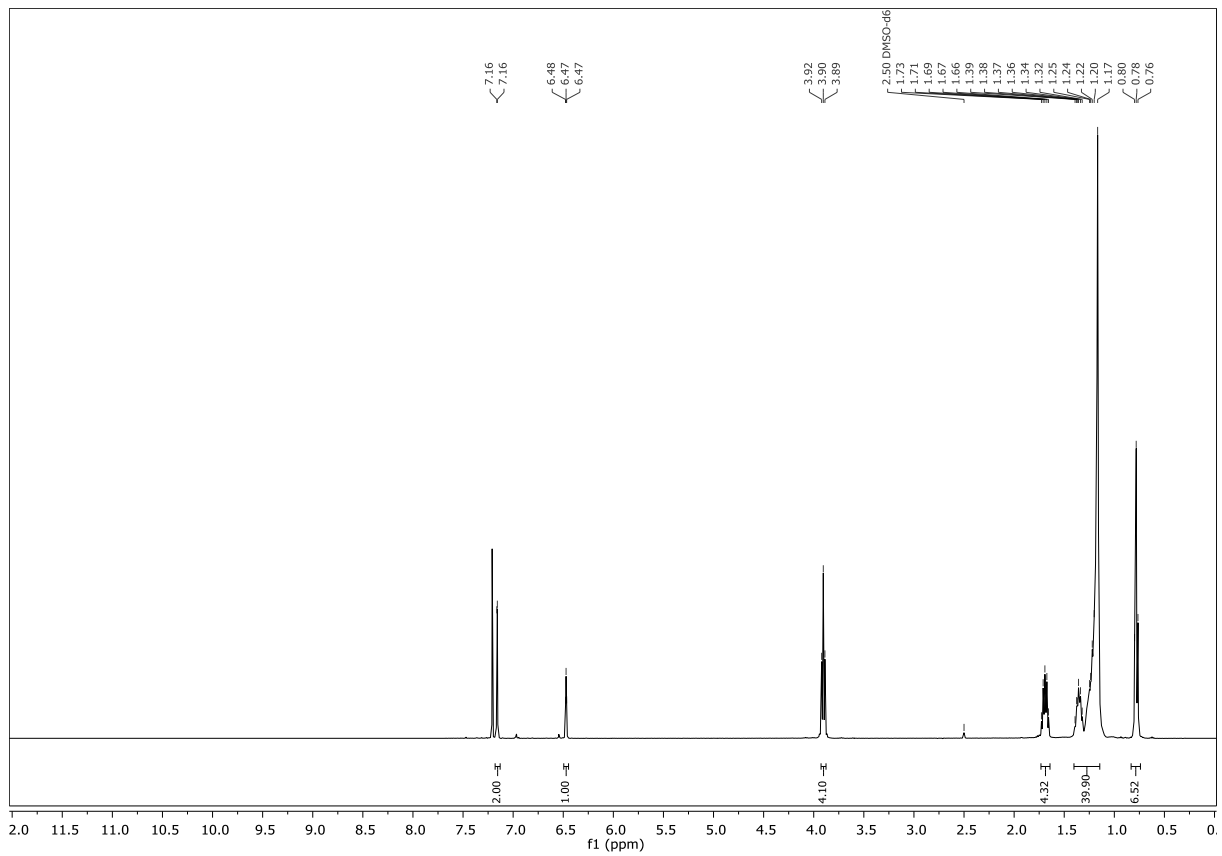
11.30 3,5-Didodecyloxybenzoesäure

Abbildung 11.69: ¹H-NMR-Spektrum von (64)

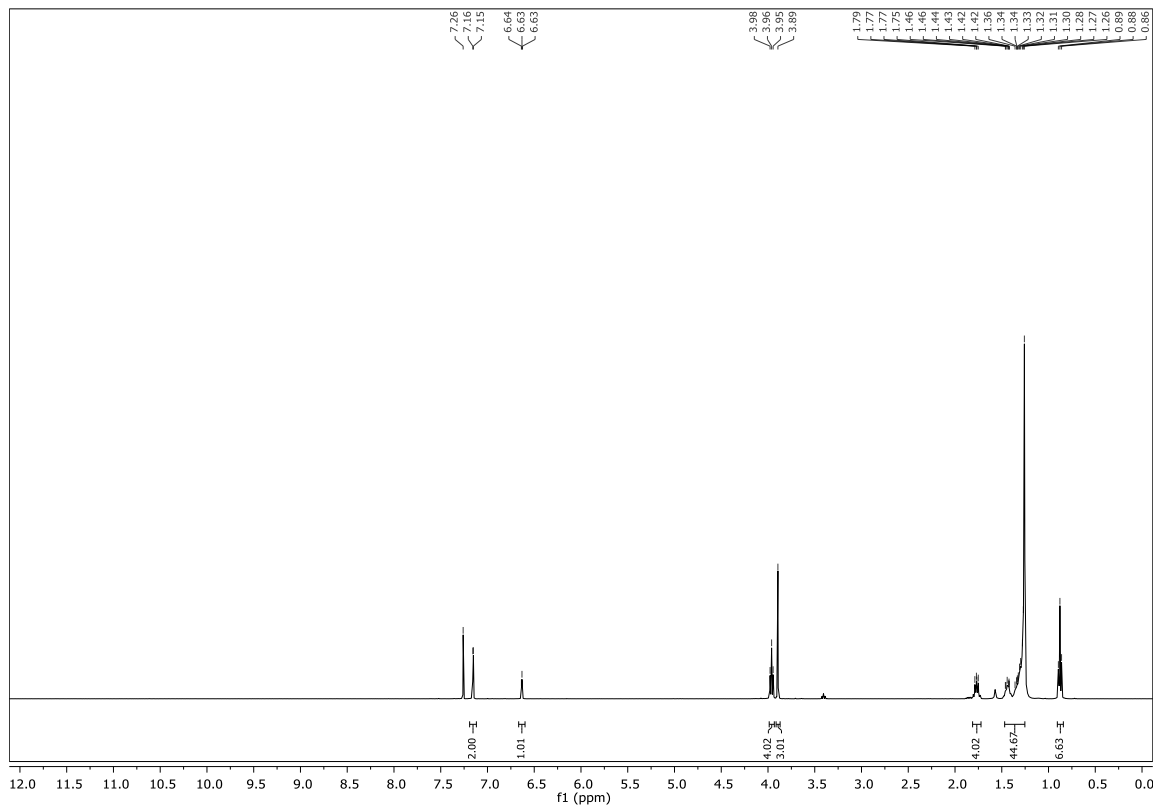
11.31 3,5-Didodecyloxybenzamid

Abbildung 11.70: ¹H-NMR-Spektrum von (67)

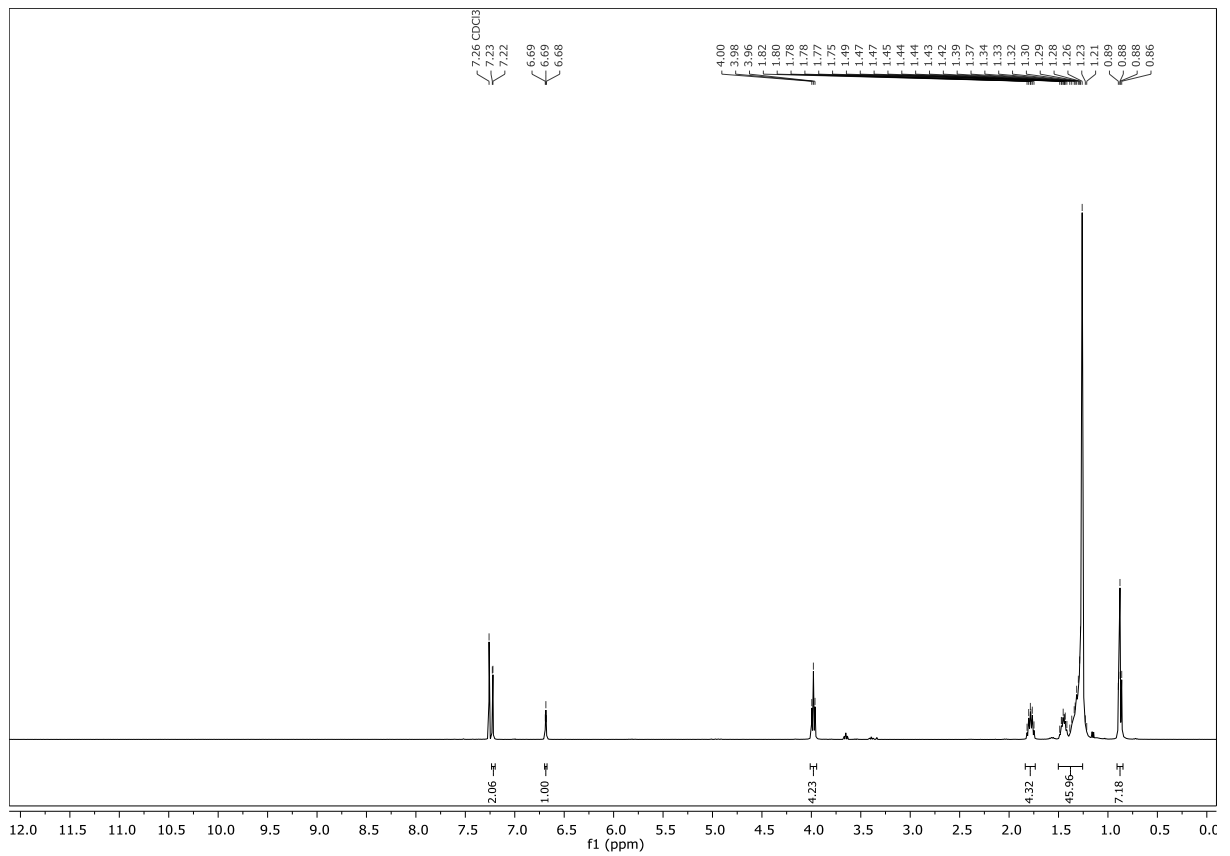
11.32 5-(3,5-Didodecyloxyphenyl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.71: ¹H-NMR-Spektrum von (70)

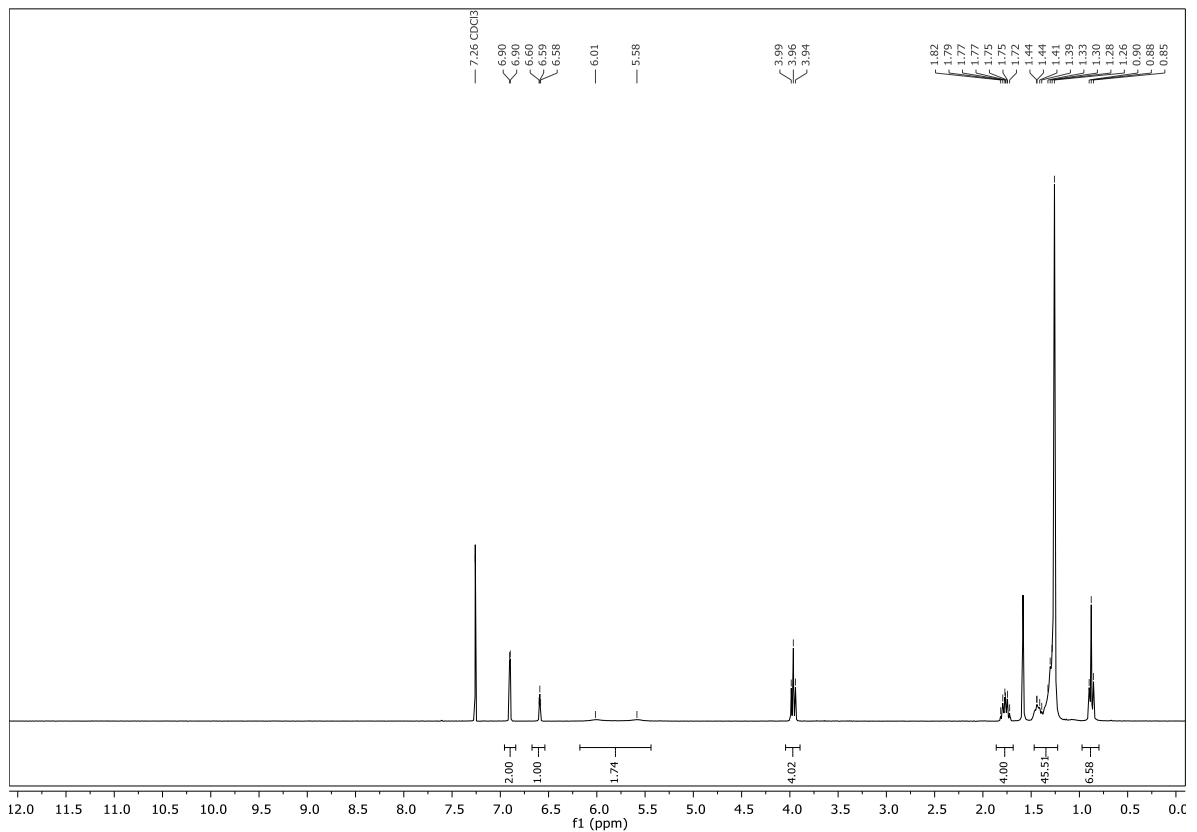
11.33 3,5-Ditetradecyloxybenzoesäuremethylester

Abbildung 11.72: ¹H-NMR-Spektrum von (62)

11.34 3,5-Ditetradecyloxybenzoesäure

Abbildung 11.73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (65)

11.35 3,5-Ditetradecyloxybenzamid

Abbildung 11.74: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (68)

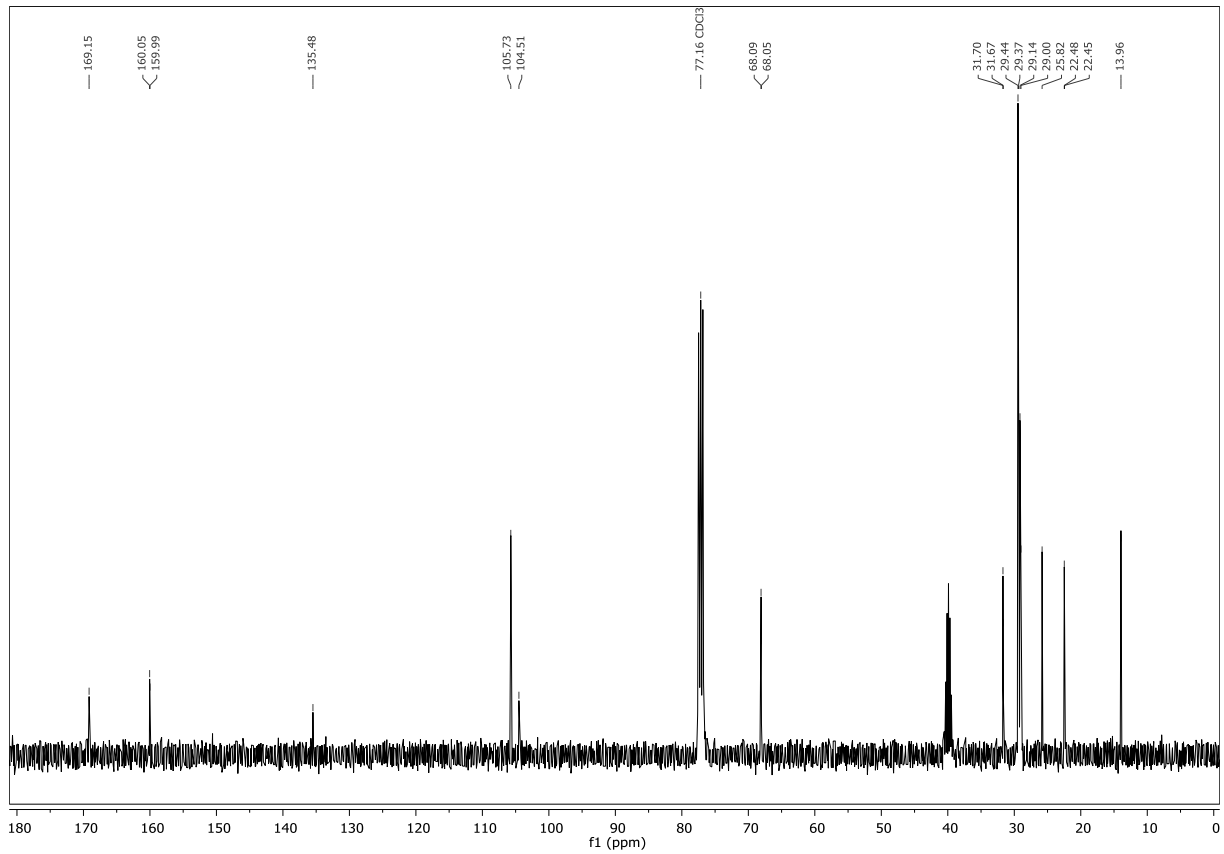


Abbildung 11.75: ¹³C-NMR-Spektrum von (68)

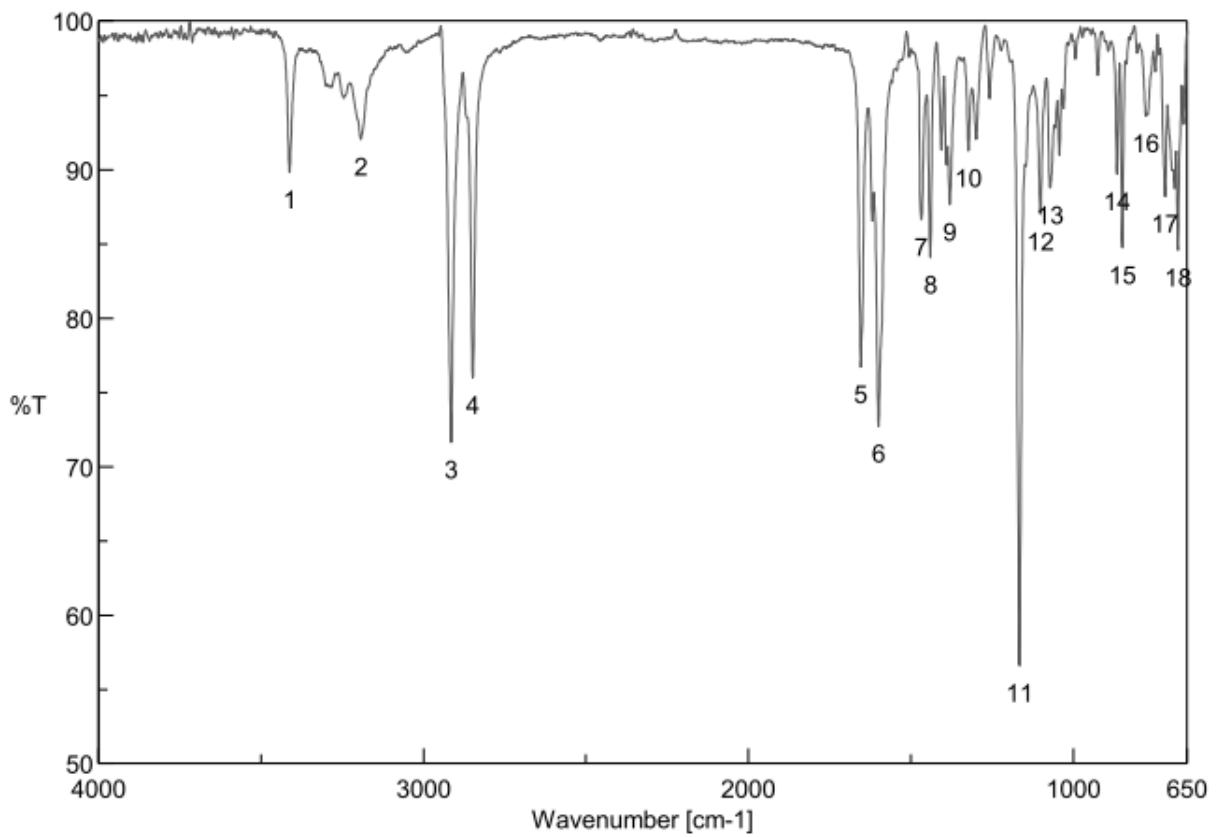
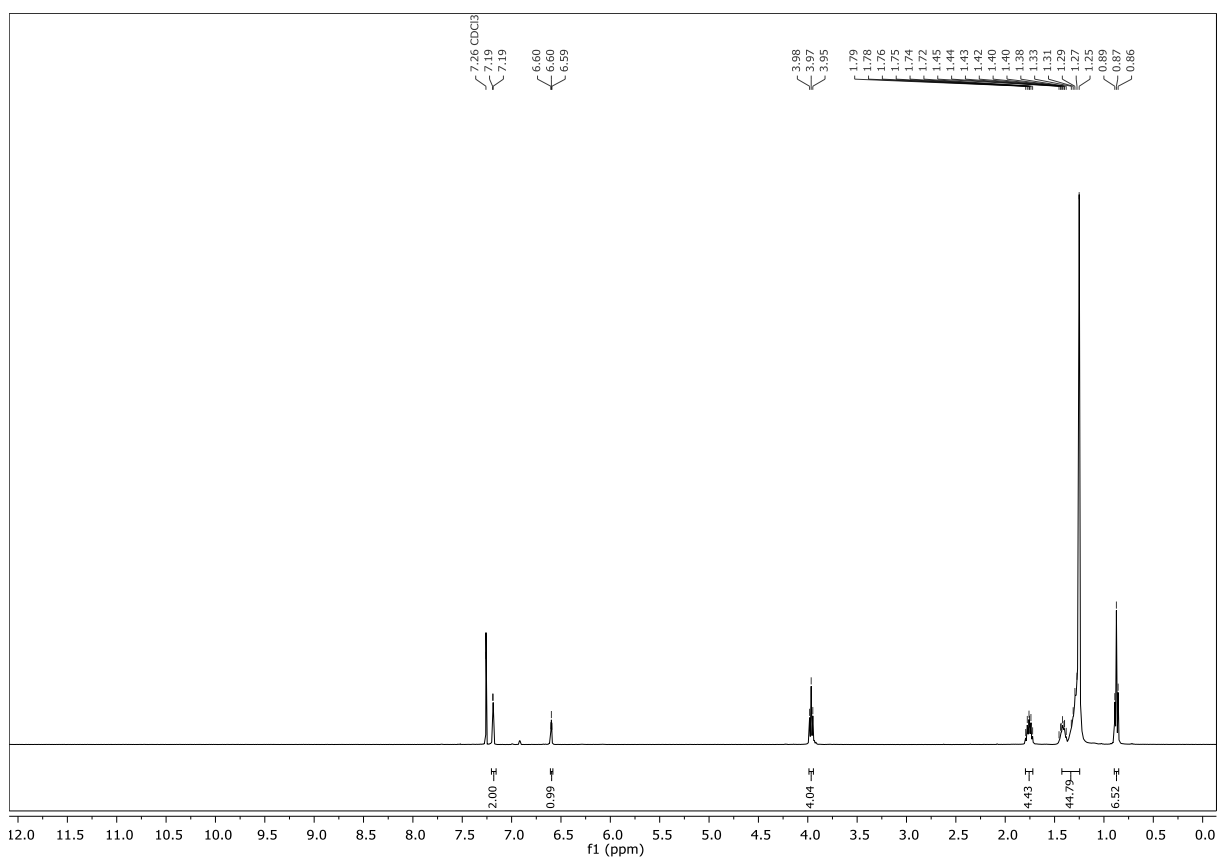
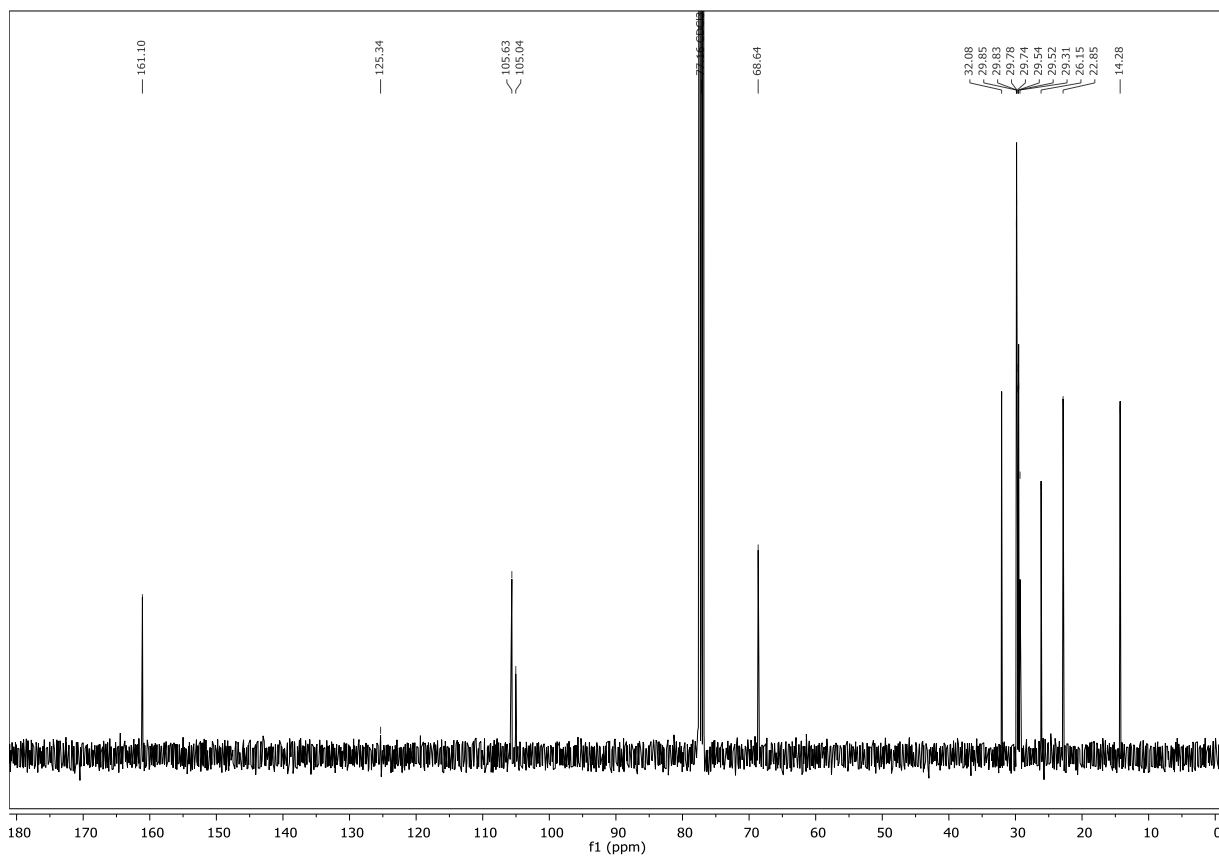


Abbildung 11.76: IR-Spektrum von (68)

11.36 5-(3,5-Ditetradecyloxyphenyl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.77: ¹H-NMR-Spektrum von (71)Abbildung 11.78: ¹³C-NMR-Spektrum von (71)

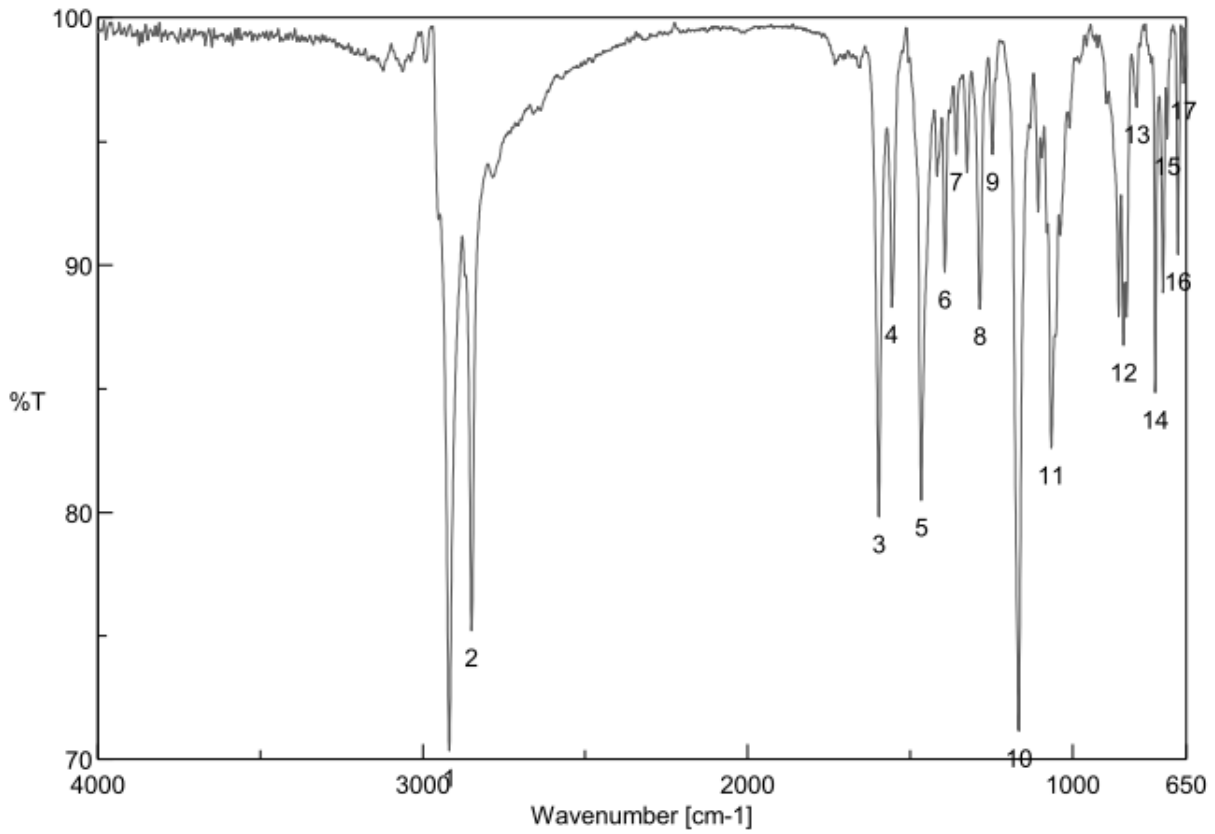


Abbildung 11.79: IR-Spektrum von (71)

11.37 Gallussäureethylester

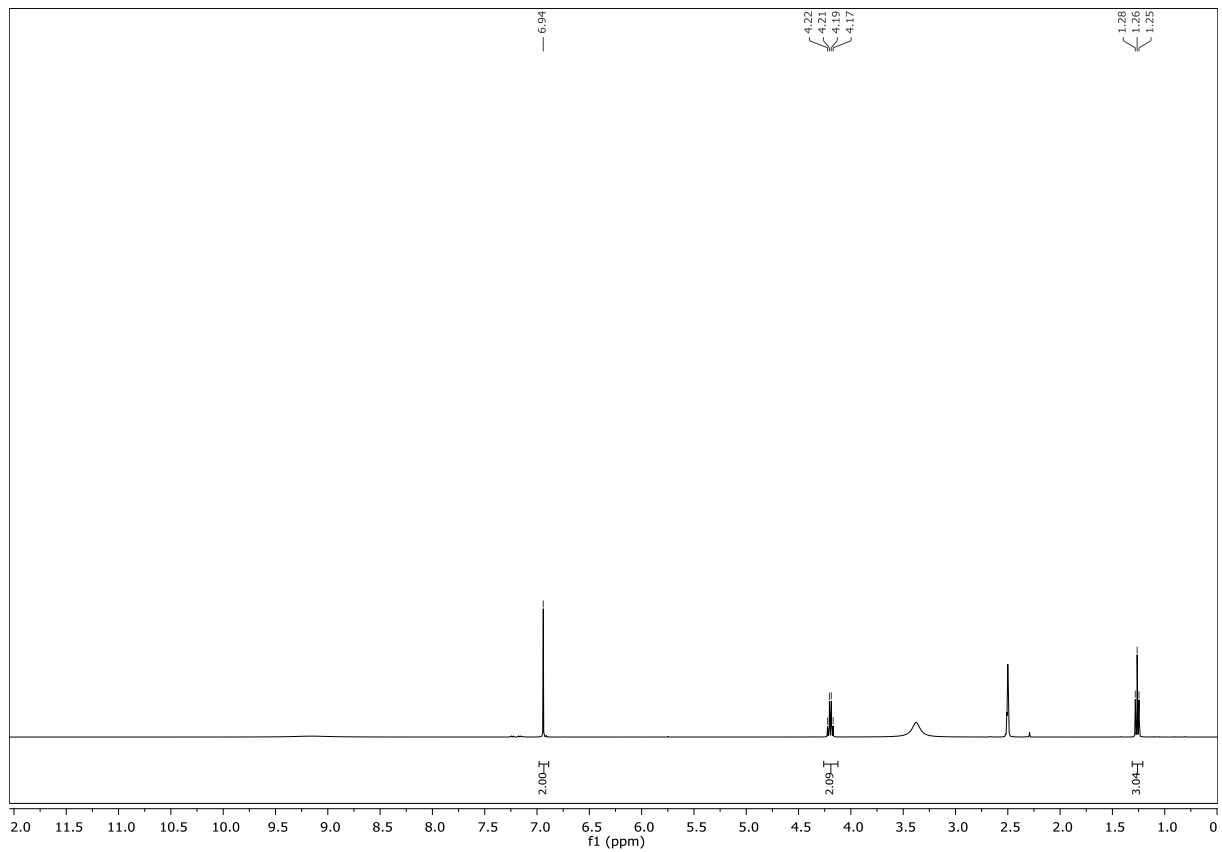
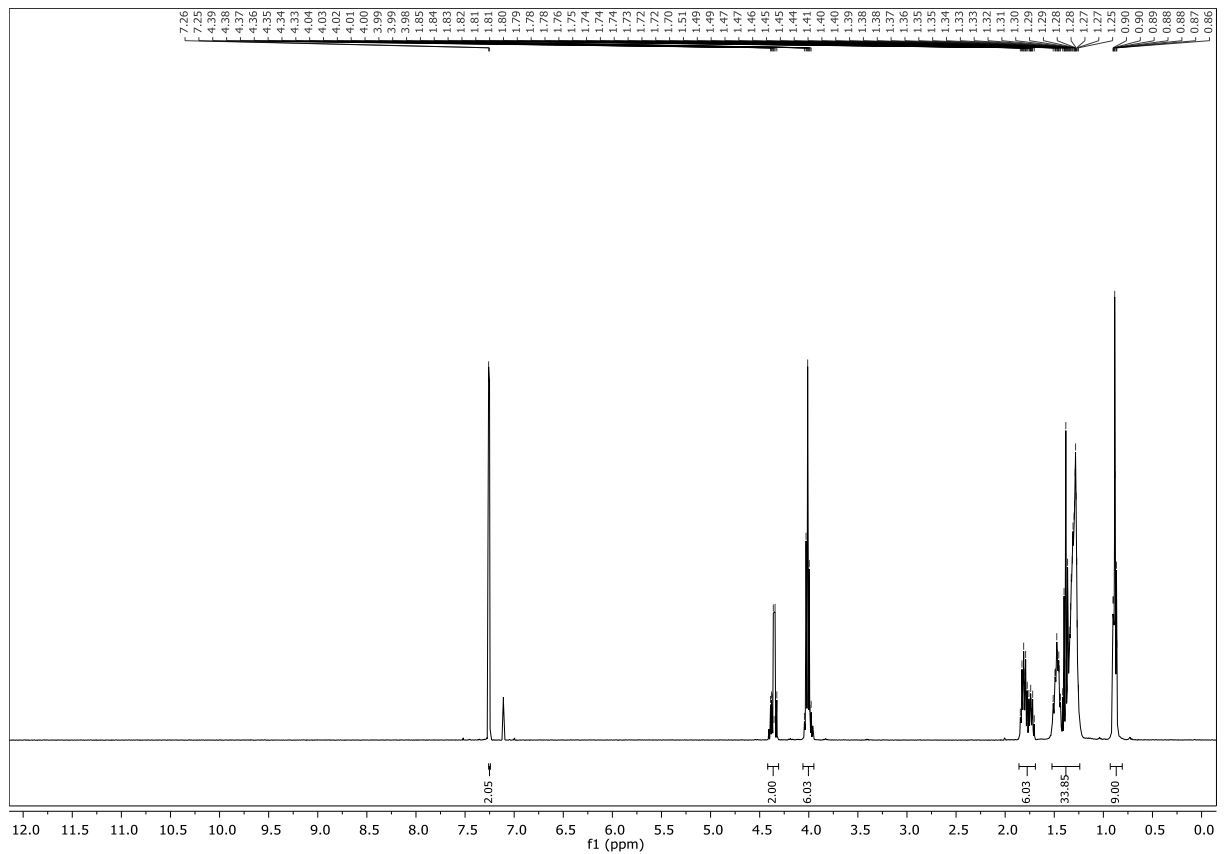
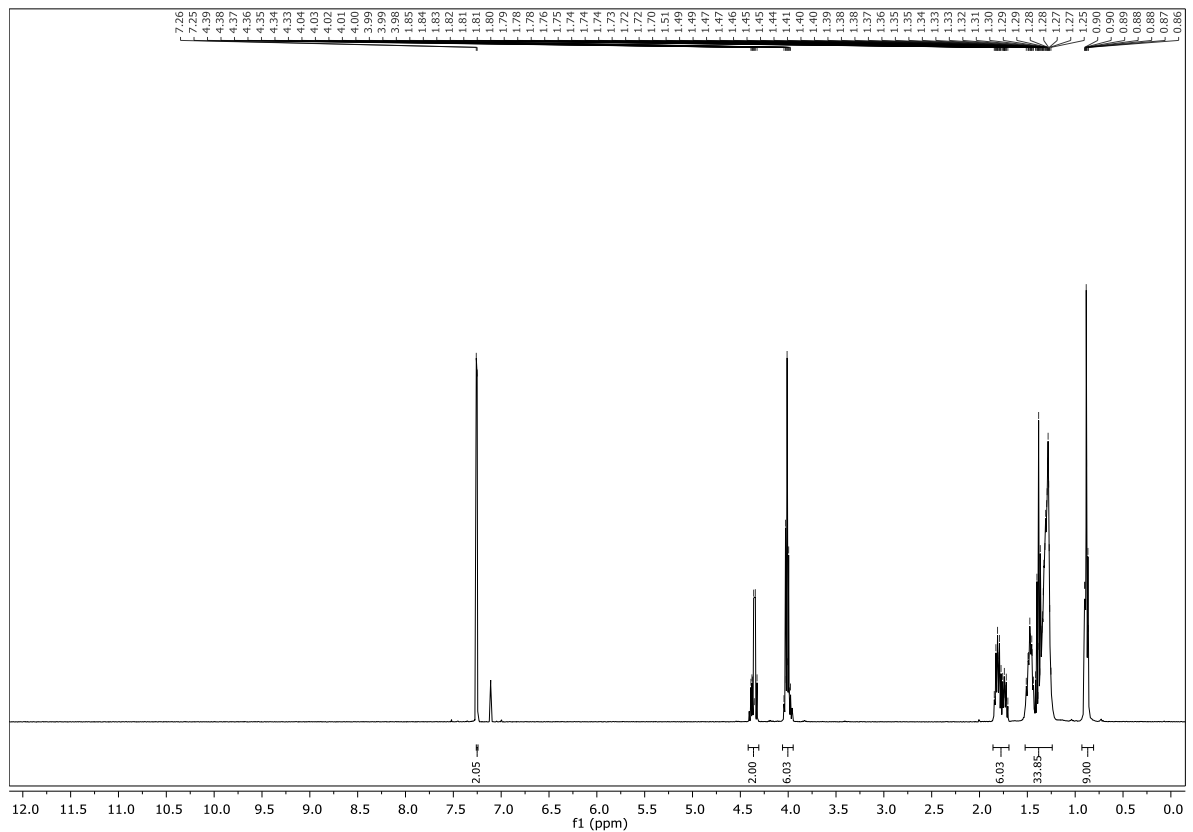


Abbildung 11.80: ¹H-NMR-Spektrum von (79)

11.38 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäureethylester

Abbildung 11.81: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (**80**)

11.39 3,4,5-Trioctyloxybenzoesäure

Abbildung 11.82: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (**83**)

11.40 3,4,5-Trioctyloxybenzamid

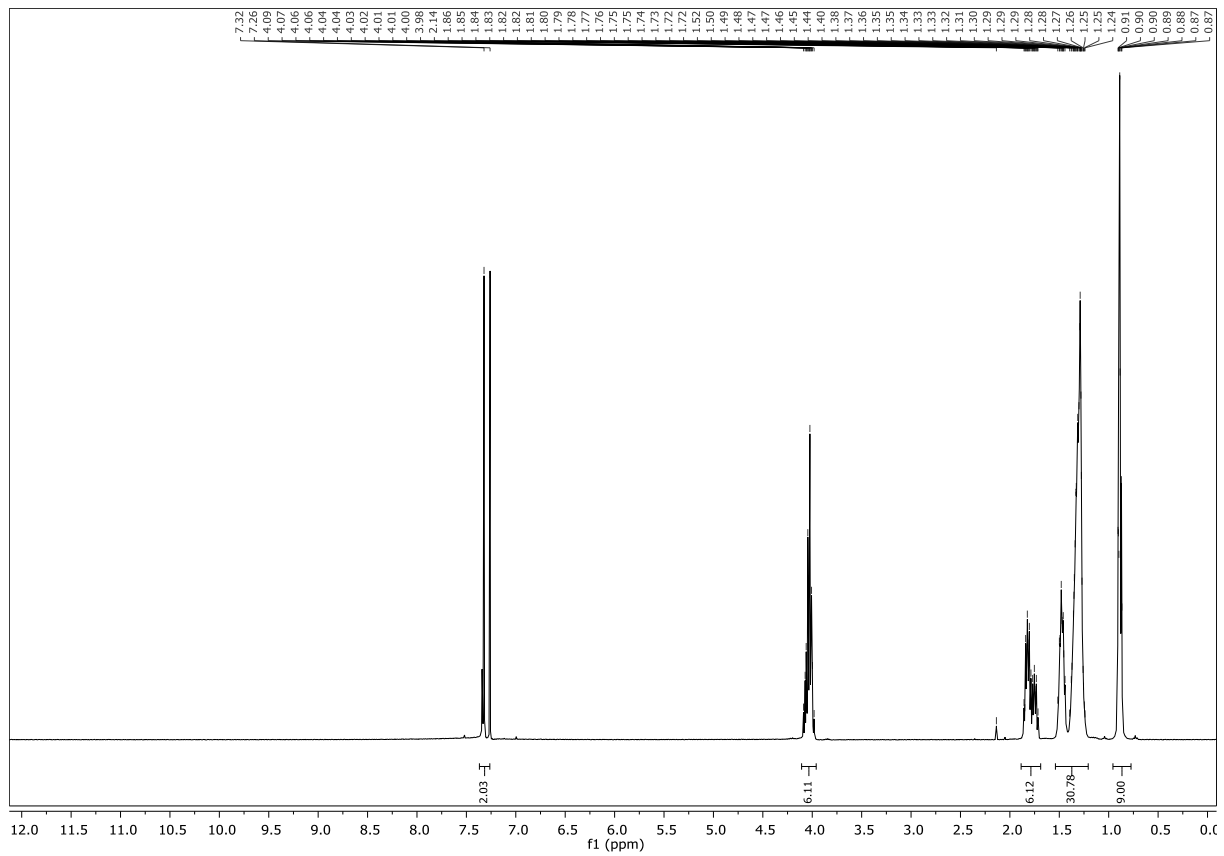


Abbildung 11.83: ¹H-NMR-Spektrum von (86)

11.41 5-(3,4,5-Trioctyloxyphenyl)-2H-tetrazol

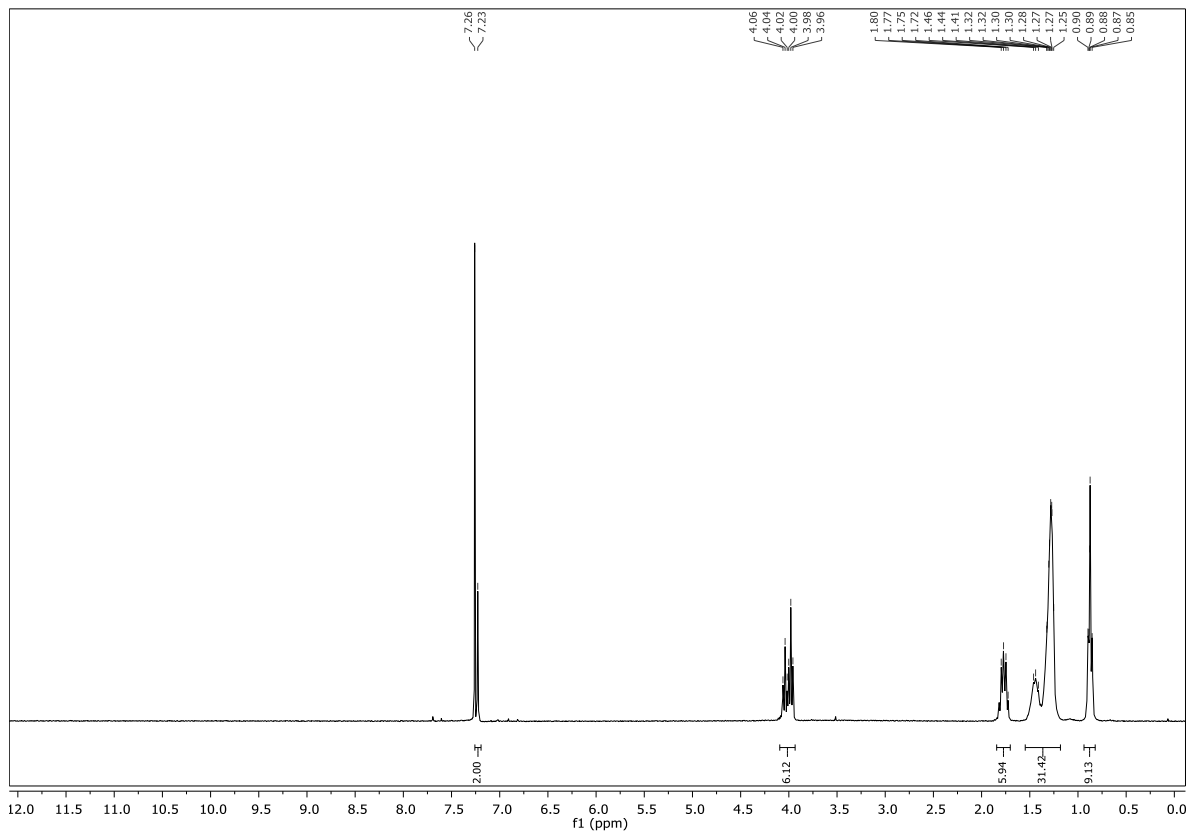
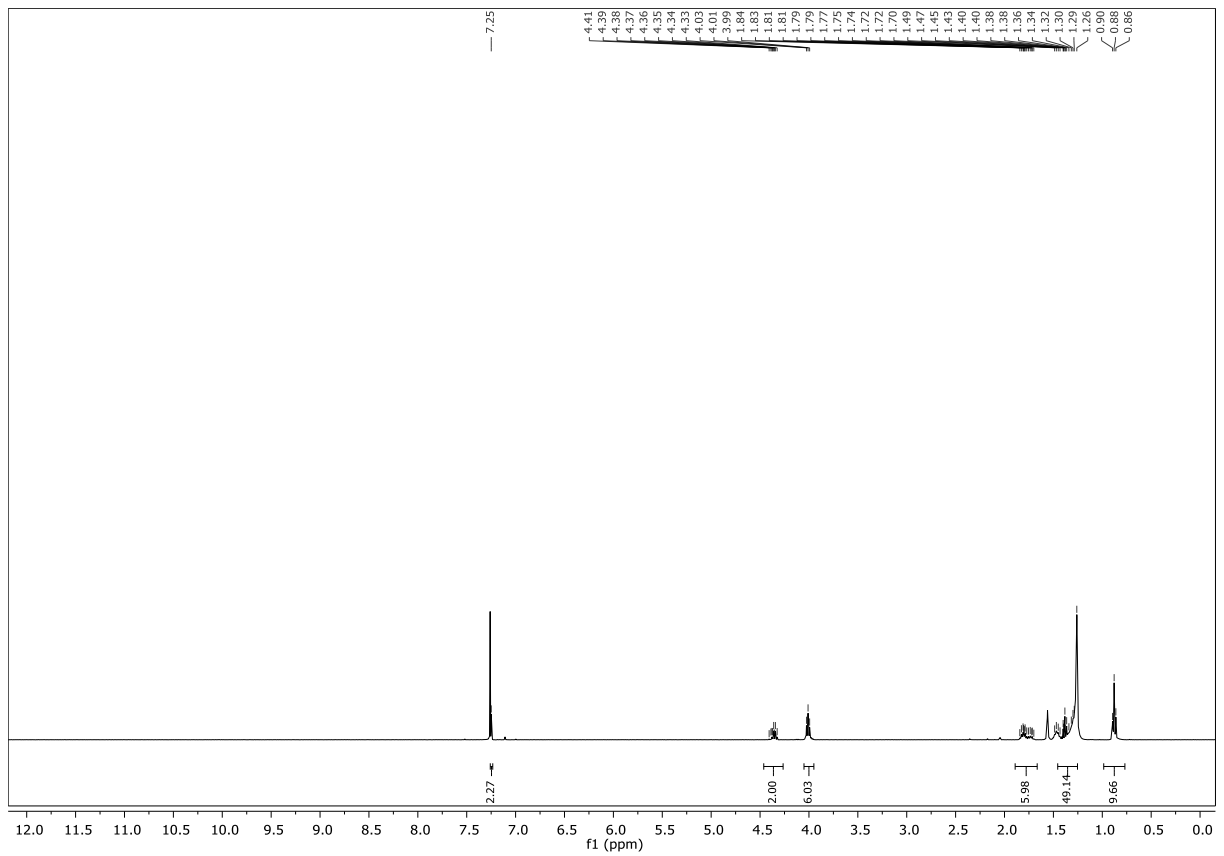
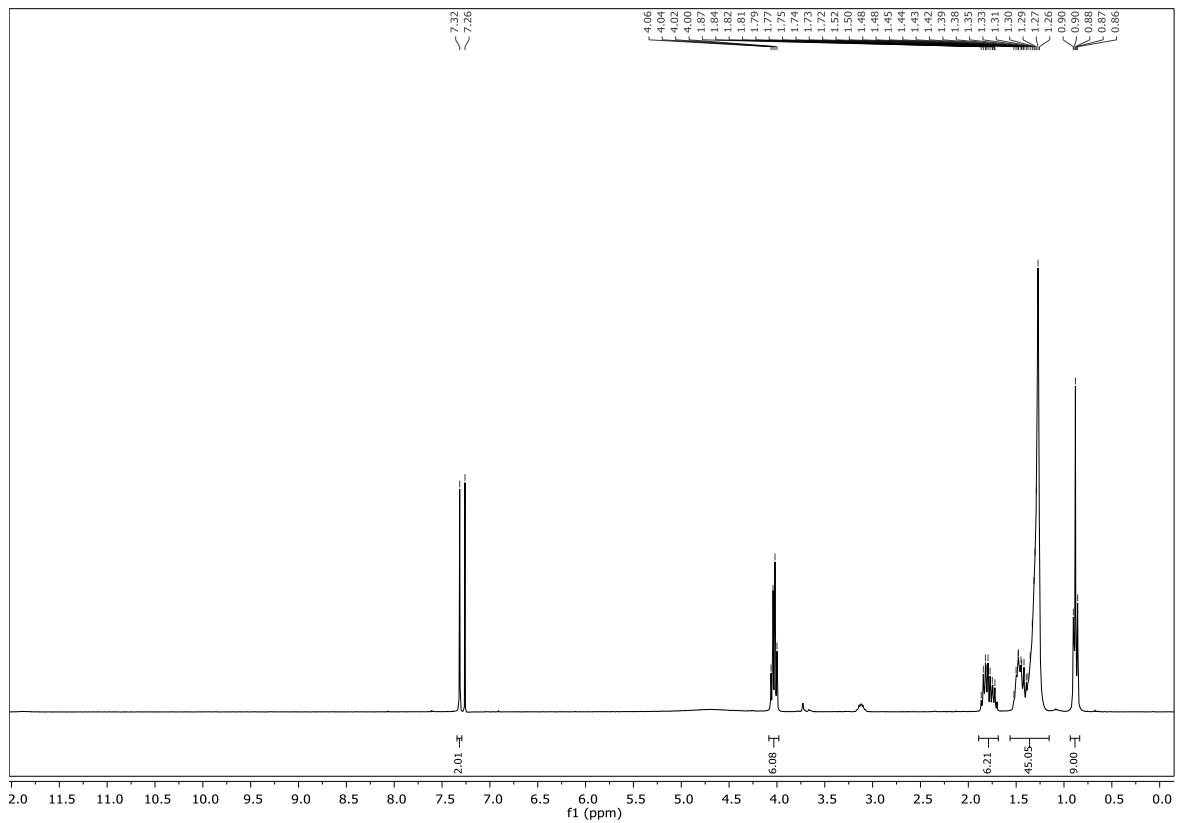


Abbildung 11.84: ¹H-NMR-Spektrum von (89)

11.42 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäureethylester

Abbildung 11.85: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (81)

11.43 3,4,5-Tridecyloxybenzoesäure

Abbildung 11.86: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (84)

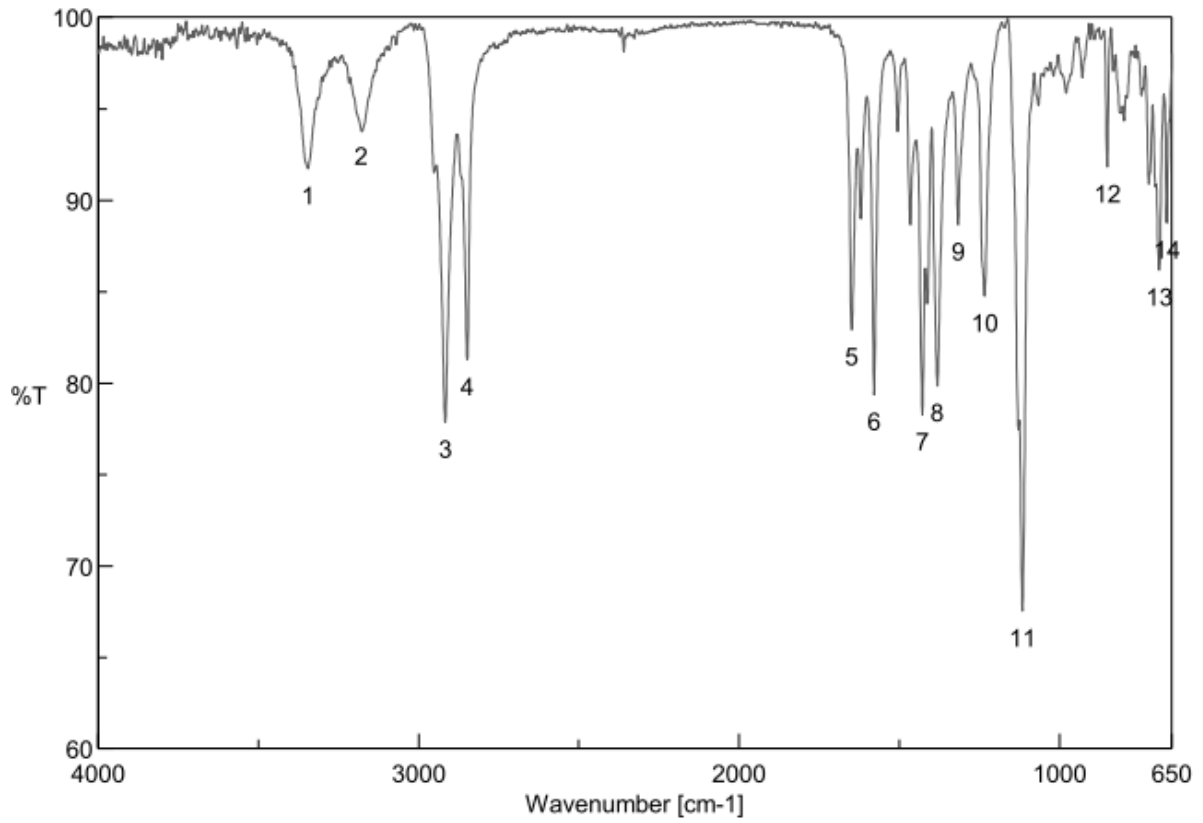
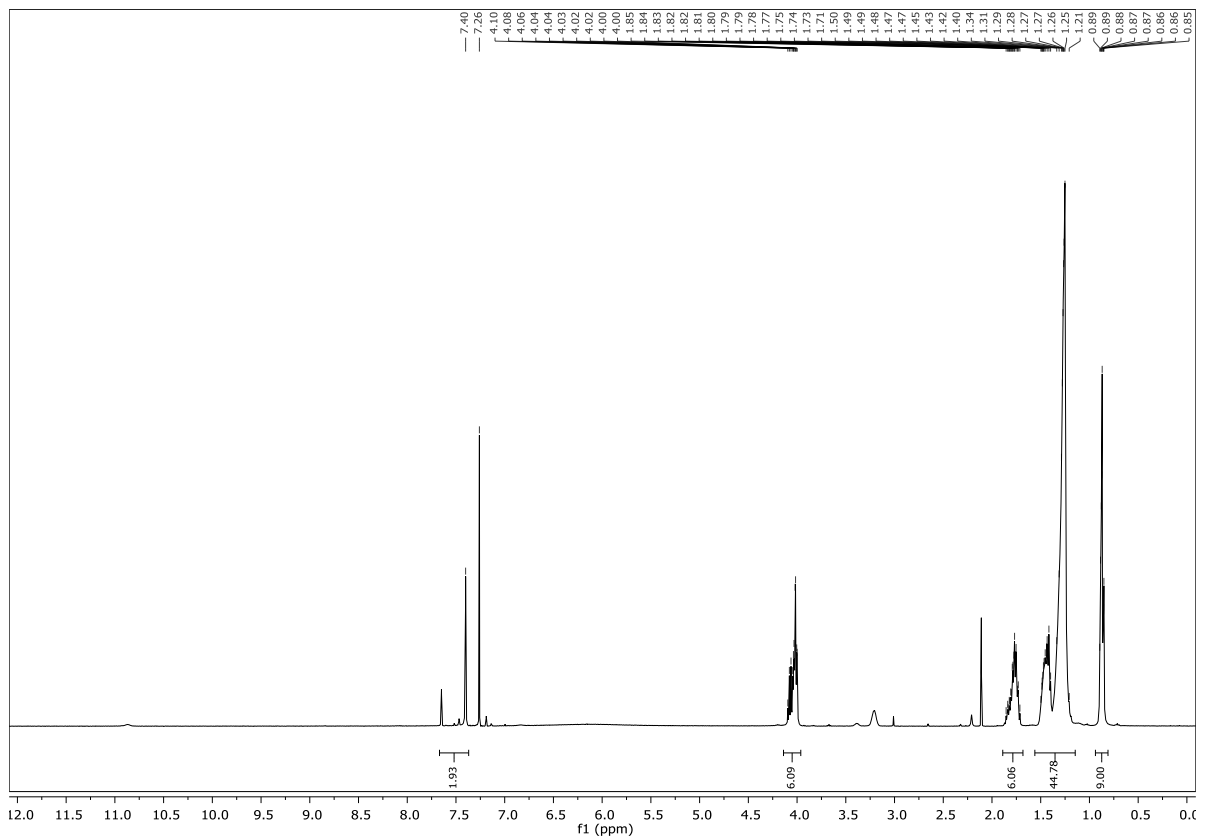


Abbildung 11.89: IR-Spektrum von (87)

11.45 5-(3,4,5-Tridecyloxyphenyl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.90: ¹H-NMR-Spektrum von (90)

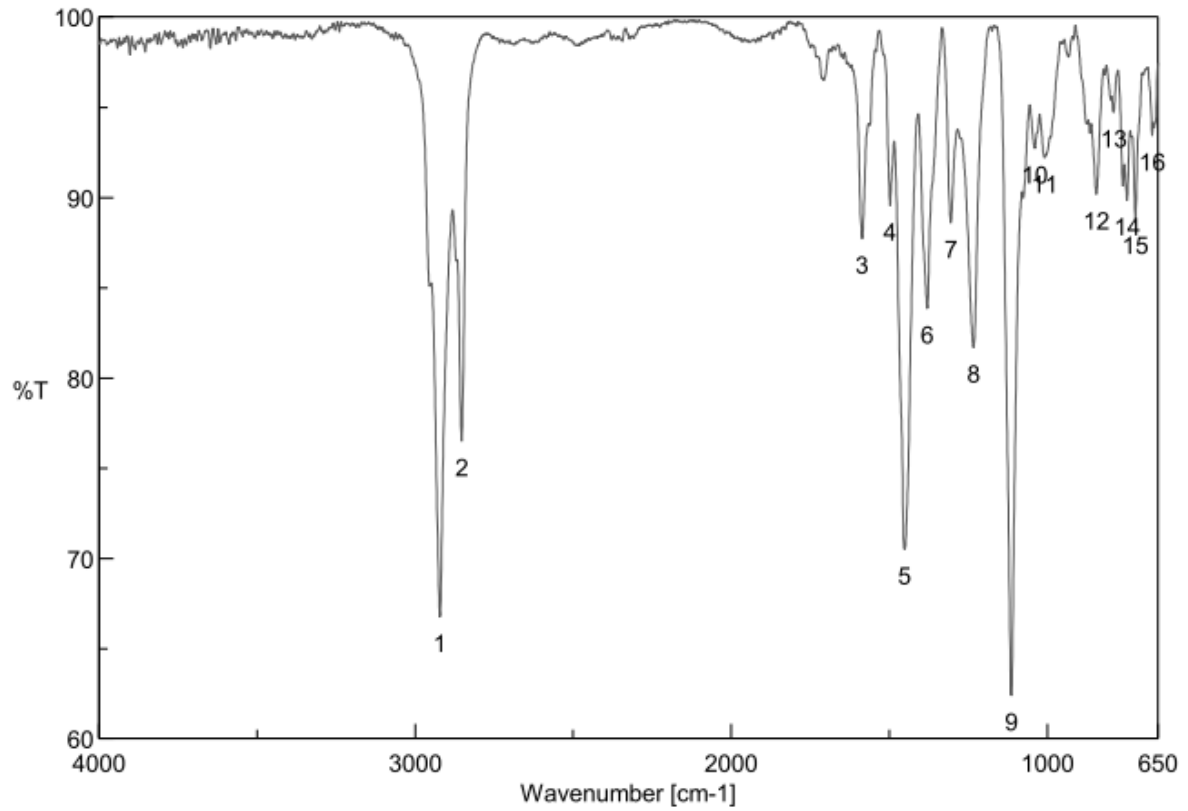


Abbildung 11.91: IR-Spektrum von (90)

11.46 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäureethylester

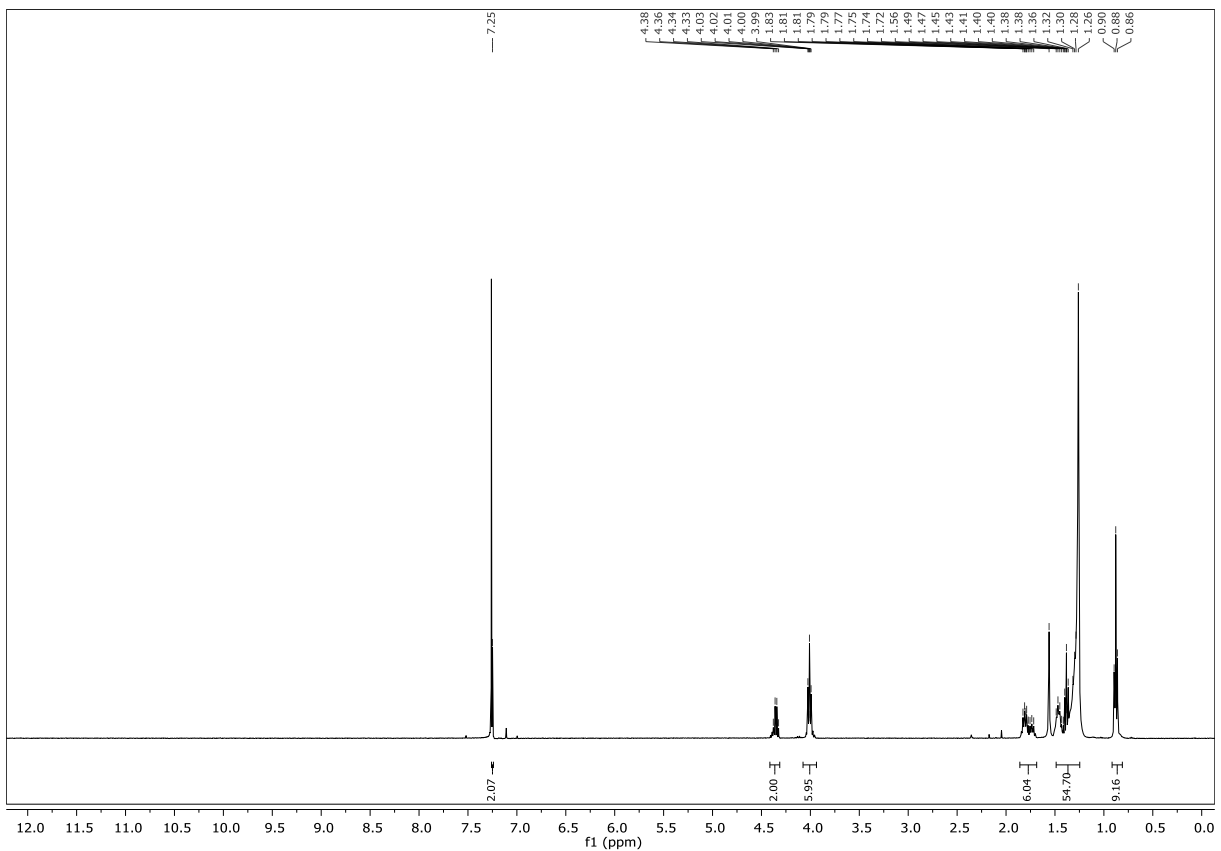


Abbildung 11.92: ¹H-NMR-Spektrum von (82)

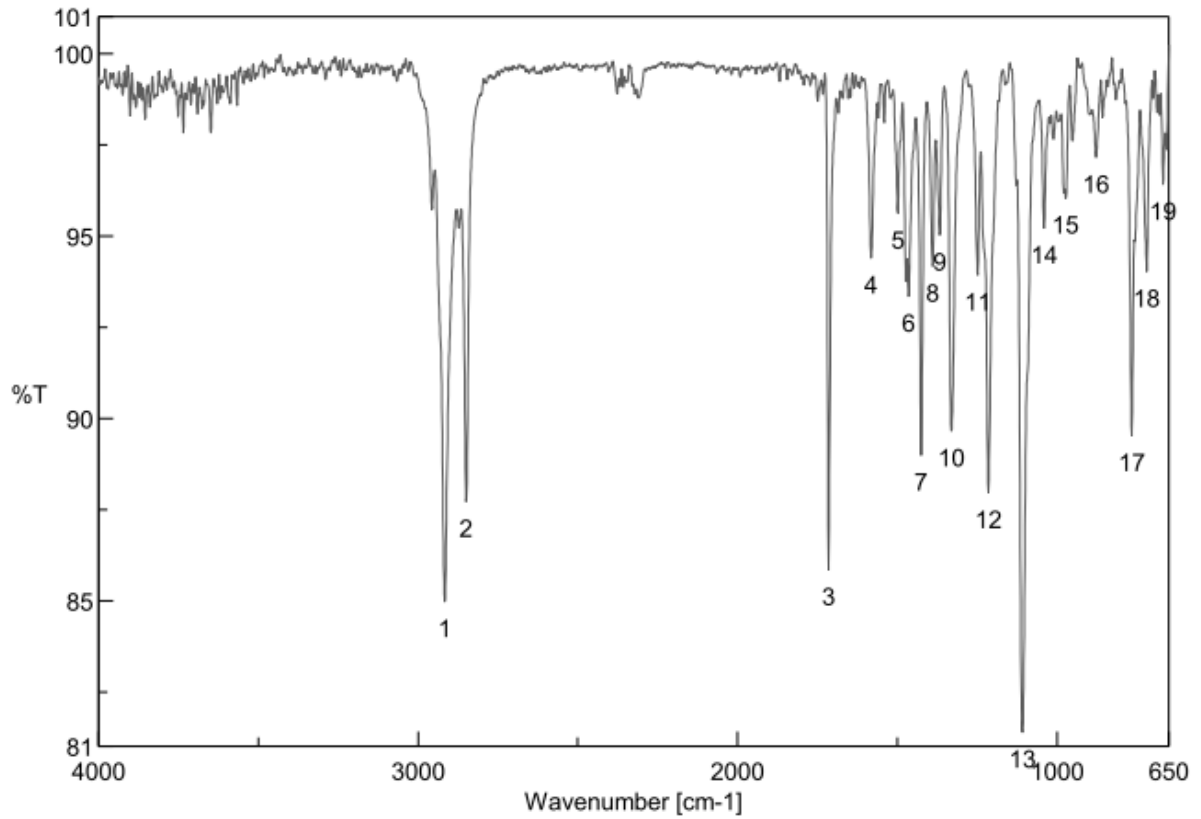
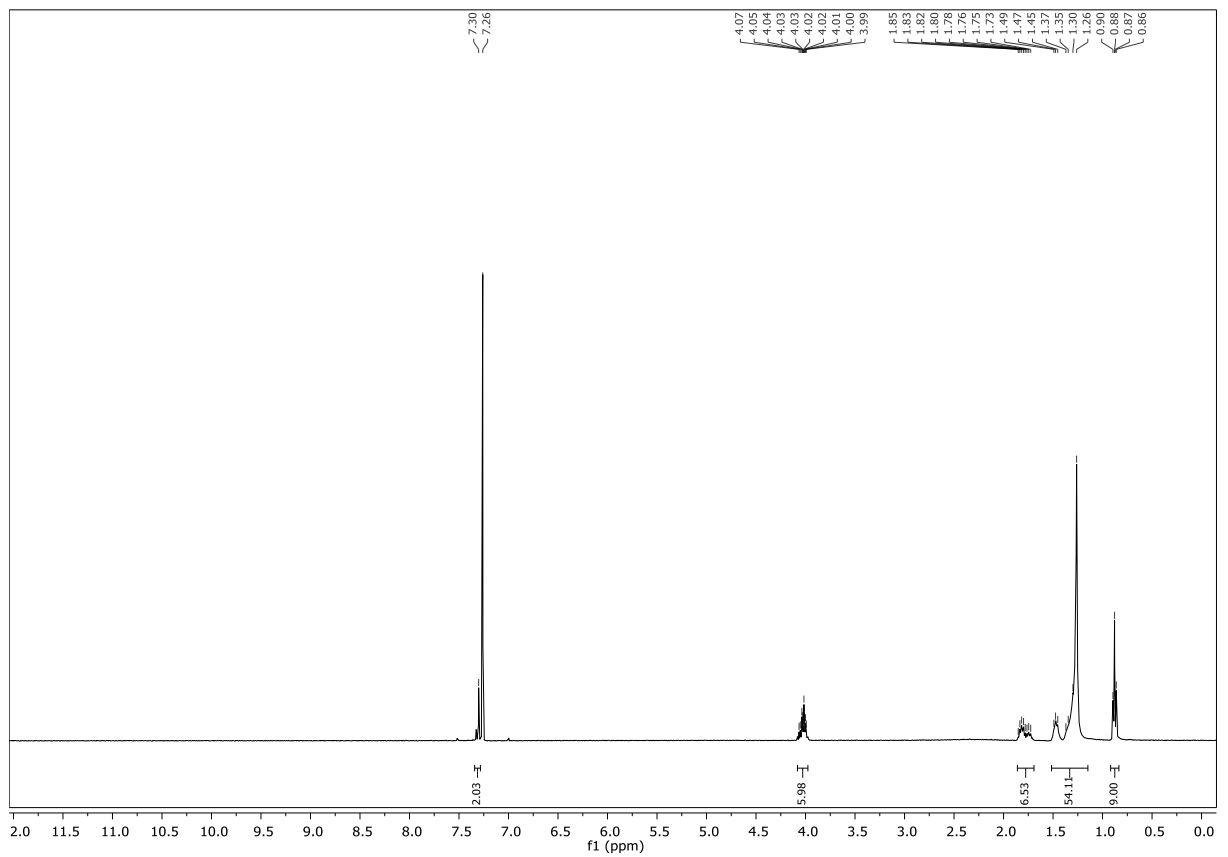


Abbildung 11.93: IR-Spektrum von (82)

11.47 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure

Abbildung 11.94: ^1H -NMR-Spektrum von (85)

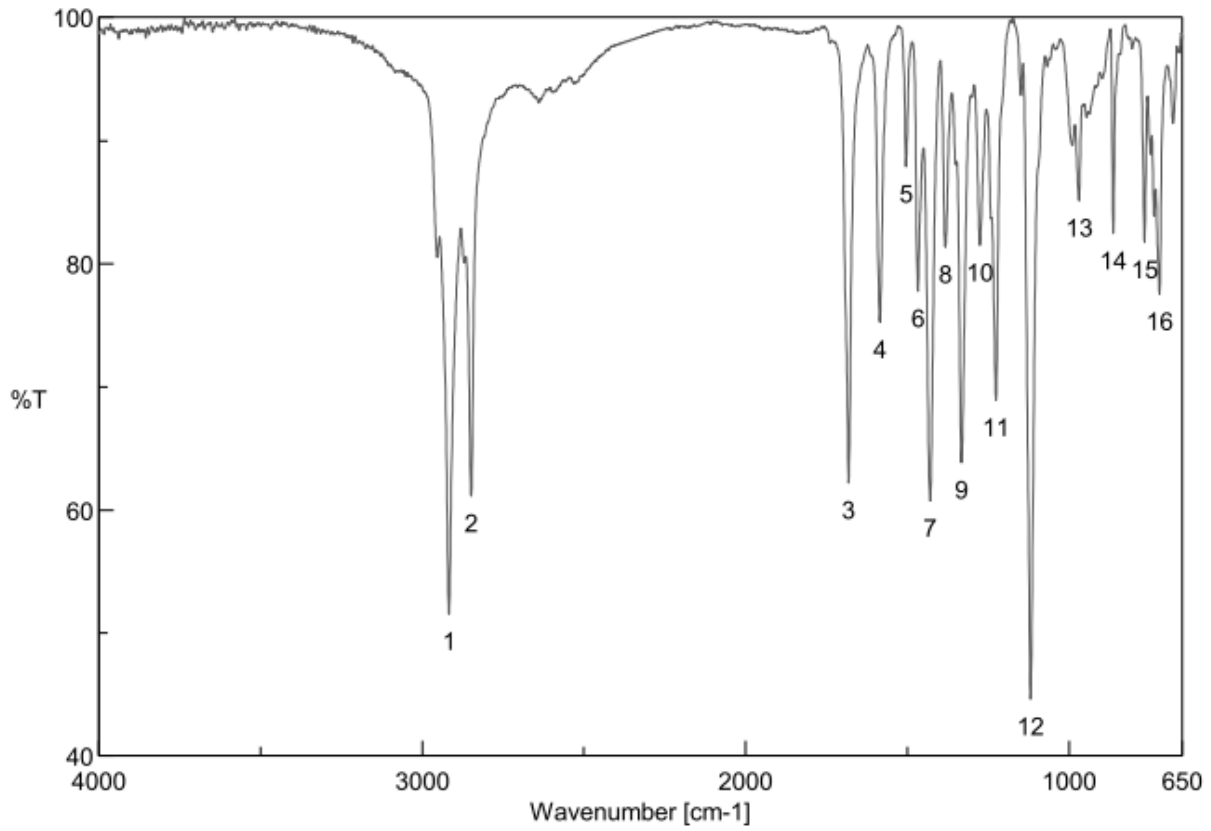


Abbildung 11.95: IR-Spektrum von (85)

11.48 3,4,5-Tridodecyloxybenzamid

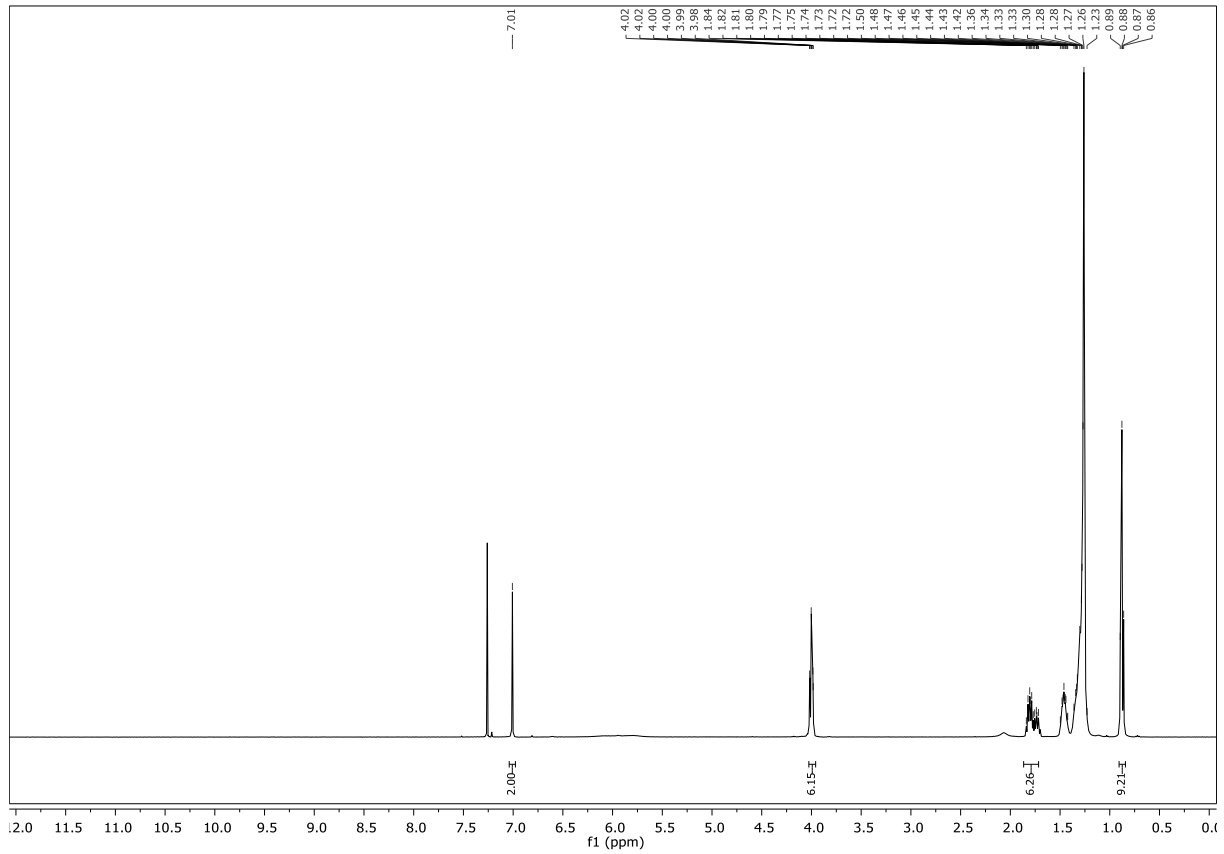


Abbildung 11.96: ¹H-NMR-Spektrum von (88)

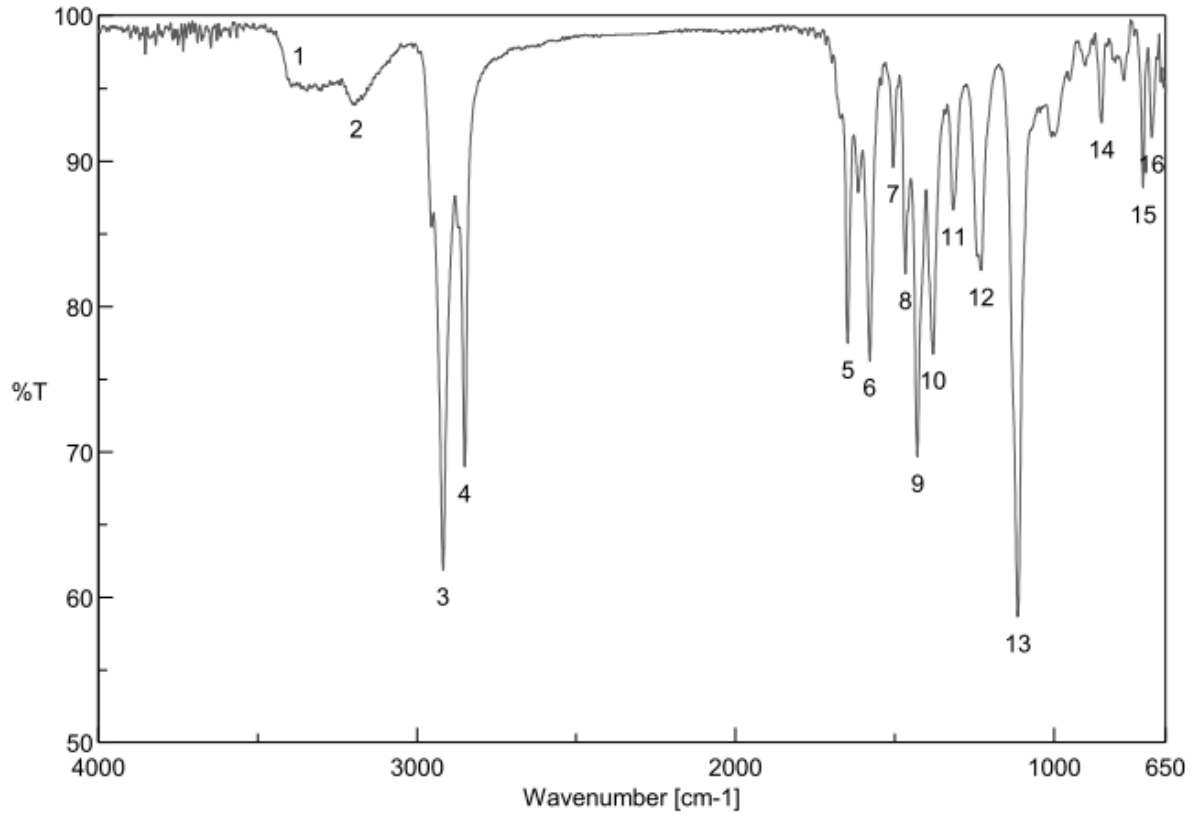
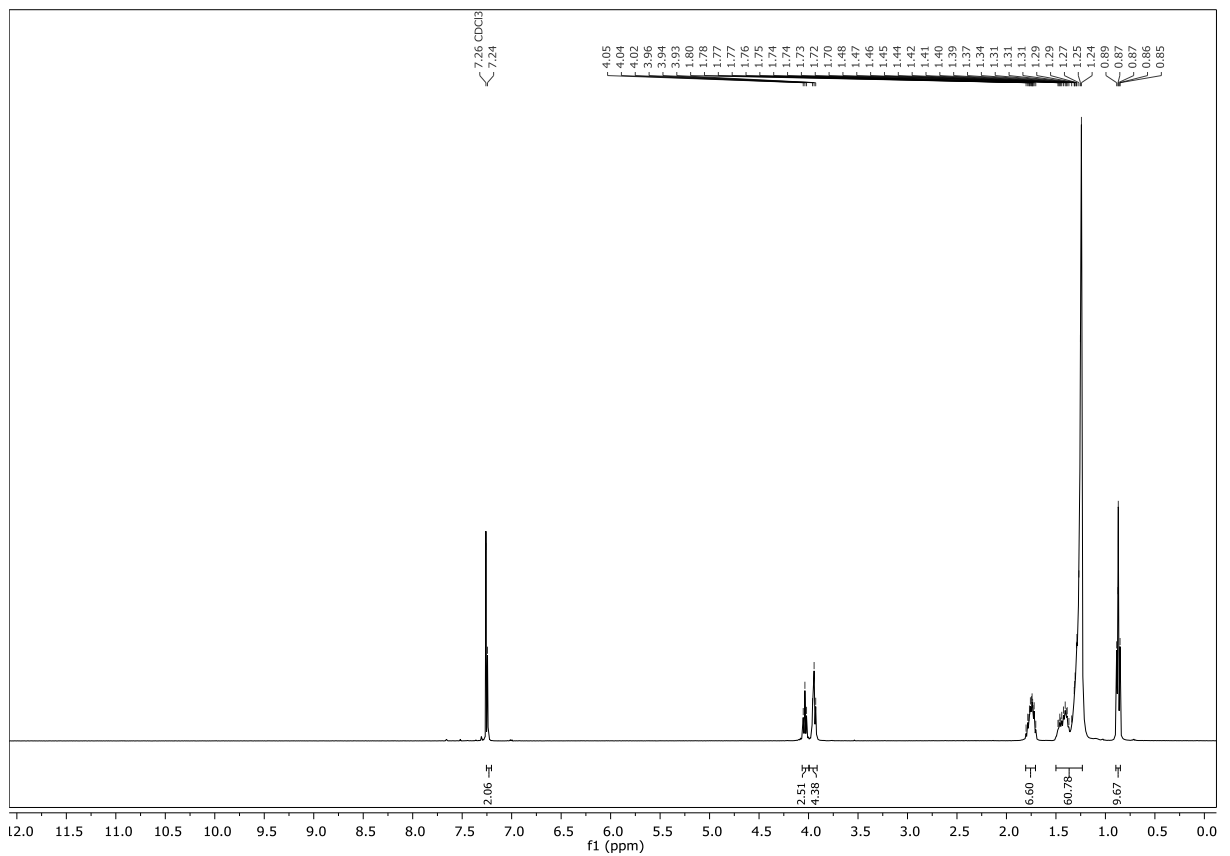


Abbildung 11.97: IR-Spektrum von (85)

11.49 5-(3,4,5-Tridodecyloxyphenyl)-2H-tetrazol

Abbildung 11.98: ¹H-NMR-Spektrum von (91)

11.50 Gallussäuremethylester

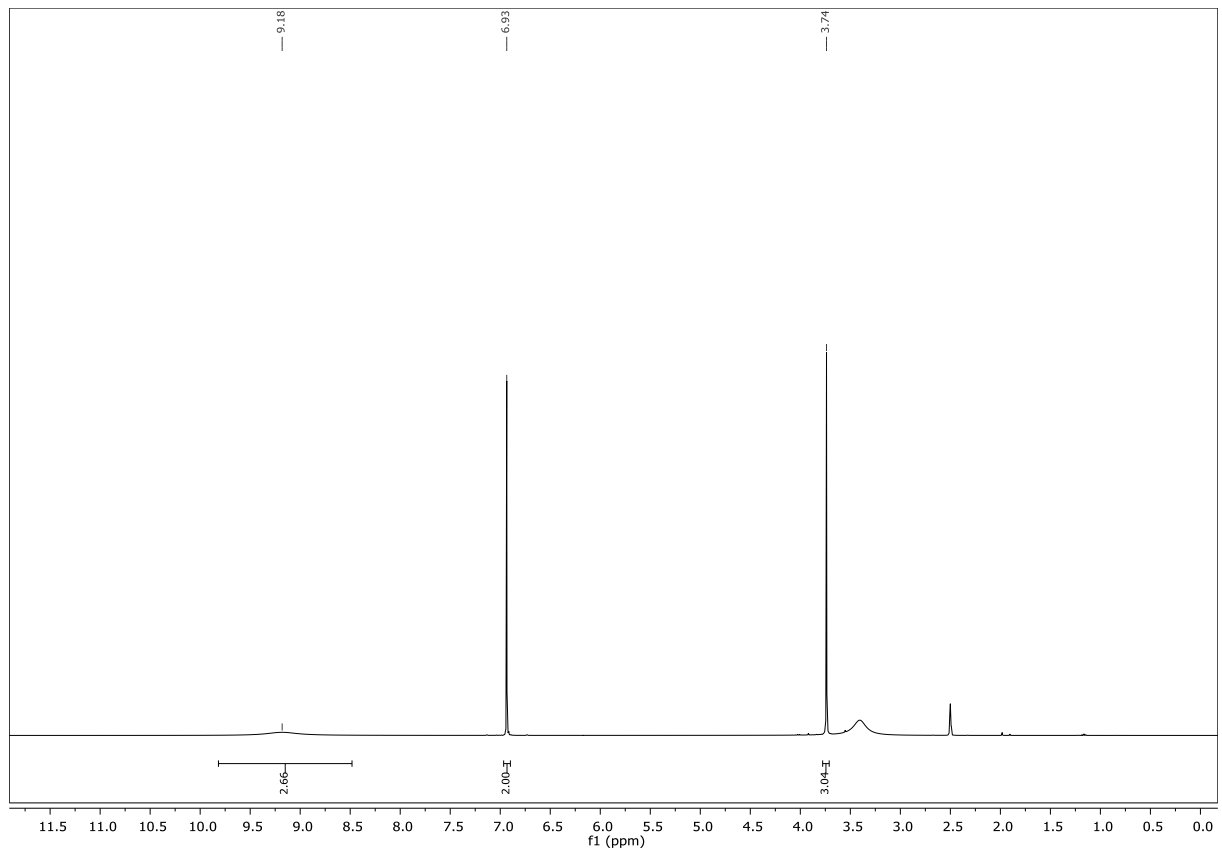


Abbildung 11.99: ¹H-NMR-Spektrum von (127)

11.51 Dimethyl 4,4'-(1-hydroxy-2-oxoethan-1,2-diyl)dibenzoat

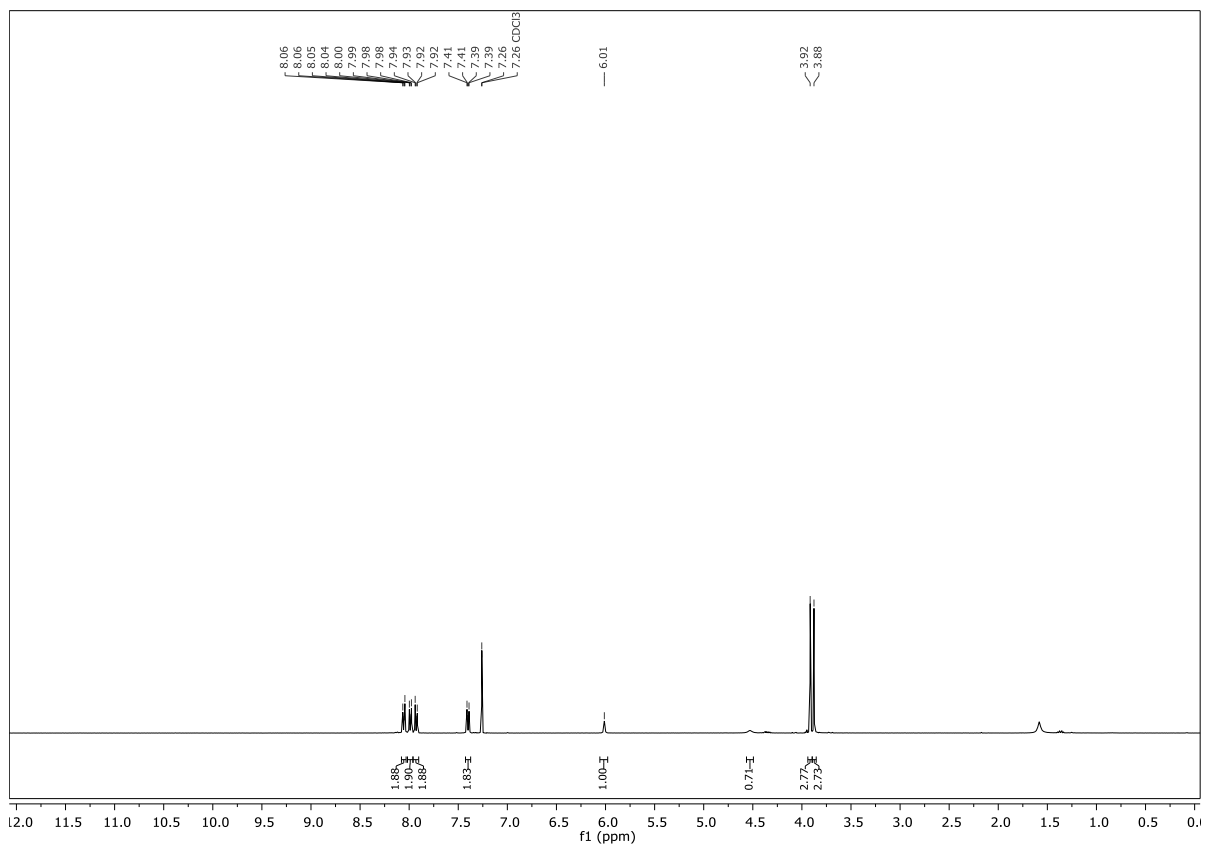
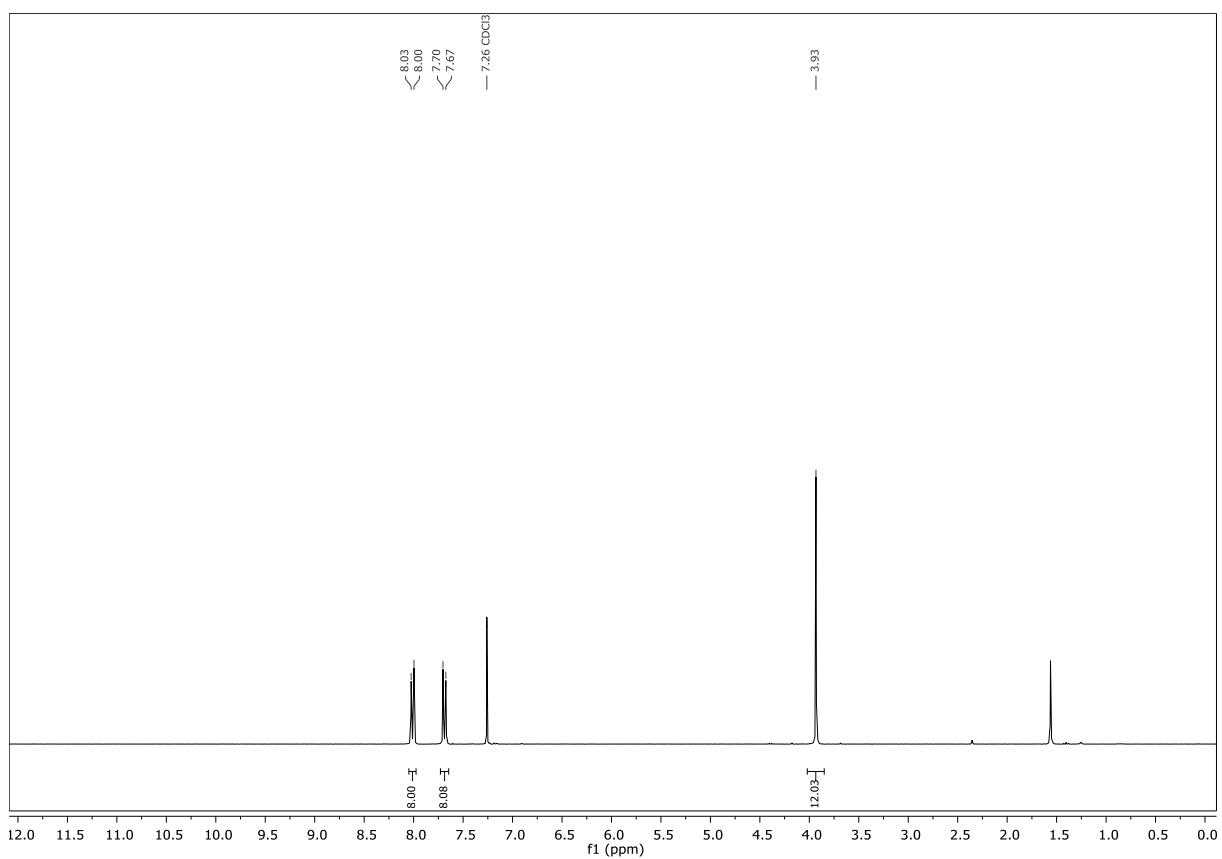
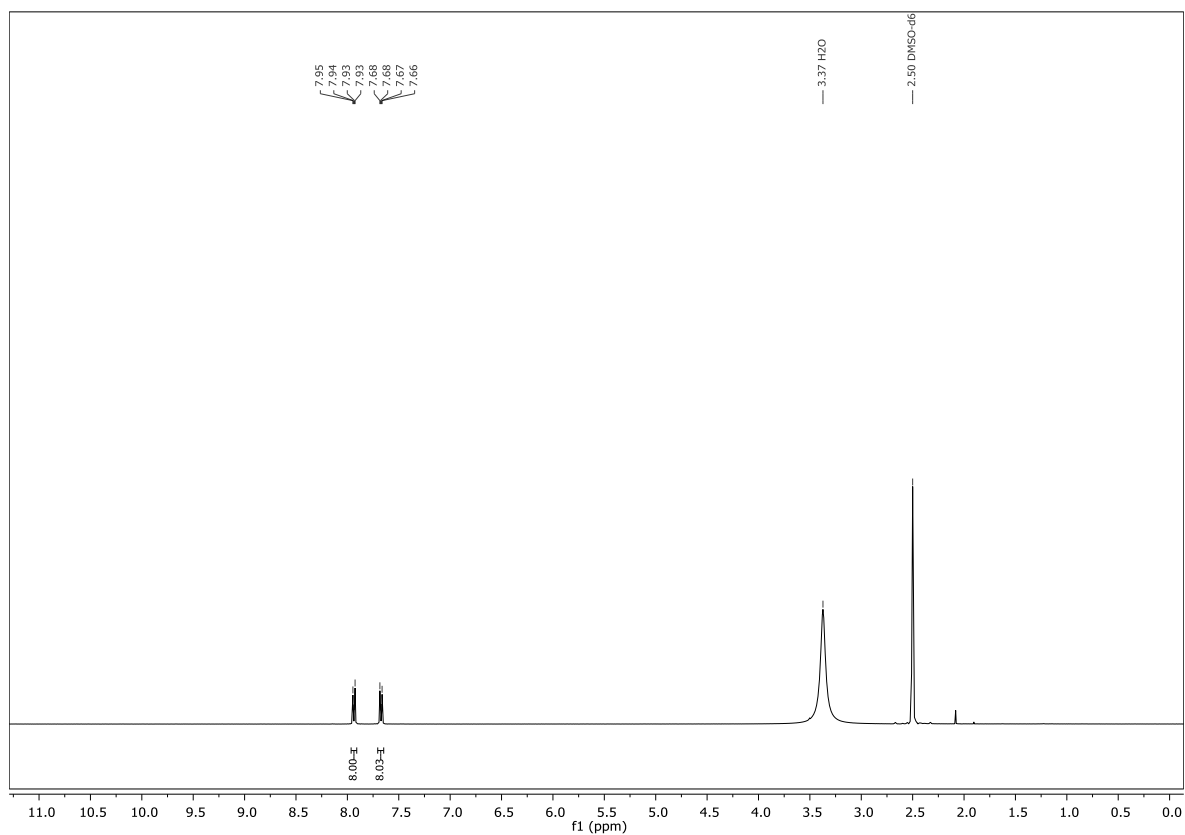


Abbildung 11.100: ¹H-NMR-Spektrum von (42)

11.52 2,3,5,6-Tetrakis(4'-methoxycarbonylphenyl)pyrazin

Abbildung 11.101: ¹H-NMR-Spektrum von (43)

11.53 2,3,5,6-Tetrakis(4'-carboxyphenyl)pyrazin

Abbildung 11.102: ¹H-NMR-Spektrum von (44)

11.54 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dioctyloxythiophen-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

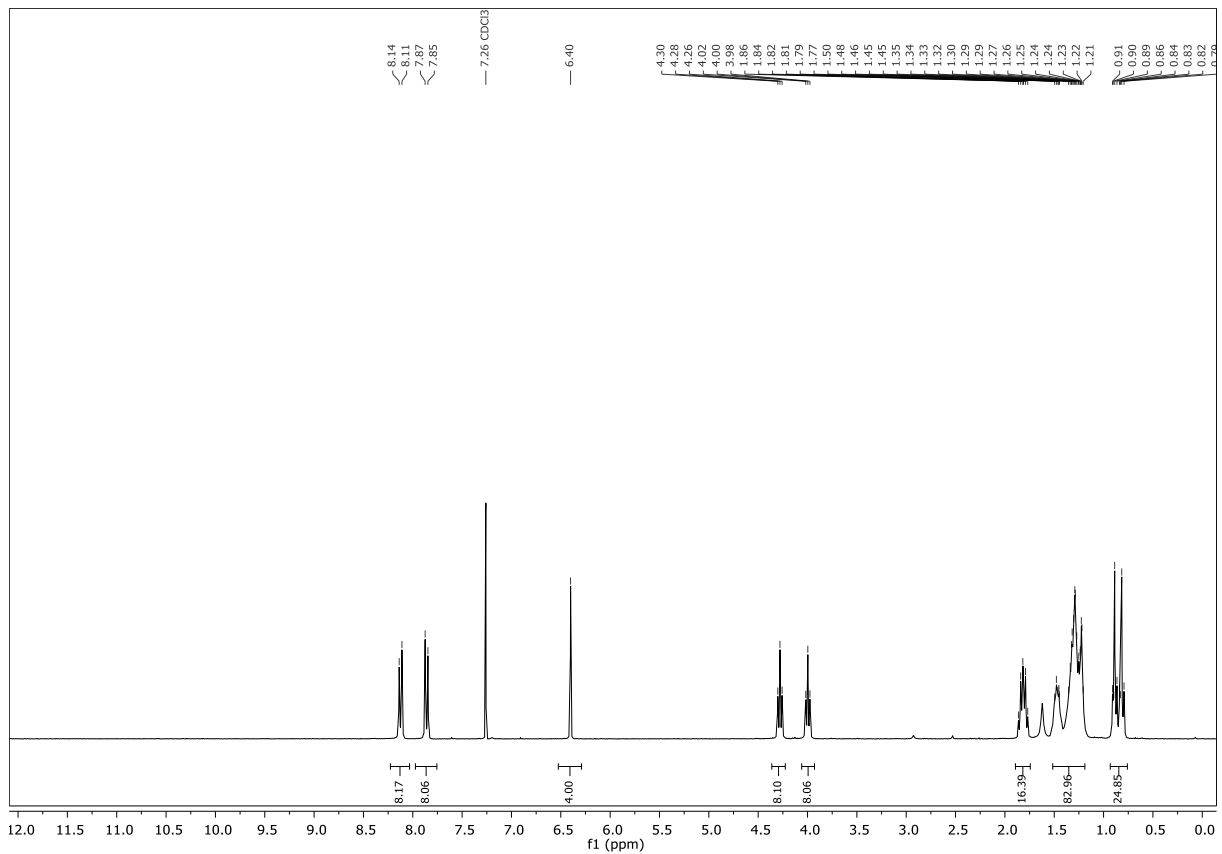


Abbildung 11.103: ¹H-NMR-Spektrum von TOPPTH8

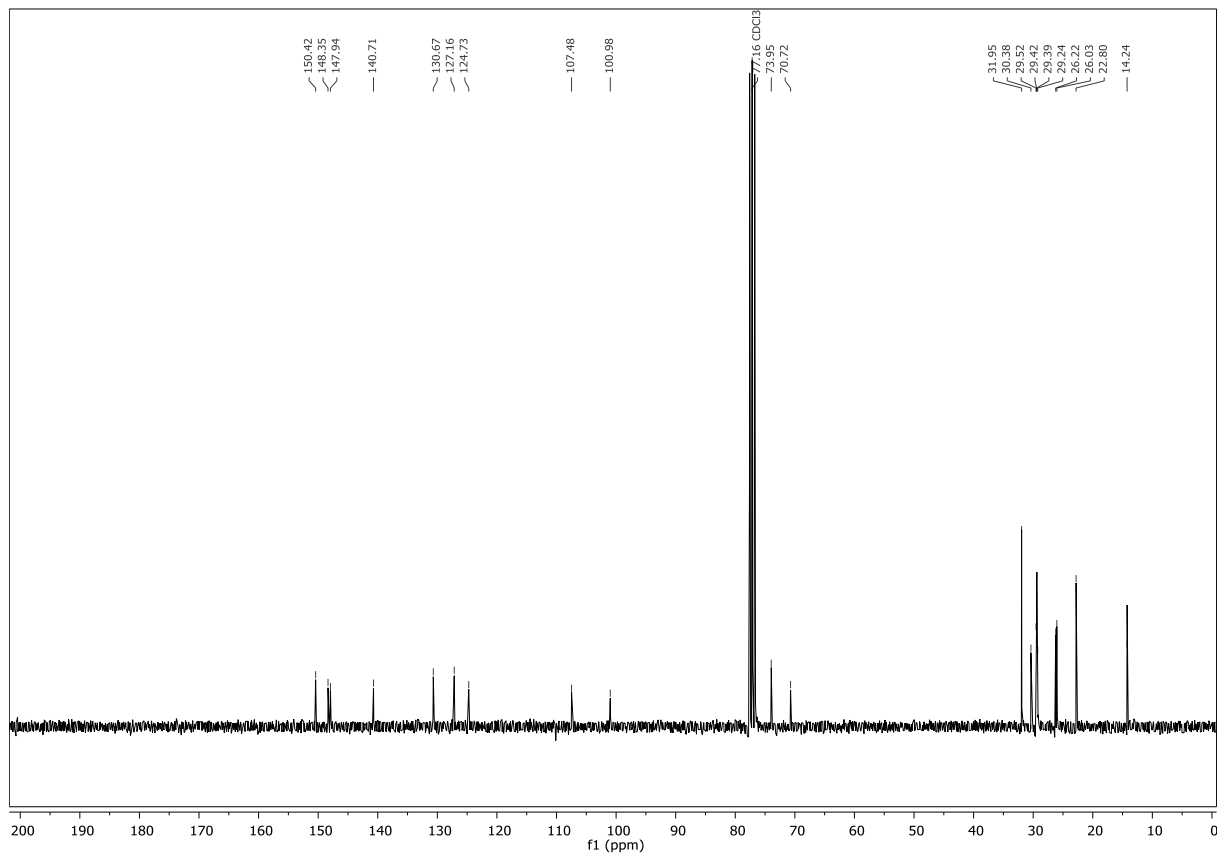


Abbildung 11.104: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPPTH8

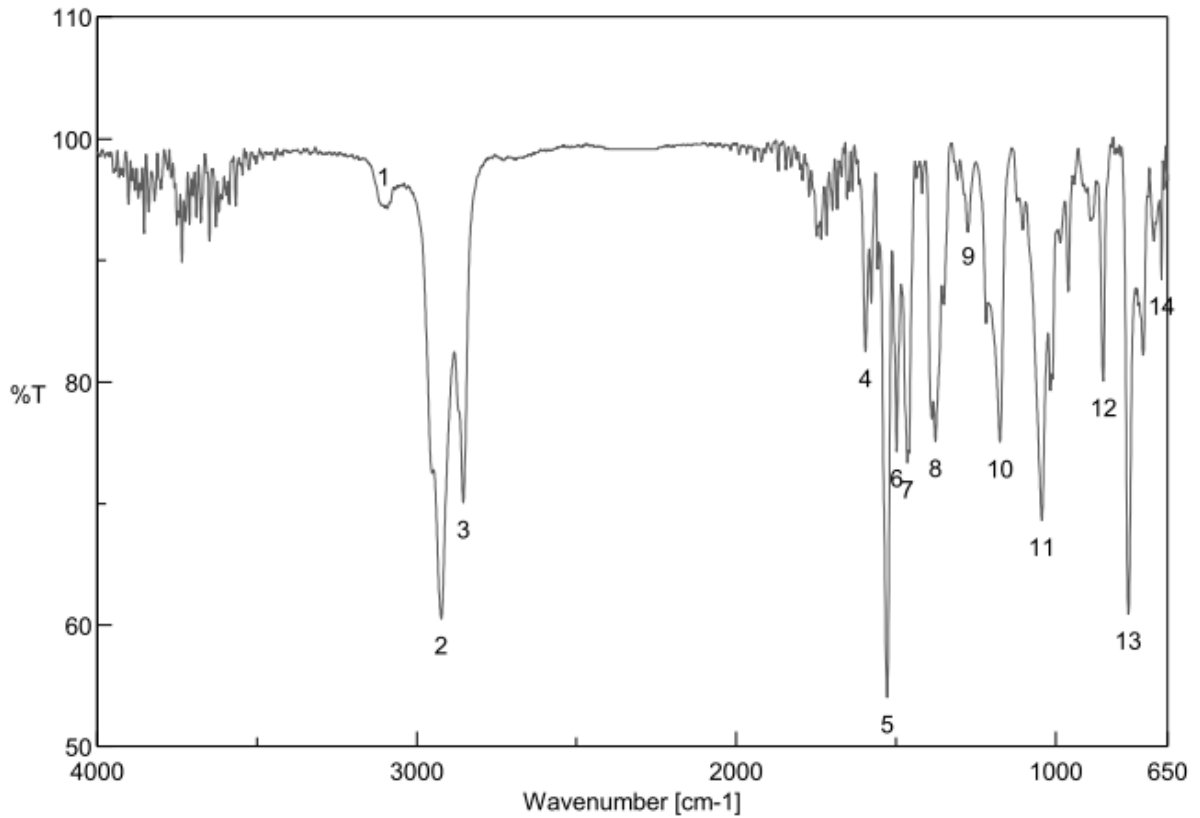
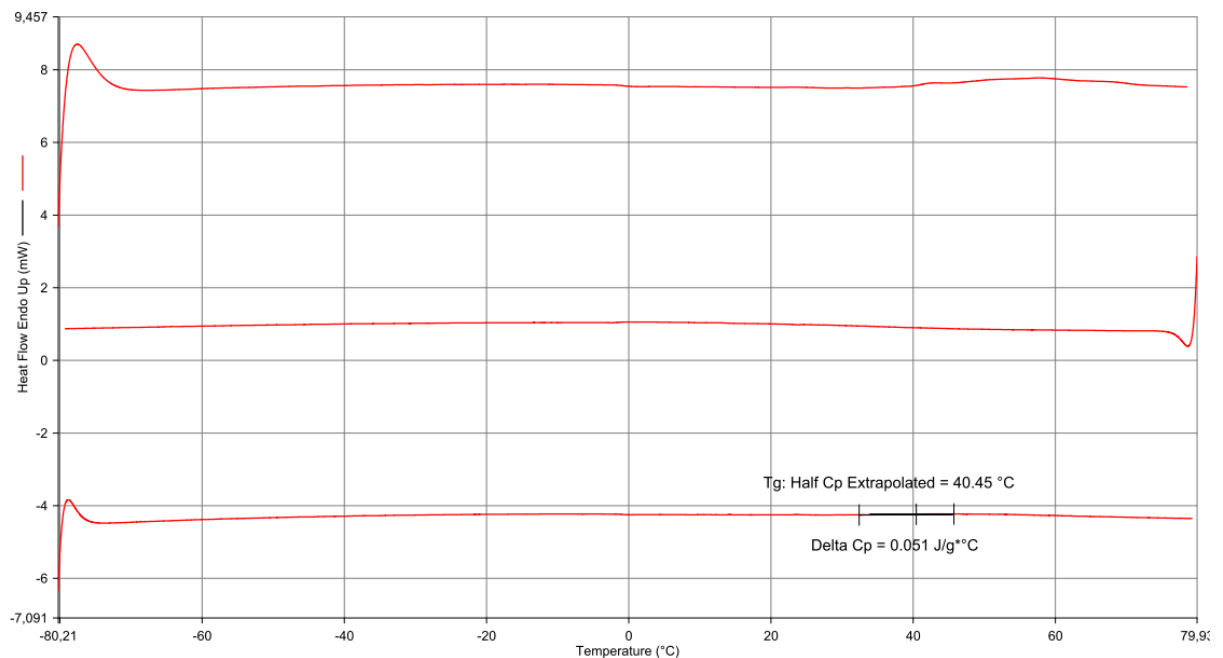


Abbildung 11.105: IR-Spektrum von (TPPPTH8)

Filename: C:\d...\NRAT4 HR10*-80°C-80°C06072017.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NRAT4 HR10*-80°C-80°C06072017.ds8d
 Sample Weight: 3.000 mg
 Comment:



06.07.2017 14:16:46

1) Hold for 1.0 min at -80.00°C
 2) Heat from -80.00°C to 80.00°C at 20.00°C/min
 3) Hold for 1.0 min at 80.00°C
 4) Cool from 80.00°C to -80.00°C at 10.00°C/min
 5) Hold for 5.0 min at -80.00°C
 6) Heat from -80.00°C to 80.00°C at 10.00°C/min

Abbildung 11.106: DSC-Thermogramm von TOPPTH8

11.55 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

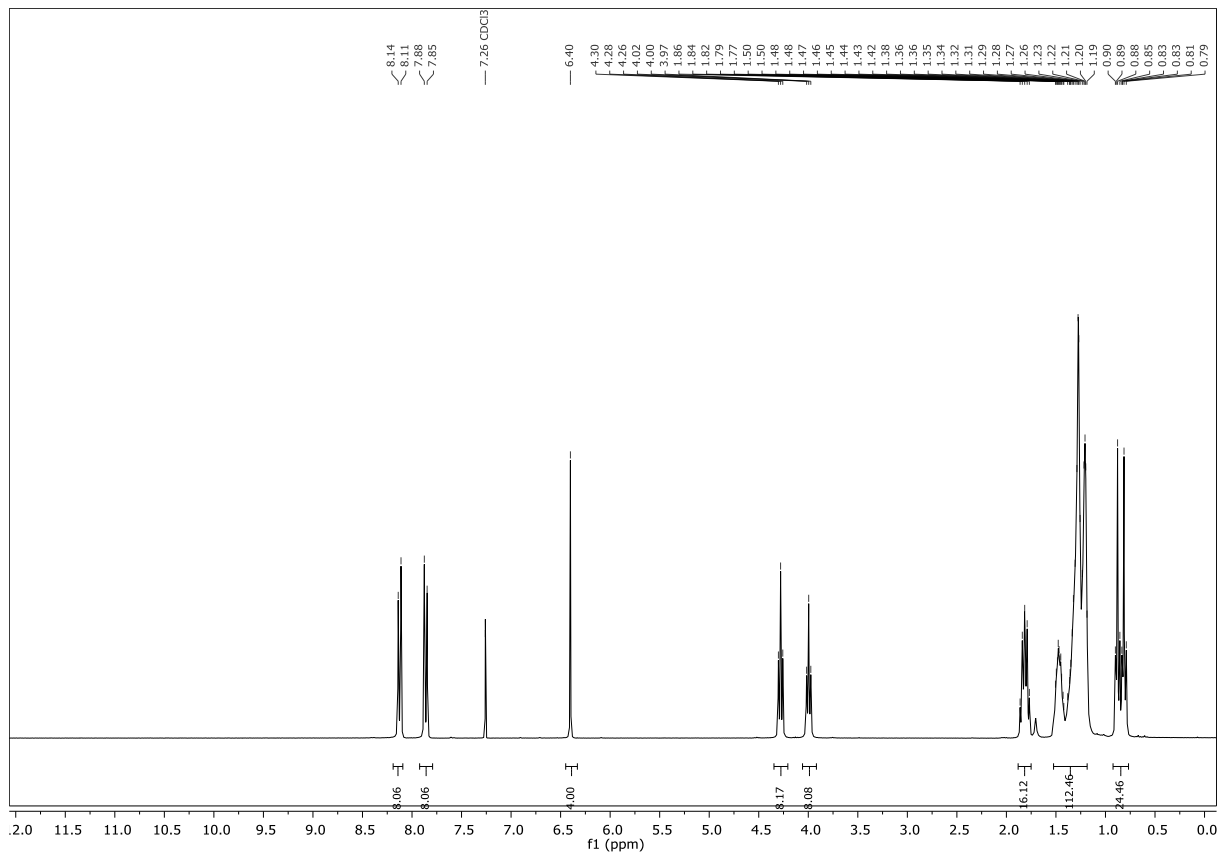


Abbildung 11.107: ¹H-NMR-Spektrum von TOPPTH10

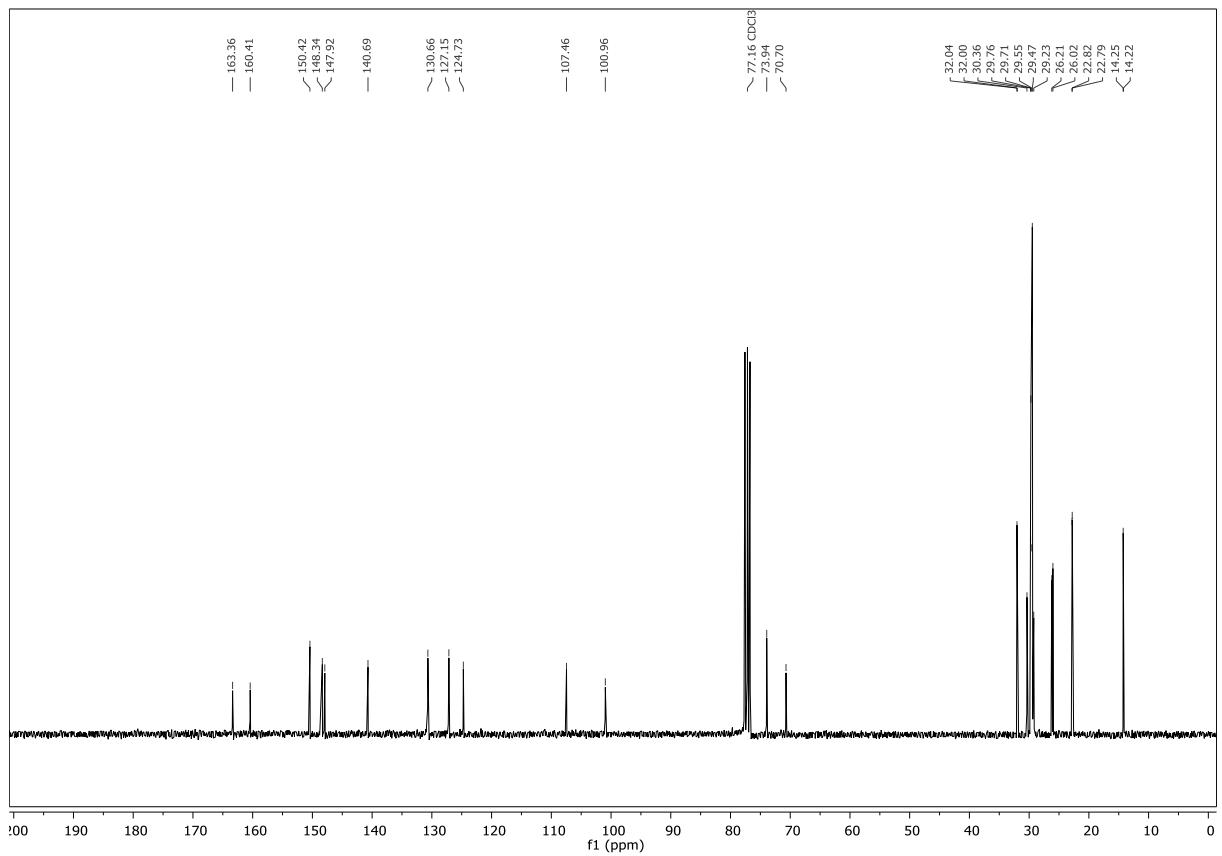


Abbildung 11.108: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPPTH10

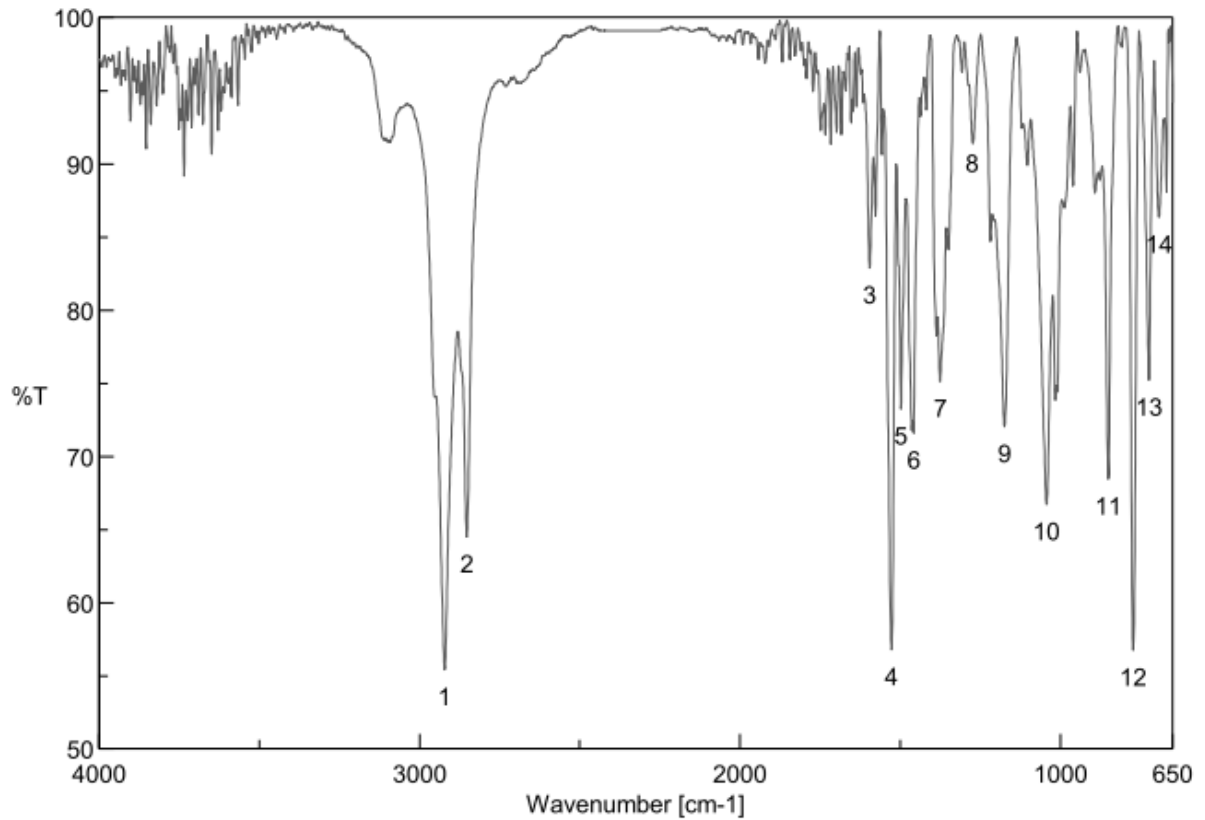
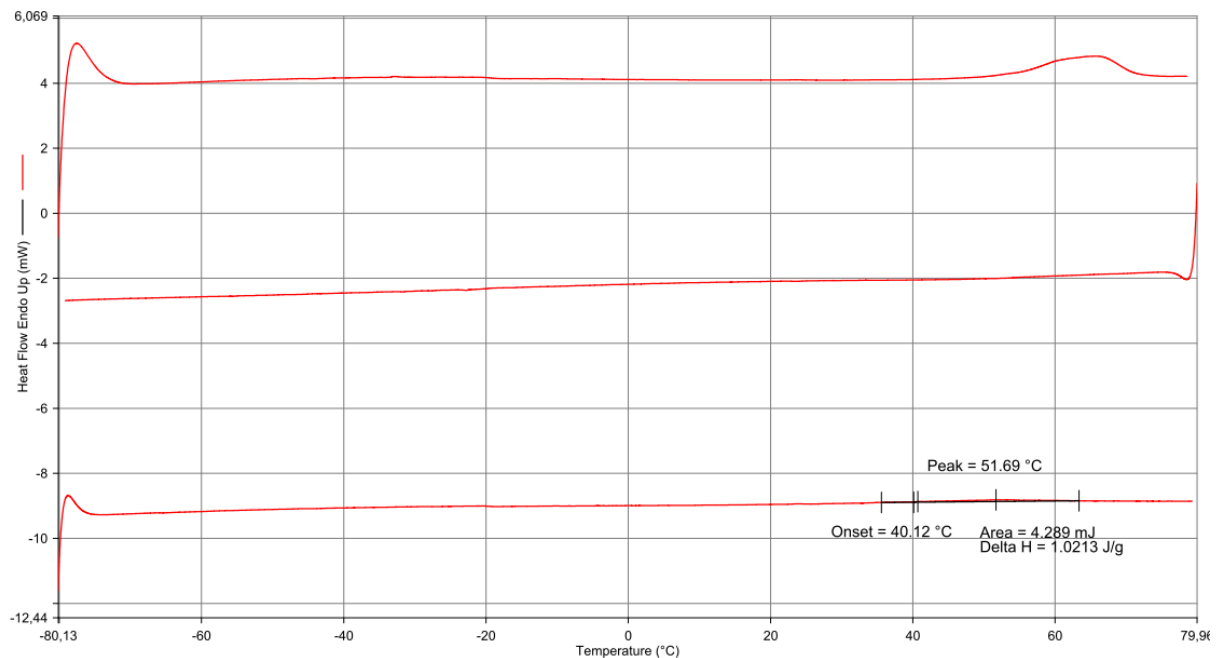


Abbildung 11.109: IR-Spektrum von TOPPTH10

Filename: C:\d...\NRAS5 HR10*-80°C-80°C02032017.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NRAS5 HR10*-80°C-80°C02032017.ds8d
 Sample Weight: 4.200 mg
 Comment:



28.03.2017 13:43:05

1) Hold for 1.0 min at -80.00°C
 2) Heat from -80.00°C to 80.00°C at 20.00°C/min
 3) Hold for 1.0 min at 80.00°C
 4) Cool from 80.00°C to -80.00°C at 10.00°C/min
 5) Hold for 5.0 min at -80.00°C
 6) Heat from -80.00°C to 80.00°C at 10.00°C/min

Abbildung 11.110: DSC-Thermogramm von TOPPTH10

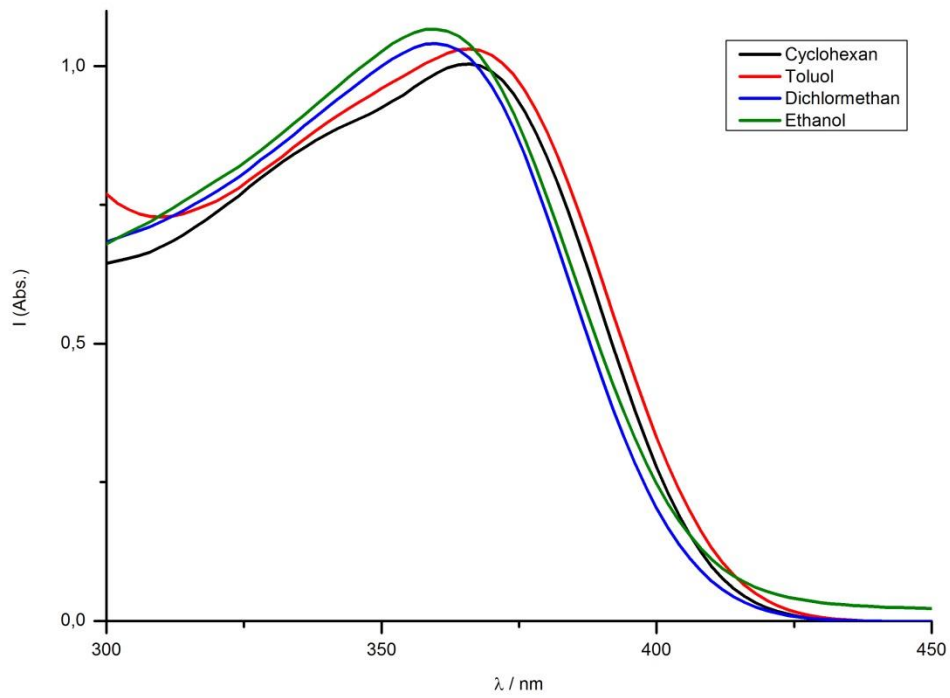


Abbildung 11.111: UV-Vis-Spektren von **TOPPTH10** in verschiedenen Lösemitteln

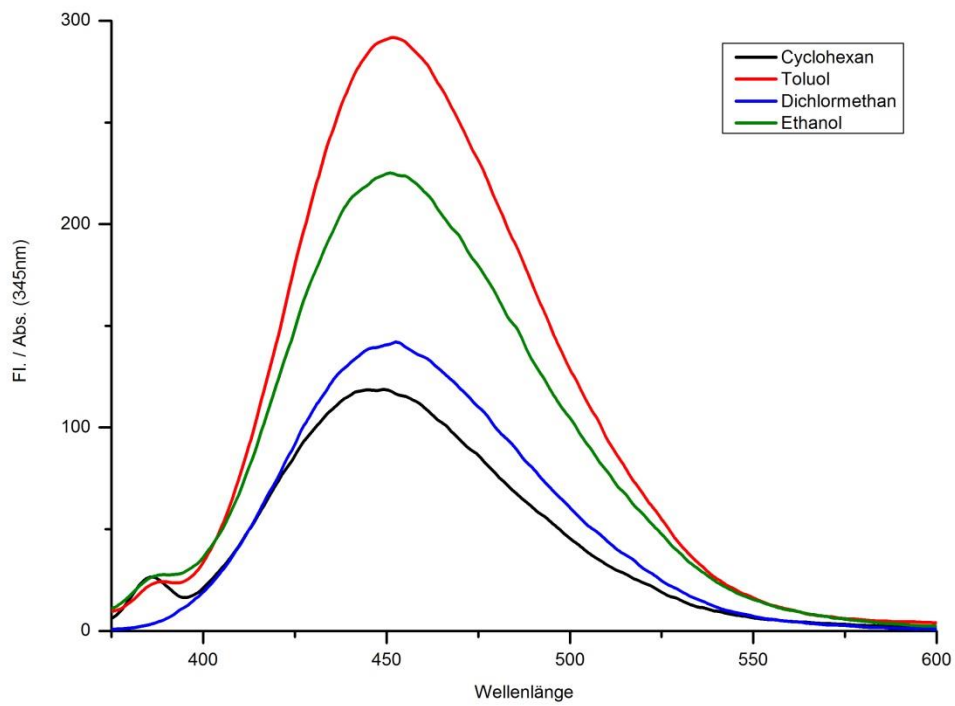
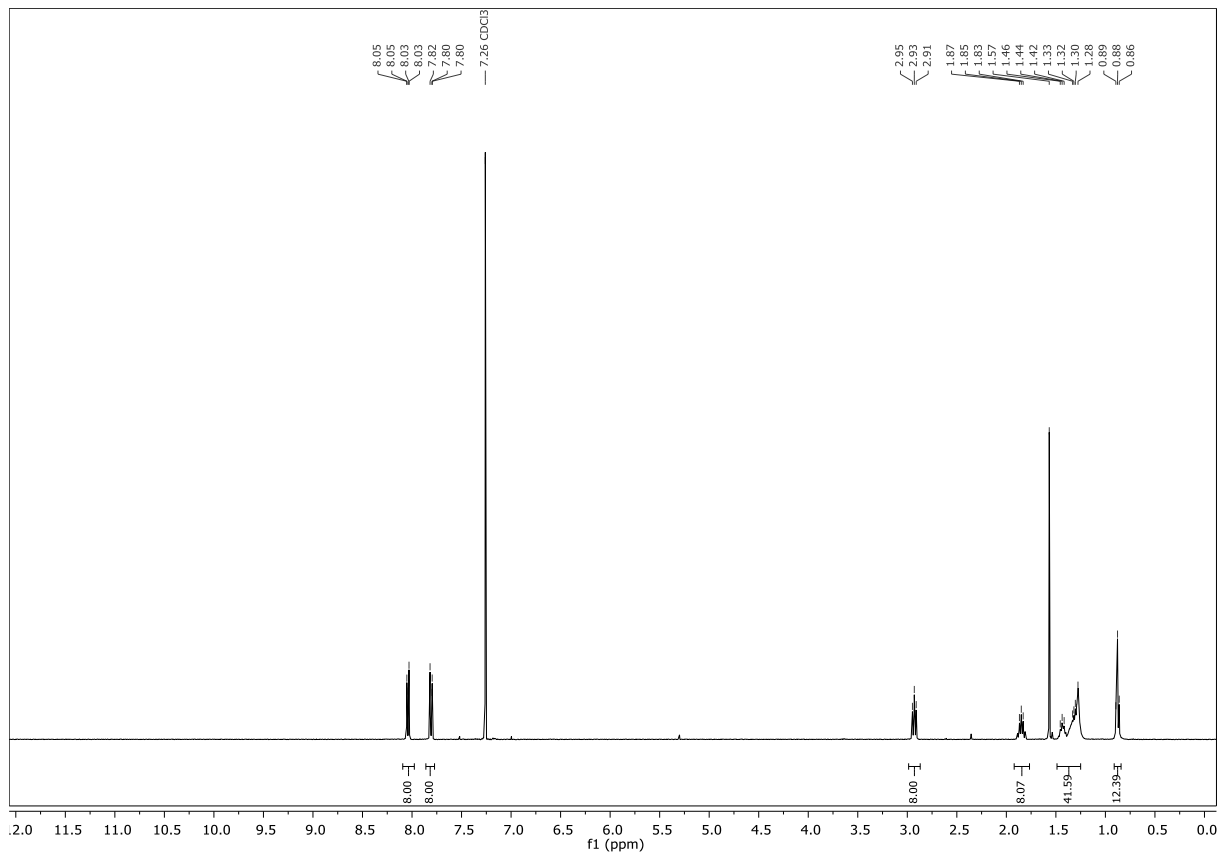
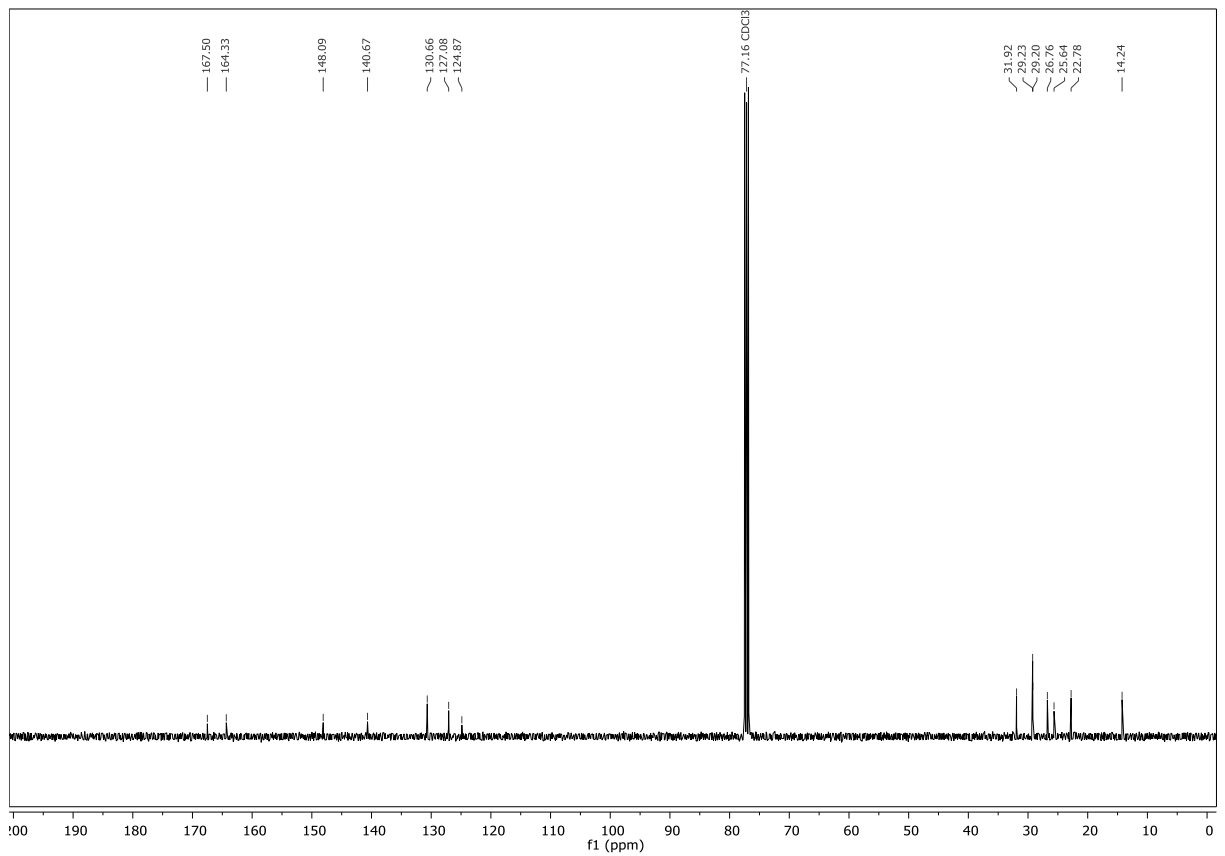


Abbildung 11.112: Fluoreszenzspektren von **TOPPTH10** in verschiedenen Lösemitteln

11.56 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-octyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.113: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP8Abbildung 11.114: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPP8

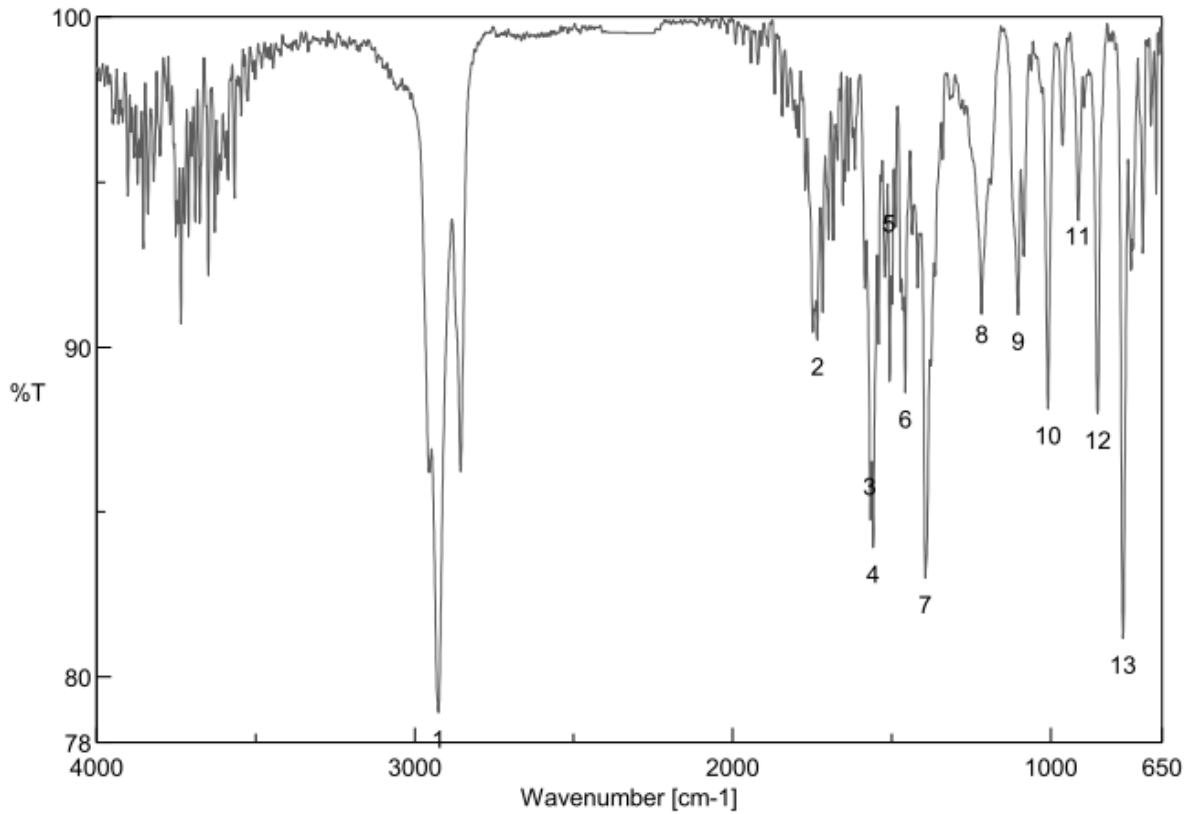


Abbildung 11.115: IR-Spektrum von TOPP8

11.57 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(4-propoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

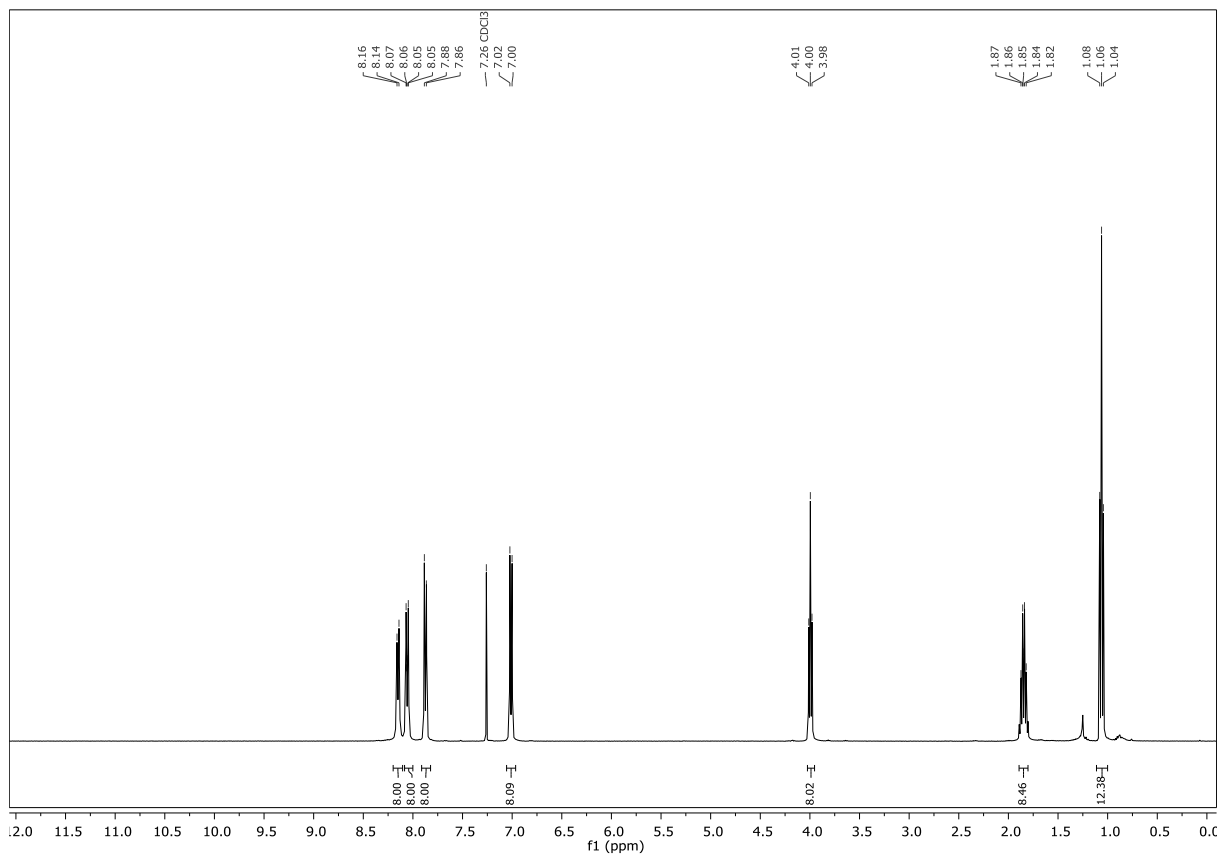


Abbildung 11.116: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP43

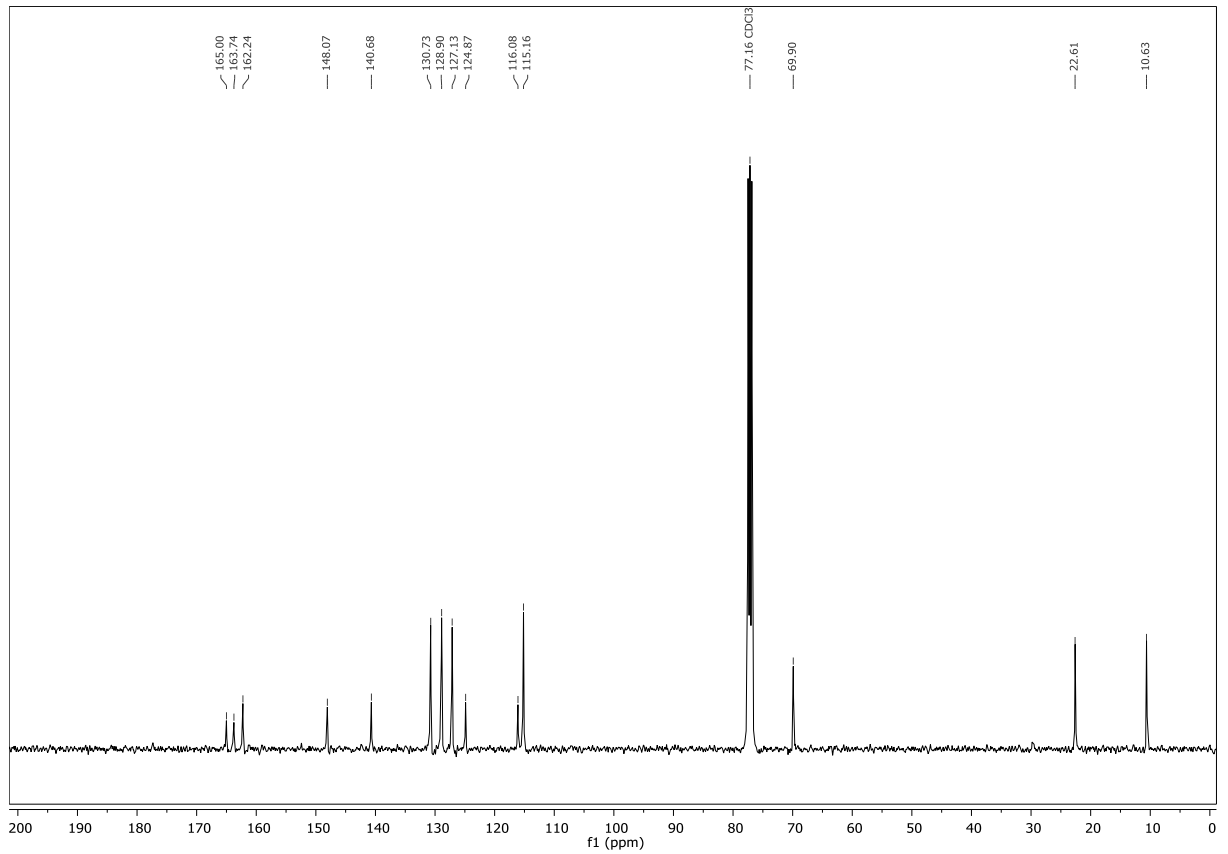
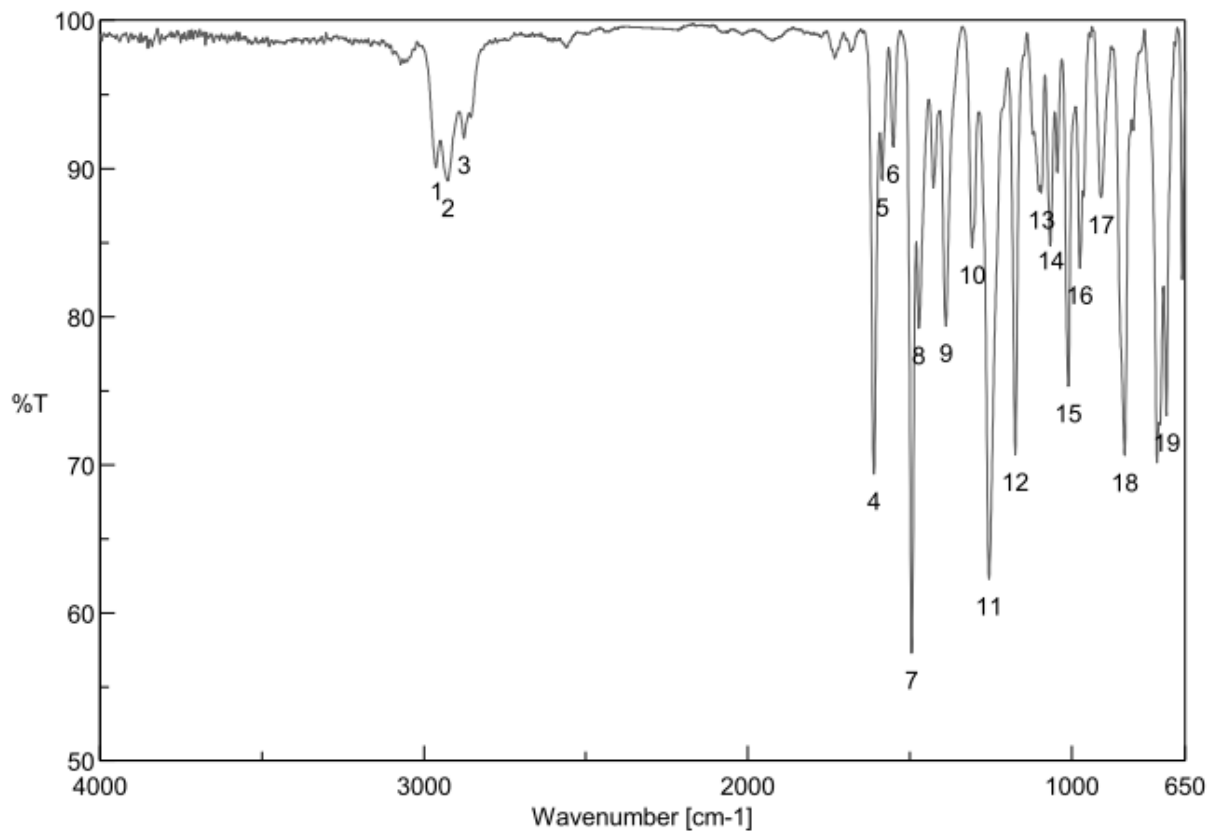
Abbildung 11.117: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP43

Abbildung 11.118: IR-Spektrum von TOPP43

Kristalldaten für NR1 (N. Röder AK Detert)

Summenformel	C ₇₂ H ₆₀ N ₁₀ O ₈ , 6(CHCl ₃)	
Molgewicht	1909.51 g mol ⁻¹	
Raumgruppe	P -1 (triklin)	
Absorption	μ = 0.618 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.2 x 0.3 x 0.43 mm ³ farbloser Block	
Gitterkonstanten	a = 9.6558(6) Å	α = 67.569(2)°
(berechnet aus 4372 Reflexen mit 2.3° < θ < 24.3°)	b = 15.8567(11) Å c = 16.1347(11) Å V = 2201.8(4) Å ³	β = 74.728(2)° γ = 82.665(2)° z = 1 F(000) = 974
Temperatur	-100°C	
Dichte	d _{rön} = 1.440 g cm ⁻³	

Datensammlung

Diffraktometer	SMART CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan – Typ	ω, φ scans
Scan – Breite	0.5°
Meßbereich	2° ≤ θ ≤ 28° -12 ≤ h ≤ 12 -20 ≤ k ≤ 20 -20 ≤ l ≤ 21
Reflexzahl: gemessen	32348
unabhängige	10462 (R _{int} = 0.0528)
beobachtete	5989 (F /σ(F) > 4.0)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur.
Lösung	Programm: SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014 (Vollmatrixverfahren). 552 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: w=1/[σ ² (F _o ²) + (0.1114*P) ² +2.18*P] wobei P=(Max(F _o ² ,0)+2*F _c ²)/3. Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	wR ₂ = 0.2352 (R ₁ = 0.0766 für beobachtete Reflexe, 0.1351 für alle Reflexe)
Fitgüte	S = 1.044
maximale Änderung der Parameter	0.001 * e.s.d
maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	1.26, -0.8 e Å ⁻³
Bemerkung geordnete	Molekül ist zentrosymmetrisch, Struktur enthält 2 Lösungsmittelmoleküle und ein fehlgeordnetes

Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) * \sum \sum_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
N1	0.5184(3)	0.5651(2)	0.5339(2)	0.023(1)
C2	0.5540(4)	0.5827(2)	0.4430(2)	0.022(1)
C3	0.5339(4)	0.5165(2)	0.4086(2)	0.022(1)
C4	0.6207(4)	0.6717(2)	0.3847(2)	0.022(1)
C5	0.5676(4)	0.7499(2)	0.4044(2)	0.024(1)
C6	0.6336(4)	0.8326(2)	0.3536(2)	0.025(1)
C7	0.7550(4)	0.8384(2)	0.2811(2)	0.024(1)
C8	0.8080(4)	0.7602(2)	0.2617(2)	0.026(1)
C9	0.7423(4)	0.6783(2)	0.3129(2)	0.028(1)
C10	0.8248(4)	0.9249(2)	0.2266(2)	0.024(1)
N11	0.7860(3)	1.0049(2)	0.2296(2)	0.031(1)
N12	0.8903(3)	1.0648(2)	0.1625(2)	0.031(1)
C13	0.9830(4)	1.0158(2)	0.1247(2)	0.026(1)
O14	0.9484(3)	0.9259(1)	0.1619(2)	0.0255(9)
C15	1.1143(4)	1.0433(2)	0.0531(2)	0.027(1)
C16	1.1534(4)	1.1350(3)	0.0167(3)	0.035(1)
C17	1.2795(5)	1.1613(3)	-0.0483(3)	0.040(2)
C18	1.3683(4)	1.0988(3)	-0.0805(3)	0.034(1)
C19	1.3289(4)	1.0082(3)	-0.0465(3)	0.032(1)
C20	1.2015(4)	0.9811(2)	0.0204(2)	0.029(1)
O21	1.4903(3)	1.1339(2)	-0.1453(2)	0.042(1)
C22	1.5843(4)	1.0755(3)	-0.1857(3)	0.039(2)
C23	1.7096(5)	1.1315(3)	-0.2512(3)	0.046(2)
C24	1.8182(5)	1.0764(4)	-0.2993(3)	0.058(2)
C25	0.5625(4)	0.5322(2)	0.3081(2)	0.023(1)
C26	0.5073(4)	0.6094(2)	0.2475(2)	0.026(1)
C27	0.5294(4)	0.6203(2)	0.1554(2)	0.024(1)
C28	0.6087(4)	0.5541(2)	0.1233(2)	0.024(1)
C29	0.6644(4)	0.4770(2)	0.1841(2)	0.030(1)
C30	0.6400(4)	0.4663(2)	0.2760(2)	0.028(1)
C31	0.6287(4)	0.5624(2)	0.0276(2)	0.025(1)
N32	0.6879(3)	0.5040(2)	-0.0101(2)	0.031(1)
N33	0.6763(3)	0.5428(2)	-0.1022(2)	0.031(1)
C34	0.6118(4)	0.6215(2)	-0.1124(2)	0.027(1)
O35	0.5788(3)	0.6393(2)	-0.0330(2)	0.0264(9)
C36	0.5702(4)	0.6880(2)	-0.1942(2)	0.028(1)
C37	0.4914(4)	0.7668(3)	-0.1919(2)	0.034(1)
C38	0.4480(5)	0.8282(3)	-0.2693(3)	0.038(2)
C39	0.4831(4)	0.8094(3)	-0.3497(3)	0.033(1)
C40	0.5655(4)	0.7318(3)	-0.3537(3)	0.035(1)
C41	0.6087(4)	0.6721(3)	-0.2770(2)	0.033(1)
O42	0.4381(3)	0.8628(2)	-0.4284(2)	0.040(1)
C43	0.3402(5)	0.9379(3)	-0.4229(3)	0.041(2)
C44	0.2774(5)	0.9742(3)	-0.5065(3)	0.047(2)
C45	0.1755(6)	1.0549(4)	-0.5049(4)	0.063(2)
C1L	0.0187(5)	0.7615(3)	0.7911(4)	0.052(2)

CL1	-0.0196(2)	0.6595(1)	0.8848(1)	0.0780(7)
CL2	-0.1405(2)	0.8222(1)	0.7691(1)	0.0790(8)
Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
CL3	0.1211(2)	0.7412(1)	0.6934(1)	0.0905(8)
C2L	0.1452(5)	0.6354(3)	0.1192(4)	0.058(2)
CL4	-0.0246(1)	0.5982(1)	0.12964(9)	0.0641(6)
CL5	0.1520(2)	0.6547(2)	0.2170(1)	0.095(1)
CL6	0.1860(2)	0.7364(1)	0.0207(1)	0.0908(9)
C3L	-0.010(1)	0.3433(8)	0.4482(7)	0.086(4)
CL7	0.0895(5)	0.3195(4)	0.5273(4)	0.133(3)
CL8	0.0138(4)	0.4451(2)	0.3671(3)	0.122(2)
CL9	-0.1928(4)	0.3255(4)	0.5021(3)	0.137(2)
C3M	-0.015(1)	0.3820(10)	0.501(1)	0.095(5)
CL10	0.136(1)	0.4328(7)	0.4497(8)	0.205(5)
CL11	-0.1846(7)	0.3879(7)	0.5388(6)	0.166(4)
CL12	0.058(1)	0.2709(5)	0.5126(6)	0.150(4)

anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N1	0.026(1)	0.022(1)	0.019(1)	-0.003(1)	-0.002(1)	-0.006(1)
C2	0.024(2)	0.019(1)	0.018(2)	-0.002(1)	-0.003(1)	-0.003(1)
C3	0.025(2)	0.021(1)	0.017(2)	-0.001(1)	-0.005(1)	-0.004(1)
C4	0.030(2)	0.020(2)	0.018(2)	-0.003(1)	-0.007(1)	-0.006(1)
C5	0.025(2)	0.027(2)	0.017(2)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.007(1)
C6	0.032(2)	0.020(2)	0.022(2)	0.001(1)	-0.006(1)	-0.007(1)
C7	0.029(2)	0.020(2)	0.020(2)	-0.001(1)	-0.007(1)	-0.003(1)
C8	0.029(2)	0.023(2)	0.021(2)	-0.003(1)	0.000(1)	-0.006(1)
C9	0.035(2)	0.021(2)	0.026(2)	0.001(1)	-0.005(1)	-0.010(1)
C10	0.027(2)	0.023(2)	0.021(2)	-0.001(1)	-0.003(1)	-0.008(1)
N11	0.038(2)	0.022(1)	0.027(2)	-0.006(1)	-0.001(1)	-0.007(1)
N12	0.037(2)	0.022(1)	0.028(2)	-0.006(1)	0.002(1)	-0.006(1)
C13	0.030(2)	0.020(2)	0.025(2)	-0.004(1)	-0.007(1)	-0.006(1)
O14	0.029(1)	0.018(1)	0.025(1)	-0.0048(9)	-0.003(1)	-0.0043(9)
C15	0.030(2)	0.026(2)	0.021(2)	-0.008(1)	-0.005(1)	-0.004(1)
C16	0.042(2)	0.025(2)	0.033(2)	-0.007(2)	-0.002(2)	-0.007(2)
C17	0.045(2)	0.025(2)	0.040(2)	-0.010(2)	0.001(2)	-0.005(2)
C18	0.032(2)	0.038(2)	0.026(2)	-0.008(2)	-0.004(2)	-0.006(2)
C19	0.034(2)	0.032(2)	0.030(2)	0.001(2)	-0.008(2)	-0.012(2)
C20	0.032(2)	0.027(2)	0.027(2)	-0.005(1)	-0.010(2)	-0.006(1)
O21	0.037(2)	0.038(2)	0.039(2)	-0.009(1)	0.006(1)	-0.008(1)
C22	0.038(2)	0.046(2)	0.029(2)	-0.002(2)	-0.007(2)	-0.009(2)
C23	0.038(2)	0.056(3)	0.031(2)	-0.001(2)	-0.003(2)	-0.006(2)
C24	0.050(3)	0.082(4)	0.038(3)	0.001(3)	-0.004(2)	-0.023(2)
C25	0.025(2)	0.023(2)	0.018(2)	-0.008(1)	-0.001(1)	-0.006(1)
C26	0.032(2)	0.026(2)	0.021(2)	0.001(1)	-0.006(1)	-0.009(1)
C27	0.028(2)	0.024(2)	0.019(2)	-0.001(1)	-0.008(1)	-0.005(1)
C28	0.027(2)	0.025(2)	0.018(2)	-0.006(1)	-0.003(1)	-0.005(1)
C29	0.040(2)	0.027(2)	0.022(2)	0.003(2)	-0.007(2)	-0.010(1)
C30	0.038(2)	0.021(2)	0.020(2)	0.000(1)	-0.007(1)	-0.003(1)
C31	0.027(2)	0.024(2)	0.019(2)	-0.003(1)	-0.004(1)	-0.005(1)
N32	0.040(2)	0.030(2)	0.021(1)	0.002(1)	-0.005(1)	-0.010(1)

N33	0.041(2)	0.033(2)	0.020(1)	0.004(1)	-0.008(1)	-0.012(1)
C34	0.031(2)	0.033(2)	0.020(2)	-0.002(1)	-0.003(1)	-0.013(1)
O35	0.038(1)	0.026(1)	0.016(1)	0.002(1)	-0.0076(10)	-0.0085(9)
C36	0.034(2)	0.031(2)	0.021(2)	-0.003(2)	-0.008(1)	-0.010(1)
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C37	0.046(2)	0.037(2)	0.020(2)	0.008(2)	-0.008(2)	-0.014(2)
C38	0.050(2)	0.037(2)	0.026(2)	0.013(2)	-0.010(2)	-0.017(2)
C39	0.039(2)	0.034(2)	0.027(2)	0.003(2)	-0.010(2)	-0.011(2)
C40	0.046(2)	0.038(2)	0.022(2)	0.004(2)	-0.008(2)	-0.015(2)
C41	0.043(2)	0.034(2)	0.023(2)	0.003(2)	-0.007(2)	-0.014(2)
O42	0.056(2)	0.040(1)	0.023(1)	0.011(1)	-0.015(1)	-0.012(1)
C43	0.056(3)	0.040(2)	0.029(2)	0.013(2)	-0.017(2)	-0.013(2)
C44	0.060(3)	0.051(3)	0.033(2)	0.009(2)	-0.022(2)	-0.012(2)
C45	0.070(3)	0.061(3)	0.053(3)	0.020(3)	-0.031(3)	-0.010(2)
C1L	0.058(3)	0.040(2)	0.062(3)	-0.005(2)	-0.018(2)	-0.019(2)
CL1	0.085(1)	0.0547(8)	0.0755(10)	-0.0044(7)	-0.0136(8)	-0.0055(7)
CL2	0.0721(10)	0.0705(9)	0.099(1)	0.0135(7)	-0.0393(9)	-0.0284(8)
CL3	0.105(1)	0.079(1)	0.076(1)	0.0028(9)	0.0046(9)	-0.0348(8)
C2L	0.042(3)	0.053(3)	0.083(4)	0.007(2)	-0.002(2)	-0.039(3)
CL4	0.0585(8)	0.0731(8)	0.0649(8)	-0.0196(6)	0.0031(6)	-0.0359(7)
CL5	0.0509(8)	0.144(2)	0.128(1)	0.0271(9)	-0.0334(9)	-0.094(1)
CL6	0.072(1)	0.0505(8)	0.132(2)	-0.0144(7)	-0.0060(10)	-0.0227(9)
C3L	0.081(5)	0.097(5)	0.079(5)	0.002(4)	-0.030(4)	-0.025(4)
CL7	0.098(3)	0.178(4)	0.150(4)	0.046(3)	-0.088(3)	-0.067(3)
CL8	0.124(3)	0.086(2)	0.099(2)	0.000(2)	-0.008(2)	0.015(2)
CL9	0.066(2)	0.206(4)	0.103(3)	-0.023(2)	-0.019(2)	-0.010(3)
C3M	0.088(7)	0.097(7)	0.101(7)	-0.004(5)	-0.017(5)	-0.040(5)
CL10	0.186(7)	0.208(7)	0.224(7)	-0.062(6)	0.011(6)	-0.102(6)
CL11	0.078(4)	0.227(7)	0.208(7)	0.051(4)	-0.040(4)	-0.110(6)
CL12	0.180(7)	0.109(5)	0.145(5)	0.048(4)	-0.048(5)	-0.039(4)

Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome(Å²)

Atom	X	Y	Z	U _{iso}
H5	0.48520	0.74630	0.45312	0.029
H6	0.59695	0.88526	0.36767	0.030
H8	0.89010	0.76355	0.21284	0.031
H9	0.77999	0.62549	0.29940	0.033
H16	1.09252	1.17872	0.03710	0.043
H17	1.30647	1.22312	-0.07157	0.048
H19	1.38847	0.96512	-0.06867	0.038
H20	1.17433	0.91929	0.04365	0.035
H22A	1.53420	1.05299	-0.21911	0.047
H22B	1.61720	1.02232	-0.13738	0.047
H23A	1.75738	1.15422	-0.21680	0.055
H23B	1.67445	1.18510	-0.29809	0.055
H24A	1.85988	1.02666	-0.25362	0.087
H24B	1.89450	1.11623	-0.34481	0.087
H24C	1.76993	1.05096	-0.33056	0.087
H26	0.45442	0.65467	0.26909	0.031
H27	0.49070	0.67277	0.11416	0.029

Atom	X	Y	Z	U _{iso}
H29	0.71883	0.43204	0.16260	0.035
H30	0.67673	0.41322	0.31758	0.033
H37	0.46672	0.77896	-0.13647	0.041
H38	0.39489	0.88234	-0.26715	0.045
H40	0.59176	0.72025	-0.40948	0.042
H41	0.66543	0.61930	-0.28005	0.039
H43A	0.39152	0.98665	-0.42029	0.050
H43B	0.26238	0.91712	-0.36622	0.050
H44A	0.22517	0.92532	-0.50823	0.057
H44B	0.35590	0.99323	-0.56294	0.057
H45A	0.09582	1.03556	-0.45020	0.095
H45B	0.13770	1.07799	-0.56052	0.095
H45C	0.22698	1.10320	-0.50290	0.095
H1L	0.07567	0.79932	0.80678	0.063
H2L	0.21883	0.58695	0.11131	0.070
H3L	0.02199	0.29821	0.41685	0.103
H3M	0.00008	0.37423	0.56293	0.114

Tabelle: Bindungslaengen [Ae] und -winkel [Grad] fuer nr1.

N(1)-C(3)#1	1.339(4)	C(16)-C(17)	1.371(6)
N(1)-C(2)	1.340(4)	C(16)-H(16)	0.9500
C(2)-C(3)	1.416(4)	C(17)-C(18)	1.389(5)
C(2)-C(4)	1.481(4)	C(17)-H(17)	0.9500
C(3)-N(1)#1	1.339(4)	C(18)-O(21)	1.366(4)
C(3)-C(25)	1.497(4)	C(18)-C(19)	1.393(5)
C(4)-C(9)	1.397(5)	C(19)-C(20)	1.394(5)
C(4)-C(5)	1.398(4)	C(19)-H(19)	0.9500
C(5)-C(6)	1.384(5)	C(20)-H(20)	0.9500
C(5)-H(5)	0.9500	O(21)-C(22)	1.427(5)
C(6)-C(7)	1.404(5)	C(22)-C(23)	1.502(6)
C(6)-H(6)	0.9500	C(22)-H(22A)	0.9900
C(7)-C(8)	1.396(5)	C(22)-H(22B)	0.9900
C(7)-C(10)	1.453(5)	C(23)-C(24)	1.523(6)
C(8)-C(9)	1.373(5)	C(23)-H(23A)	0.9900
C(8)-H(8)	0.9500	C(23)-H(23B)	0.9900
C(9)-H(9)	0.9500	C(24)-H(24A)	0.9800
C(10)-N(11)	1.292(4)	C(24)-H(24B)	0.9800
C(10)-O(14)	1.360(4)	C(24)-H(24C)	0.9800
N(11)-N(12)	1.406(4)	C(25)-C(30)	1.389(5)
N(12)-C(13)	1.294(4)	C(25)-C(26)	1.390(4)
C(13)-O(14)	1.366(4)	C(26)-C(27)	1.389(5)
C(13)-C(15)	1.455(5)	C(26)-H(26)	0.9500
C(15)-C(20)	1.383(5)	C(27)-C(28)	1.399(5)
C(15)-C(16)	1.404(5)	C(27)-H(27)	0.9500
		C(28)-C(29)	1.393(5)
		C(28)-C(31)	1.459(5)

C(29)-C(30)	1.384(5)	C(3)#1-N(1)-C(2)	118.9(3)
C(29)-H(29)	0.9500	N(1)-C(2)-C(3)	120.3(3)
C(30)-H(30)	0.9500	N(1)-C(2)-C(4)	115.6(3)
C(31)-N(32)	1.291(4)	C(3)-C(2)-C(4)	124.0(3)
C(31)-O(35)	1.365(4)	N(1)#1-C(3)-C(2)	120.8(3)
N(32)-N(33)	1.404(4)	N(1)#1-C(3)-C(25)	115.3(3)
N(33)-C(34)	1.293(4)	C(2)-C(3)-C(25)	123.9(3)
C(34)-O(35)	1.364(4)	C(9)-C(4)-C(5)	118.8(3)
C(34)-C(36)	1.457(5)	C(9)-C(4)-C(2)	121.0(3)
C(36)-C(37)	1.385(5)	C(5)-C(4)-C(2)	120.1(3)
C(36)-C(41)	1.399(5)	C(6)-C(5)-C(4)	120.7(3)
C(37)-C(38)	1.388(5)	C(6)-C(5)-H(5)	119.6
C(37)-H(37)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5)	119.6
C(38)-C(39)	1.387(5)	C(5)-C(6)-C(7)	119.9(3)
C(38)-H(38)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6)	120.1
C(39)-O(42)	1.376(4)	C(7)-C(6)-H(6)	120.1
C(39)-C(40)	1.391(5)	C(8)-C(7)-C(6)	119.3(3)
C(40)-C(41)	1.371(5)	C(8)-C(7)-C(10)	120.2(3)
C(40)-H(40)	0.9500	C(6)-C(7)-C(10)	120.5(3)
C(41)-H(41)	0.9500	C(9)-C(8)-C(7)	120.4(3)
O(42)-C(43)	1.438(5)	C(9)-C(8)-H(8)	119.8
C(43)-C(44)	1.506(5)	C(7)-C(8)-H(8)	119.8
C(43)-H(43A)	0.9900	C(8)-C(9)-C(4)	120.9(3)
C(43)-H(43B)	0.9900	C(8)-C(9)-H(9)	119.5
C(44)-C(45)	1.515(6)	C(4)-C(9)-H(9)	119.5
C(44)-H(44A)	0.9900	N(11)-C(10)-O(14)	112.5(3)
C(44)-H(44B)	0.9900	N(11)-C(10)-C(7)	129.0(3)
C(45)-H(45A)	0.9800	O(14)-C(10)-C(7)	118.5(3)
C(45)-H(45B)	0.9800	C(10)-N(11)-N(12)	106.2(3)
C(45)-H(45C)	0.9800	C(13)-N(12)-N(11)	106.5(3)
C(1L)-Cl(1)	1.741(5)	N(12)-C(13)-O(14)	112.0(3)
C(1L)-Cl(3)	1.746(5)	N(12)-C(13)-C(15)	129.1(3)
C(1L)-Cl(2)	1.751(5)	O(14)-C(13)-C(15)	118.9(3)
C(1L)-H(1L)	1.0000	C(10)-O(14)-C(13)	102.9(2)
C(2L)-Cl(5)	1.736(5)	C(20)-C(15)-C(16)	119.4(3)
C(2L)-Cl(4)	1.758(5)	C(20)-C(15)-C(13)	121.3(3)
C(2L)-Cl(6)	1.771(5)	C(16)-C(15)-C(13)	119.3(3)
C(2L)-H(2L)	1.0000	C(17)-C(16)-C(15)	119.9(4)
C3La-Cl8a	1.641(10)	C(17)-C(16)-H(16)	120.0
C3La-Cl7a	1.695(10)	C(15)-C(16)-H(16)	120.0
C3La-Cl9a	1.759(10)	C(16)-C(17)-C(18)	120.9(4)
C3La-H3La	1.0000	C(16)-C(17)-H(17)	119.5
C3Mb-Cl11b	1.591(12)	C(18)-C(17)-H(17)	119.5
C3Mb-Cl10b	1.621(13)	O(21)-C(18)-C(17)	115.1(3)
C3Mb-Cl12b	1.774(13)	O(21)-C(18)-C(19)	125.3(3)
C3Mb-H3Mb	1.0000	C(17)-C(18)-C(19)	119.7(3)
		C(18)-C(19)-C(20)	119.5(3)

C(18)-C(19)-H(19)	120.2	N(33)-C(34)-O(35)	112.0(3)
C(20)-C(19)-H(19)	120.2	N(33)-C(34)-C(36)	128.6(3)
C(15)-C(20)-C(19)	120.6(3)	O(35)-C(34)-C(36)	119.4(3)
C(15)-C(20)-H(20)	119.7	C(34)-O(35)-C(31)	102.8(2)
C(19)-C(20)-H(20)	119.7	C(37)-C(36)-C(41)	118.8(3)
C(18)-O(21)-C(22)	118.8(3)	C(37)-C(36)-C(34)	121.5(3)
O(21)-C(22)-C(23)	106.7(3)	C(41)-C(36)-C(34)	119.8(3)
O(21)-C(22)-H(22A)	110.4	C(36)-C(37)-C(38)	121.1(3)
C(23)-C(22)-H(22A)	110.4	C(36)-C(37)-H(37)	119.4
O(21)-C(22)-H(22B)	110.4	C(38)-C(37)-H(37)	119.4
C(23)-C(22)-H(22B)	110.4	C(39)-C(38)-C(37)	119.1(3)
H(22A)-C(22)-H(22B)	108.6	C(39)-C(38)-H(38)	120.4
C(22)-C(23)-C(24)	111.7(4)	C(37)-C(38)-H(38)	120.4
C(22)-C(23)-H(23A)	109.3	O(42)-C(39)-C(38)	123.8(3)
C(24)-C(23)-H(23A)	109.3	O(42)-C(39)-C(40)	115.8(3)
C(22)-C(23)-H(23B)	109.3	C(38)-C(39)-C(40)	120.4(3)
C(24)-C(23)-H(23B)	109.3	C(41)-C(40)-C(39)	119.9(3)
H(23A)-C(23)-H(23B)	107.9	C(41)-C(40)-H(40)	120.0
C(23)-C(24)-H(24A)	109.5	C(39)-C(40)-H(40)	120.0
C(23)-C(24)-H(24B)	109.5	C(40)-C(41)-C(36)	120.7(3)
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(40)-C(41)-H(41)	119.7
C(23)-C(24)-H(24C)	109.5	C(36)-C(41)-H(41)	119.7
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	C(39)-O(42)-C(43)	116.9(3)
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	O(42)-C(43)-C(44)	109.1(3)
C(30)-C(25)-C(26)	119.7(3)	O(42)-C(43)-H(43A)	109.9
C(30)-C(25)-C(3)	119.1(3)	C(44)-C(43)-H(43A)	109.9
C(26)-C(25)-C(3)	121.1(3)	O(42)-C(43)-H(43B)	109.9
C(27)-C(26)-C(25)	120.1(3)	C(44)-C(43)-H(43B)	109.9
C(27)-C(26)-H(26)	120.0	H(43A)-C(43)-H(43B)	108.3
C(25)-C(26)-H(26)	120.0	C(43)-C(44)-C(45)	111.1(4)
C(26)-C(27)-C(28)	120.0(3)	C(43)-C(44)-H(44A)	109.4
C(26)-C(27)-H(27)	120.0	C(45)-C(44)-H(44A)	109.4
C(28)-C(27)-H(27)	120.0	C(43)-C(44)-H(44B)	109.4
C(29)-C(28)-C(27)	119.8(3)	C(45)-C(44)-H(44B)	109.4
C(29)-C(28)-C(31)	119.2(3)	H(44A)-C(44)-H(44B)	108.0
C(27)-C(28)-C(31)	121.0(3)	C(44)-C(45)-H(45A)	109.5
C(30)-C(29)-C(28)	119.7(3)	C(44)-C(45)-H(45B)	109.5
C(30)-C(29)-H(29)	120.1	H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5
C(28)-C(29)-H(29)	120.1	C(44)-C(45)-H(45C)	109.5
C(29)-C(30)-C(25)	120.8(3)	H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5
C(29)-C(30)-H(30)	119.6	H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5
C(25)-C(30)-H(30)	119.6	Cl(1)-C(1L)-Cl(3)	110.9(3)
N(32)-C(31)-O(35)	112.4(3)	Cl(1)-C(1L)-Cl(2)	110.3(3)
N(32)-C(31)-C(28)	128.2(3)	Cl(3)-C(1L)-Cl(2)	110.6(3)
O(35)-C(31)-C(28)	119.4(3)	Cl(1)-C(1L)-H(1L)	108.3
C(31)-N(32)-N(33)	106.2(3)	Cl(3)-C(1L)-H(1L)	108.3
C(34)-N(33)-N(32)	106.6(3)	Cl(2)-C(1L)-H(1L)	108.3

Cl(5)-C(2L)-Cl(4)	111.2(3)	C(17)-C(18)	1.389(5)
Cl(5)-C(2L)-Cl(6)	110.0(3)	C(17)-H(17)	0.9500
Cl(4)-C(2L)-Cl(6)	109.9(3)	C(18)-O(21)	1.366(4)
Cl(5)-C(2L)-H(2L)	108.6	C(18)-C(19)	1.393(5)
Cl(4)-C(2L)-H(2L)	108.6	C(19)-C(20)	1.394(5)
Cl(6)-C(2L)-H(2L)	108.6	C(19)-H(19)	0.9500
Cl8a-C3La-Cl7a	114.6(7)	C(20)-H(20)	0.9500
Cl8a-C3La-Cl9a	110.9(6)	O(21)-C(22)	1.427(5)
Cl7a-C3La-Cl9a	110.9(6)	C(22)-C(23)	1.502(6)
Cl8a-C3La-H3La	106.7	C(22)-H(22A)	0.9900
Cl7a-C3La-H3La	106.7	C(22)-H(22B)	0.9900
Cl9a-C3La-H3La	106.7	C(23)-C(24)	1.523(6)
Cl11b-C3Mb-Cl10b	149.5(11)	C(23)-H(23A)	0.9900
Cl11b-C3Mb-Cl12b	115.2(9)	C(23)-H(23B)	0.9900
Cl10b-C3Mb-Cl12b	95.1(8)	C(24)-H(24A)	0.9800
Cl11b-C3Mb-H3Mb	90.9	C(24)-H(24B)	0.9800
Cl10b-C3Mb-H3Mb	90.9	C(24)-H(24C)	0.9800
Cl12b-C3Mb-H3Mb	90.9	C(25)-C(30)	1.389(5)
		C(25)-C(26)	1.390(4)
		C(26)-C(27)	1.389(5)
		C(26)-H(26)	0.9500
		C(27)-C(28)	1.399(5)
		C(27)-H(27)	0.9500
		C(28)-C(29)	1.393(5)
		C(28)-C(31)	1.459(5)
		C(29)-C(30)	1.384(5)
		C(29)-H(29)	0.9500
		C(30)-H(30)	0.9500
		C(31)-N(32)	1.291(4)
		C(31)-O(35)	1.365(4)
		N(32)-N(33)	1.404(4)
		N(33)-C(34)	1.293(4)
		C(34)-O(35)	1.364(4)
		C(34)-C(36)	1.457(5)
		C(36)-C(37)	1.385(5)
		C(36)-C(41)	1.399(5)
		C(37)-C(38)	1.388(5)
		C(37)-H(37)	0.9500
		C(38)-C(39)	1.387(5)
		C(38)-H(38)	0.9500
		C(39)-O(42)	1.376(4)
		C(39)-C(40)	1.391(5)
		C(40)-C(41)	1.371(5)
		C(40)-H(40)	0.9500
		C(41)-H(41)	0.9500
		O(42)-C(43)	1.438(5)
		C(43)-C(44)	1.506(5)
		C(43)-H(43A)	0.9900
		C(43)-H(43B)	0.9900
		C(44)-C(45)	1.515(6)
		C(44)-H(44A)	0.9900
		C(44)-H(44B)	0.9900
		C(45)-H(45A)	0.9800
		C(45)-H(45B)	0.9800
		C(45)-H(45C)	0.9800
		C(1L)-Cl(1)	1.741(5)
		C(1L)-Cl(3)	1.746(5)

Tabelle: Bindungslaengen [Ae] und -winkel [Grad]
fuer nr1.

N(1)-C(3)#1	1.339(4)		
N(1)-C(2)	1.340(4)		
C(2)-C(3)	1.416(4)		
C(2)-C(4)	1.481(4)		
C(3)-N(1)#1	1.339(4)		
C(3)-C(25)	1.497(4)		
C(4)-C(9)	1.397(5)		
C(4)-C(5)	1.398(4)		
C(5)-C(6)	1.384(5)		
C(5)-H(5)	0.9500		
C(6)-C(7)	1.404(5)		
C(6)-H(6)	0.9500		
C(7)-C(8)	1.396(5)		
C(7)-C(10)	1.453(5)		
C(8)-C(9)	1.373(5)		
C(8)-H(8)	0.9500		
C(9)-H(9)	0.9500		
C(10)-N(11)	1.292(4)		
C(10)-O(14)	1.360(4)		
N(11)-N(12)	1.406(4)		
N(12)-C(13)	1.294(4)		
C(13)-O(14)	1.366(4)		
C(13)-C(15)	1.455(5)		
C(15)-C(20)	1.383(5)		
C(15)-C(16)	1.404(5)		
C(16)-C(17)	1.371(6)		
C(16)-H(16)	0.9500		

C(1L)-Cl(2)	1.751(5)	C(18)-C(17)-H(17)	119.5
C(1L)-H(1L)	1.0000	O(21)-C(18)-C(17)	115.1(3)
C(2L)-Cl(5)	1.736(5)	O(21)-C(18)-C(19)	125.3(3)
C(2L)-Cl(4)	1.758(5)	C(17)-C(18)-C(19)	119.7(3)
C(2L)-Cl(6)	1.771(5)	C(18)-C(19)-C(20)	119.5(3)
C(2L)-H(2L)	1.0000	C(18)-C(19)-H(19)	120.2
C3La-Cl8a	1.641(10)	C(20)-C(19)-H(19)	120.2
C3La-Cl7a	1.695(10)	C(15)-C(20)-C(19)	120.6(3)
C3La-Cl9a	1.759(10)	C(15)-C(20)-H(20)	119.7
C3La-H3La	1.0000	C(19)-C(20)-H(20)	119.7
C3Mb-Cl11b	1.591(12)	C(18)-O(21)-C(22)	118.8(3)
C3Mb-Cl10b	1.621(13)	O(21)-C(22)-C(23)	106.7(3)
C3Mb-Cl12b	1.774(13)	O(21)-C(22)-H(22A)	110.4
C3Mb-H3Mb	1.0000	C(23)-C(22)-H(22A)	110.4
		O(21)-C(22)-H(22B)	110.4
C(3)#1-N(1)-C(2)	118.9(3)	C(23)-C(22)-H(22B)	110.4
N(1)-C(2)-C(3)	120.3(3)	H(22A)-C(22)-H(22B)	108.6
N(1)-C(2)-C(4)	115.6(3)	C(22)-C(23)-C(24)	111.7(4)
C(3)-C(2)-C(4)	124.0(3)	C(22)-C(23)-H(23A)	109.3
N(1)#1-C(3)-C(2)	120.8(3)	C(24)-C(23)-H(23A)	109.3
N(1)#1-C(3)-C(25)	115.3(3)	C(22)-C(23)-H(23B)	109.3
C(2)-C(3)-C(25)	123.9(3)	C(24)-C(23)-H(23B)	109.3
C(9)-C(4)-C(5)	118.8(3)	H(23A)-C(23)-H(23B)	107.9
C(9)-C(4)-C(2)	121.0(3)	C(23)-C(24)-H(24A)	109.5
C(5)-C(4)-C(2)	120.1(3)	C(23)-C(24)-H(24B)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	120.7(3)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	119.6	C(23)-C(24)-H(24C)	109.5
C(4)-C(5)-H(5)	119.6	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	119.9(3)	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	120.1	C(30)-C(25)-C(26)	119.7(3)
C(7)-C(6)-H(6)	120.1	C(30)-C(25)-C(3)	119.1(3)
C(8)-C(7)-C(6)	119.3(3)	C(26)-C(25)-C(3)	121.1(3)
C(8)-C(7)-C(10)	120.2(3)	C(27)-C(26)-C(25)	120.1(3)
C(6)-C(7)-C(10)	120.5(3)	C(27)-C(26)-H(26)	120.0
C(9)-C(8)-C(7)	120.4(3)	C(25)-C(26)-H(26)	120.0
C(9)-C(8)-H(8)	119.8	C(26)-C(27)-C(28)	120.0(3)
C(7)-C(8)-H(8)	119.8	C(26)-C(27)-H(27)	120.0
C(8)-C(9)-C(4)	120.9(3)	C(28)-C(27)-H(27)	120.0
C(8)-C(9)-H(9)	119.5	C(29)-C(28)-C(27)	119.8(3)
C(4)-C(9)-H(9)	119.5	C(29)-C(28)-C(31)	119.2(3)
N(11)-C(10)-O(14)	112.5(3)	C(27)-C(28)-C(31)	121.0(3)
N(11)-C(10)-C(7)	129.0(3)	C(30)-C(29)-C(28)	119.7(3)
O(14)-C(10)-C(7)	118.5(3)	C(30)-C(29)-H(29)	120.1
C(10)-N(11)-N(12)	106.2(3)	C(28)-C(29)-H(29)	120.1
C(13)-N(12)-N(11)	106.5(3)	C(29)-C(30)-C(25)	120.8(3)
N(12)-C(13)-O(14)	112.0(3)	C(29)-C(30)-H(30)	119.6
N(12)-C(13)-C(15)	129.1(3)	C(25)-C(30)-H(30)	119.6
O(14)-C(13)-C(15)	118.9(3)	N(32)-C(31)-O(35)	112.4(3)
C(10)-O(14)-C(13)	102.9(2)	N(32)-C(31)-C(28)	128.2(3)
C(20)-C(15)-C(16)	119.4(3)	O(35)-C(31)-C(28)	119.4(3)
C(20)-C(15)-C(13)	121.3(3)	C(31)-N(32)-N(33)	106.2(3)
C(16)-C(15)-C(13)	119.3(3)	C(34)-N(33)-N(32)	106.6(3)
C(17)-C(16)-C(15)	119.9(4)	N(33)-C(34)-O(35)	112.0(3)
C(17)-C(16)-H(16)	120.0	N(33)-C(34)-C(36)	128.6(3)
C(15)-C(16)-H(16)	120.0	O(35)-C(34)-C(36)	119.4(3)
C(16)-C(17)-C(18)	120.9(4)	C(34)-O(35)-C(31)	102.8(2)
C(16)-C(17)-H(17)	119.5	C(37)-C(36)-C(41)	118.8(3)

C(37)-C(36)-C(34)	121.5(3)
C(41)-C(36)-C(34)	119.8(3)
C(36)-C(37)-C(38)	121.1(3)
C(36)-C(37)-H(37)	119.4
C(38)-C(37)-H(37)	119.4
C(39)-C(38)-C(37)	119.1(3)
C(39)-C(38)-H(38)	120.4
C(37)-C(38)-H(38)	120.4
O(42)-C(39)-C(38)	123.8(3)
O(42)-C(39)-C(40)	115.8(3)
C(38)-C(39)-C(40)	120.4(3)
C(41)-C(40)-C(39)	119.9(3)
C(41)-C(40)-H(40)	120.0
C(39)-C(40)-H(40)	120.0
C(40)-C(41)-C(36)	120.7(3)
C(40)-C(41)-H(41)	119.7
C(36)-C(41)-H(41)	119.7
C(39)-O(42)-C(43)	116.9(3)
O(42)-C(43)-C(44)	109.1(3)
O(42)-C(43)-H(43A)	109.9
C(44)-C(43)-H(43A)	109.9
O(42)-C(43)-H(43B)	109.9
C(44)-C(43)-H(43B)	109.9
H(43A)-C(43)-H(43B)	108.3
C(43)-C(44)-C(45)	111.1(4)
C(43)-C(44)-H(44A)	109.4
C(45)-C(44)-H(44A)	109.4
C(43)-C(44)-H(44B)	109.4
C(45)-C(44)-H(44B)	109.4
H(44A)-C(44)-H(44B)	108.0
C(44)-C(45)-H(45A)	109.5
C(44)-C(45)-H(45B)	109.5
H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5
C(44)-C(45)-H(45C)	109.5
H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5
H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5
Cl(1)-C(1L)-Cl(3)	110.9(3)
Cl(1)-C(1L)-Cl(2)	110.3(3)
Cl(3)-C(1L)-Cl(2)	110.6(3)
Cl(1)-C(1L)-H(1L)	108.3
Cl(3)-C(1L)-H(1L)	108.3
Cl(2)-C(1L)-H(1L)	108.3
Cl(5)-C(2L)-Cl(4)	111.2(3)
Cl(5)-C(2L)-Cl(6)	110.0(3)
Cl(4)-C(2L)-Cl(6)	109.9(3)
Cl(5)-C(2L)-H(2L)	108.6
Cl(4)-C(2L)-H(2L)	108.6
Cl(6)-C(2L)-H(2L)	108.6
Cl8a-C3La-Cl7a	114.6(7)
Cl8a-C3La-Cl9a	110.9(6)
Cl7a-C3La-Cl9a	110.9(6)
Cl8a-C3La-H3La	106.7
Cl7a-C3La-H3La	106.7
Cl9a-C3La-H3La	106.7
Cl11b-C3Mb-Cl10b	149.5(11)
Cl11b-C3Mb-Cl12b	115.2(9)
Cl10b-C3Mb-Cl12b	95.1(8)

Cl11b-C3Mb-H3Mb	90.9
Cl10b-C3Mb-H3Mb	90.9
Cl12b-C3Mb-H3Mb	90.9

Symmetrietransformationen fuer die
aekivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

Tabelle: Torsionswinkel [Grad] for nr1.

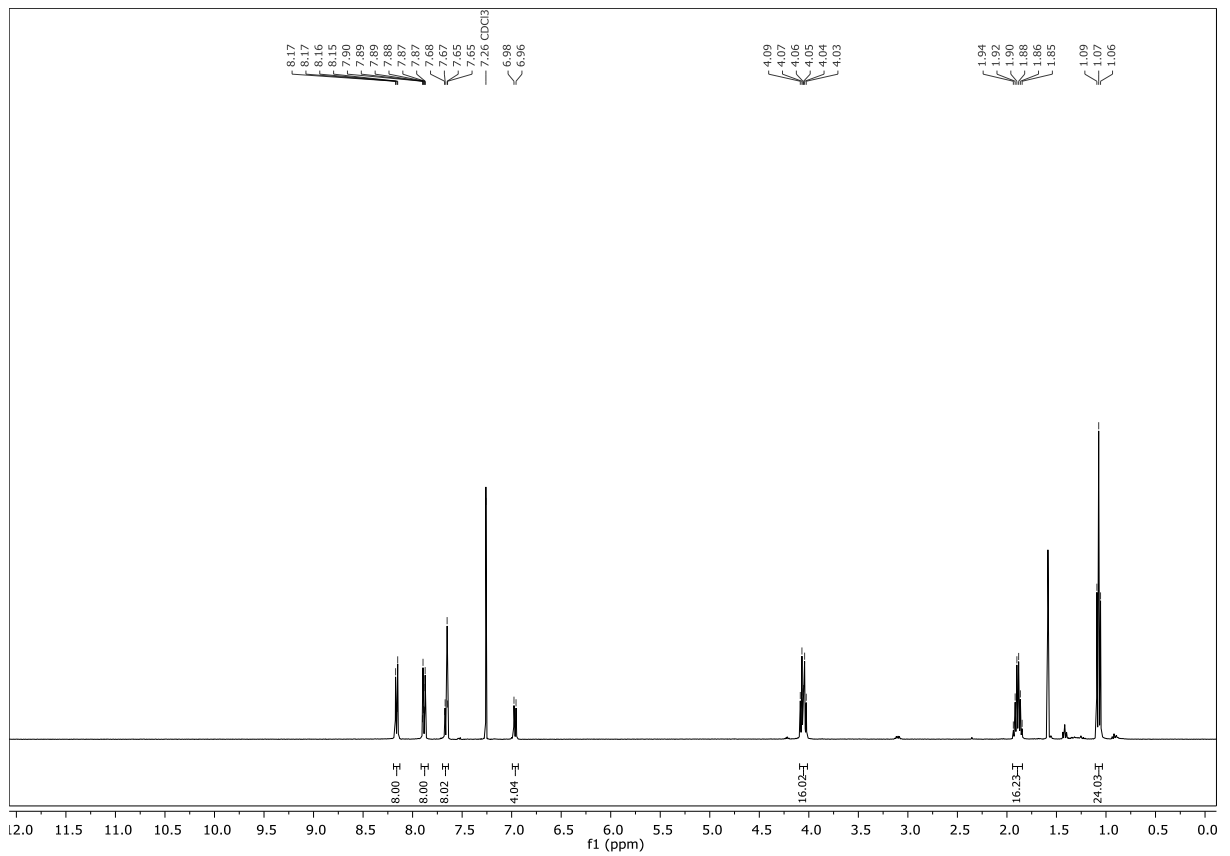
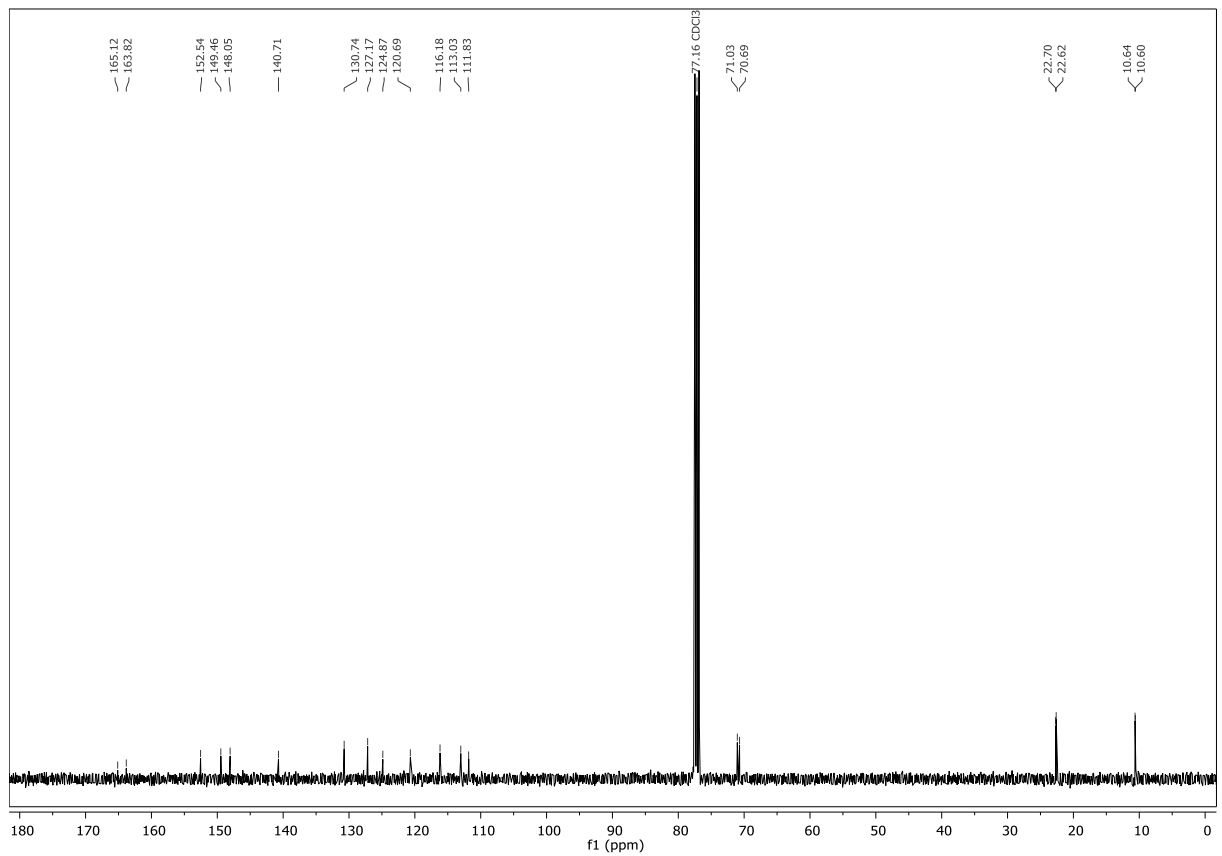
C(3)#1-N(1)-C(2)-C(3)	1.2(5)
C(3)#1-N(1)-C(2)-C(4)	-175.7(3)
N(1)-C(2)-C(3)-N(1)#1	-1.2(5)
C(4)-C(2)-C(3)-N(1)#1	175.4(3)
N(1)-C(2)-C(3)-C(25)	176.3(3)
C(4)-C(2)-C(3)-C(25)	-7.1(5)
N(1)-C(2)-C(4)-C(9)	134.9(3)
C(3)-C(2)-C(4)-C(9)	-41.9(5)
N(1)-C(2)-C(4)-C(5)	-41.2(4)
C(3)-C(2)-C(4)-C(5)	142.0(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(5)
C(2)-C(4)-C(5)-C(6)	176.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.3(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.4(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(10)	179.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.0(5)
C(10)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.9(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.6(5)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-0.7(5)
C(2)-C(4)-C(9)-C(8)	-176.9(3)
C(8)-C(7)-C(10)-N(11)	174.5(4)
C(6)-C(7)-C(10)-N(11)	-5.4(6)
C(8)-C(7)-C(10)-O(14)	-5.2(5)
C(6)-C(7)-C(10)-O(14)	175.0(3)
O(14)-C(10)-N(11)-N(12)	-0.1(4)
C(7)-C(10)-N(11)-N(12)	-179.7(3)
C(10)-N(11)-N(12)-C(13)	0.0(4)
N(11)-N(12)-C(13)-O(14)	0.0(4)
N(11)-N(12)-C(13)-C(15)	-178.1(3)
N(11)-C(10)-O(14)-C(13)	0.1(4)
C(7)-C(10)-O(14)-C(13)	179.8(3)
N(12)-C(13)-O(14)-C(10)	0.0(4)
C(15)-C(13)-O(14)-C(10)	178.3(3)
N(12)-C(13)-C(15)-C(20)	-179.9(4)
O(14)-C(13)-C(15)-C(20)	2.1(5)
N(12)-C(13)-C(15)-C(16)	0.2(6)
O(14)-C(13)-C(15)-C(16)	-177.8(3)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.3(6)
C(13)-C(15)-C(16)-C(17)	177.6(4)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.5(6)
C(16)-C(17)-C(18)-O(21)	179.8(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.0(6)
O(21)-C(18)-C(19)-C(20)	179.5(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.7(6)

C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	1.6(5)
C(13)-C(15)-C(20)-C(19)	-178.3(3)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.1(5)
C(17)-C(18)-O(21)-C(22)	-176.9(3)
C(19)-C(18)-O(21)-C(22)	2.9(6)
C(18)-O(21)-C(22)-C(23)	-178.3(3)
O(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.8(3)
N(1)#1-C(3)-C(25)-C(30)	-49.1(4)
C(2)-C(3)-C(25)-C(30)	133.3(4)
N(1)#1-C(3)-C(25)-C(26)	128.0(3)
C(2)-C(3)-C(25)-C(26)	-49.6(5)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	0.2(5)
C(3)-C(25)-C(26)-C(27)	-176.9(3)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.7(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.4(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(31)	177.6(3)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	0.4(5)
C(31)-C(28)-C(29)-C(30)	-176.8(3)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	-1.0(6)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	0.7(5)
C(3)-C(25)-C(30)-C(29)	177.8(3)
C(29)-C(28)-C(31)-N(32)	3.6(6)
C(27)-C(28)-C(31)-N(32)	-173.6(4)
C(29)-C(28)-C(31)-O(35)	-177.7(3)
C(27)-C(28)-C(31)-O(35)	5.1(5)
O(35)-C(31)-N(32)-N(33)	-0.8(4)
C(28)-C(31)-N(32)-N(33)	178.1(3)
C(31)-N(32)-N(33)-C(34)	0.3(4)
N(32)-N(33)-C(34)-O(35)	0.2(4)
N(32)-N(33)-C(34)-C(36)	-178.2(4)
N(33)-C(34)-O(35)-C(31)	-0.6(4)
C(36)-C(34)-O(35)-C(31)	178.0(3)
N(32)-C(31)-O(35)-C(34)	0.9(4)
C(28)-C(31)-O(35)-C(34)	-178.1(3)
N(33)-C(34)-C(36)-C(37)	175.0(4)
O(35)-C(34)-C(36)-C(37)	-3.4(5)
N(33)-C(34)-C(36)-C(41)	-4.3(6)
O(35)-C(34)-C(36)-C(41)	177.4(3)
C(41)-C(36)-C(37)-C(38)	1.5(6)
C(34)-C(36)-C(37)-C(38)	-177.7(4)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	0.7(6)
C(37)-C(38)-C(39)-O(42)	176.0(4)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-2.5(6)
O(42)-C(39)-C(40)-C(41)	-176.6(4)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	2.0(6)
C(39)-C(40)-C(41)-C(36)	0.3(6)
C(37)-C(36)-C(41)-C(40)	-2.0(6)
C(34)-C(36)-C(41)-C(40)	177.2(4)
C(38)-C(39)-O(42)-C(43)	-5.0(6)
C(40)-C(39)-O(42)-C(43)	173.5(4)
C(39)-O(42)-C(43)-C(44)	-167.1(4)
O(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-178.9(4)

Symmetrietransformationen fuer die
aequivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

11.58 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dipropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.119: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP343Abbildung 11.120: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPP343

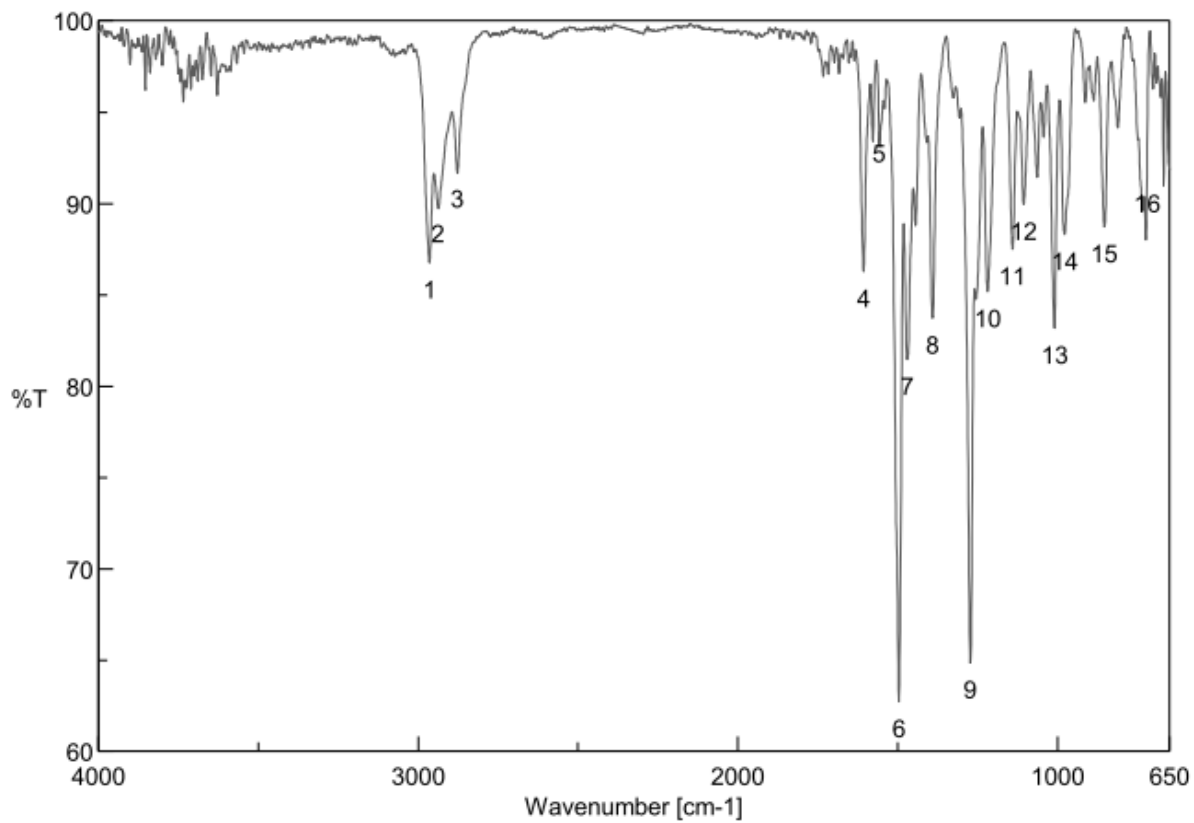
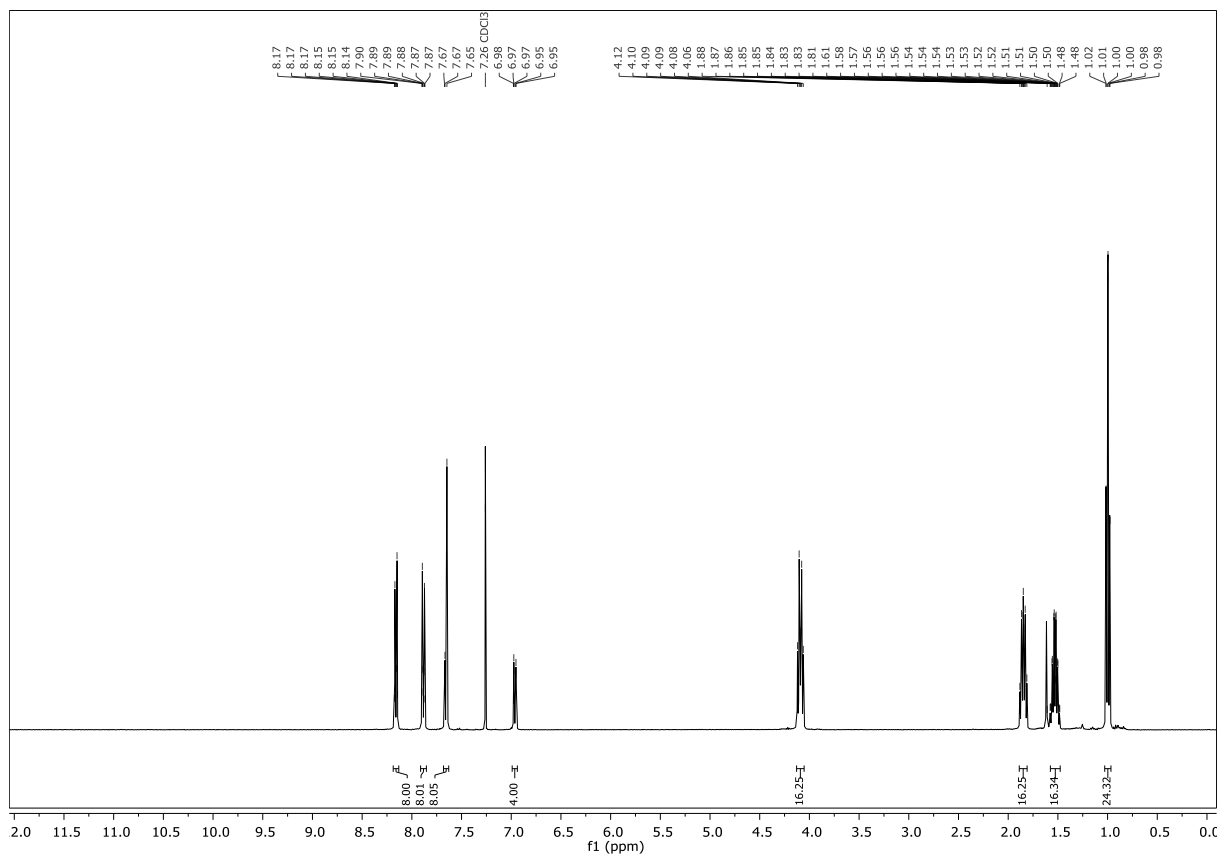


Abbildung 11.121: IR-Spektrum von TOPP343

11.59 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dibutyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.122: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP344

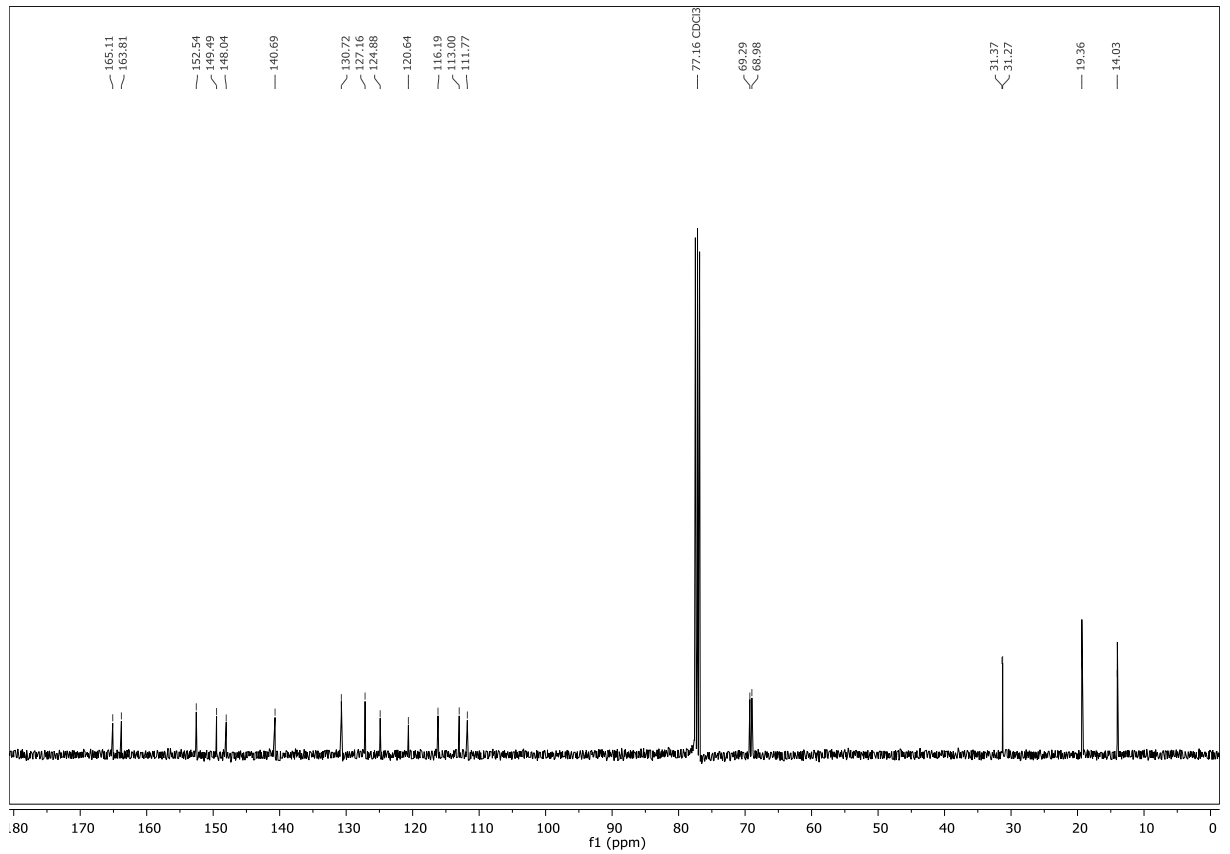
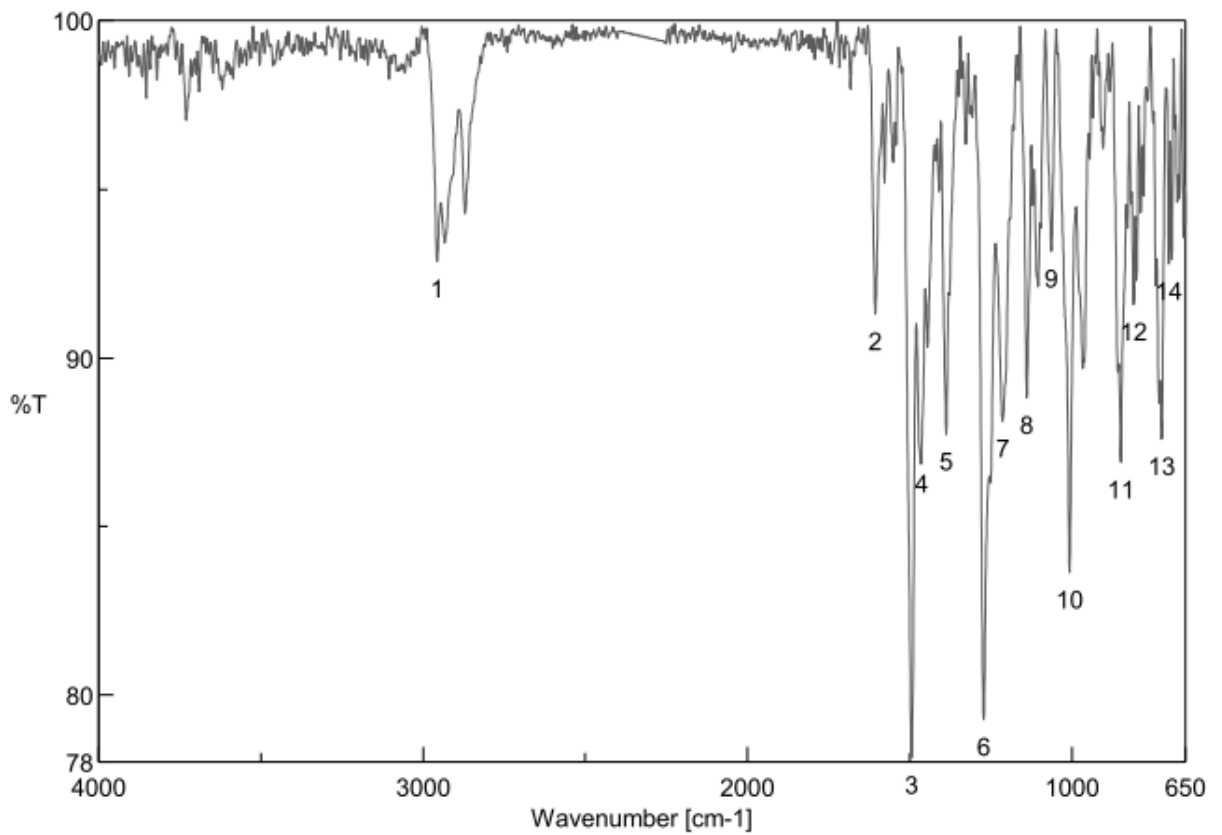
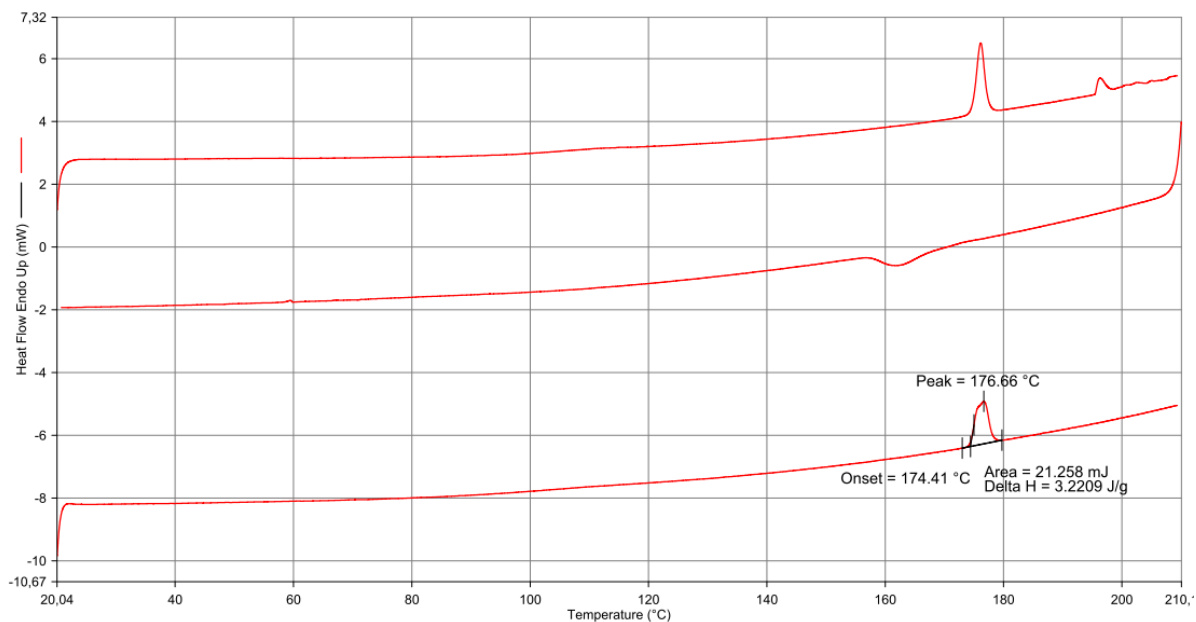
Abbildung 11.123: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP344

Abbildung 11.124: IR-Spektrum von TOPP344

Filename: C:\...FPC1 HR10° 20°C-210°C12022015.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: FPC1 HR10° 20°C-210°C12022015
 Sample Weight: 6.600 mg
 Comment:

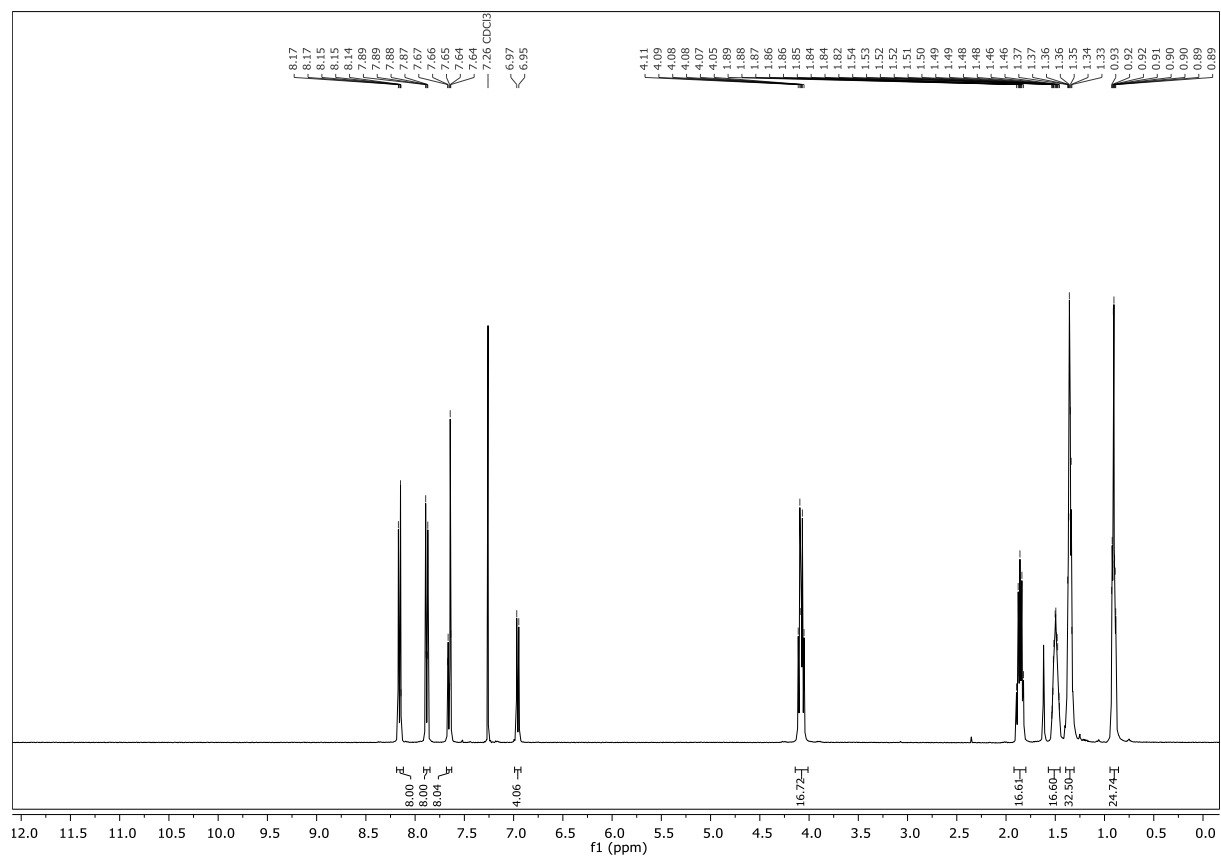


20.02.2017 14:04:23

- | | |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1) Hold for 1.0 min at 20.00°C | 4) Cool from 210.00°C to 20.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from 20.00°C to 210.00°C at 10.00°C/min | 5) Hold for 3.0 min at 20.00°C |
| 3) Hold for 1.0 min at 210.00°C | 6) Heat from 20.00°C to 210.00°C at 10.00°C/min |

Abbildung 11.125: DSC-Thermogramm von TOPP344

11.60 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dihexyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.126: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP346

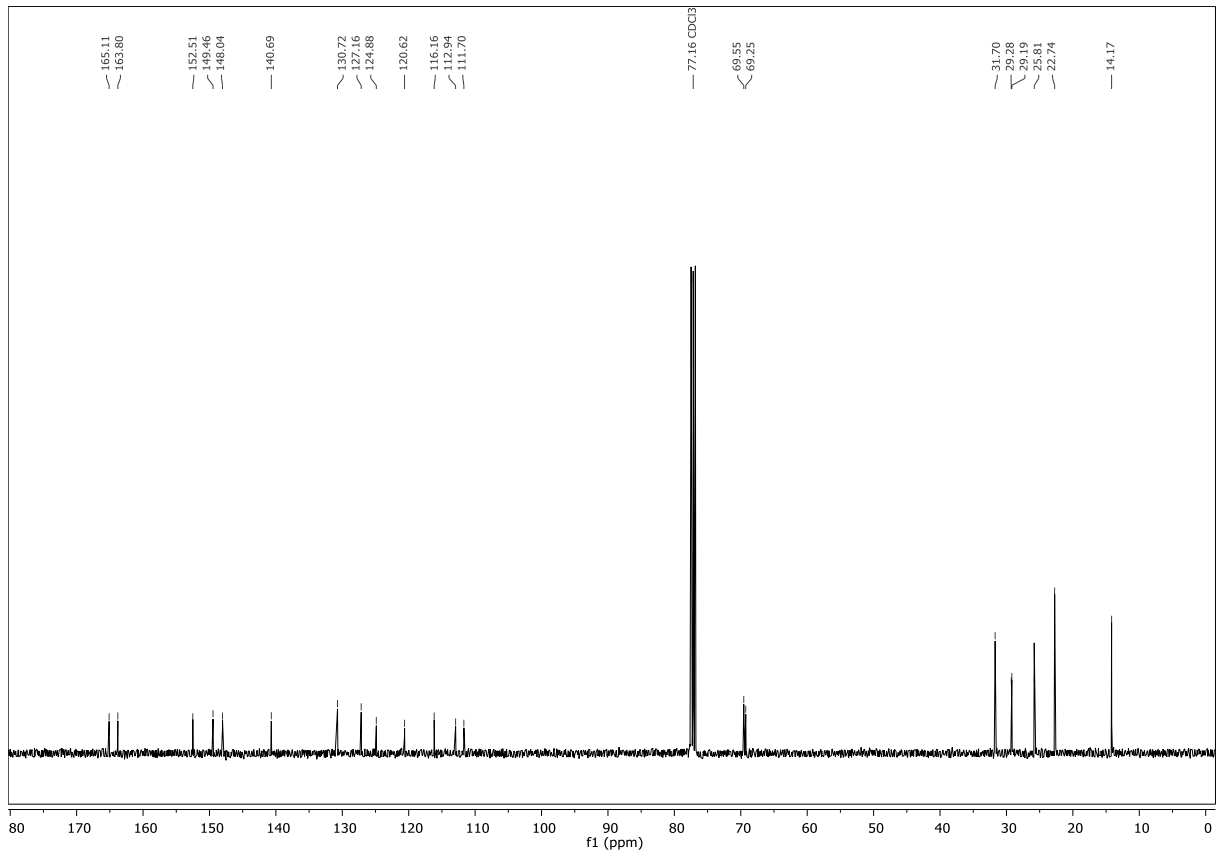
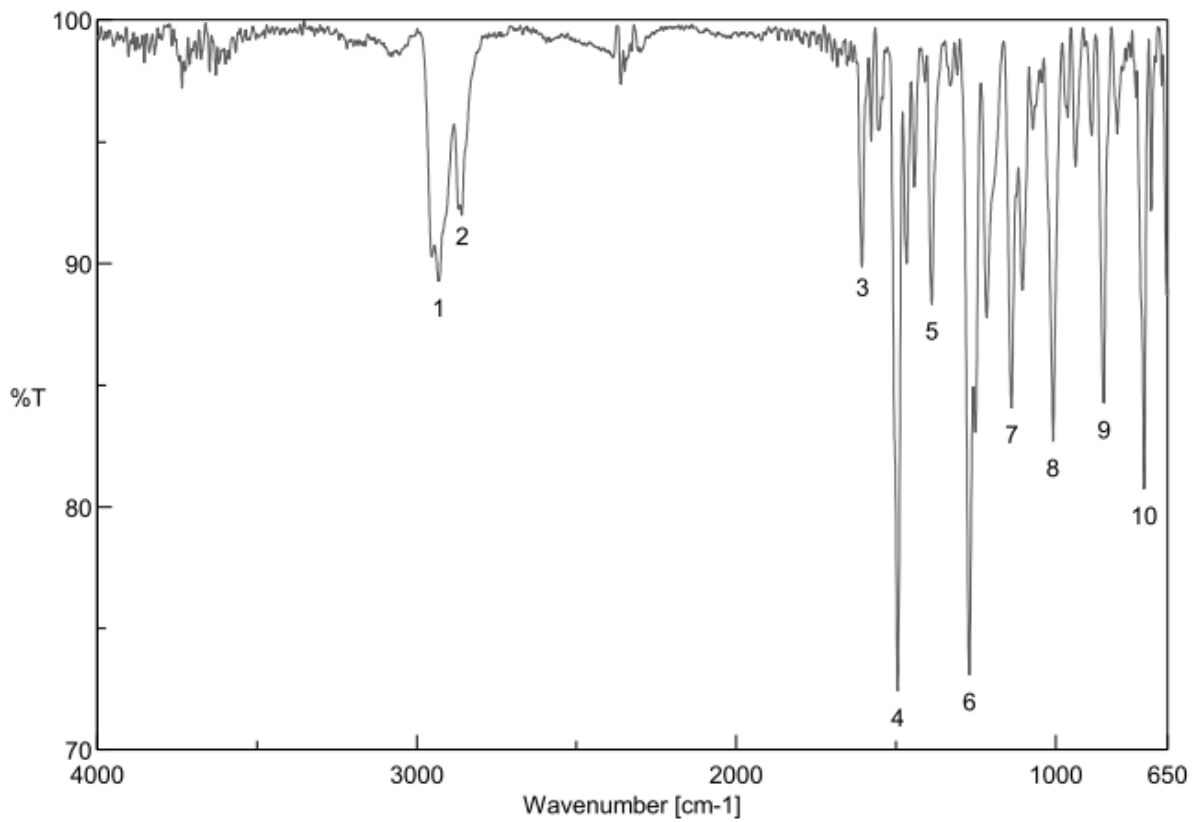
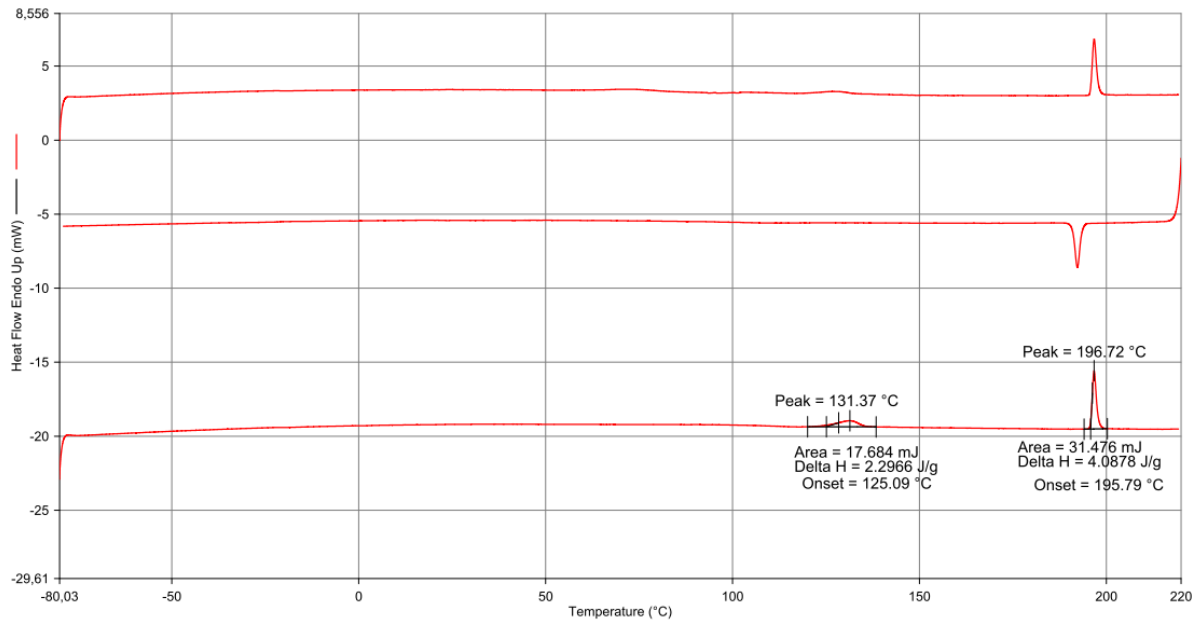
Abbildung 11.127: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP346

Abbildung 11.128: IR-Spektrum von TOPP346

Filename: C:\...FP B3 HR10° -80°C-220°C24102016.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: FP B3 HR10° -80°C-220°C24102016
 Sample Weight: 7.700 mg
 Comment:

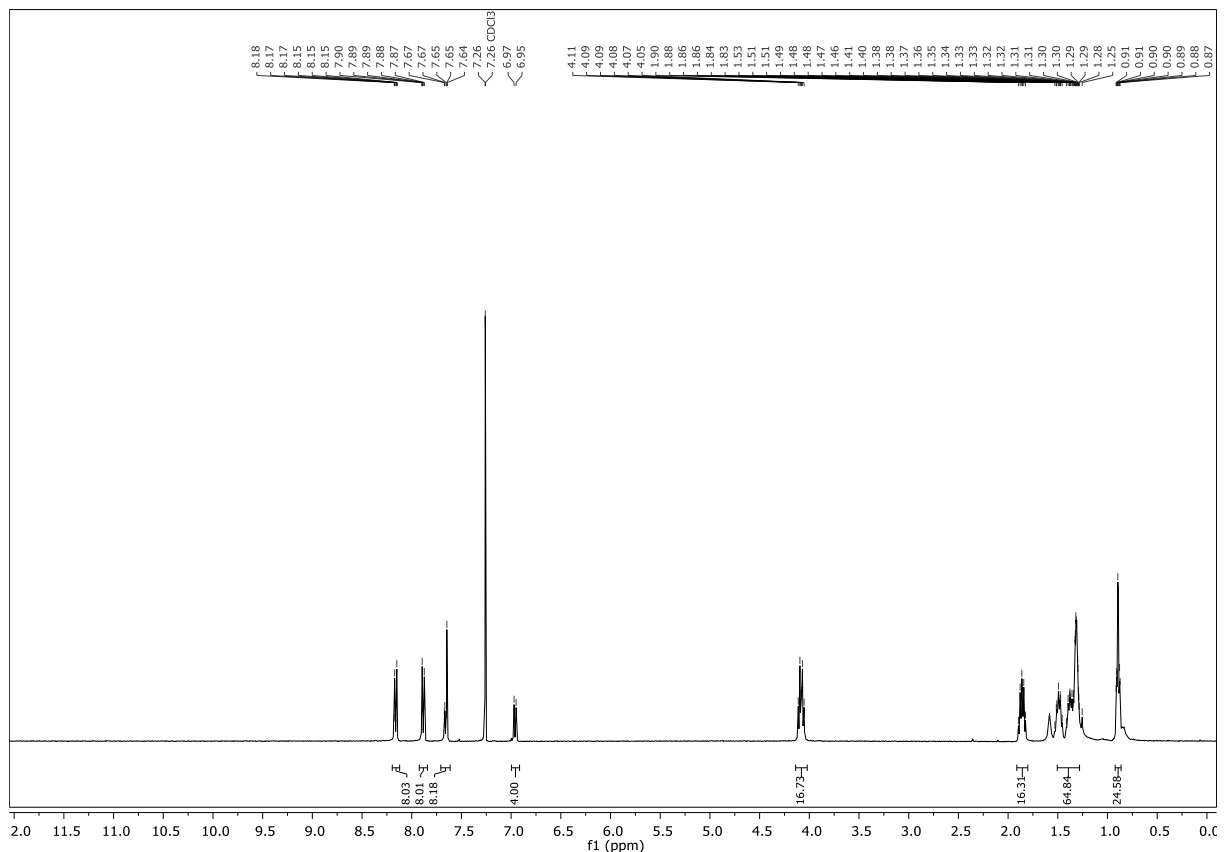


24.10.2016 11:13:42

- 1) Hold for 1.0 min at -80.00 °C
- 2) Heat from -80.00 °C to 220.00 °C at 10.00 °C/min
- 3) Hold for 1.0 min at 220.00 °C
- 4) Cool from 220.00 °C to -80.00 °C at 10.00 °C/min
- 5) Hold for 5.0 min at -80.00 °C
- 6) Heat from -80.00 °C to 220.00 °C at 10.00 °C/min

Abbildung 11.129: DSC-Thermogramm von TOPP346

11.61 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-diheptyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.130: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP347

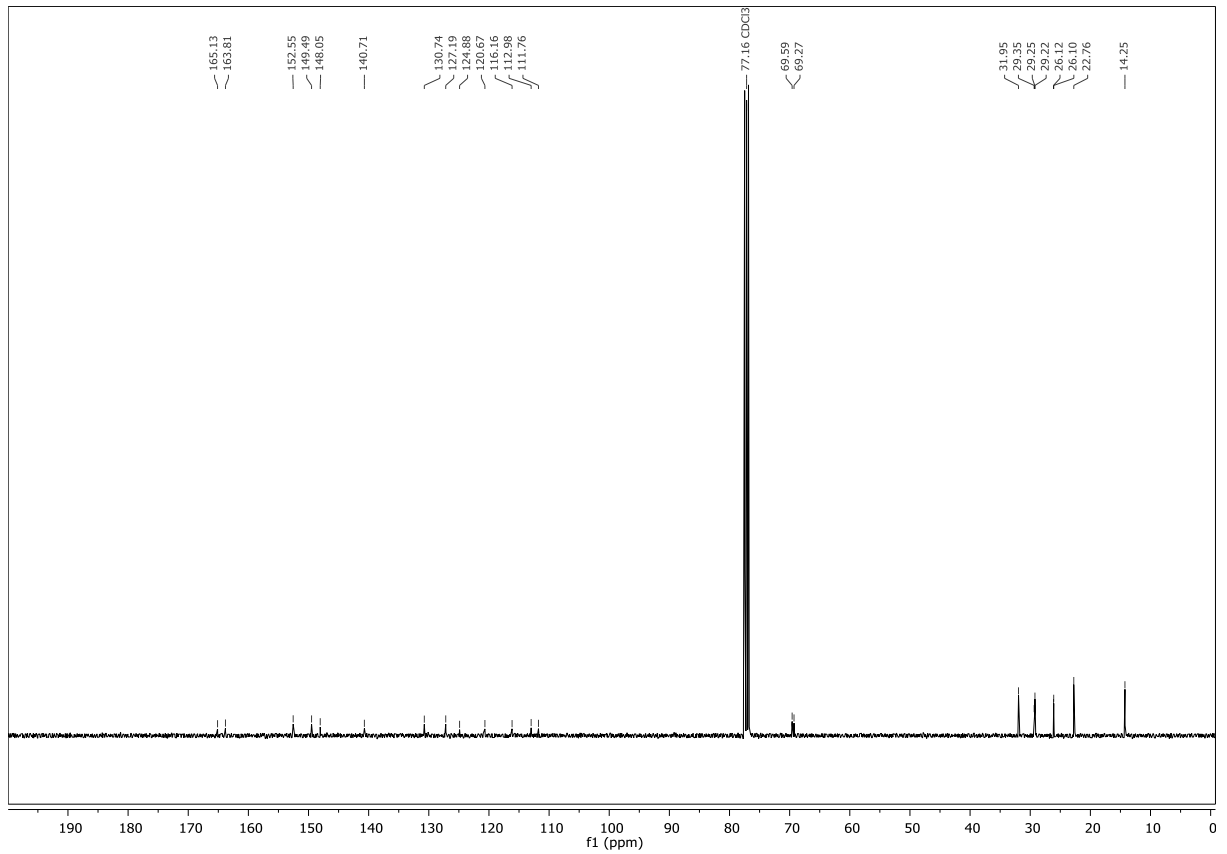
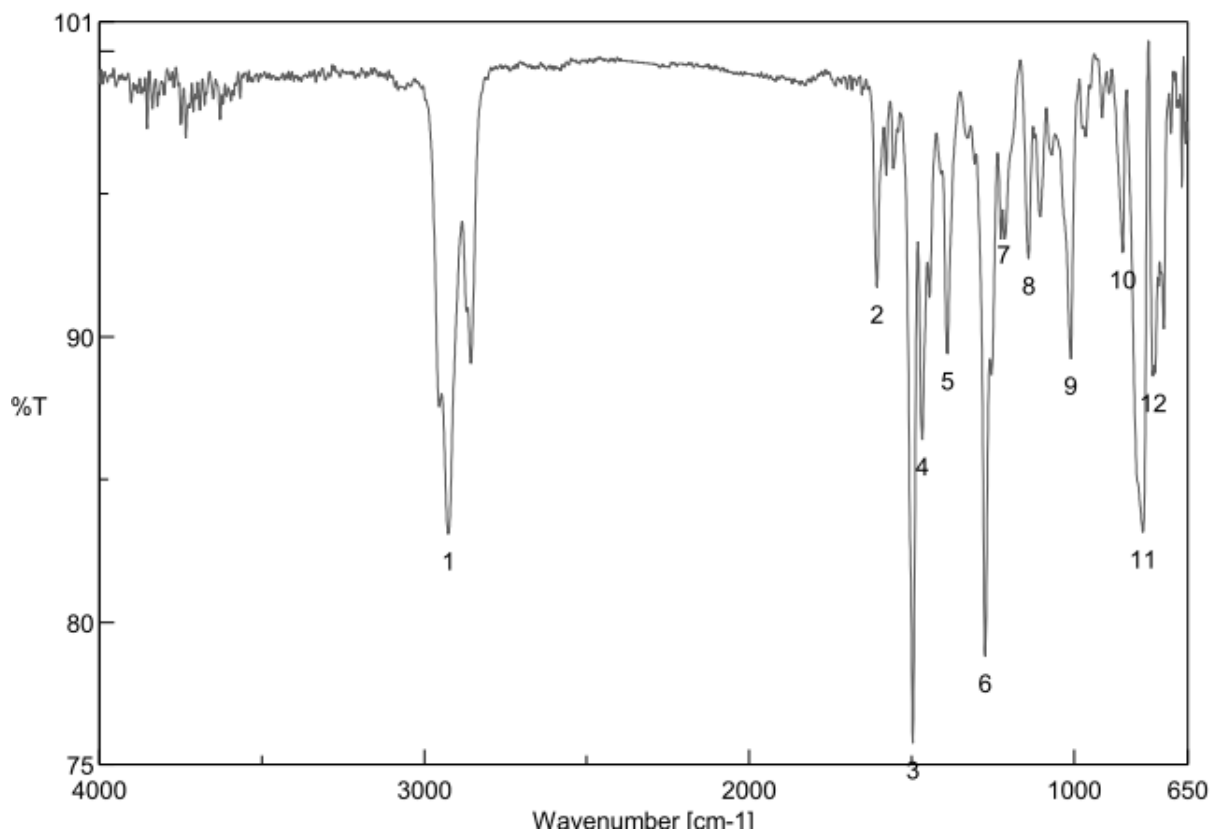
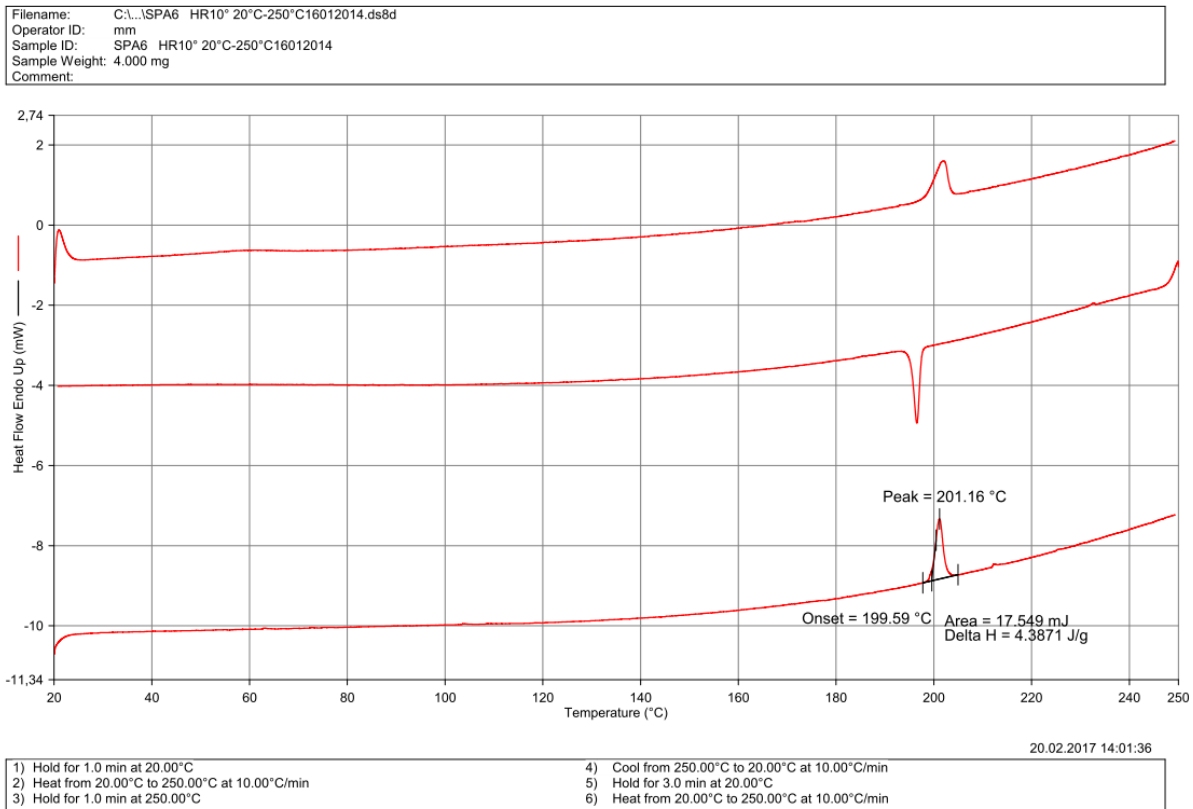
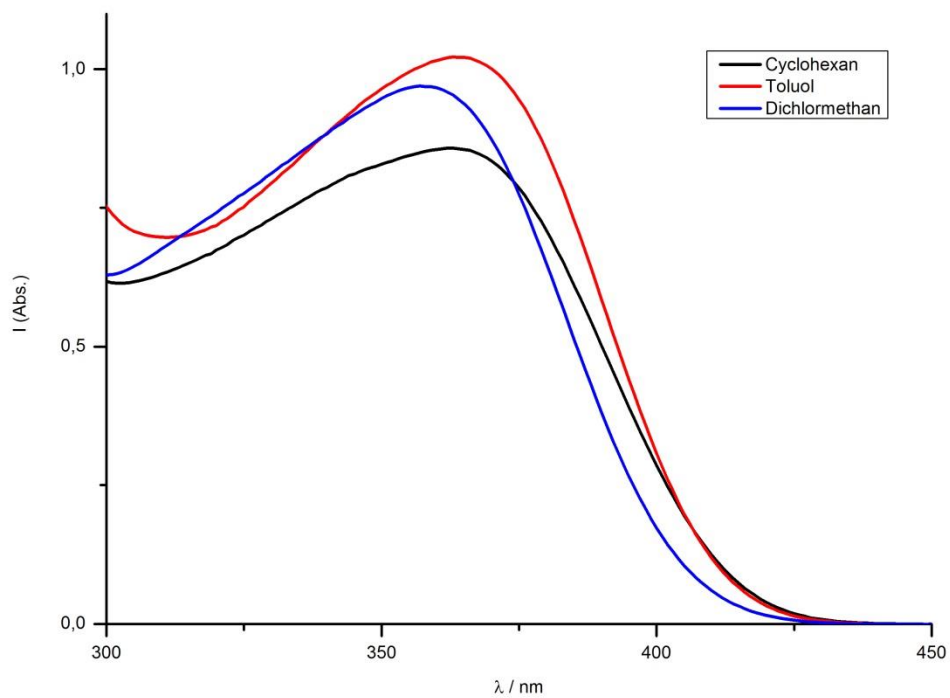
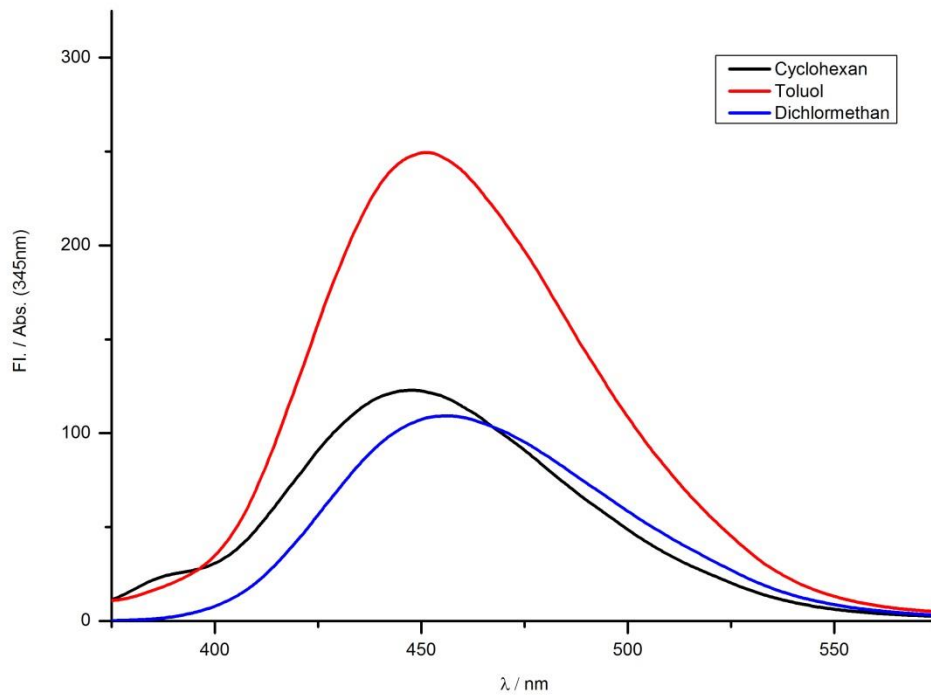
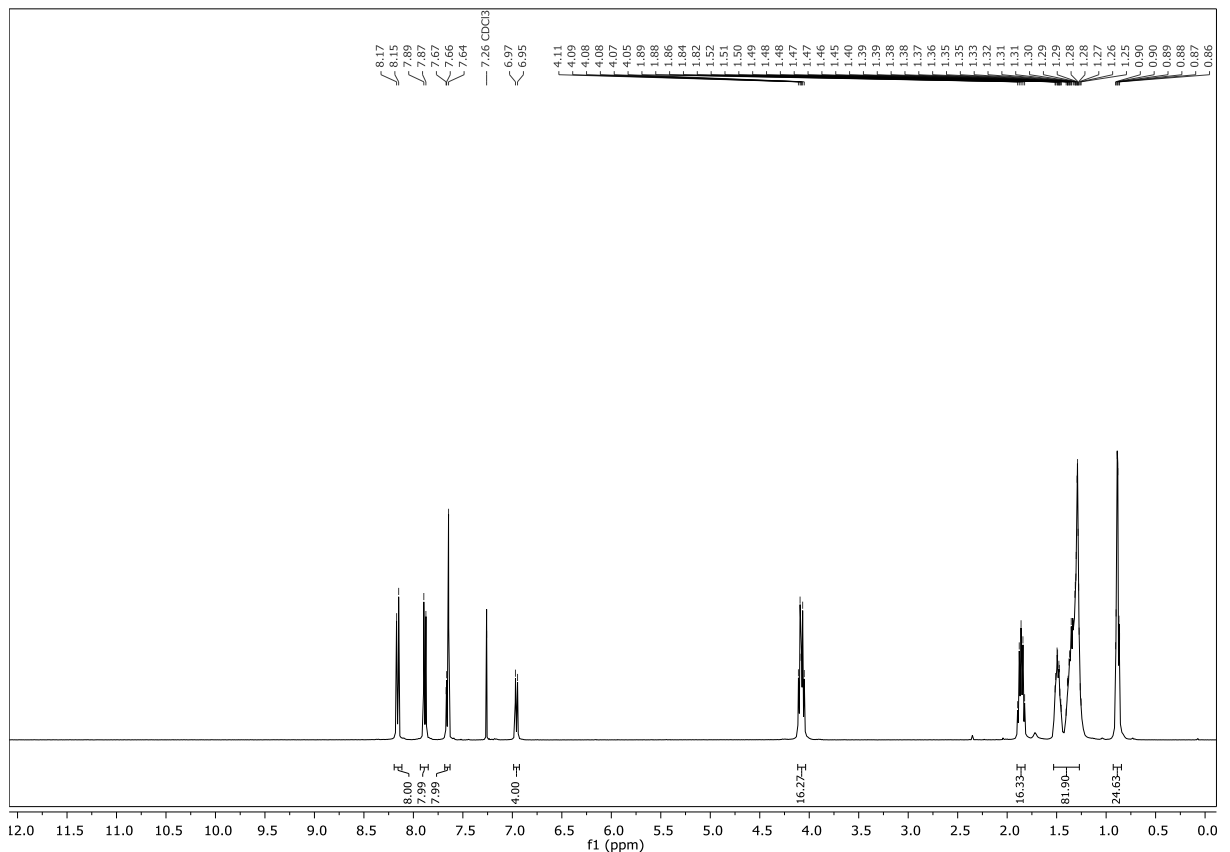
Abbildung 11.131: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP347

Abbildung 11.132: IR-Spektrum von TOPP347

Abbildung 11.133: DSC-Thermogramm von **TOPP347**Abbildung 11.134: UV-Vis-Spektren von **TOPP347** in verschiedenen Lösemitteln

Abbildung 11.135: Fluoreszenzspektren von **TOPP347** in verschiedenen Lösemitteln

11.62 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dioctyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.136: ^1H -NMR-Spektrum von **TOPP348**

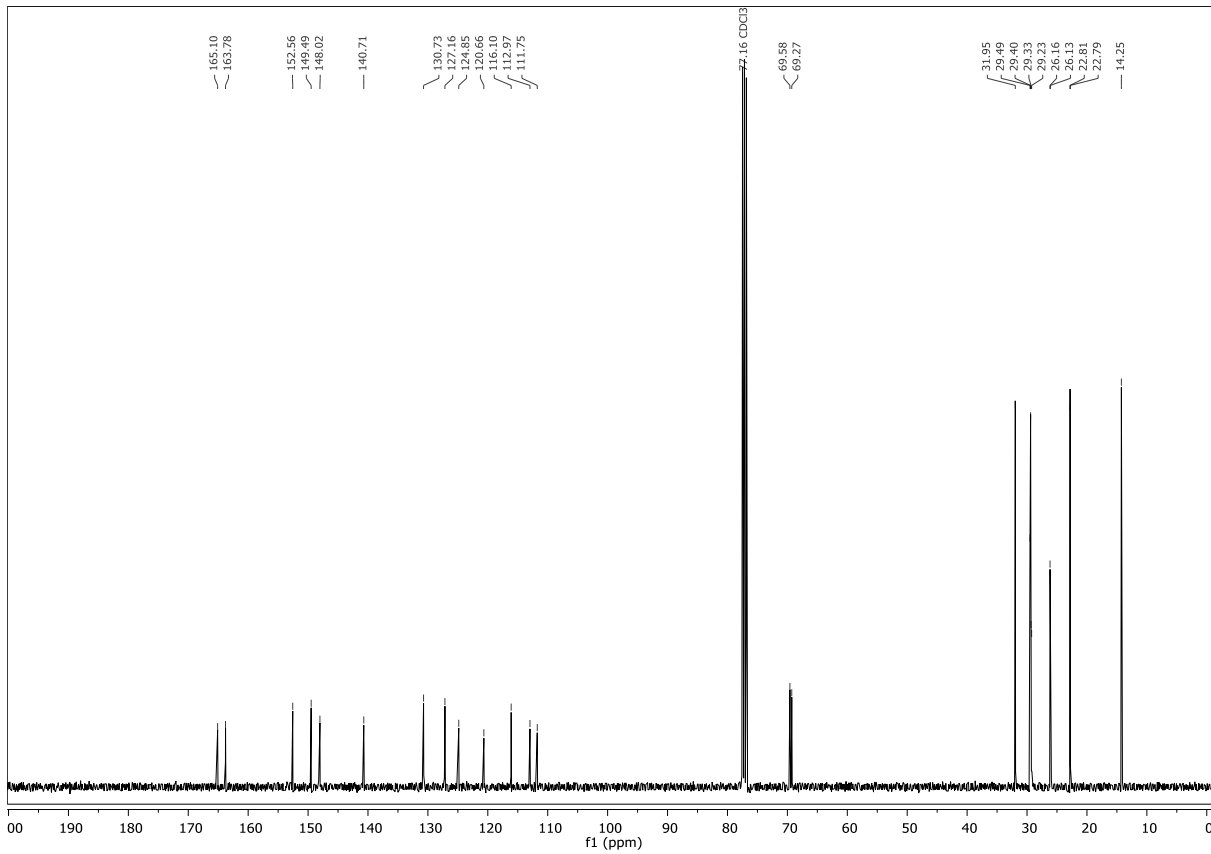
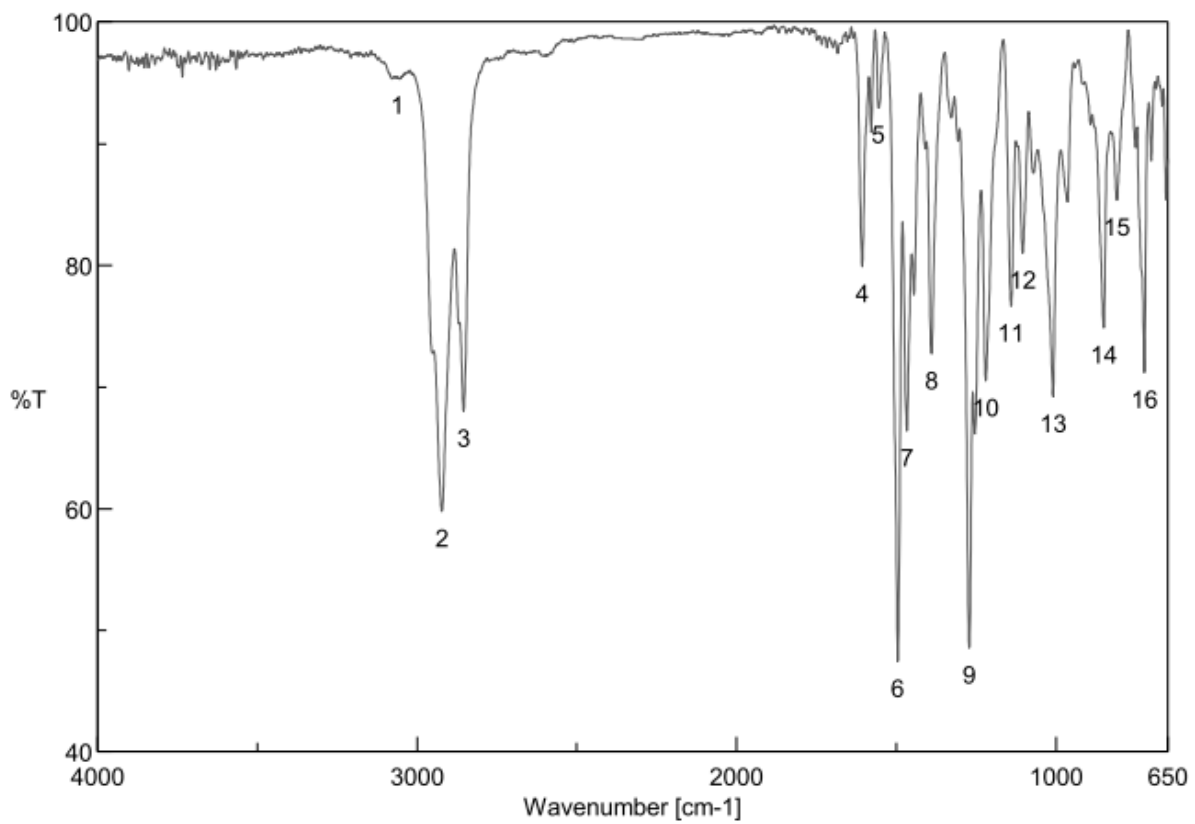
Abbildung 11.137: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP348

Abbildung 11.138: IR-Spektrum von TOPP348

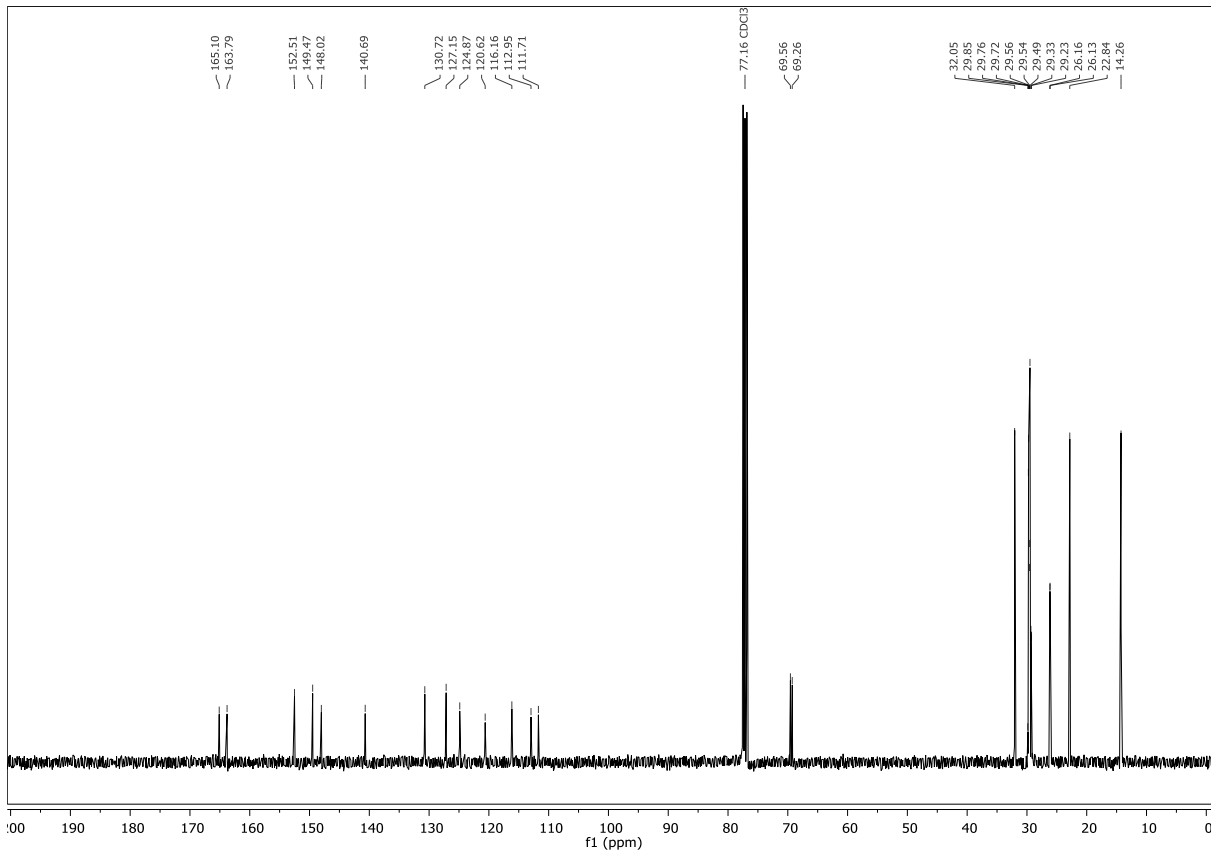
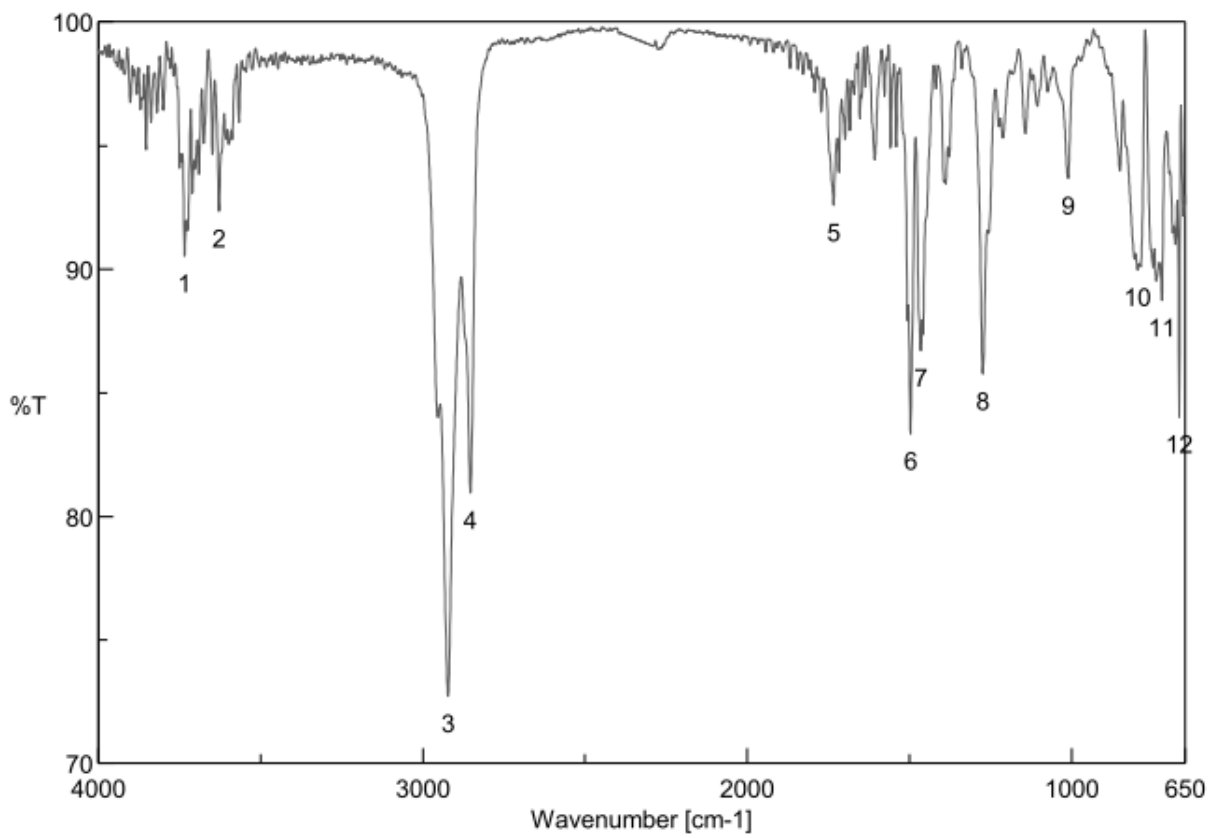
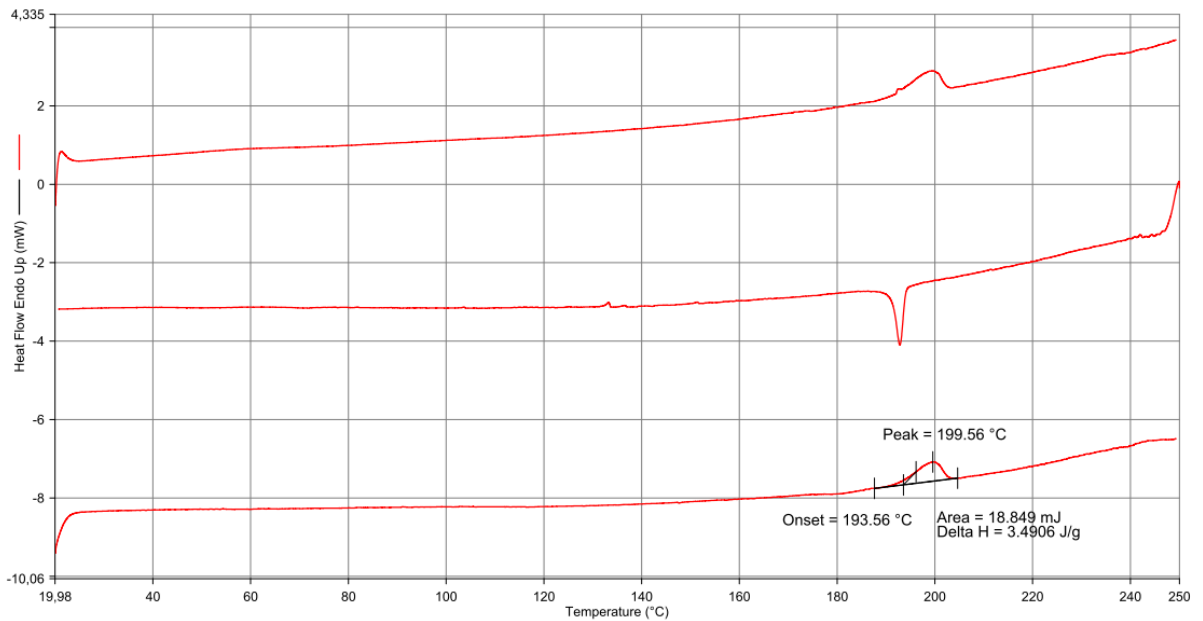
Abbildung 11.141: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP3410

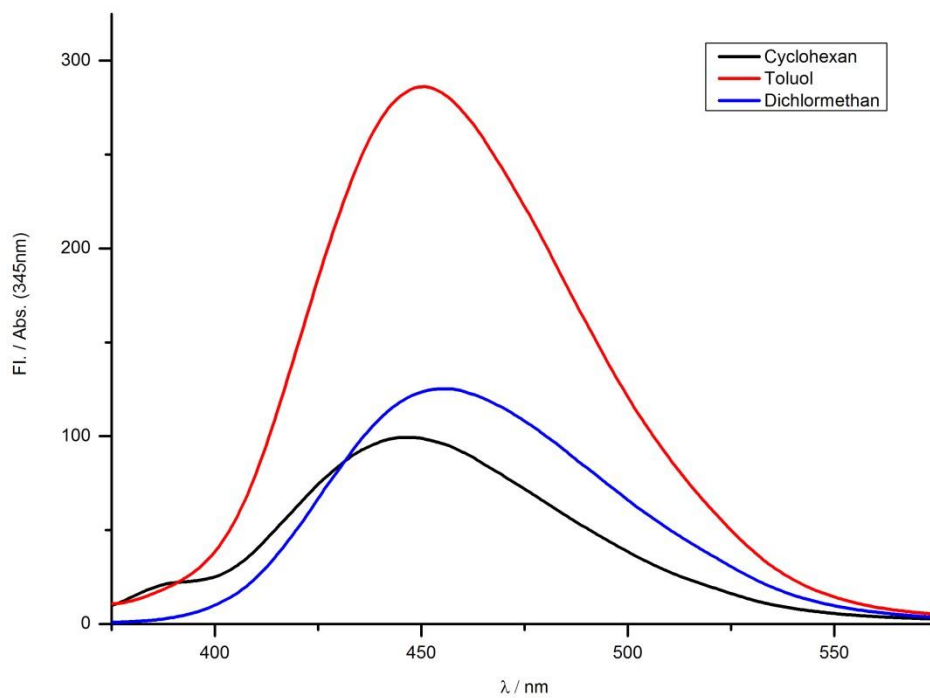
Abbildung 11.142: IR-Spektrum von TOPP3410

Filename: C:\ds...\SPA5 HR10° 20°C-250°C18122013.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: SPA5 HR10° 20°C-250°C18122013
 Sample Weight: 5.400 mg
 Comment:



20.02.2017 14:07:20

- | | |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1) Hold for 1.0 min at 20.00°C | 4) Cool from 250.00°C to 20.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from 20.00°C to 250.00°C at 10.00°C/min | 5) Hold for 3.0 min at 20.00°C |
| 3) Hold for 1.0 min at 250.00°C | 6) Heat from 20.00°C to 250.00°C at 10.00°C/min |

Abbildung 11.143: DSC-Thermogramm von **TOPP3410**Abbildung 11.144: UV-Vis-Spektren von **TOPP3410** in verschiedenen Lösemitteln

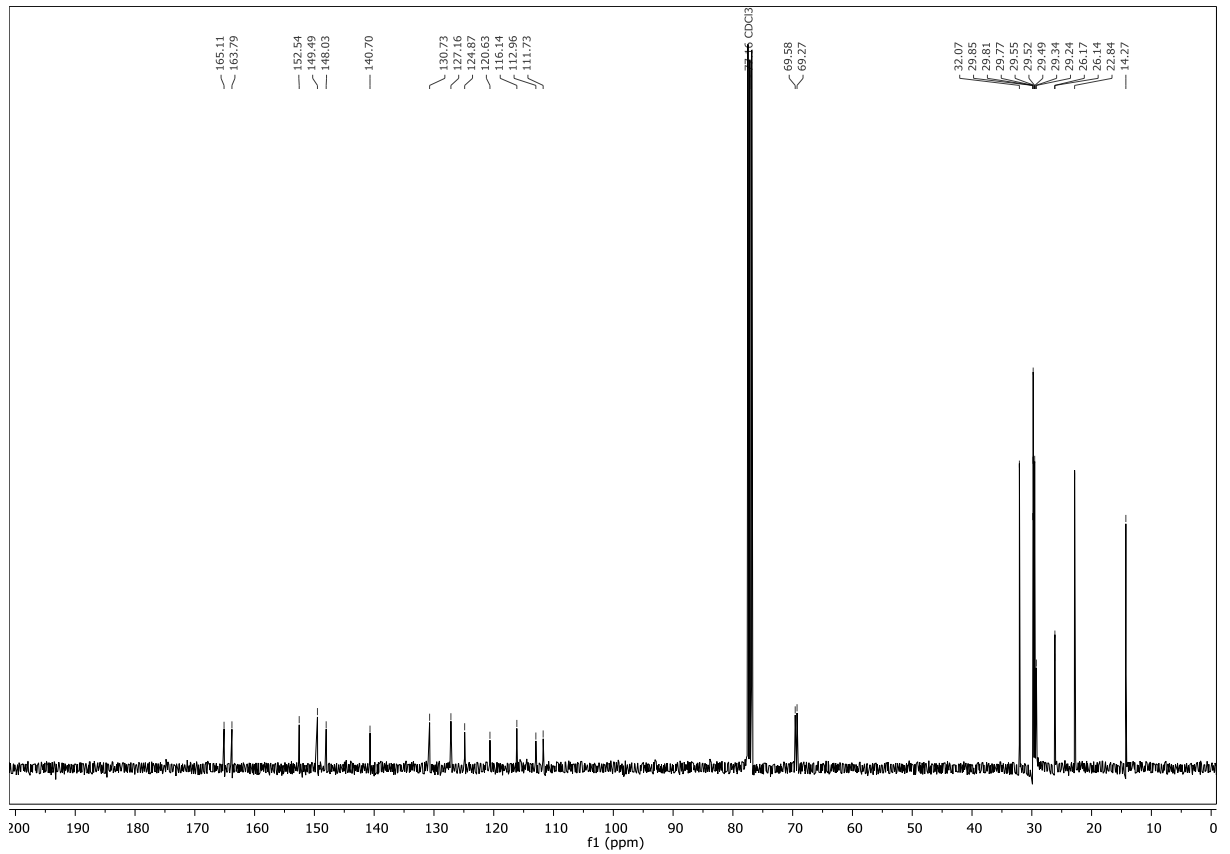
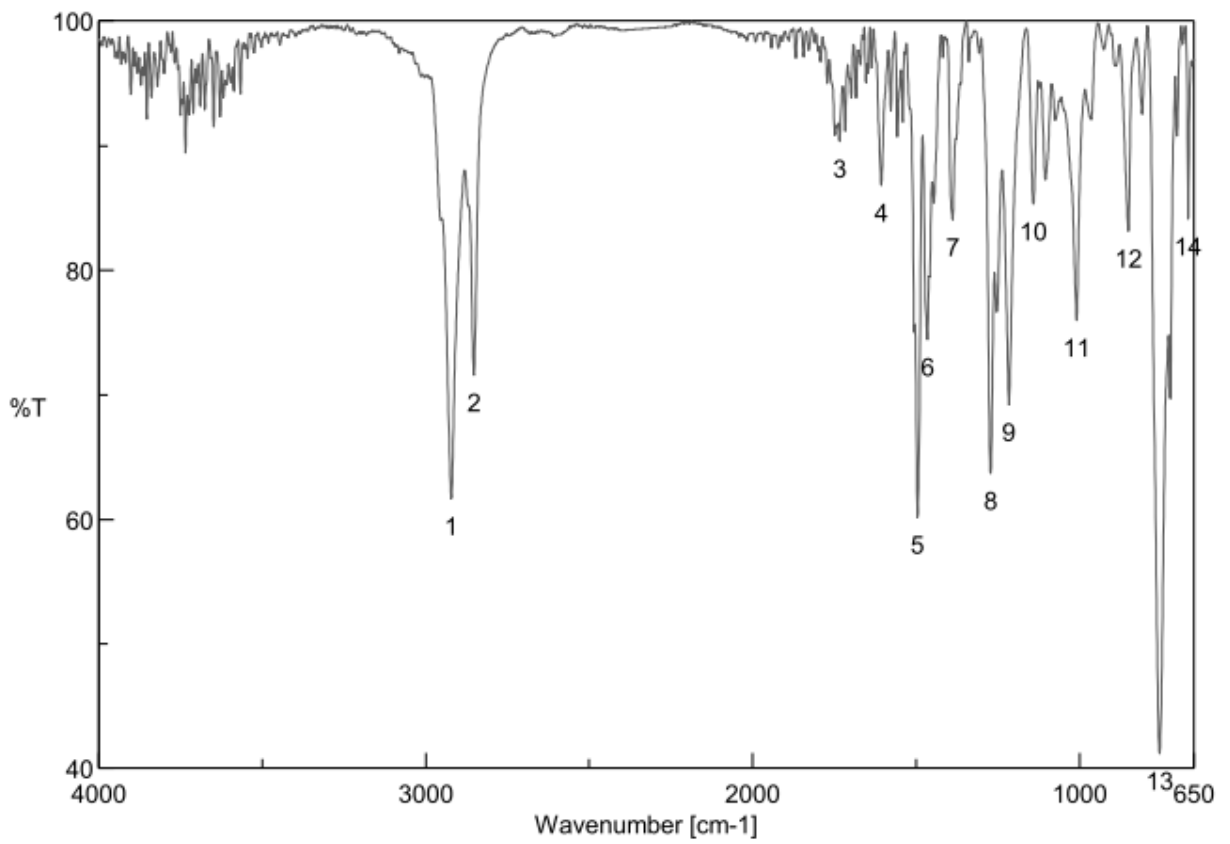
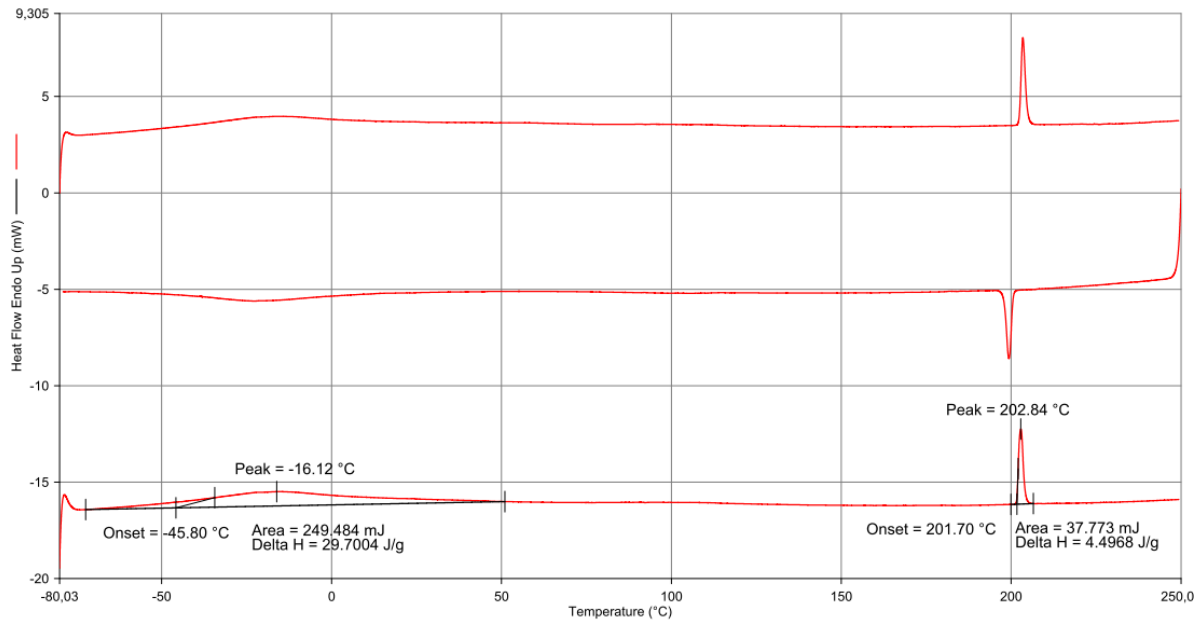
Abbildung 11.147: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPP3412

Abbildung 11.148: IR-Spektrum von TOPP3412

Filename: C:\TPOPP4 HR10° -80°C-250°C18102016.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: TPOPP4 HR10° -80°C-250°C18102016
 Sample Weight: 8.400 mg
 Comment:

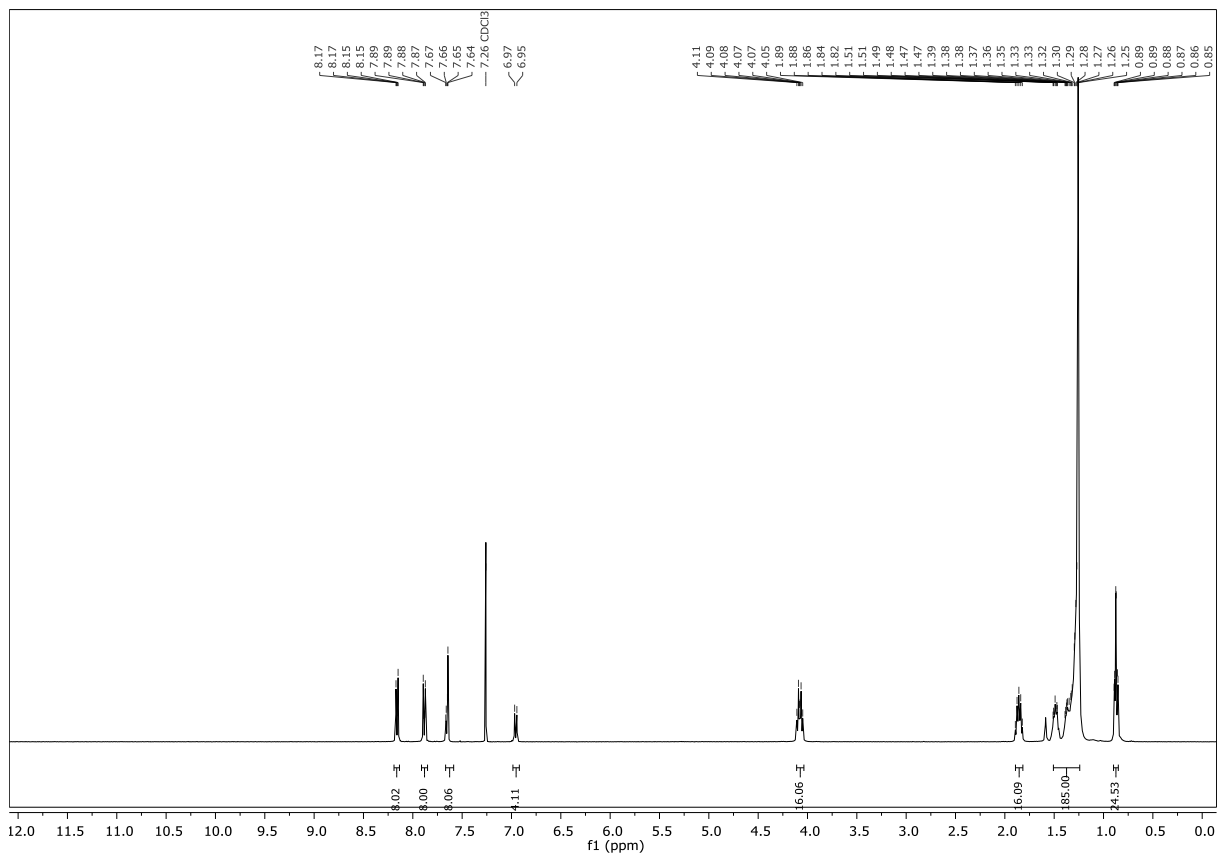


09.12.2016 10:42:34

- 1) Hold for 1.0 min at -80.00°C
- 2) Heat from -80.00°C to 250.00°C at 10.00°C/min
- 3) Hold for 1.0 min at 250.00°C
- 4) Cool from 250.00°C to -80.00°C at 10.00°C/min
- 5) Hold for 5.0 min at -80.00°C
- 6) Heat from -80.00°C to 250.00°C at 10.00°C/min

Abbildung 11.149: DSC-Thermogramm von TOPP3412

11.65 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-ditetradecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.150: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP3414

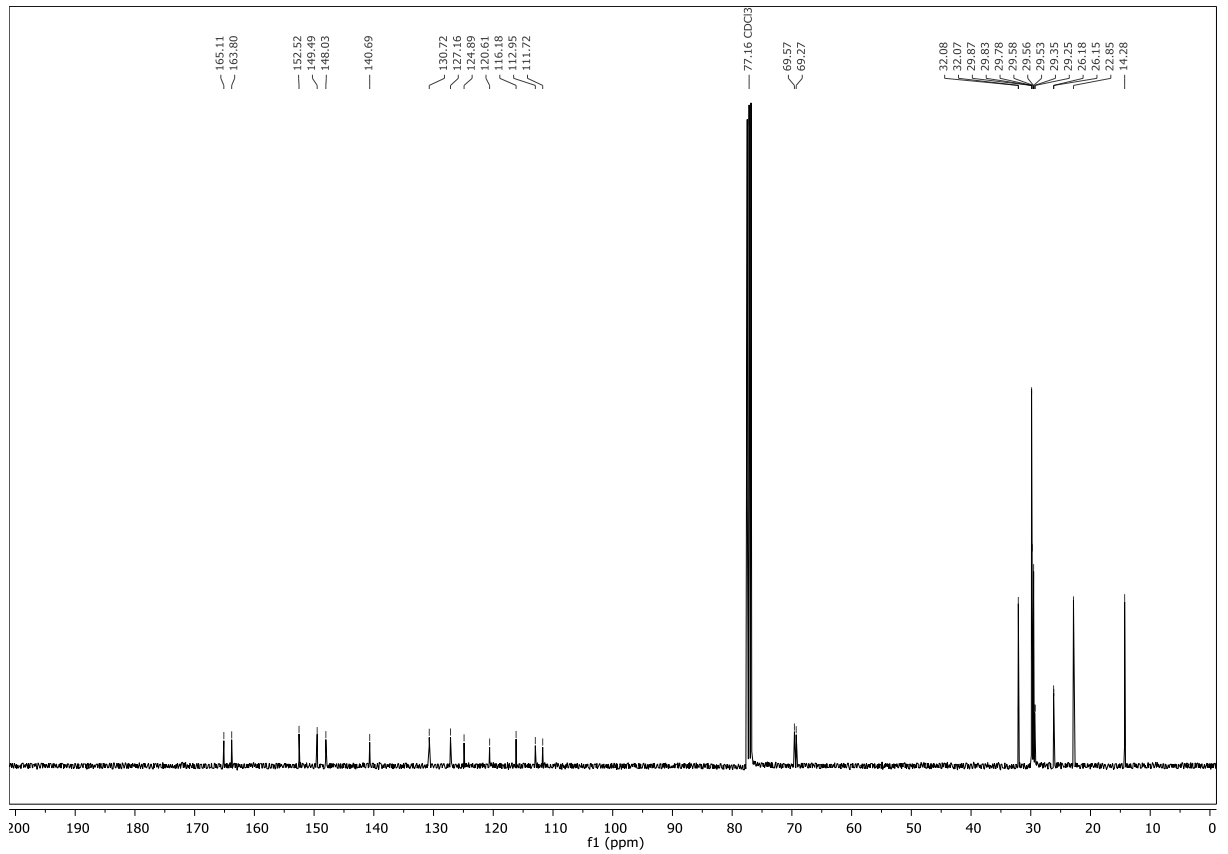
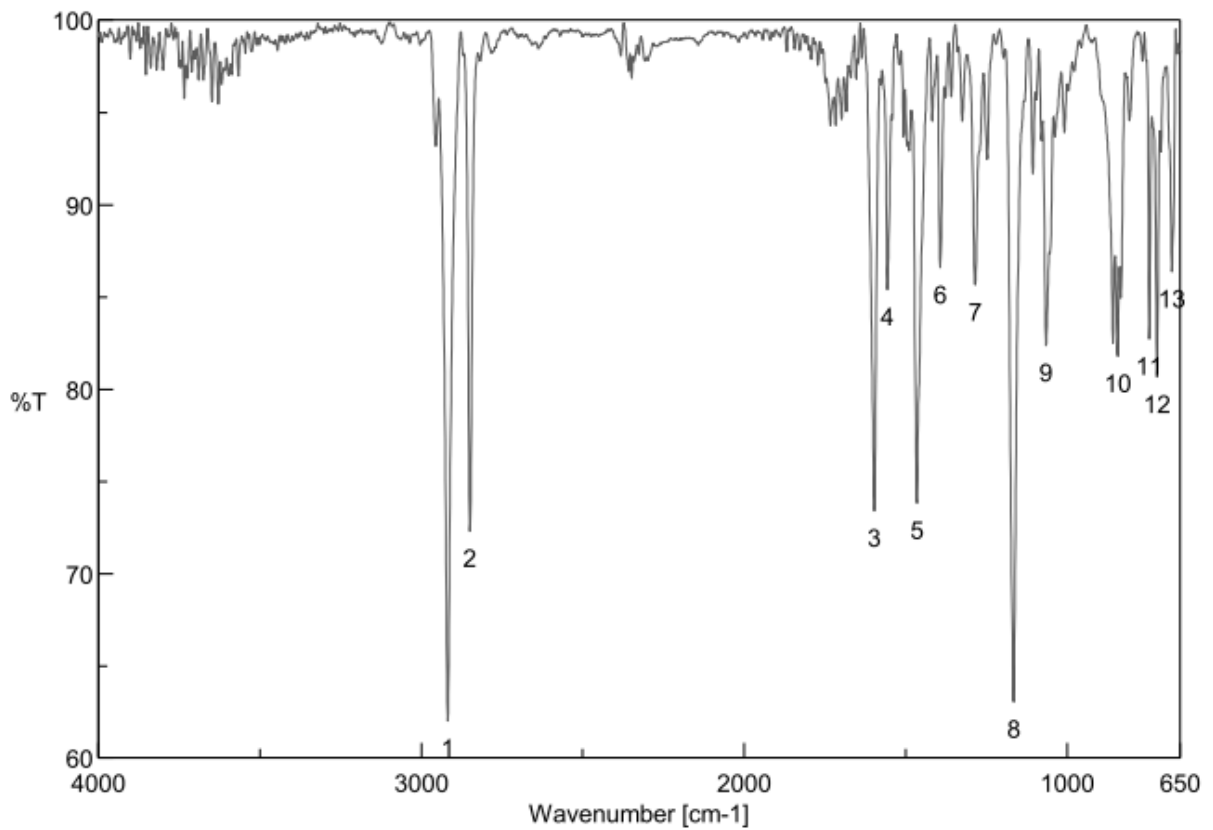
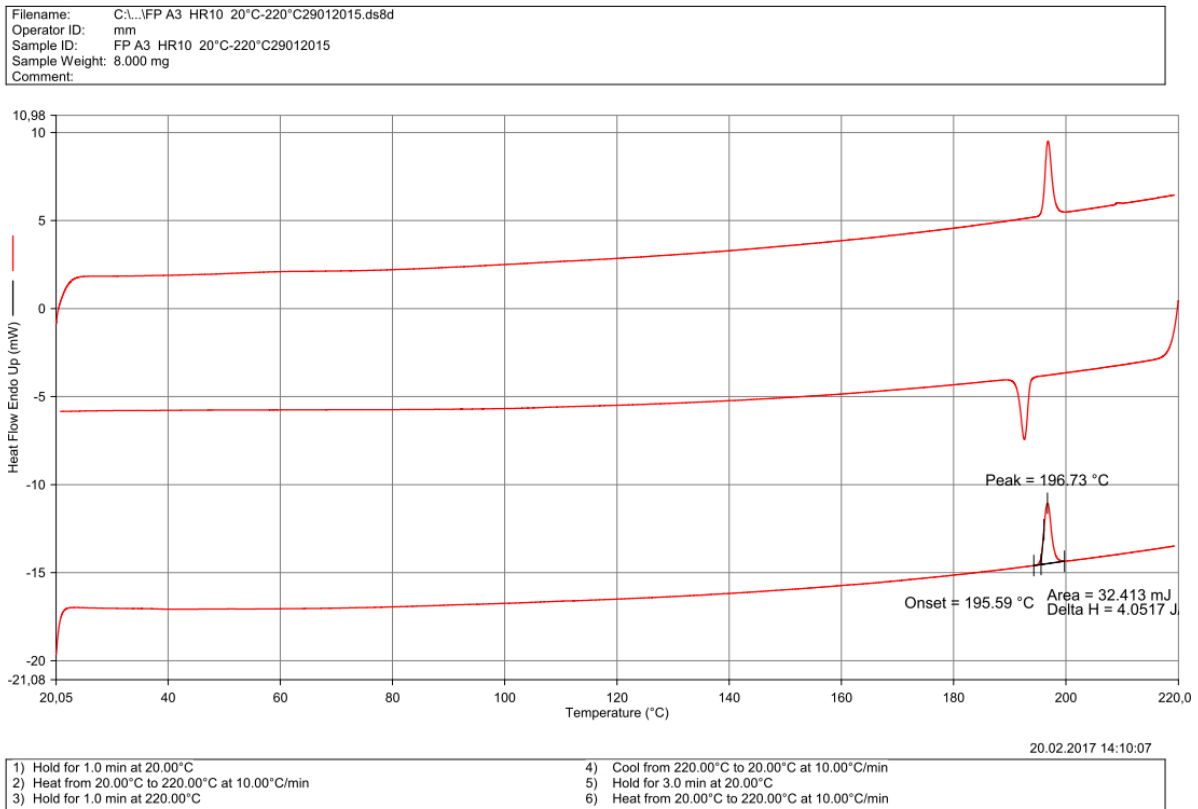
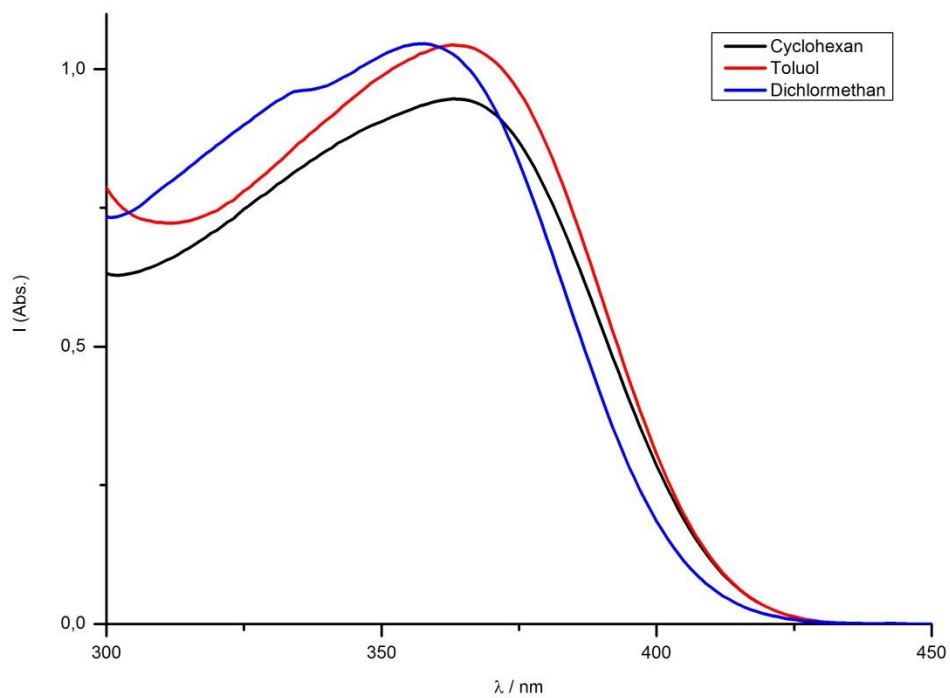
Abbildung 11.151: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPP3414

Abbildung 11.152: IR-Spektrum von TOPP3414

Abbildung 11.153: DSC-Thermogramm von **TOPP3414**Abbildung 11.154: UV-Vis-Spektren von **TOPP3414** in verschiedenen Lösemitteln

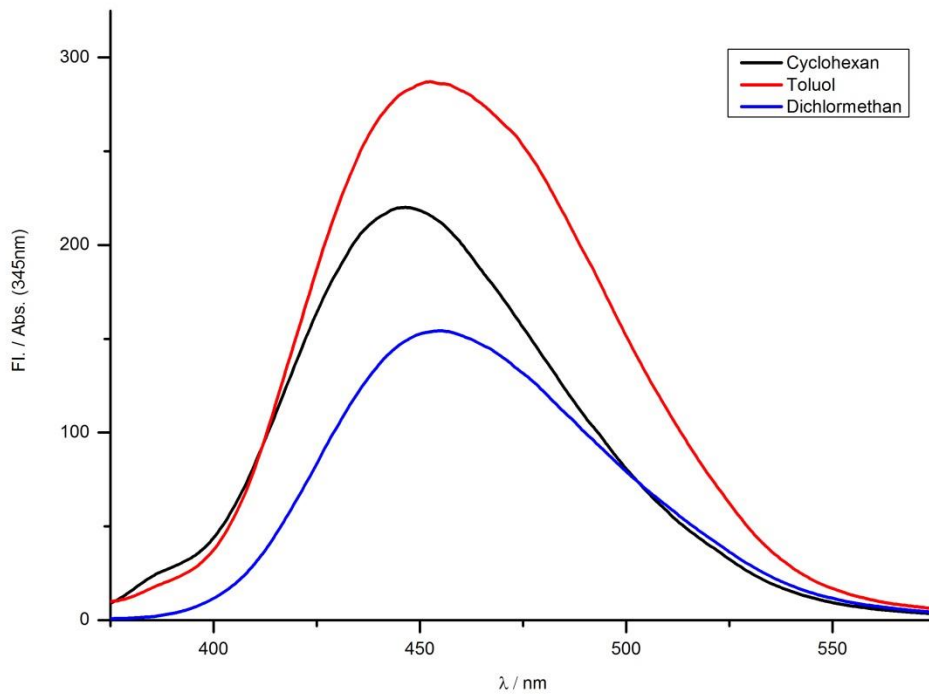
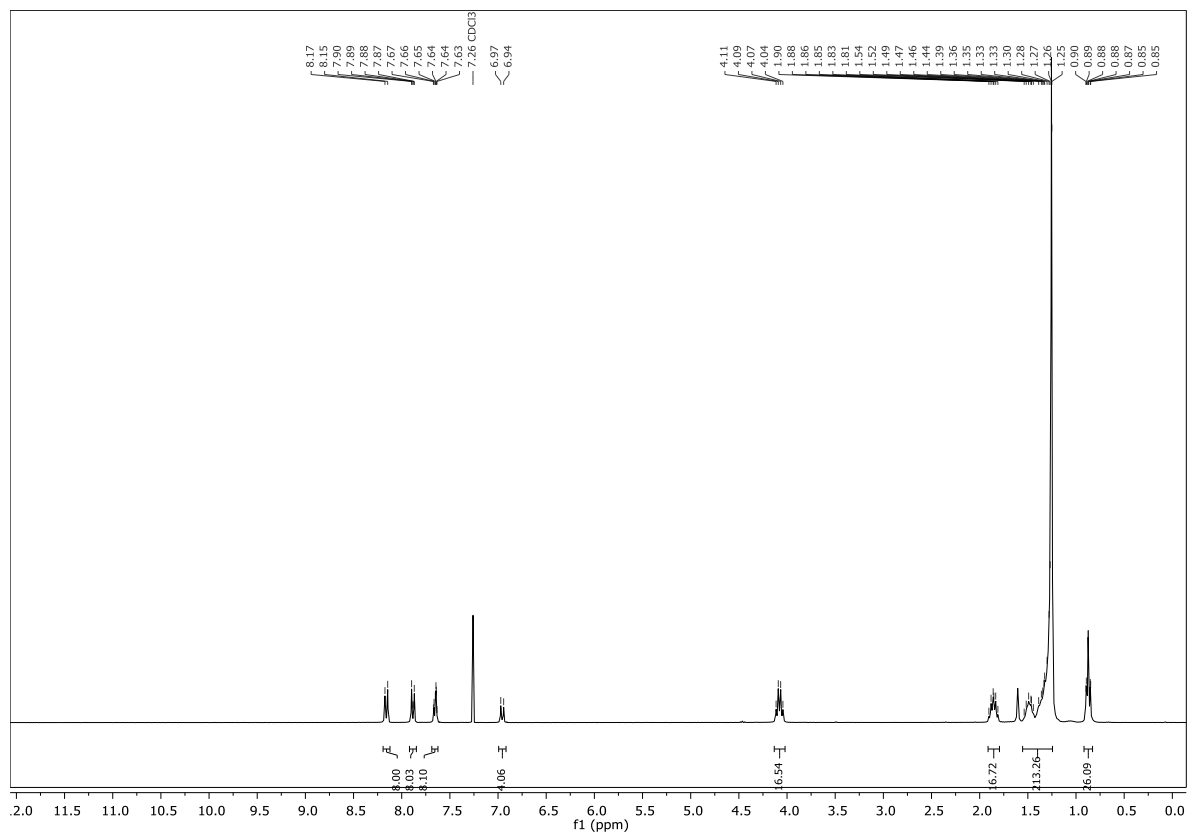


Abbildung 11.155: Fluoreszenzspektren von TOPP3414 in verschiedenen Lösemitteln

11.66 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4-dihexadecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.156: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von TOPP3416

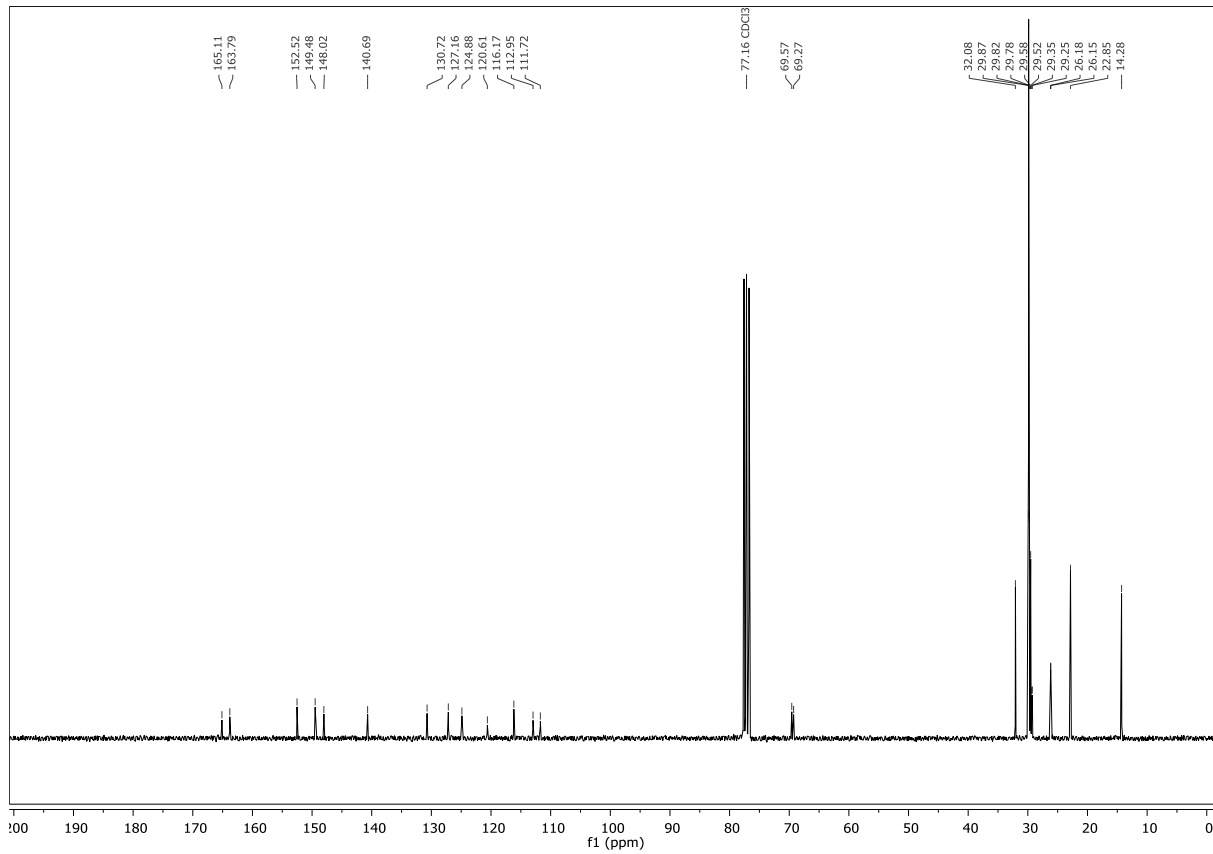
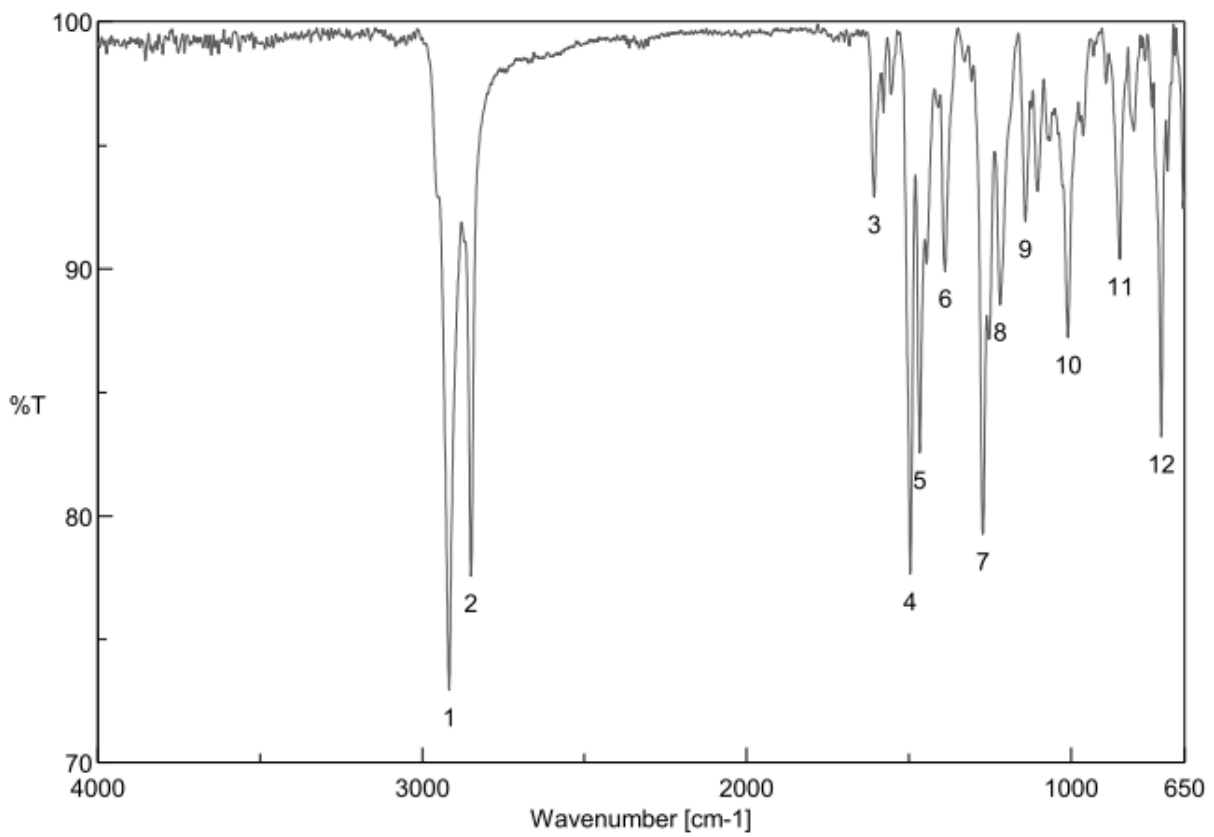
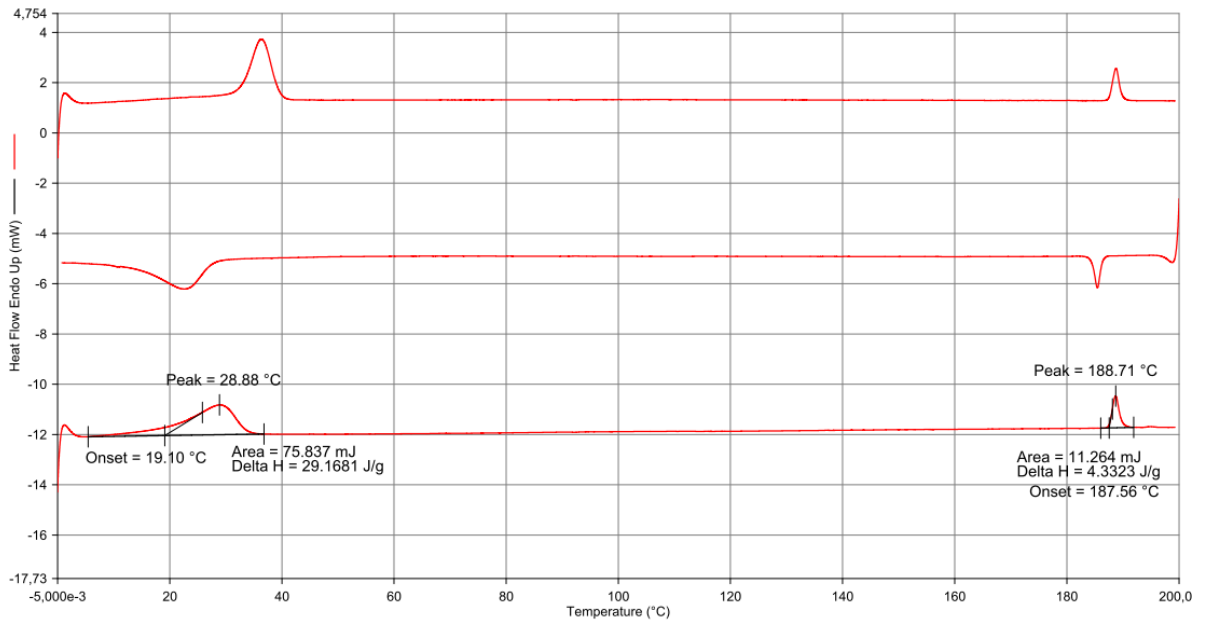
Abbildung 11.157: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP3416

Abbildung 11.158: IR-Spektrum von TOPP3416

Filename: C:\d...\NR AW1 HR10° 0°C-200°C13102016.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NR AW1 HR10° 0°C-200°C13102016
 Sample Weight: 2.600 mg
 Comment:

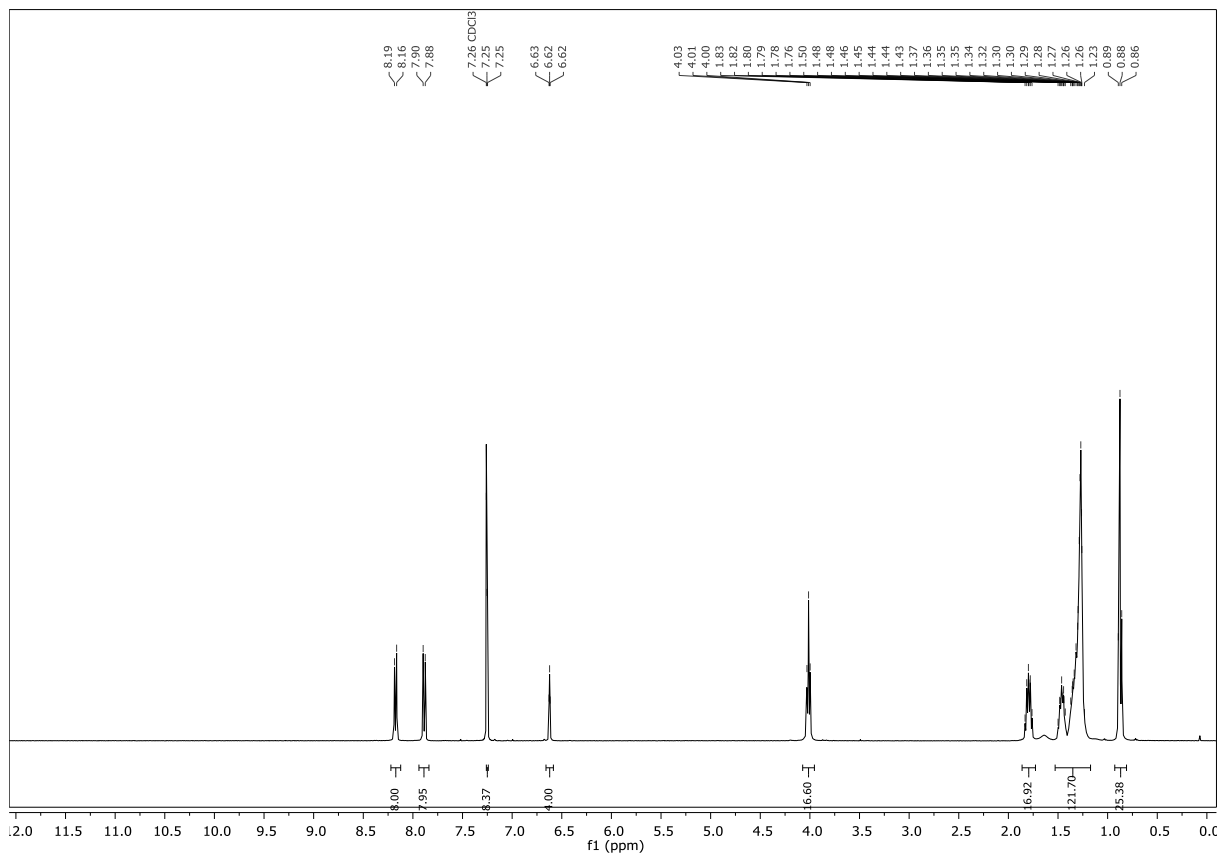


09.12.2016 09:13:14

- | | |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1) Hold for 1.0 min at 0.00°C | 4) Cool from 200.00°C to 0.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from 0.00°C to 200.00°C at 10.00°C/min | 5) Hold for 3.0 min at 0.00°C |
| 3) Hold for 1.0 min at 200.00°C | 6) Heat from 0.00°C to 200.00°C at 10.00°C/min |

Abbildung 11.159: DSC-Thermogramm von TOPP3416

11.67 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-didecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.160: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP3510

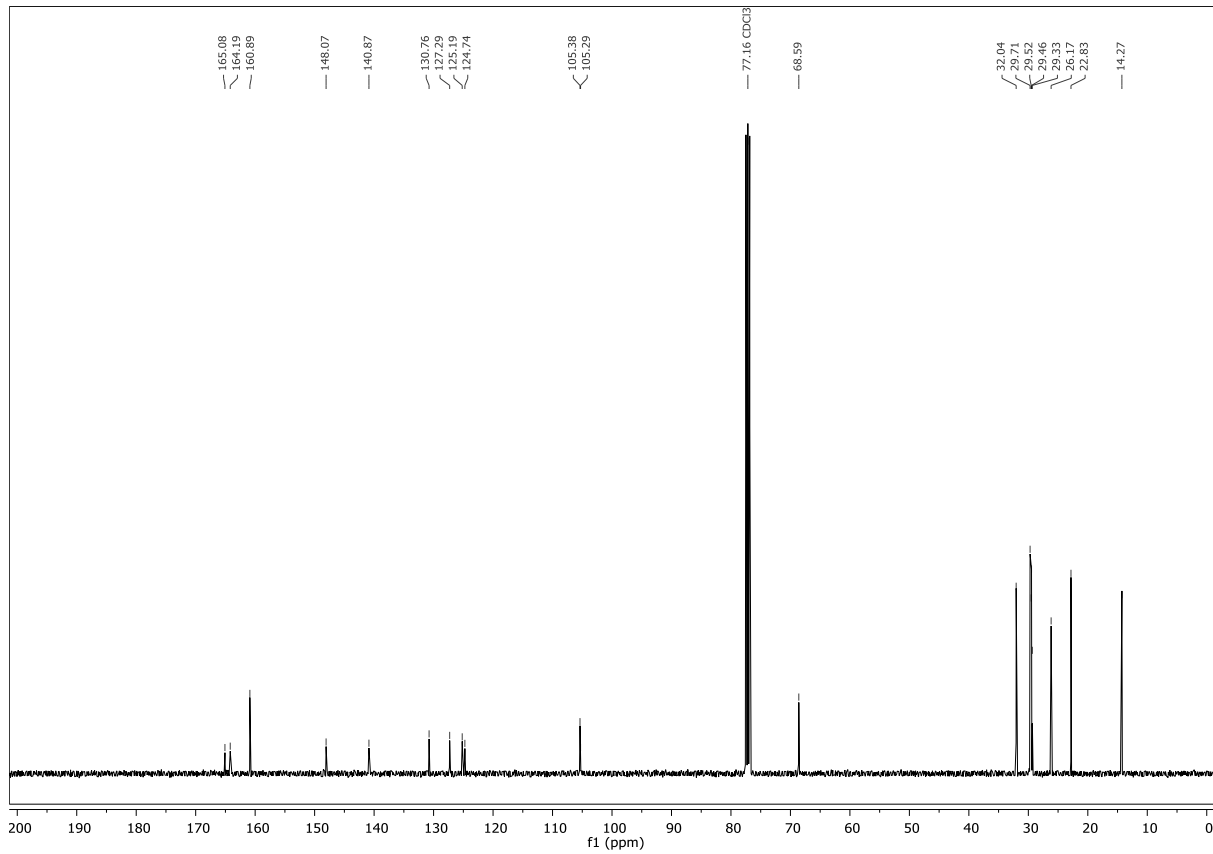
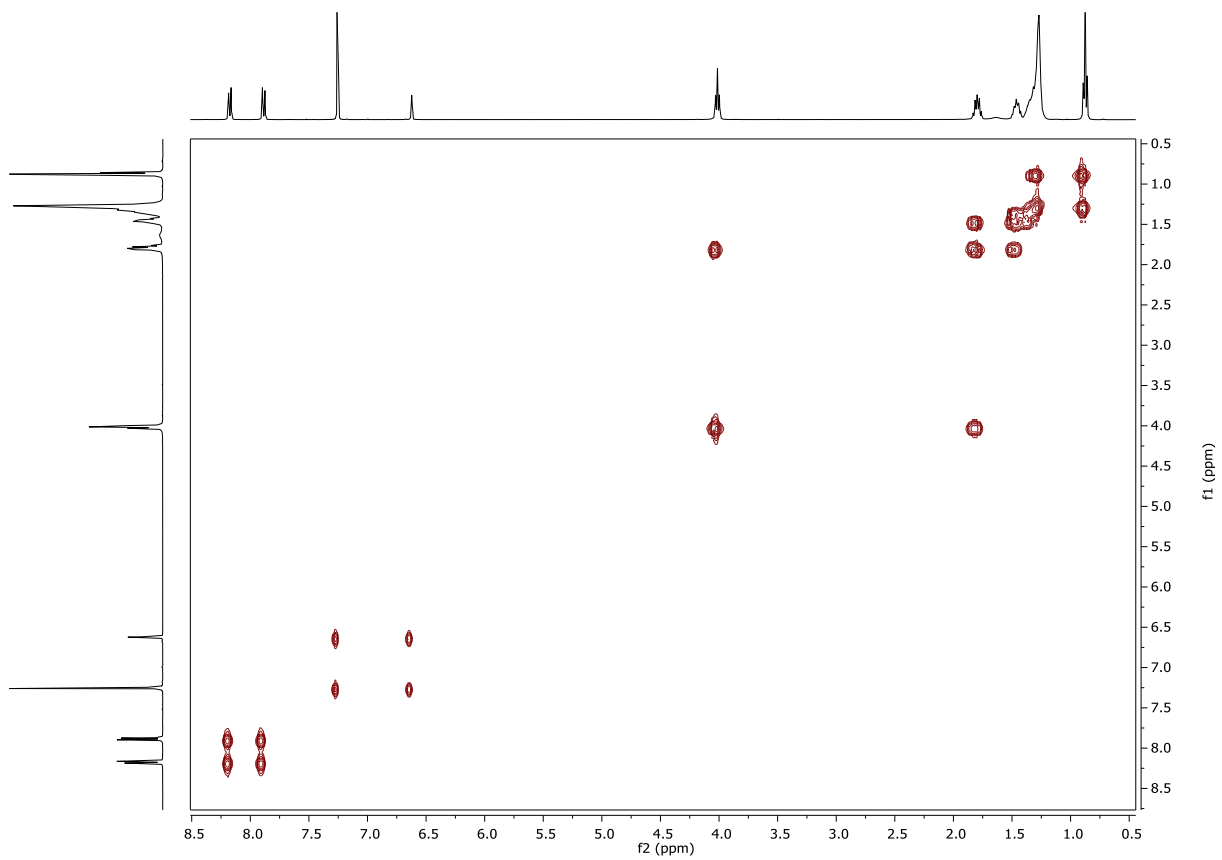
Abbildung 11.161: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP3510

Abbildung 11.162: COSY-NMR-Spektrum von TOPP3510

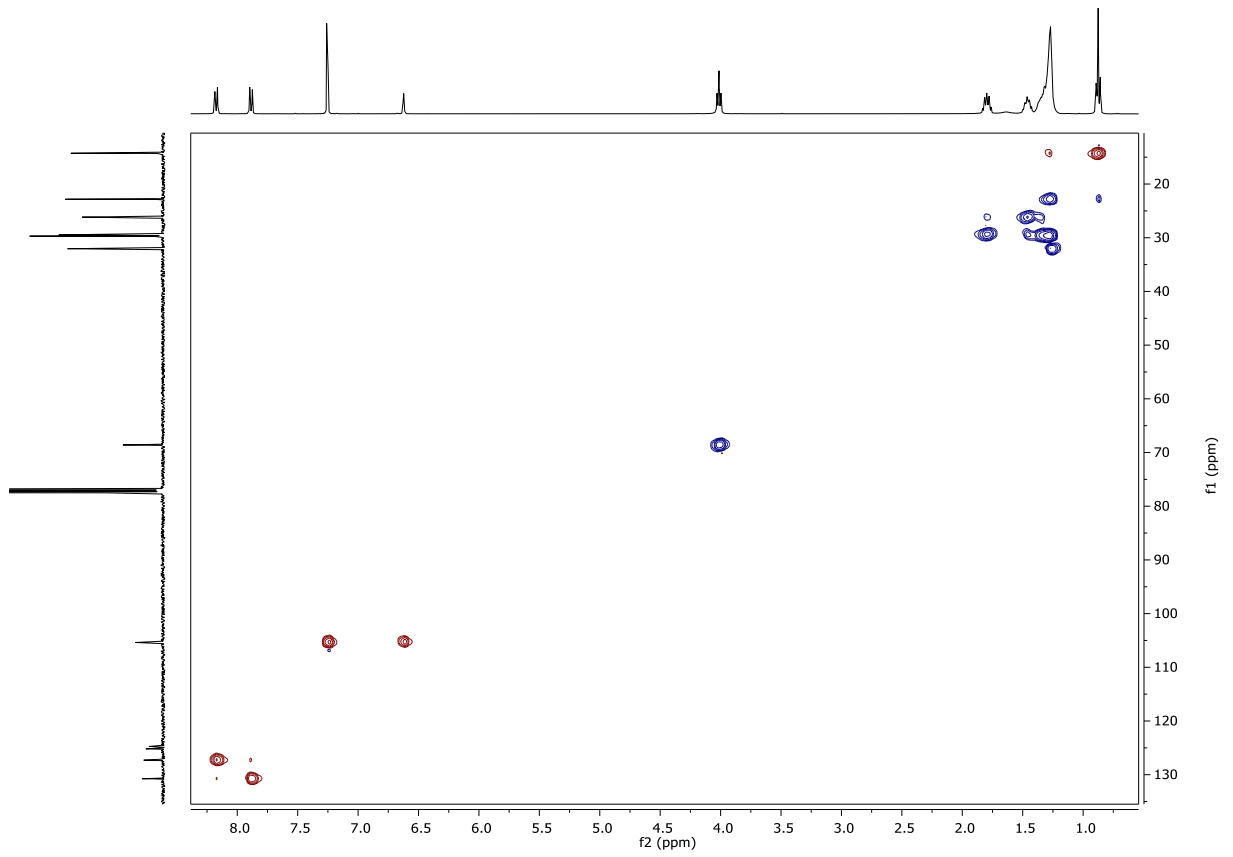


Abbildung 11.163: HSQC-NMR-Spektrum von TOPP3510

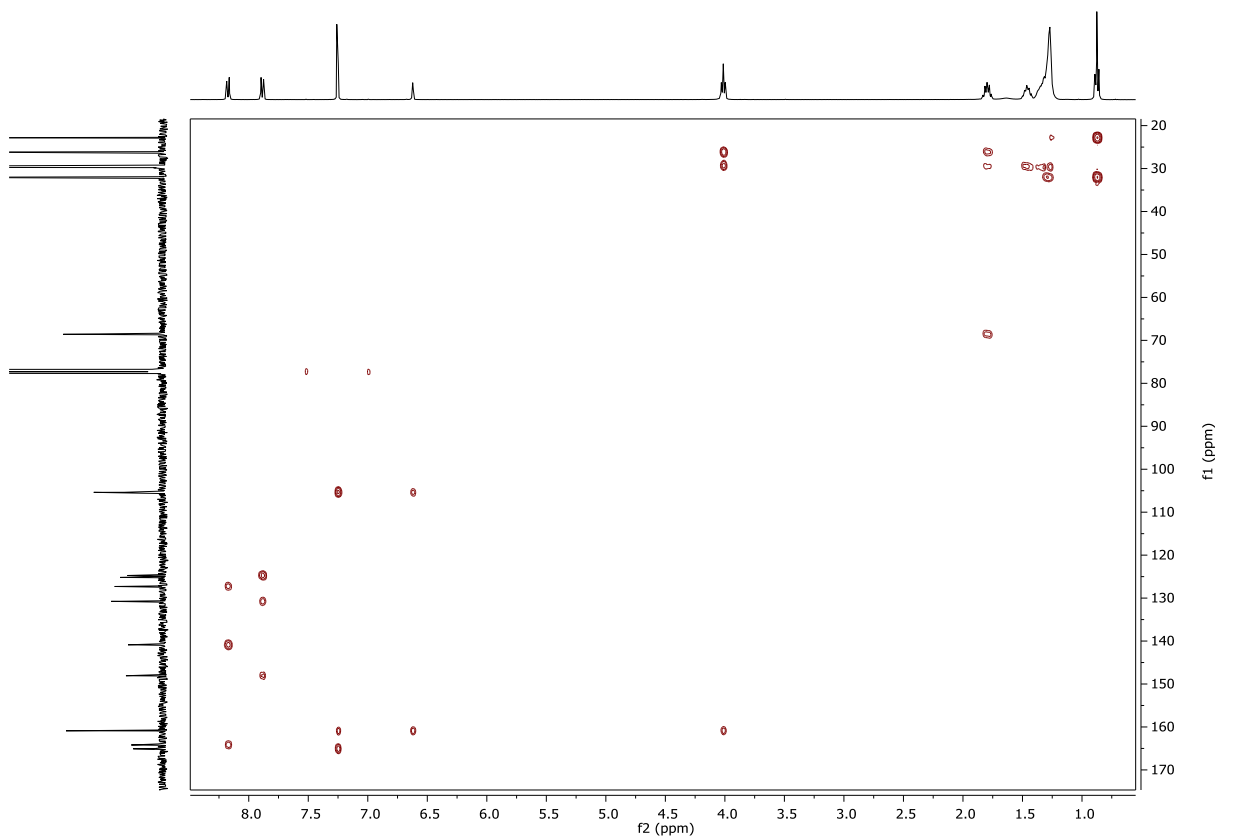


Abbildung 11.164: HMBC-NMR-Spektrum von TOPP3510

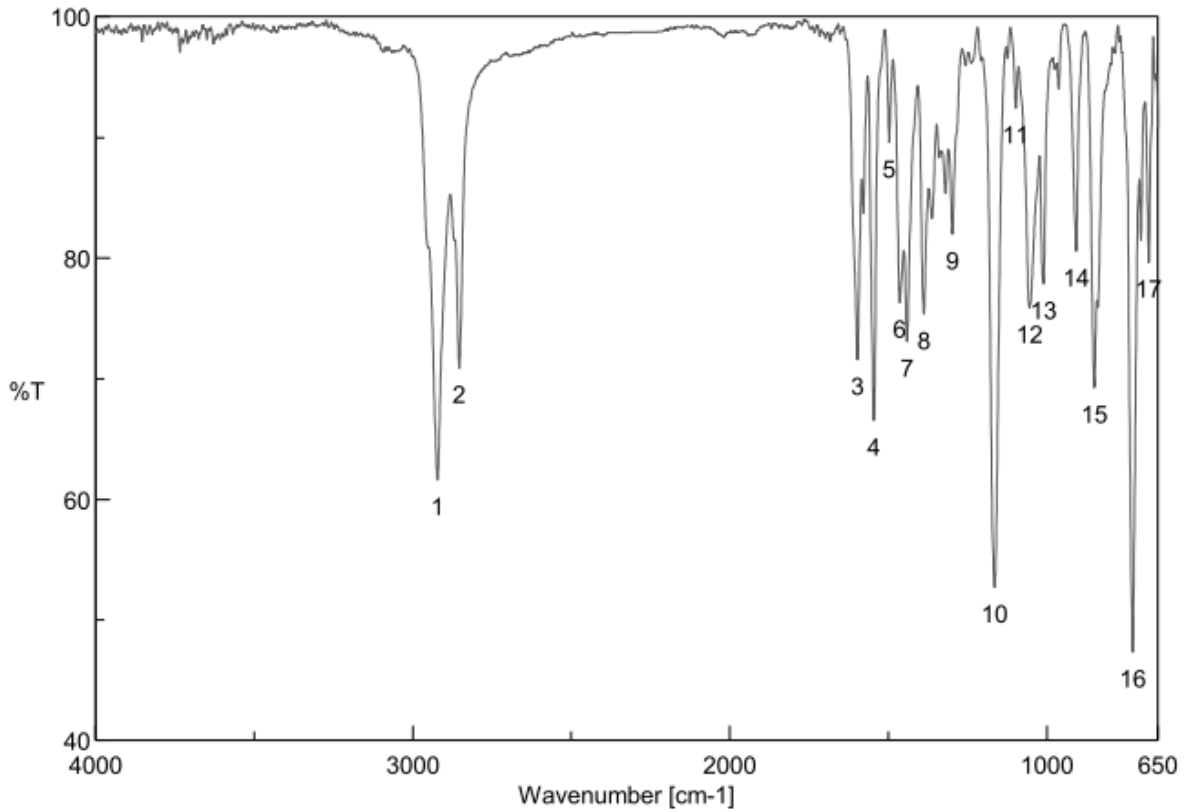
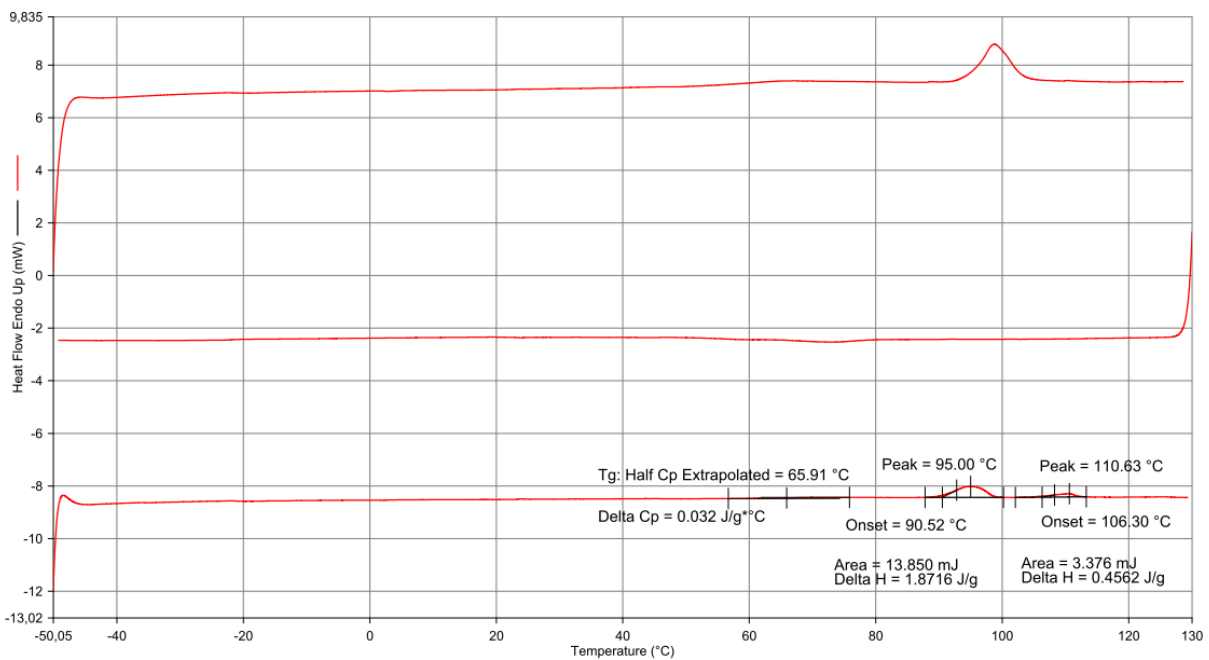


Abbildung 11.165: IR-Spektrum von TOPP3510

Filename: C:\NRAAA1 HR10° -50°C-130°C26012017.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NRAAA1 HR10° -50°C-130°C26012017
 Sample Weight: 7.400 mg
 Comment:

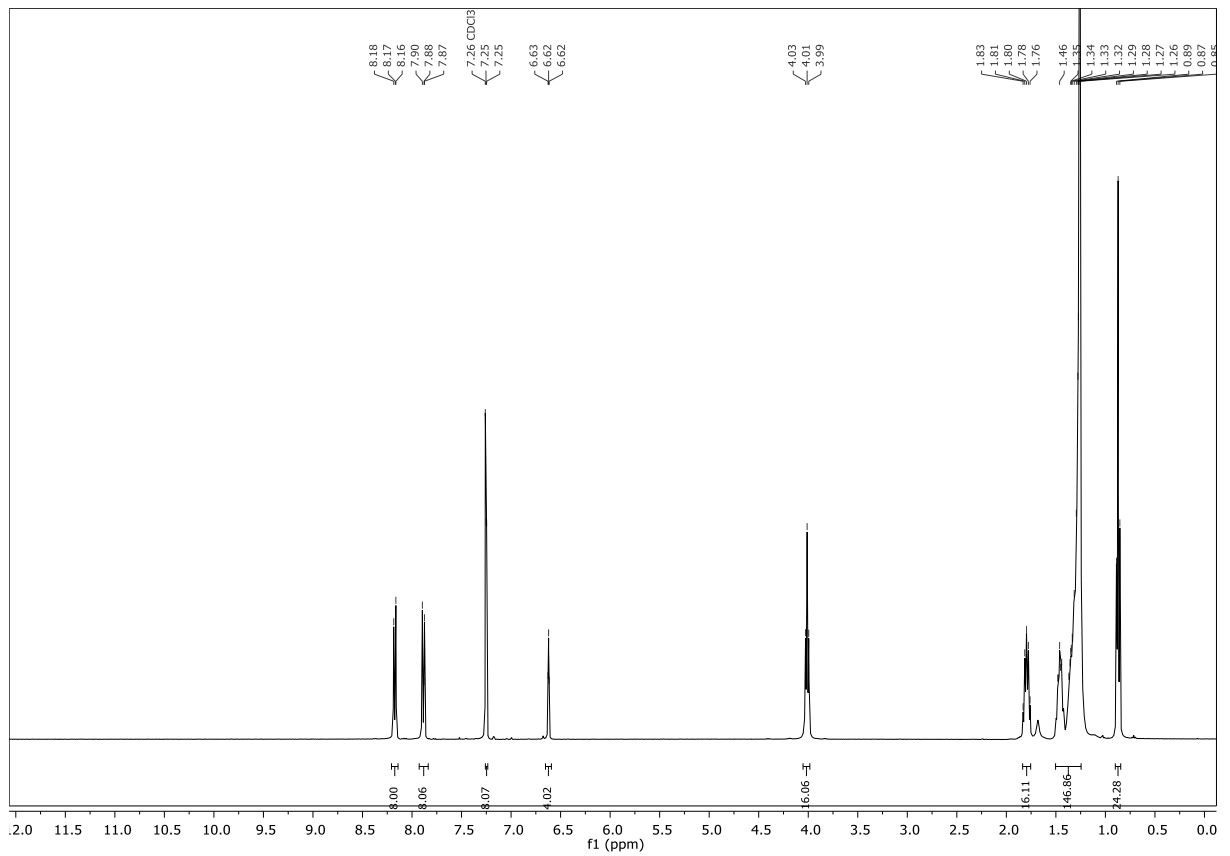
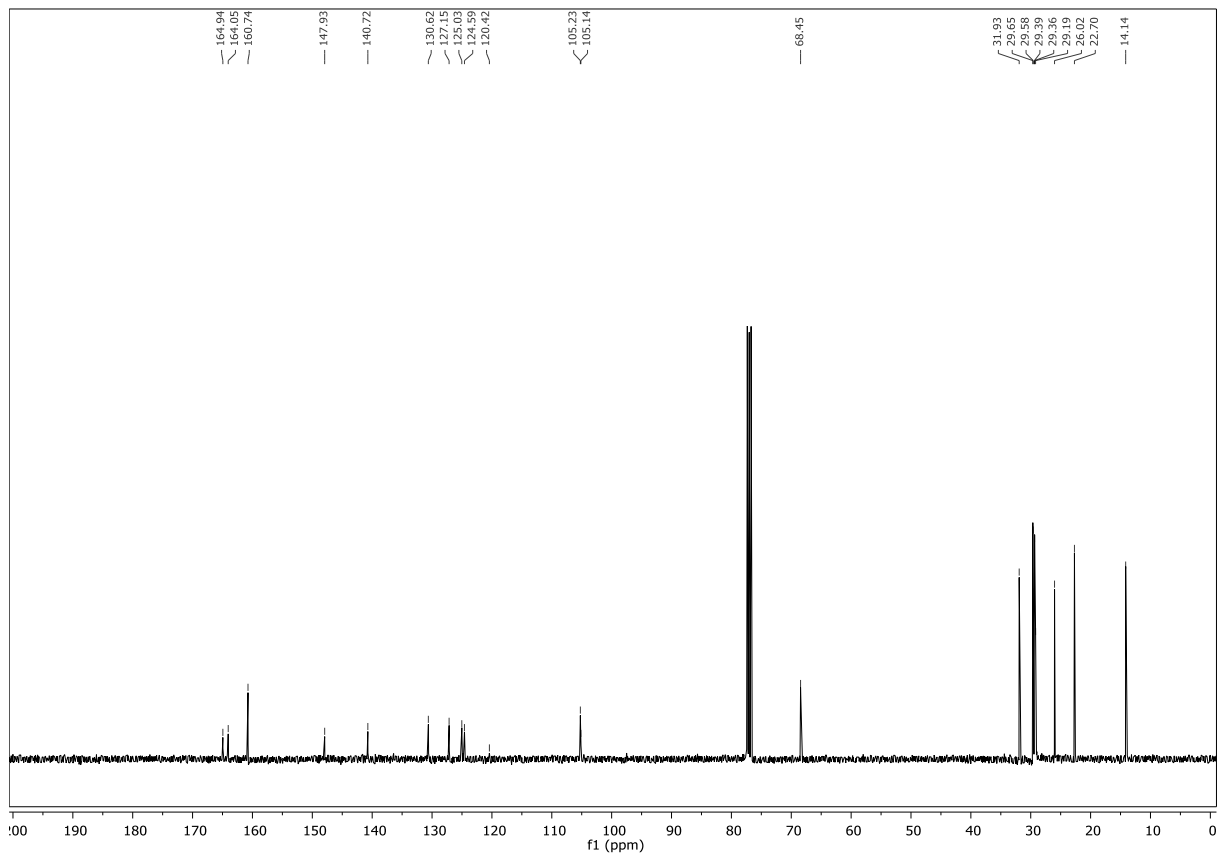


26.01.2017 13:26:20

- | | |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1) Hold for 1.0 min at -50.00°C | 4) Cool from 130.00°C to -50.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from -50.00°C to 130.00°C at 20.00°C/min | 5) Hold for 5.0 min at -50.00°C |
| 3) Hold for 1.0 min at 130.00°C | 6) Heat from -50.00°C to 130.00°C at 10.00°C/min |

Abbildung 11.166: DSC-Thermogramm von TOPP3510

11.68 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-didodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.167: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP3512Abbildung 11.168: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPP3512

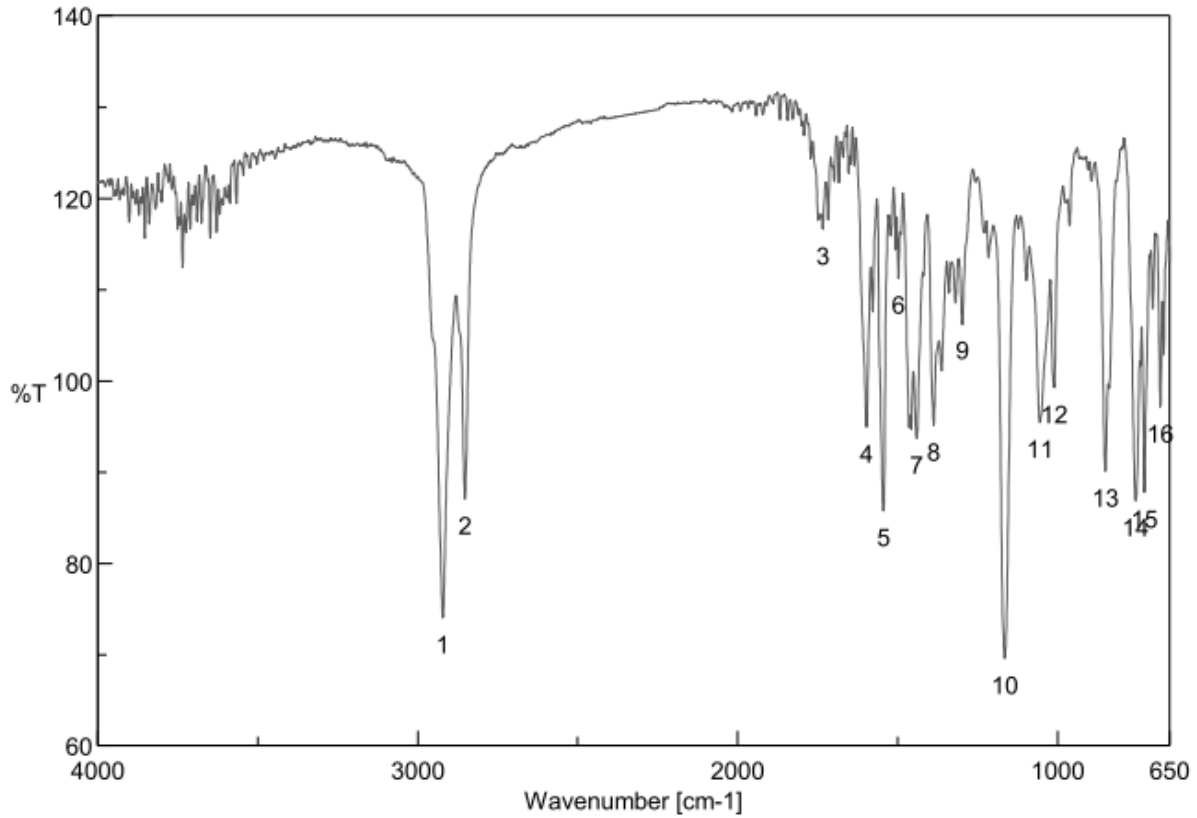


Abbildung 11.169: IR-Spektrum von TOPP3512

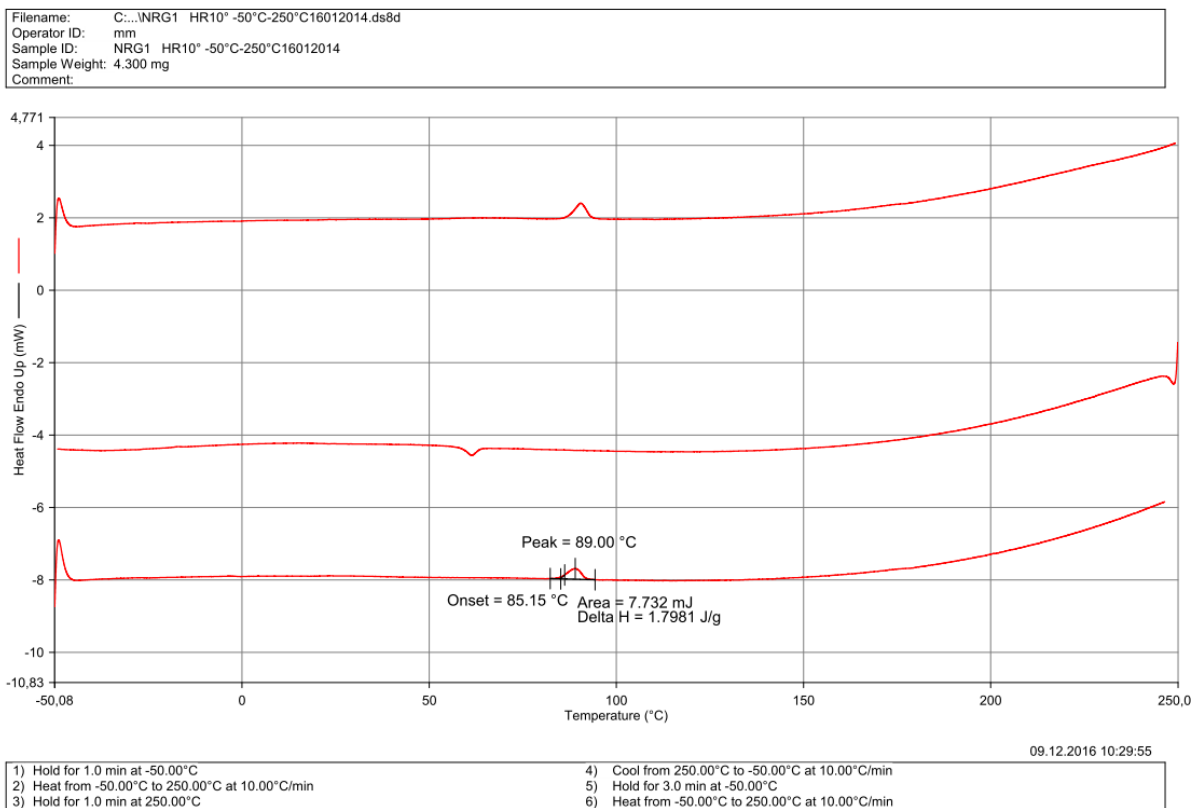
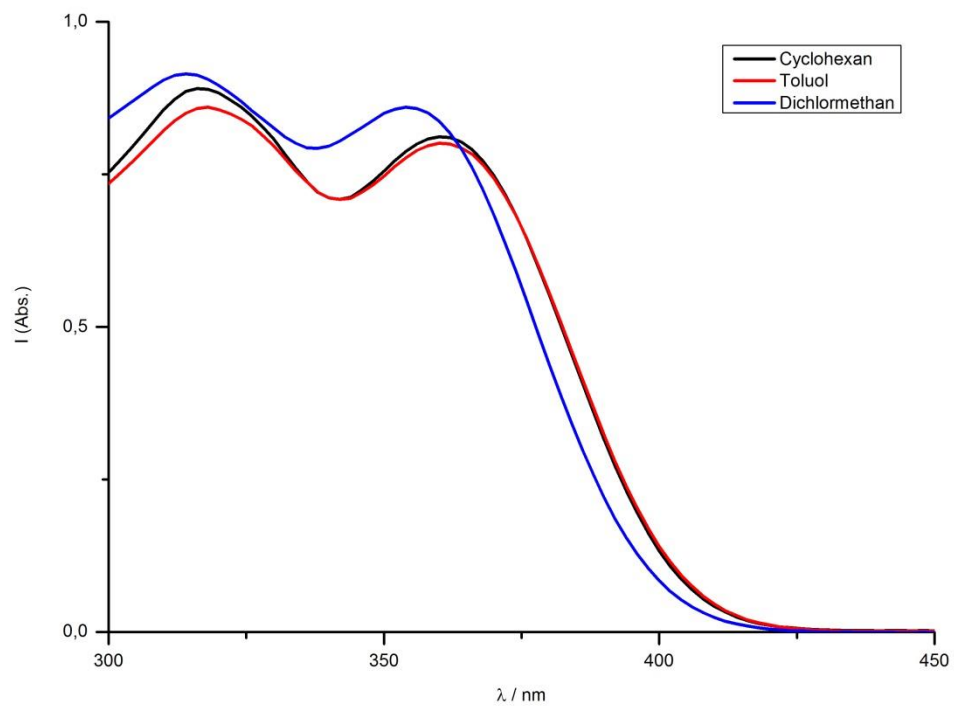
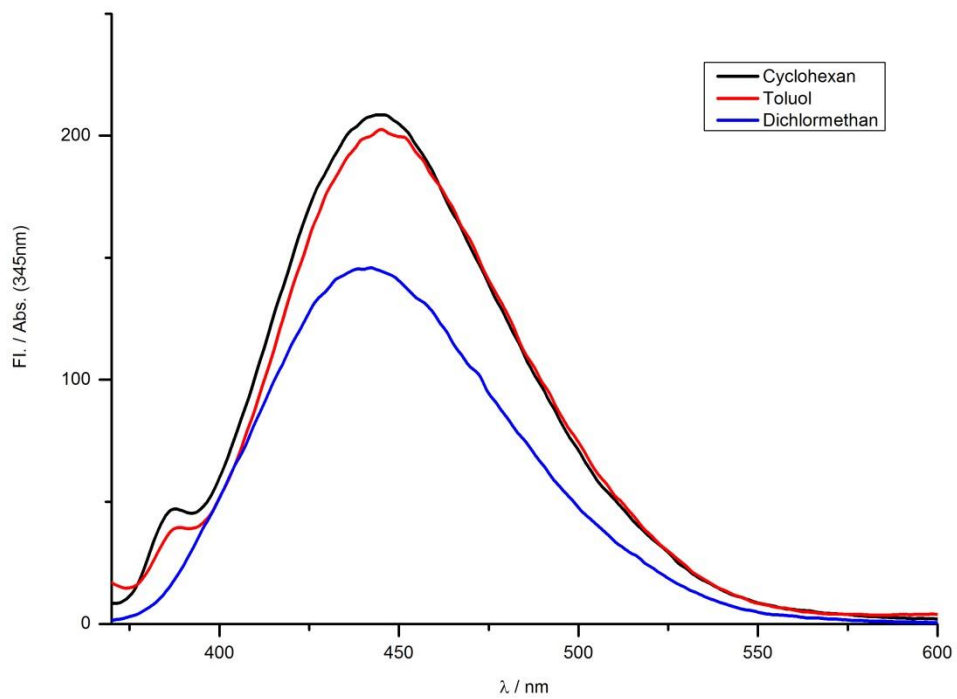
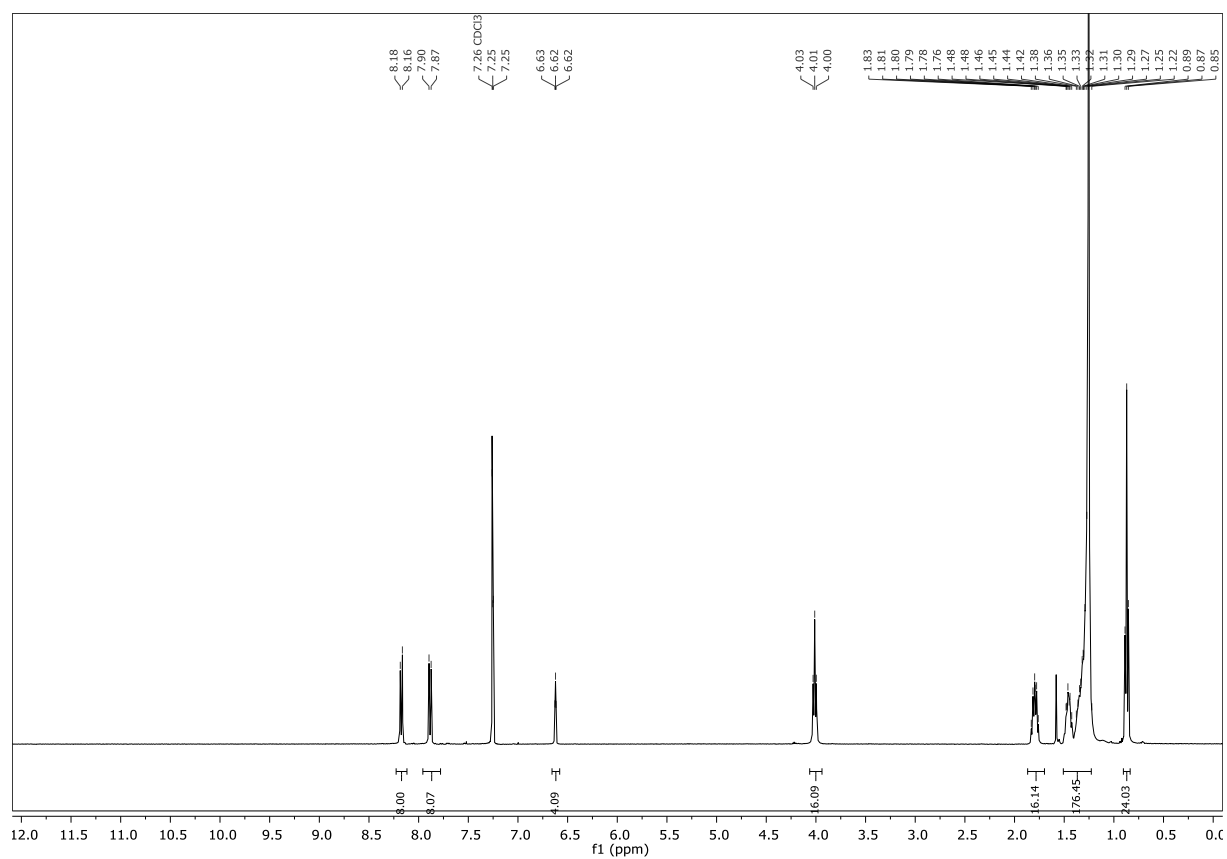
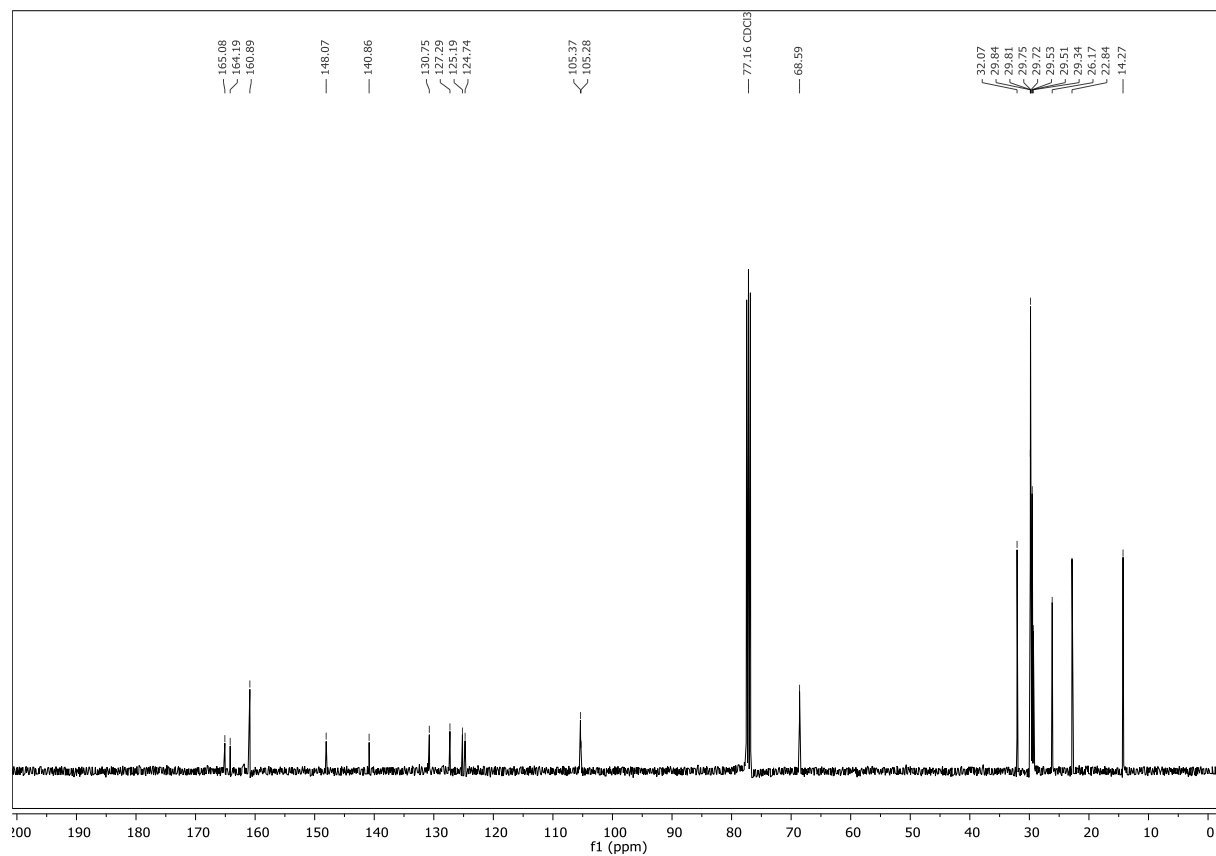


Abbildung 11.170: DSC-Thermogramm von TOPP3512

Abbildung 11.171: UV-Vis-Spektren von **TOPP3512** in verschiedenen LösemittelnAbbildung 11.172 Fluoreszenzspektren von **TOPP3512** in verschiedenen Lösemitteln

11.69 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,5-ditetradecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.173: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP3514Abbildung 11.174: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPP3514

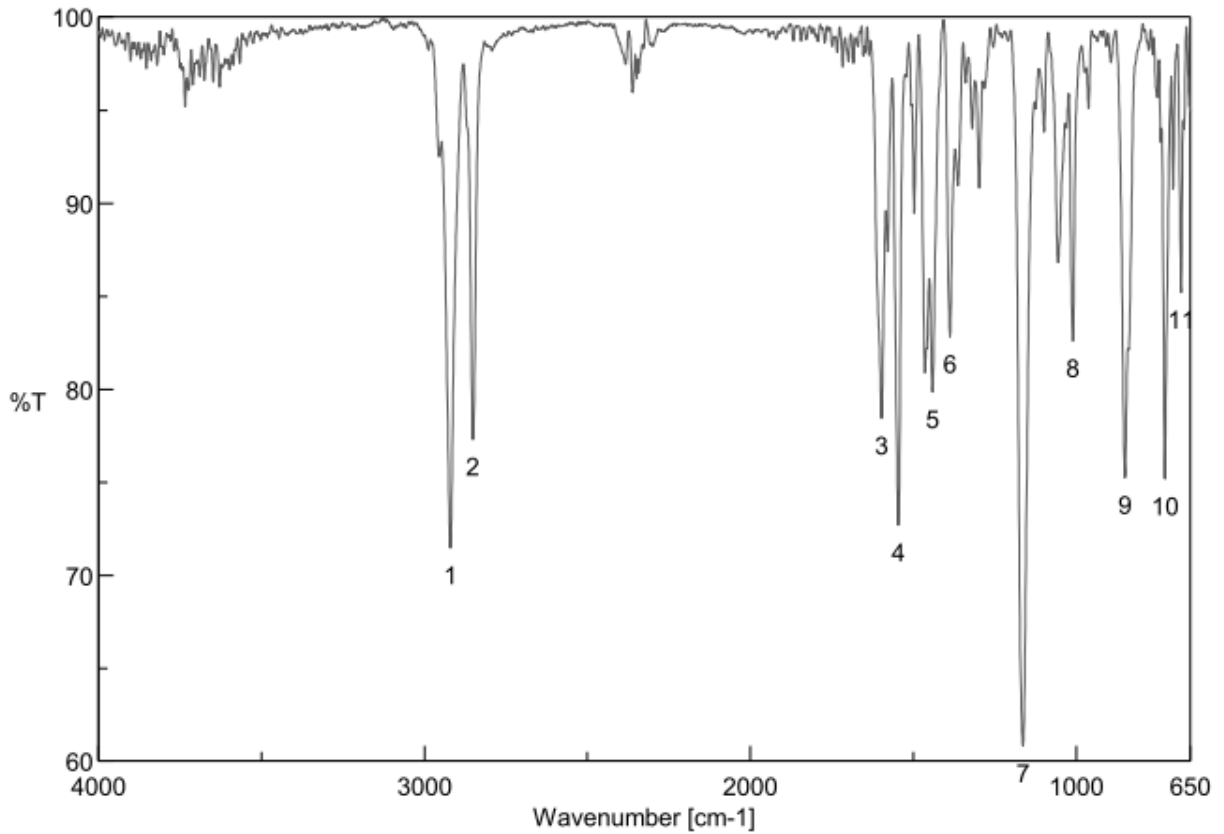
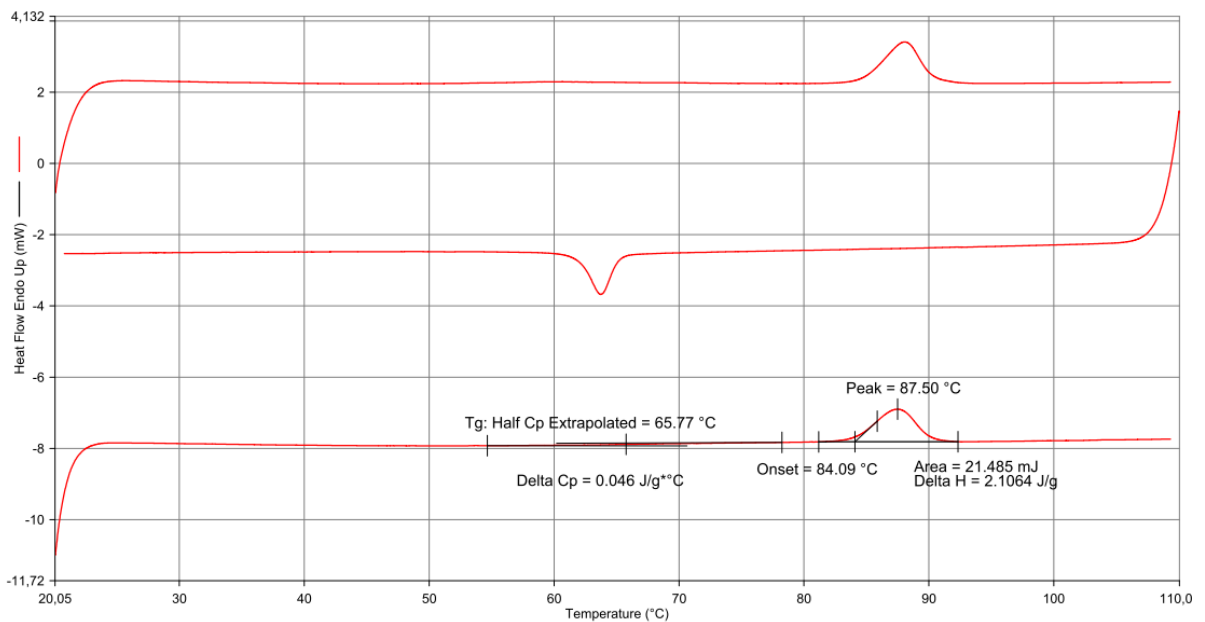


Abbildung 11.175: IR-Spektrum von TOPP3514

Filename: C:\...FPC2 HR10° 20°C-110°C12022015.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: FPC2 HR10° 20°C-110°C12022015
 Sample Weight: 10.200 mg
 Comment:

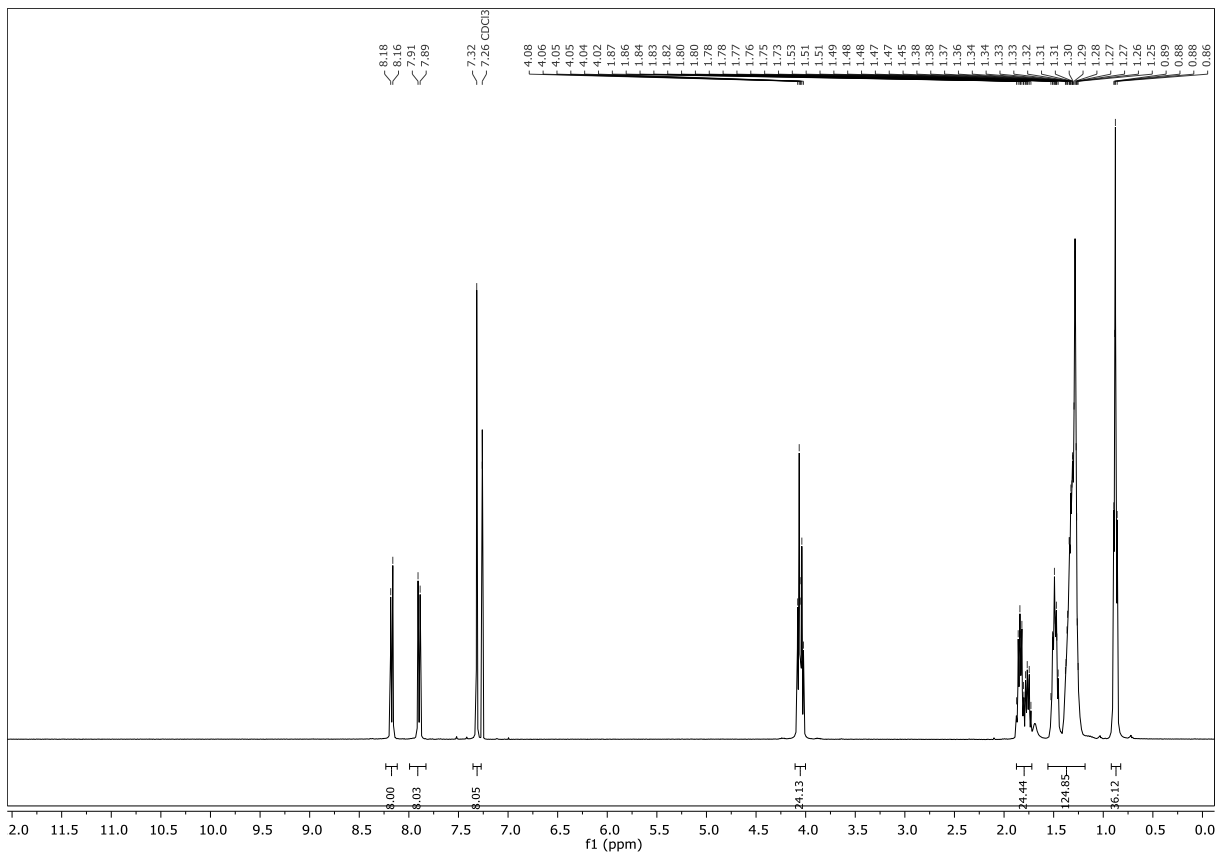
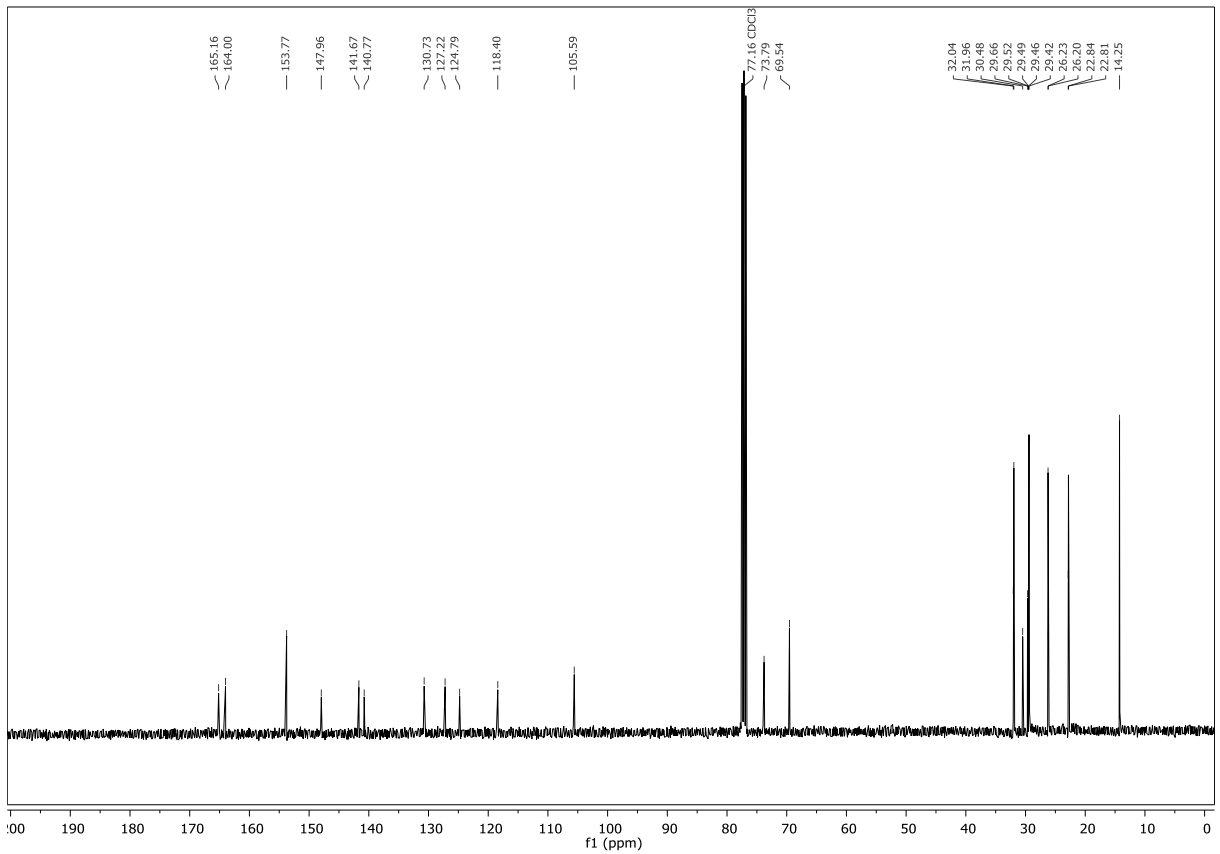


20.02.2017 13:47:06

1) Hold for 1.0 min at 20.00°C
 2) Heat from 20.00°C to 110.00°C at 10.00°C/min
 3) Hold for 1.0 min at 110.00°C
 4) Cool from 110.00°C to 20.00°C at 10.00°C/min
 5) Hold for 3.0 min at 20.00°C
 6) Heat from 20.00°C to 110.00°C at 10.00°C/min

Abbildung 11.176: DSC-Thermogramm von TOPP3514

11.70 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-trioctyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.177: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP3458Abbildung 11.178: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPP3458

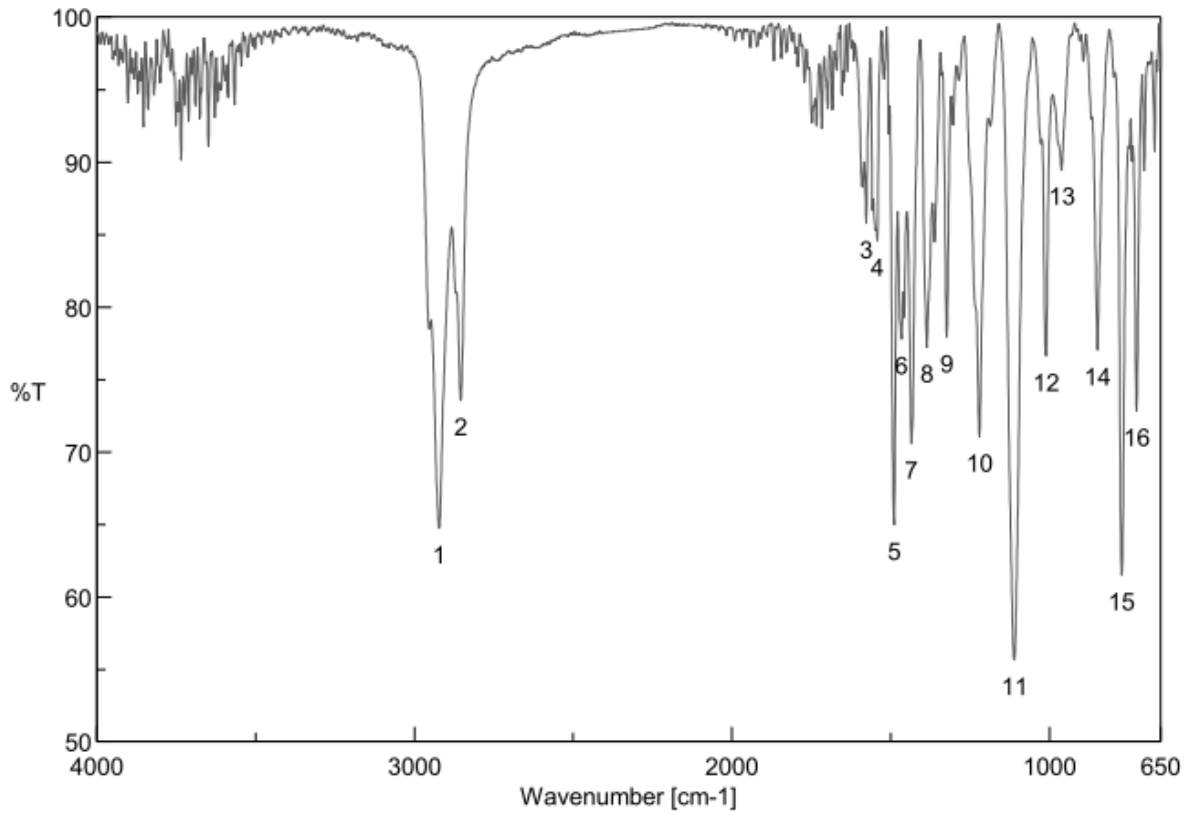
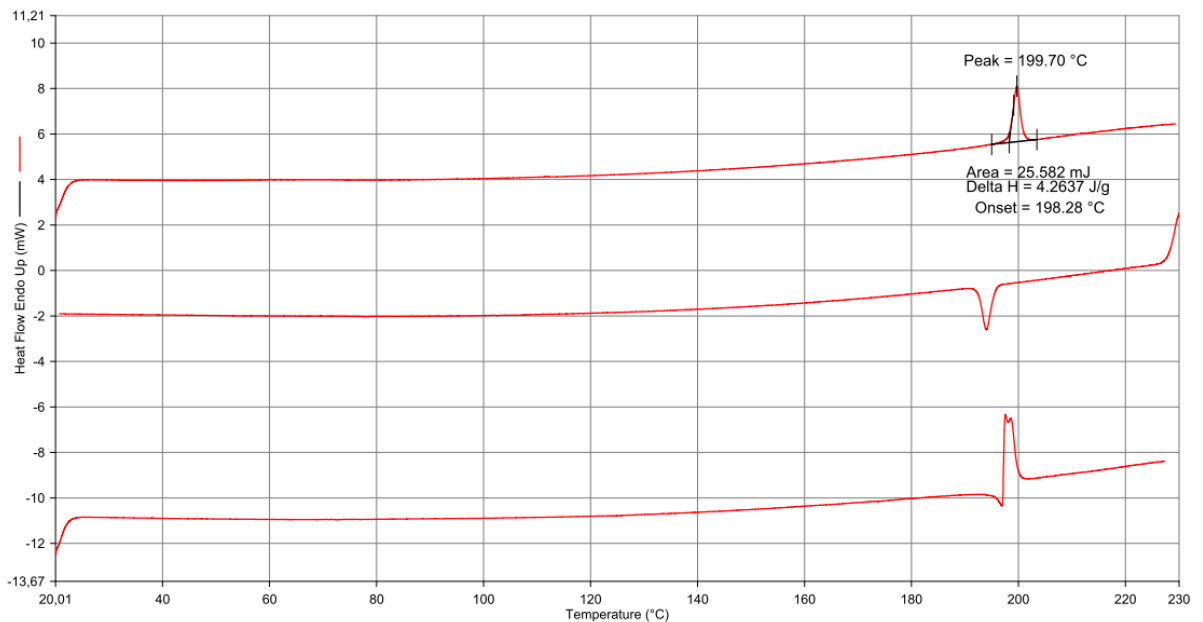


Abbildung 11.179: IR-Spektrum von TOPP3458

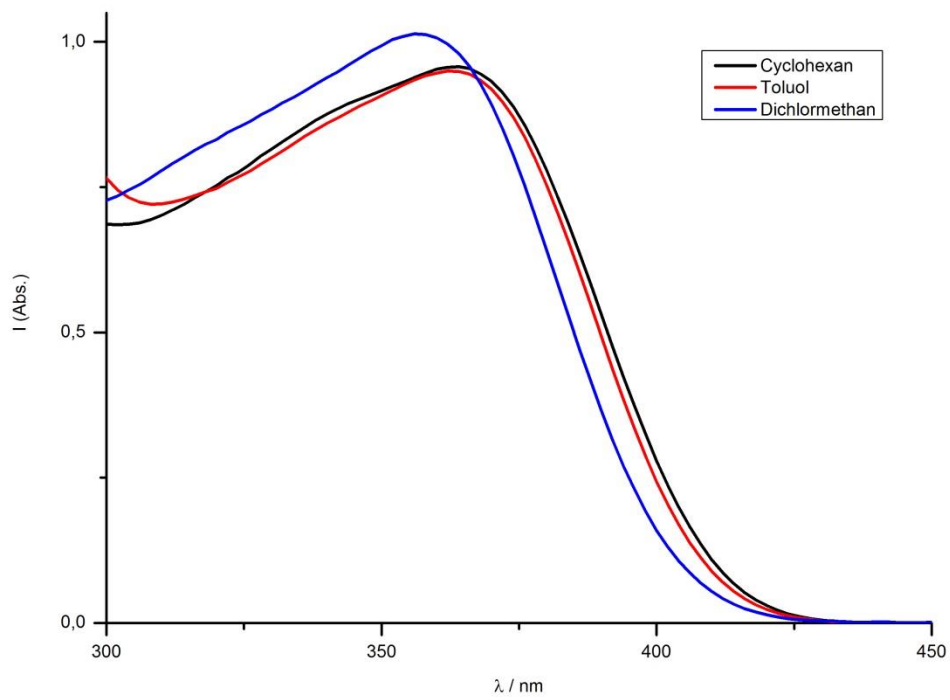
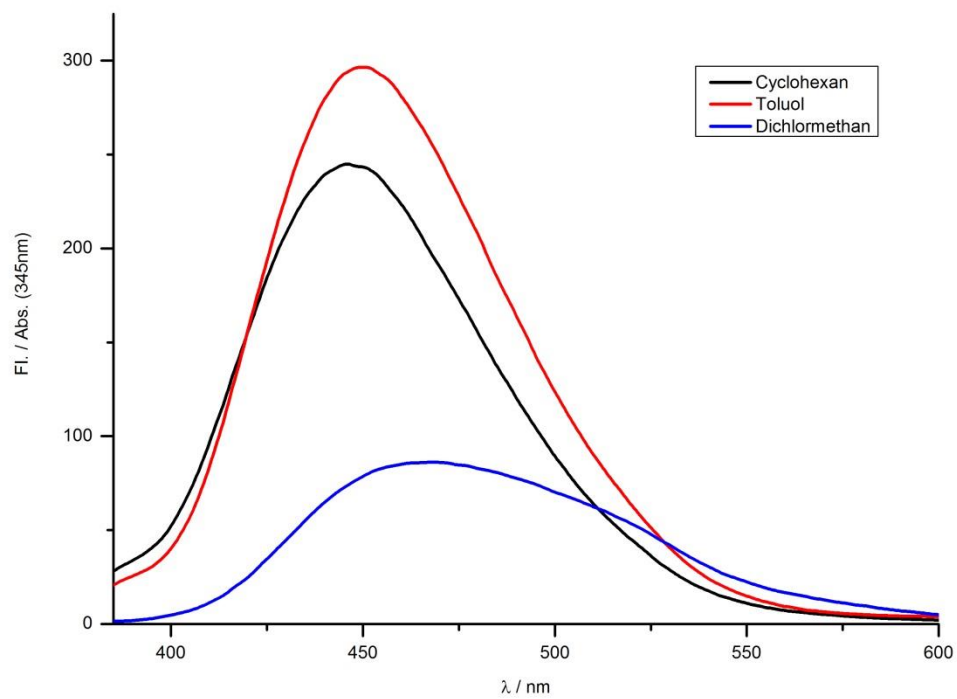
Filename: C:\d...\NR P5 HR10° 20°C-230°C05122014.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NR P5 HR10° 20°C-0°23C05122014
 Sample Weight: 6.000 mg
 Comment:



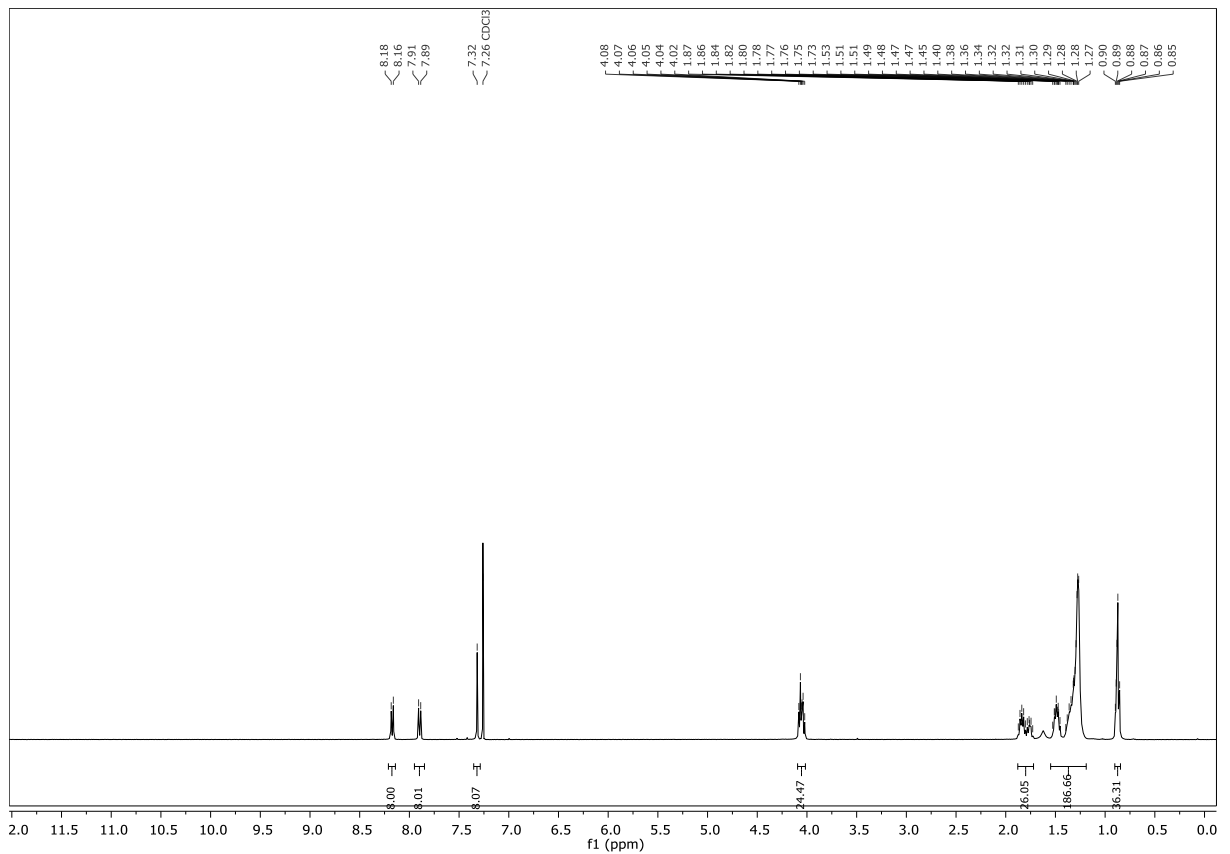
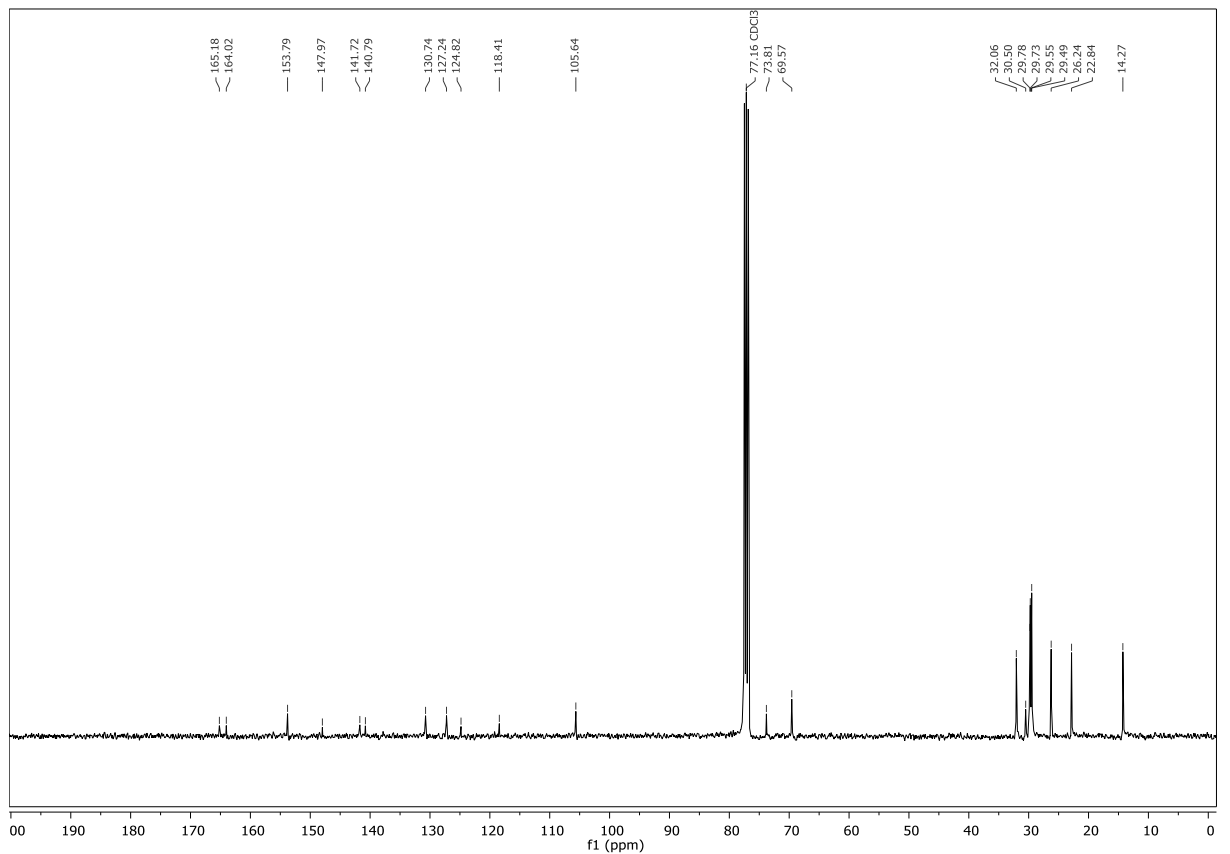
09.12.2016 09:24:43

1) Hold for 1.0 min at 20.00°C
 2) Heat from 20.00°C to 230.00°C at 10.00°C/min
 3) Hold for 1.0 min at 230.00°C
 4) Cool from 230.00°C to 20.00°C at 10.00°C/min
 5) Hold for 3.0 min at 20.00°C
 6) Heat from 20.00°C to 230.00°C at 10.00°C/min

Abbildung 11.180: DSC-Thermogramm von TOPP3458

Abbildung 11.181: UV-Vis-Spektren von **TOPP3458** in verschiedenen LösemittelnAbbildung 11.182 Fluoreszenzspektren von **TOPP3458** in verschiedenen Lösemitteln

11.71 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-tridecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.183: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP34510Abbildung 11.184: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPP34510

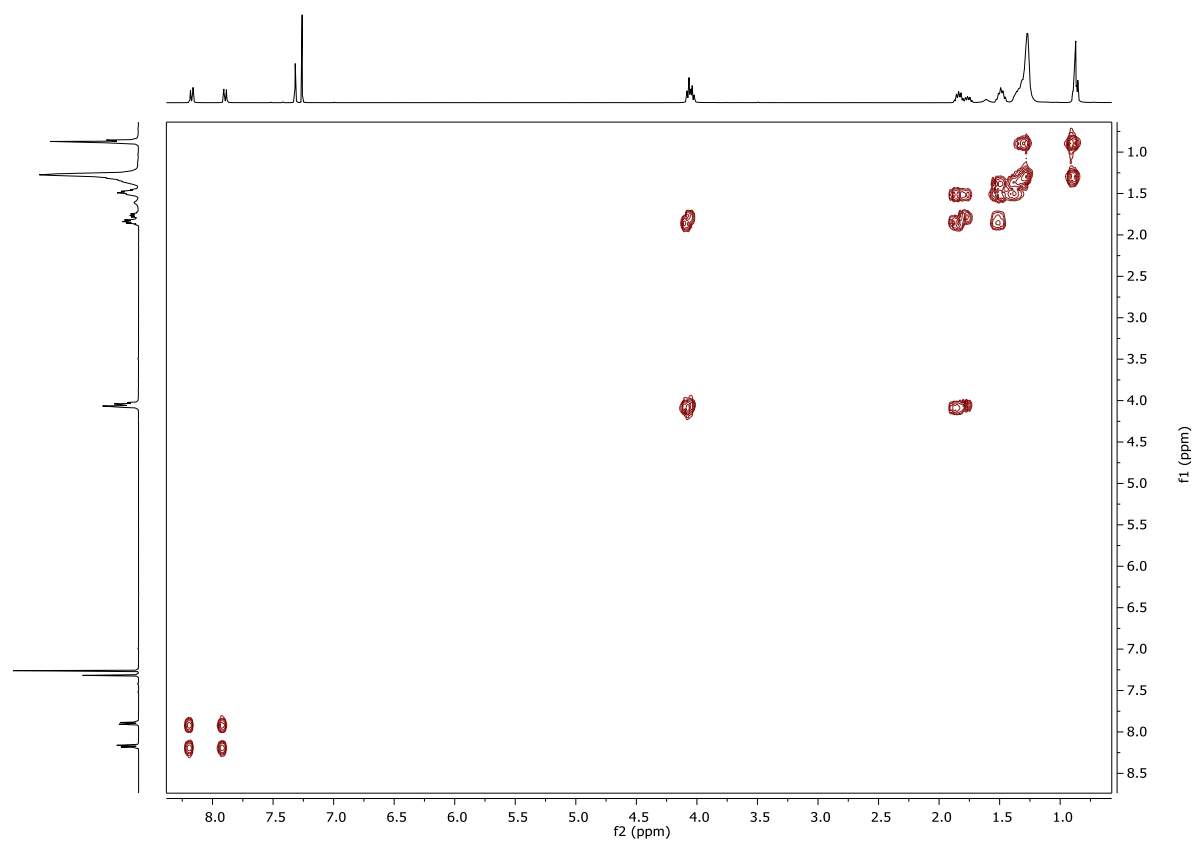


Abbildung 11.185: COSY-NMR-Spektrum von TOPP34510

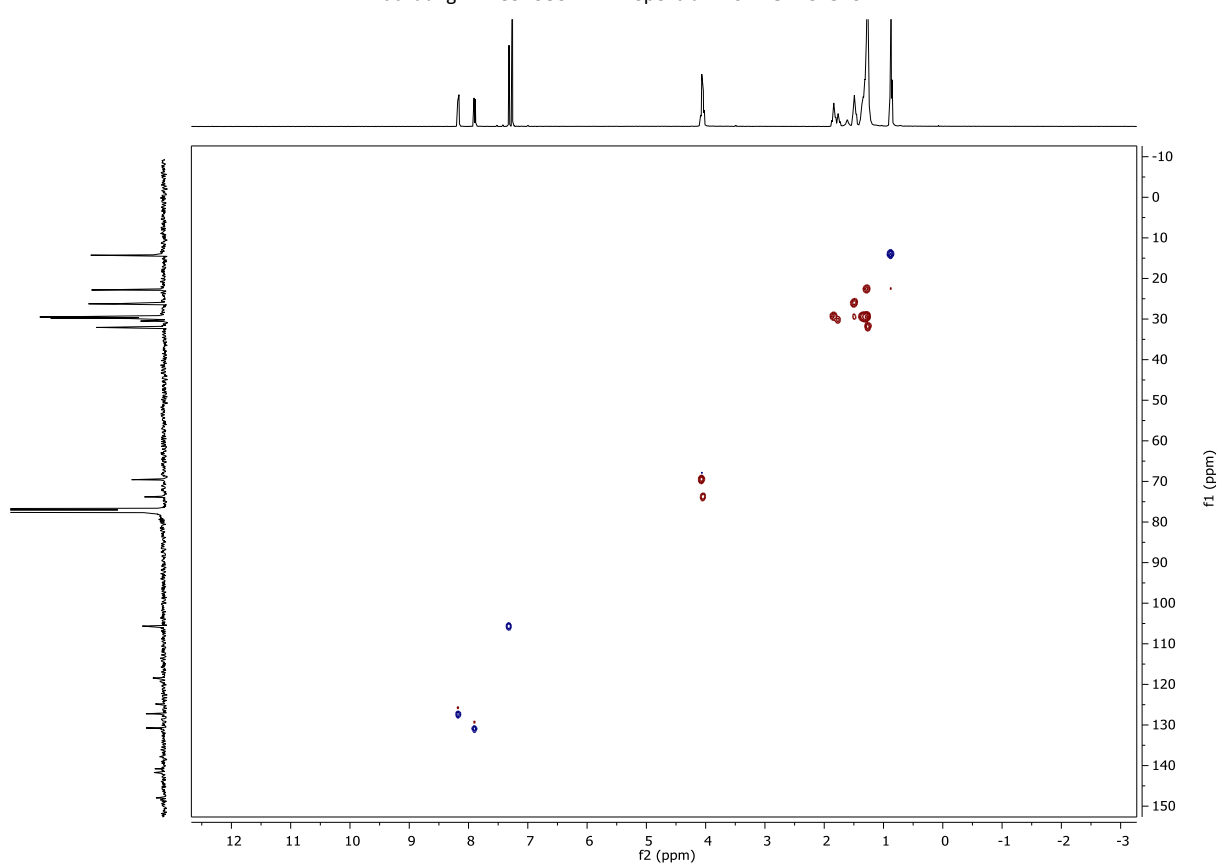


Abbildung 11.186: HSQC-NMR-Spektrum von TOPP34510

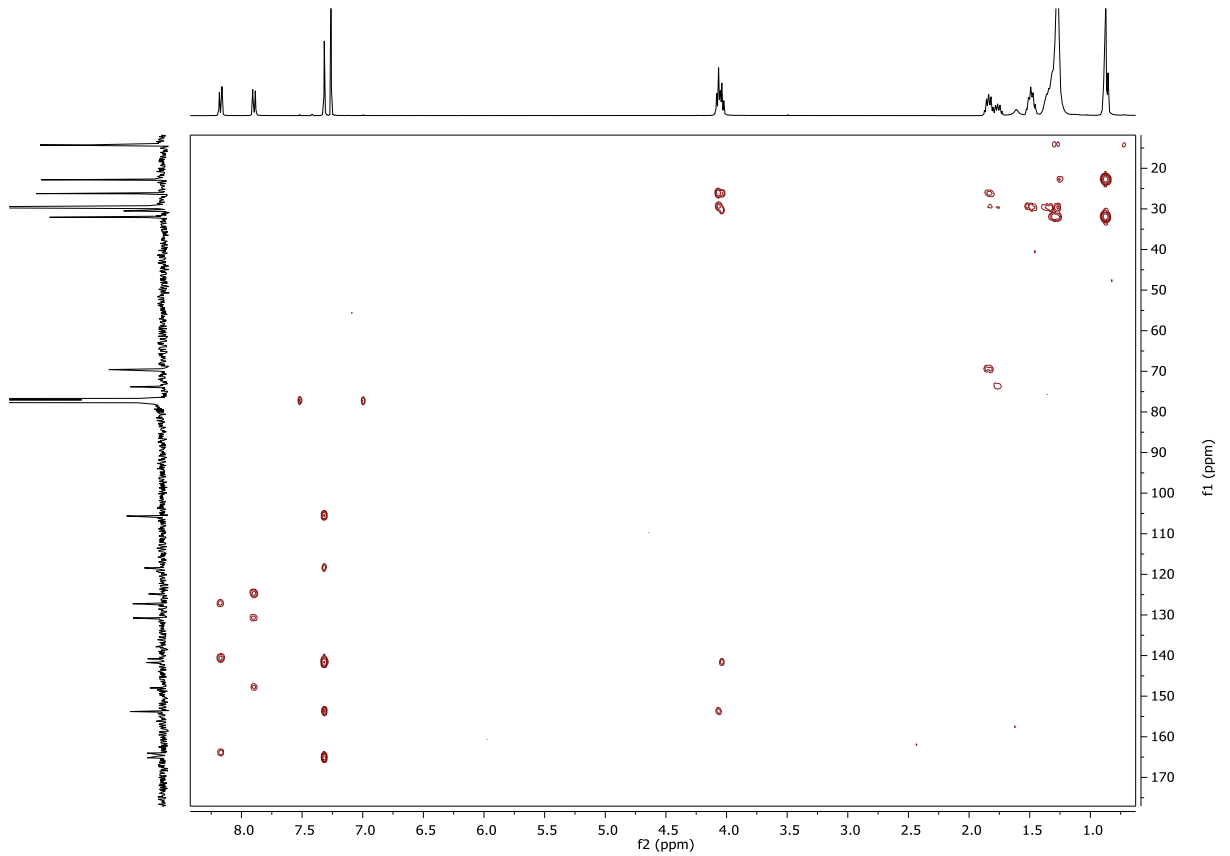


Abbildung 11.187: HMBC-NMR-Spektrum von TOPP34510

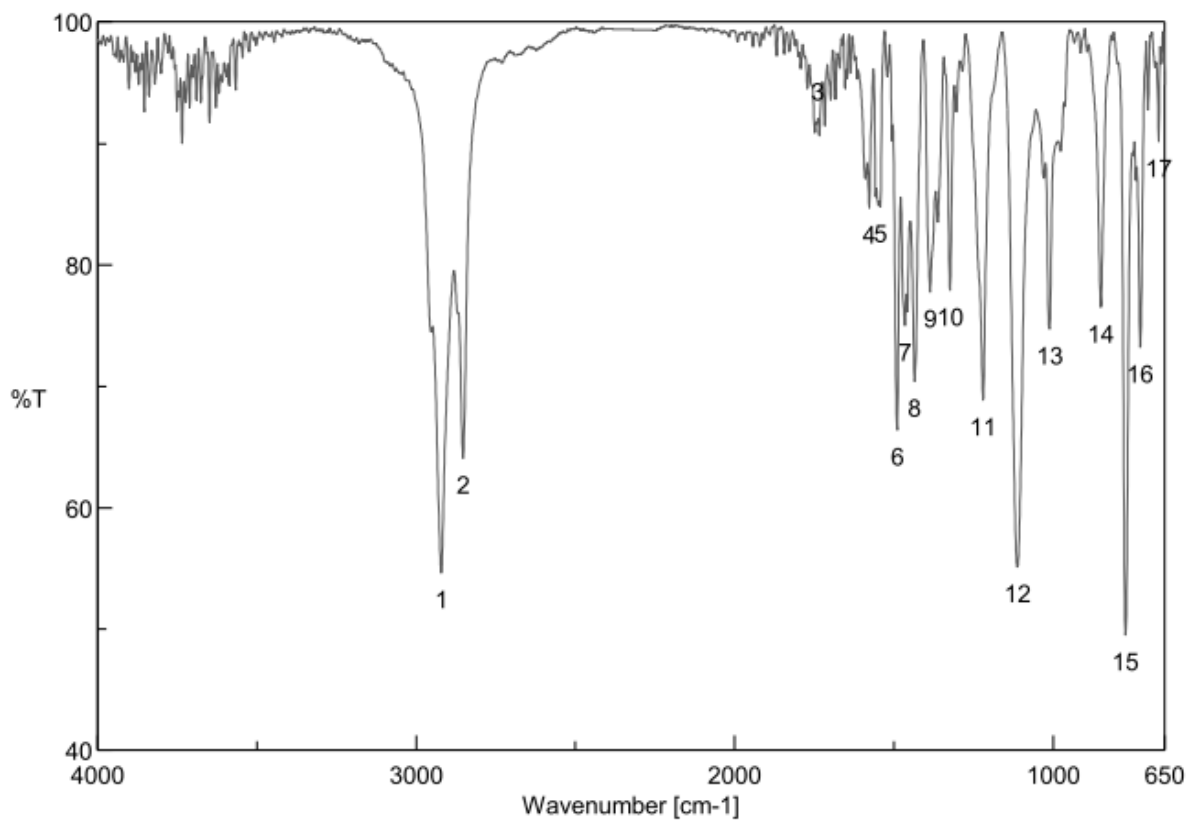
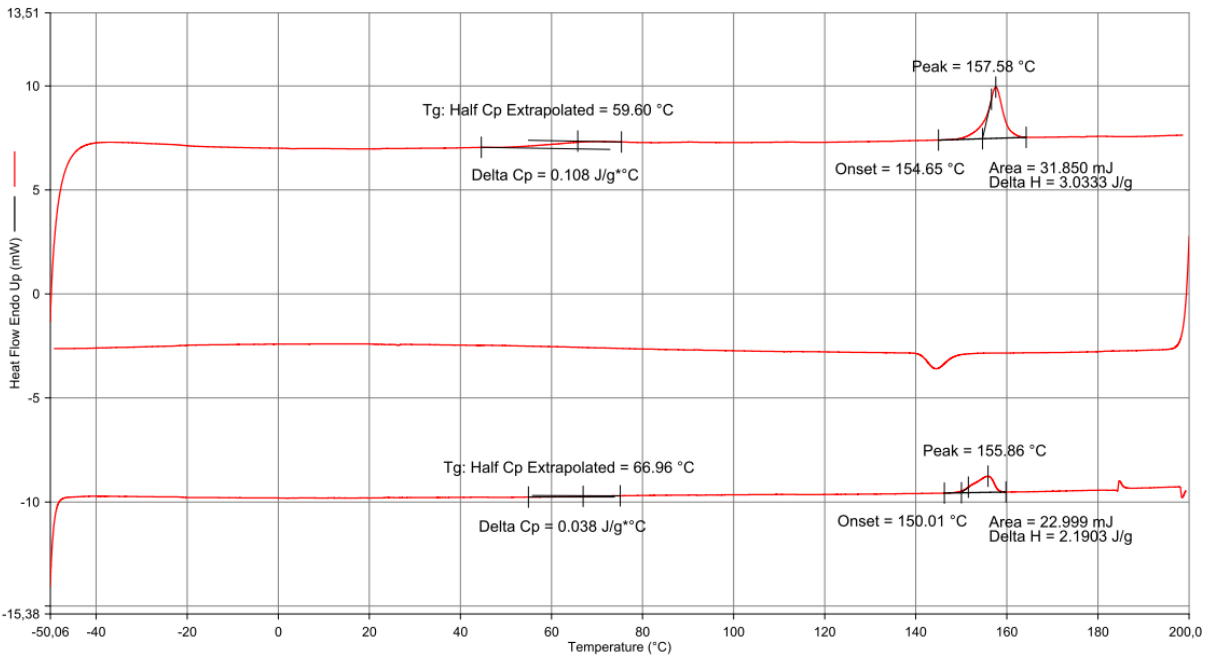


Abbildung 11.188: IR-Spektrum von TOPP34510

Filename: C:\...NRAZ1 HR10° -50°C-200°C26012017.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NRAZ1 HR10° -50°C-200°C26012017
 Sample Weight: 10.500 mg
 Comment:

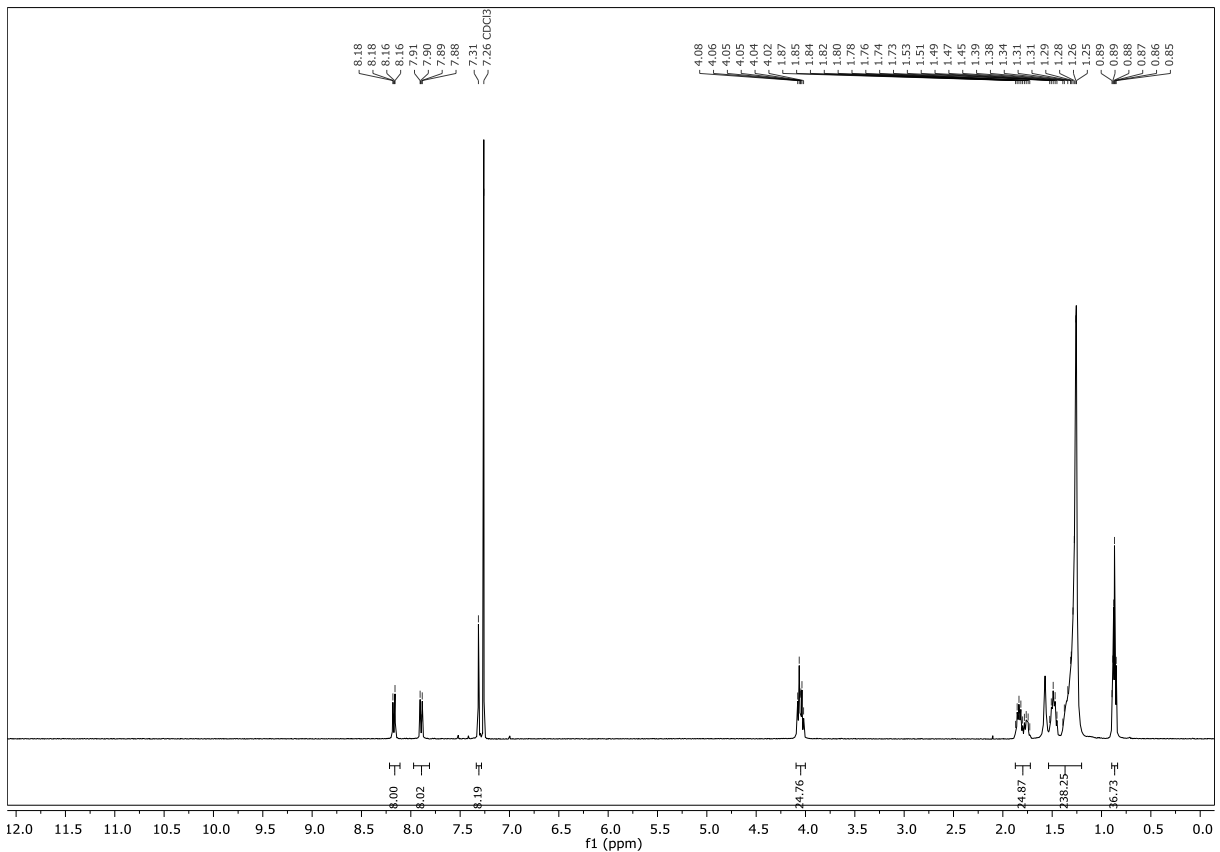


26.01.2017 13:31:18

- 1) Hold for 1.0 min at -50.00°C
- 2) Heat from -50.00°C to 200.00°C at 20.00°C/min
- 3) Hold for 1.0 min at 200.00°C
- 4) Cool from 200.00°C to -50.00°C at 10.00°C/min
- 5) Hold for 5.0 min at -50.00°C
- 6) Heat from -50.00°C to 200.00°C at 10.00°C/min

Abbildung 11.189: DSC-Thermogramm von TOPP34510

11.72 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3,4,5-tridodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.190: ¹H-NMR-Spektrum von TOPP34512

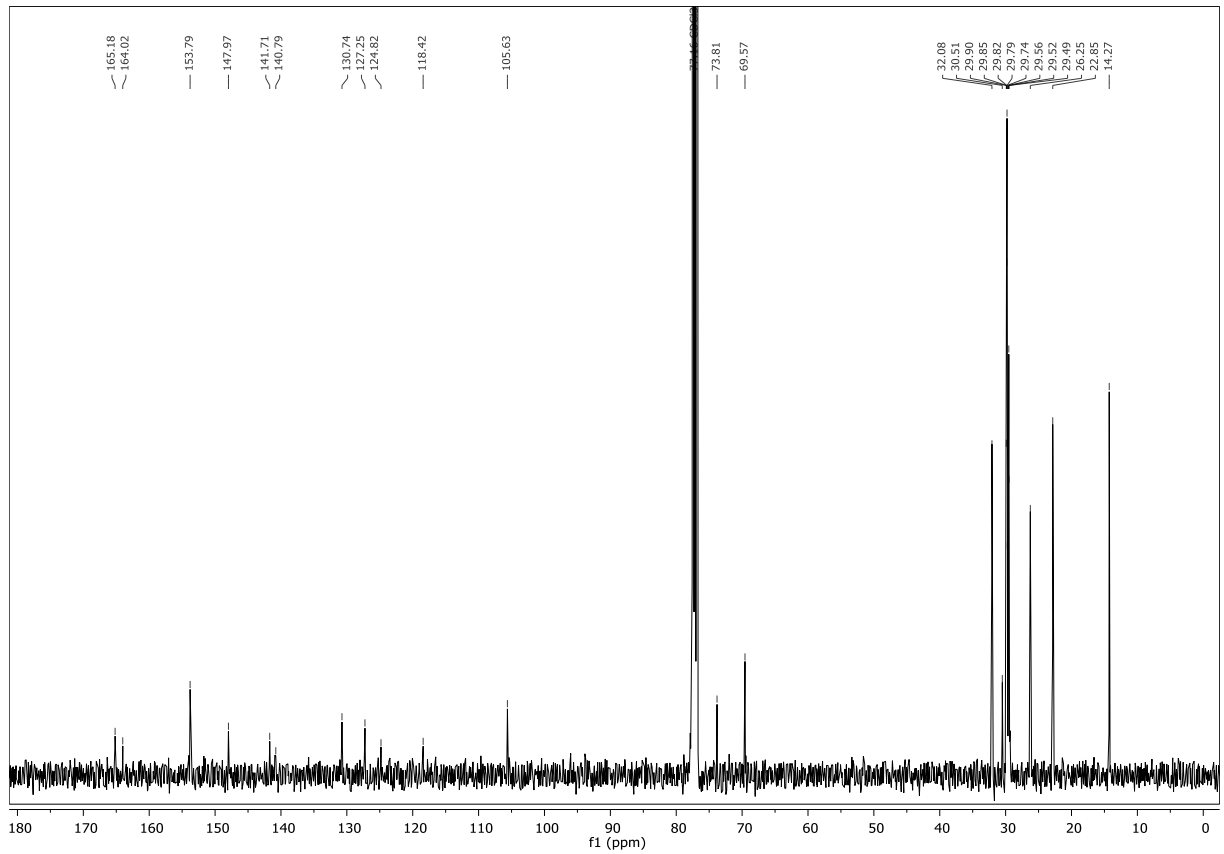
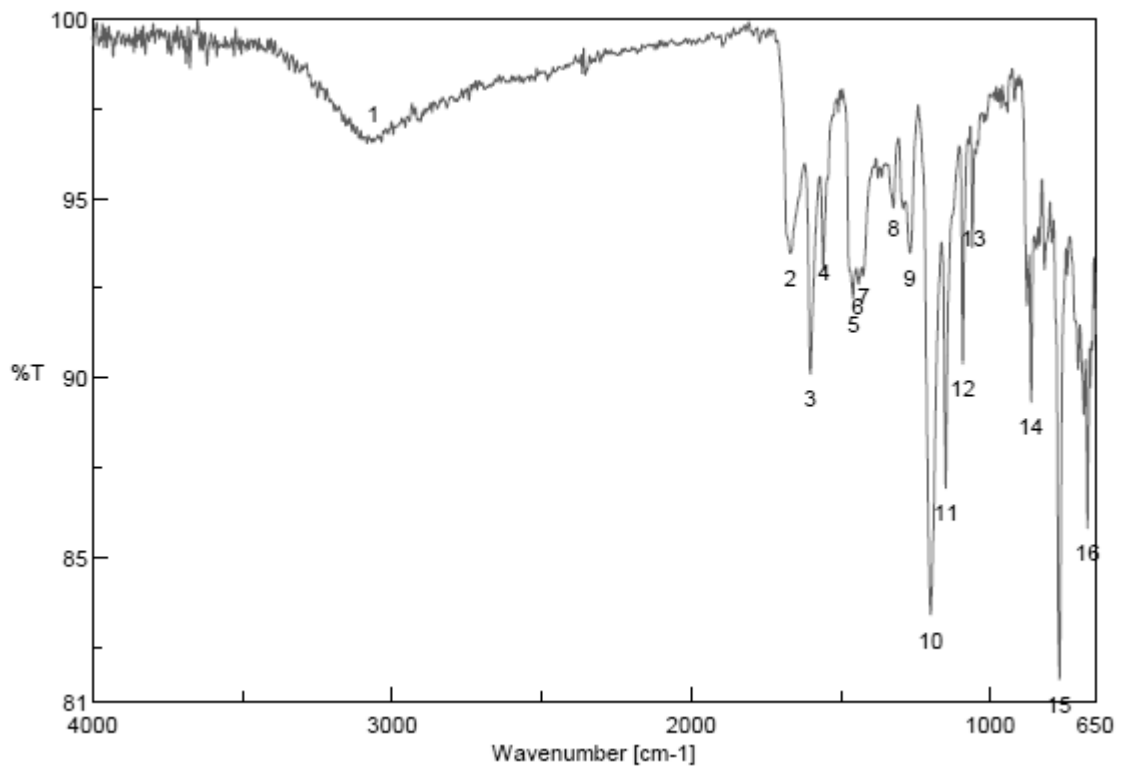
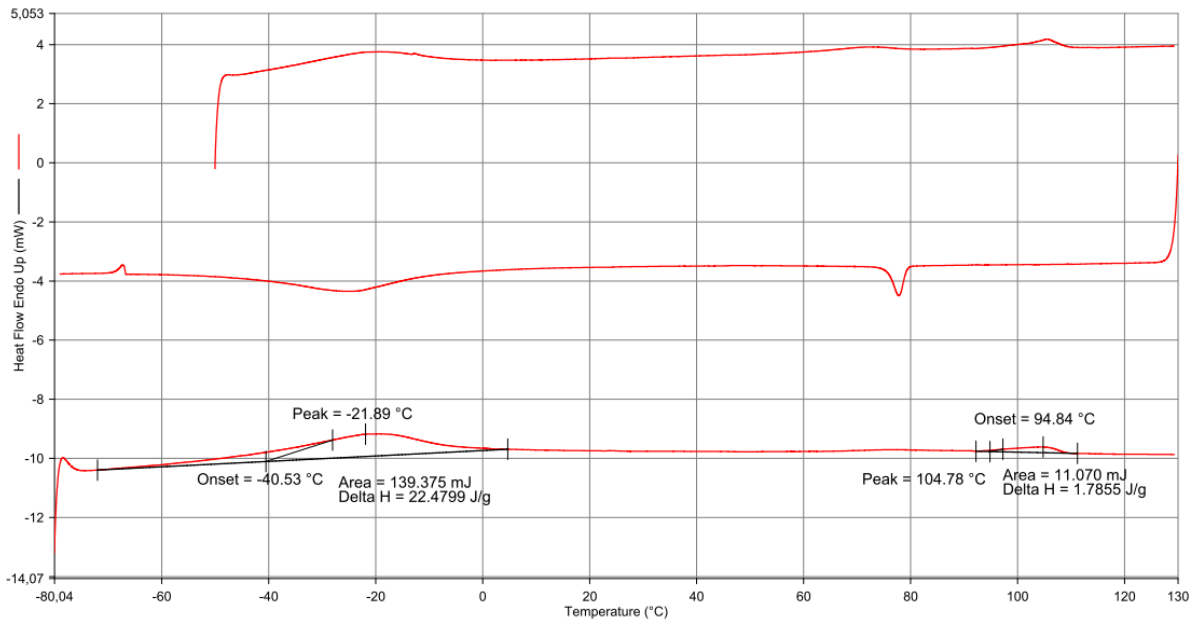
Abbildung 11.191: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPP34512

Abbildung 11.192: IR-Spektrum von TOPP34512

Filename: C:\...NR U5 HR10° -50°C-130°C20102016.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NR U5 HR10° -50°C-130°C20102016
 Sample Weight: 6.200 mg
 Comment:

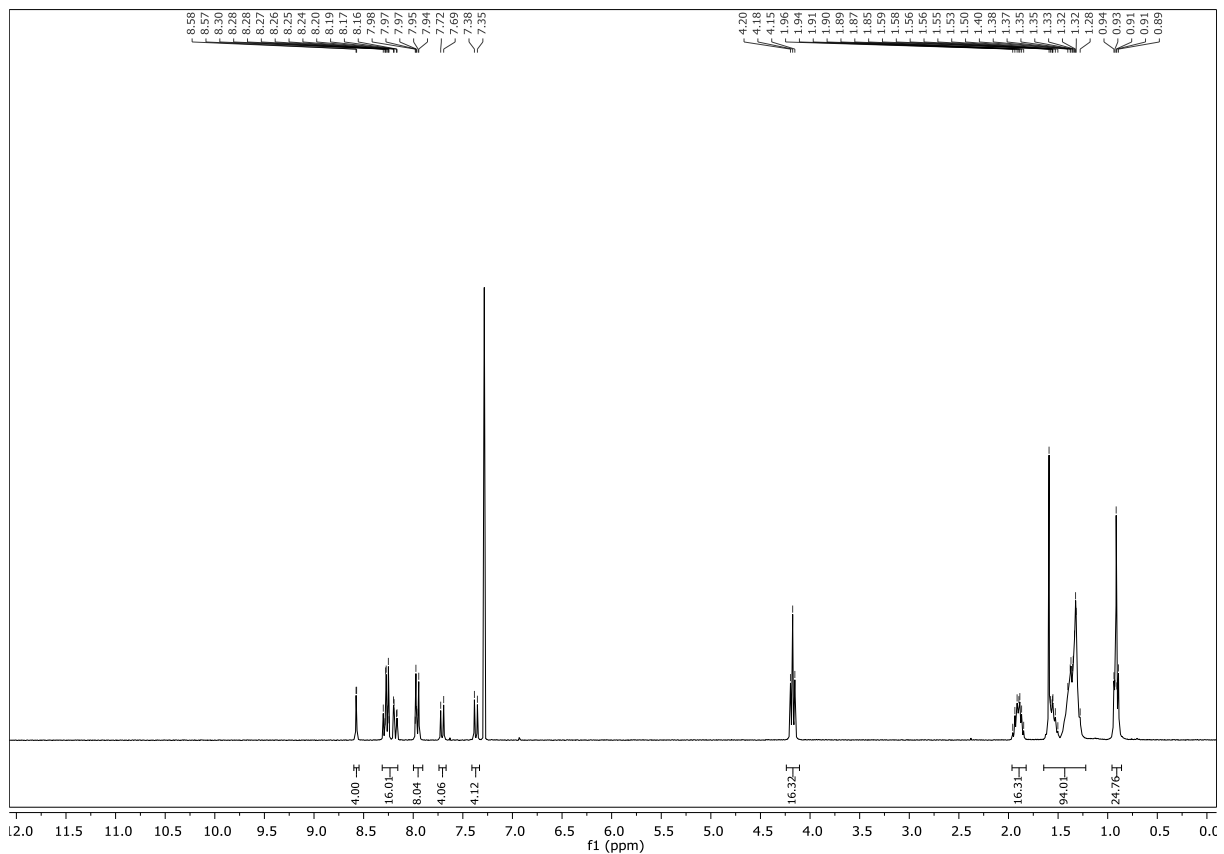


09.12.2016 09:32:49

- 1) Hold for 1.0 min at -50.00°C
- 2) Heat from -50.00°C to 130.00°C at 10.00°C/min
- 3) Hold for 1.0 min at 130.00°C
- 4) Cool from 130.00°C to -80.00°C at 10.00°C/min
- 5) Hold for 5.0 min at -80.00°C
- 6) Heat from -80.00°C to 130.00°C at 10.00°C/min

Abbildung 11.193: DSC-Thermogramm von TOPP34512

11.73 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(5,6-di(octyloxy)naphth-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)pyrazin

Abbildung 11.194: ¹H-NMR-Spektrum von TOPPNA

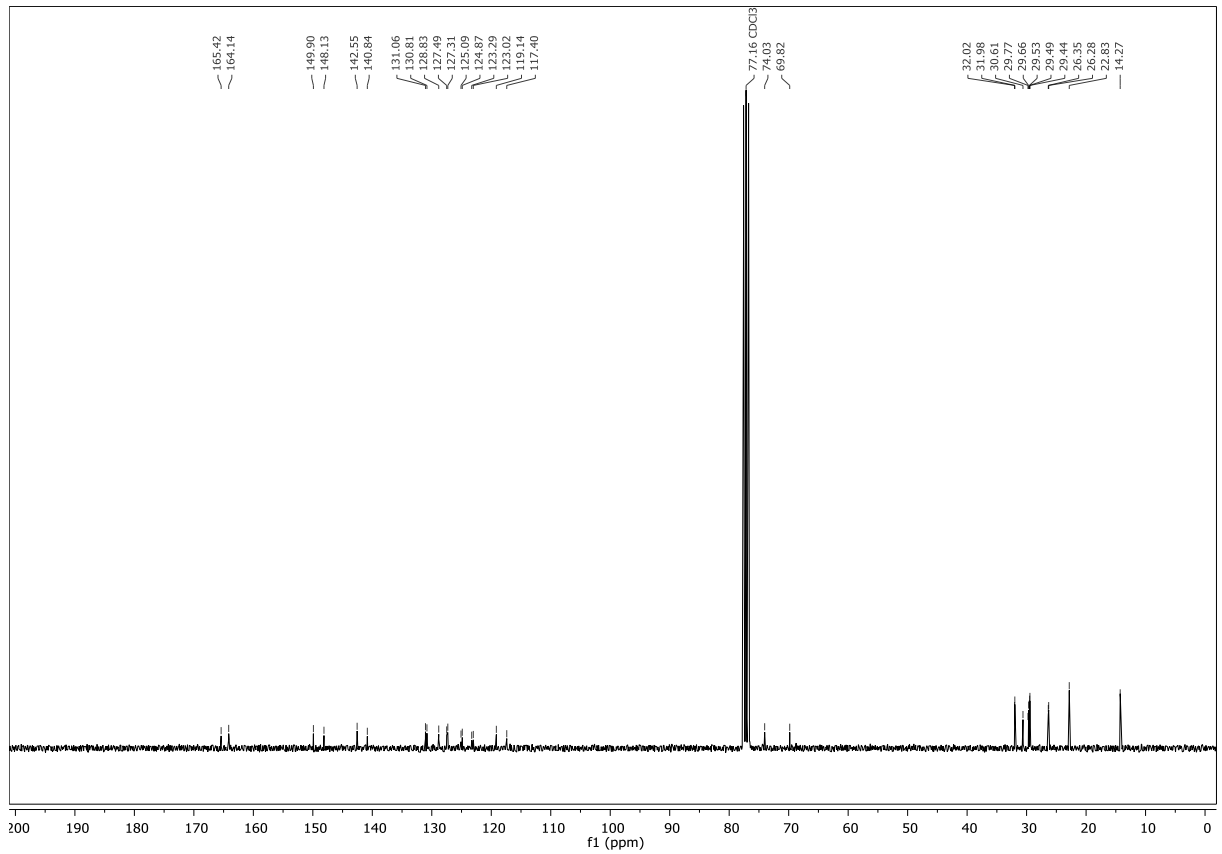
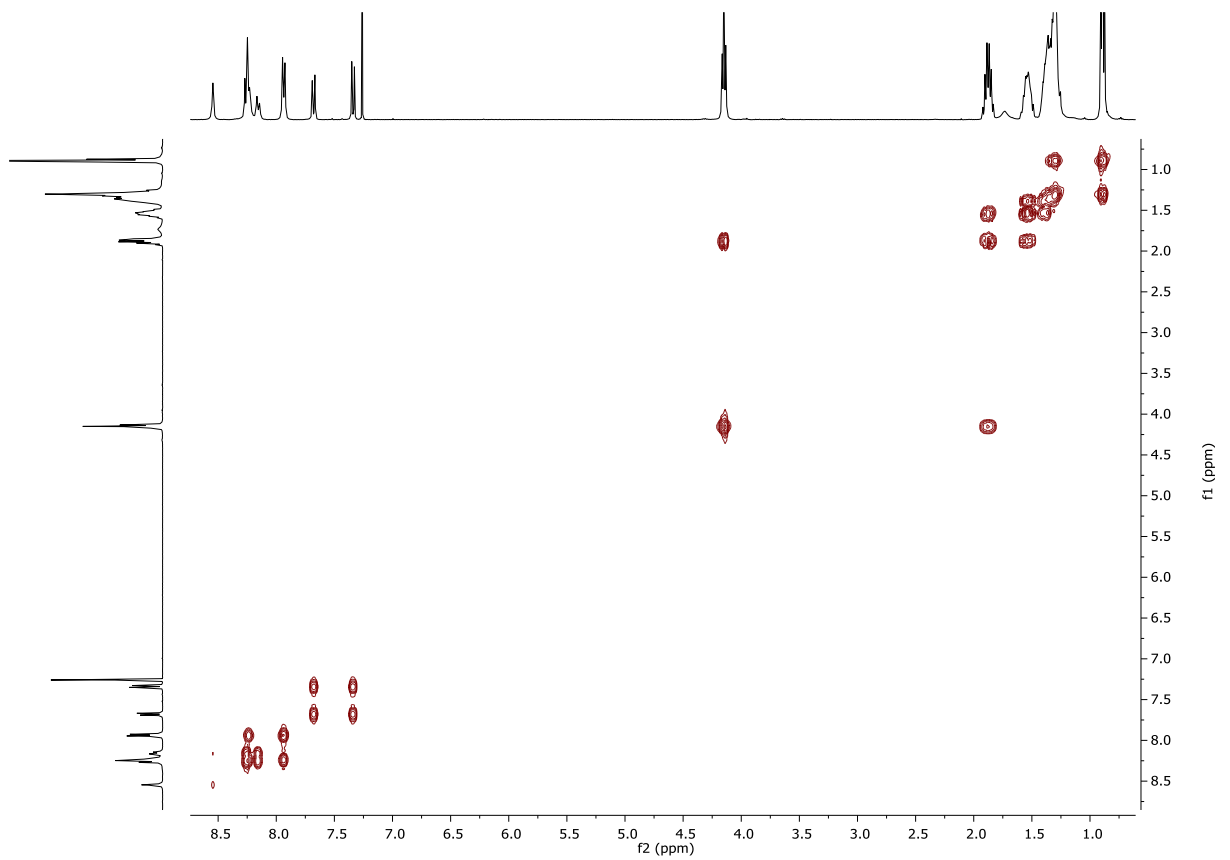
Abbildung 11.195: ^{13}C -NMR-Spektrum von TOPPNA

Abbildung 11.196: COSY-NMR-Spektrum von TOPPNA

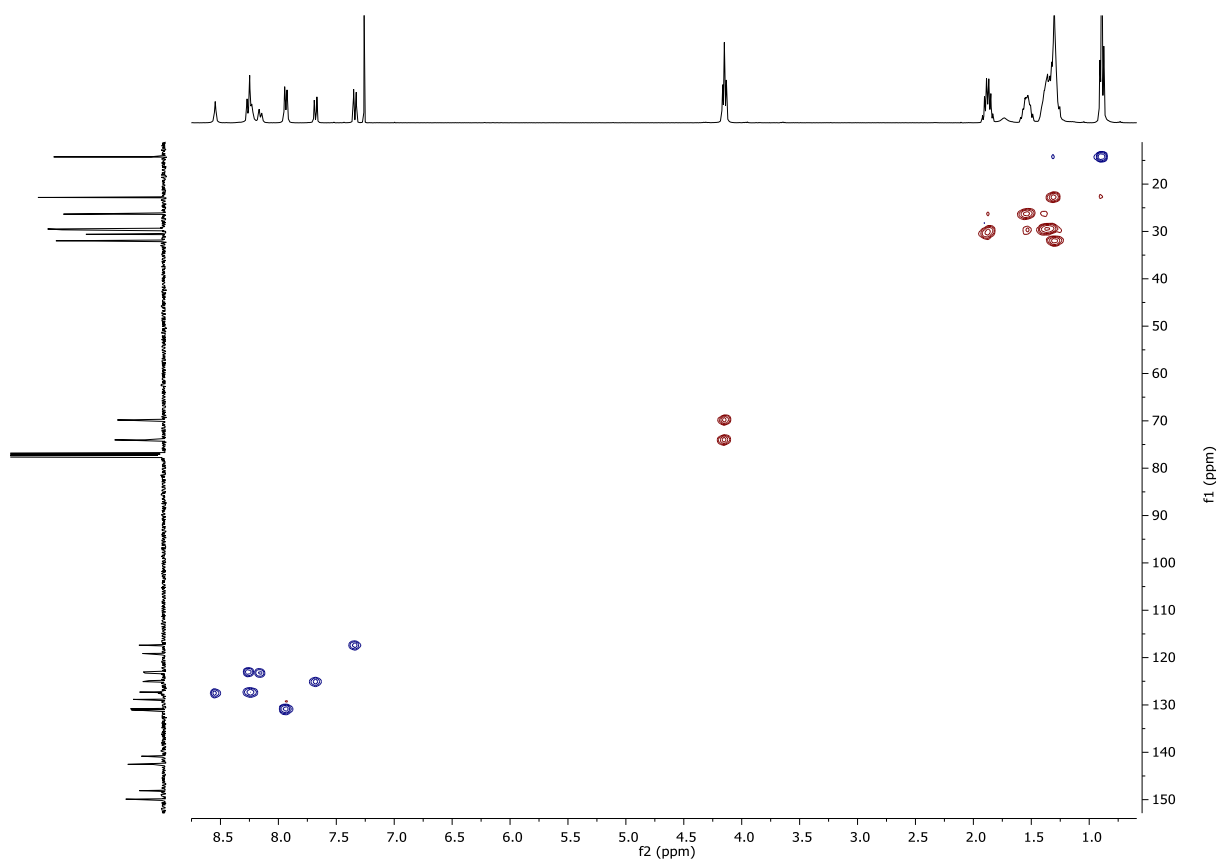


Abbildung 11.197: HSQC-NMR-Spektrum von TOPNA

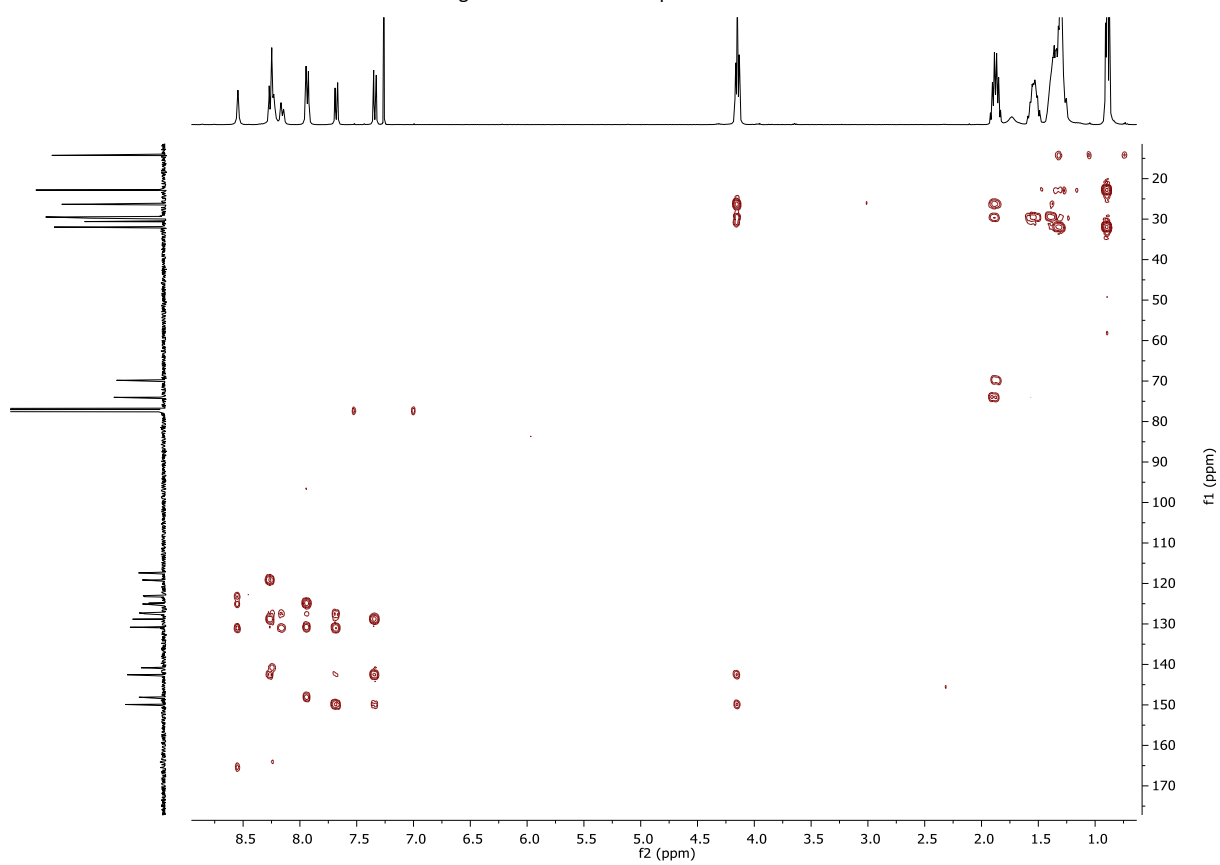


Abbildung 11.198: HMBC-NMR-Spektrum von TOPNA

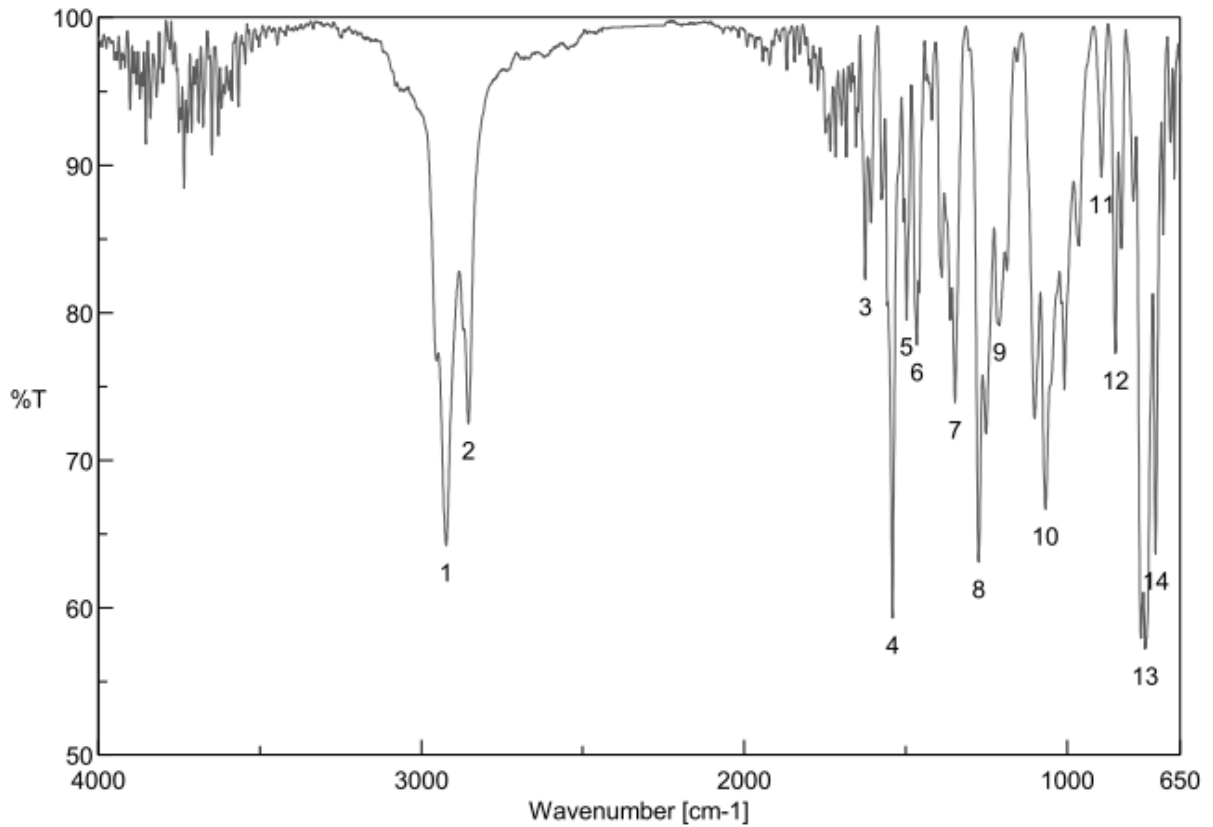
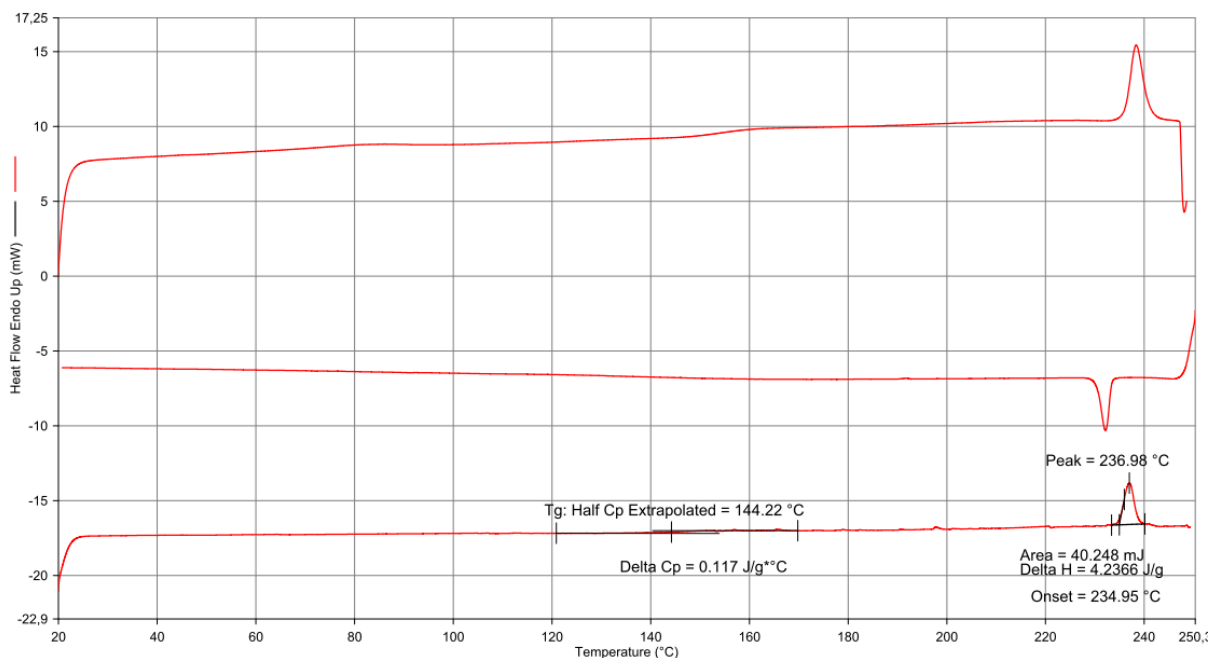


Abbildung 11.199: IR-Spektrum von TOPPNA

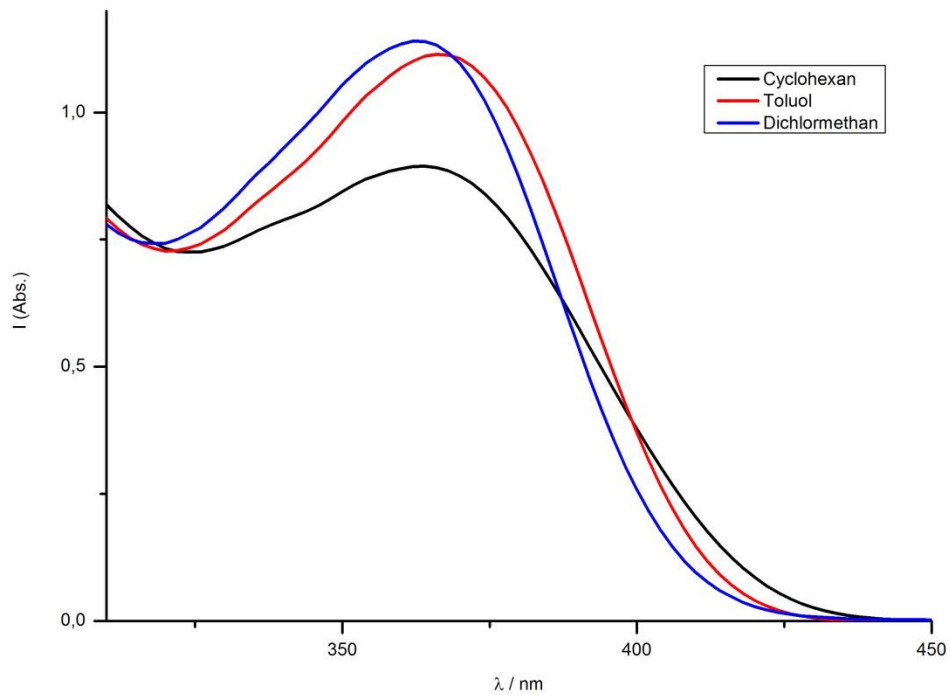
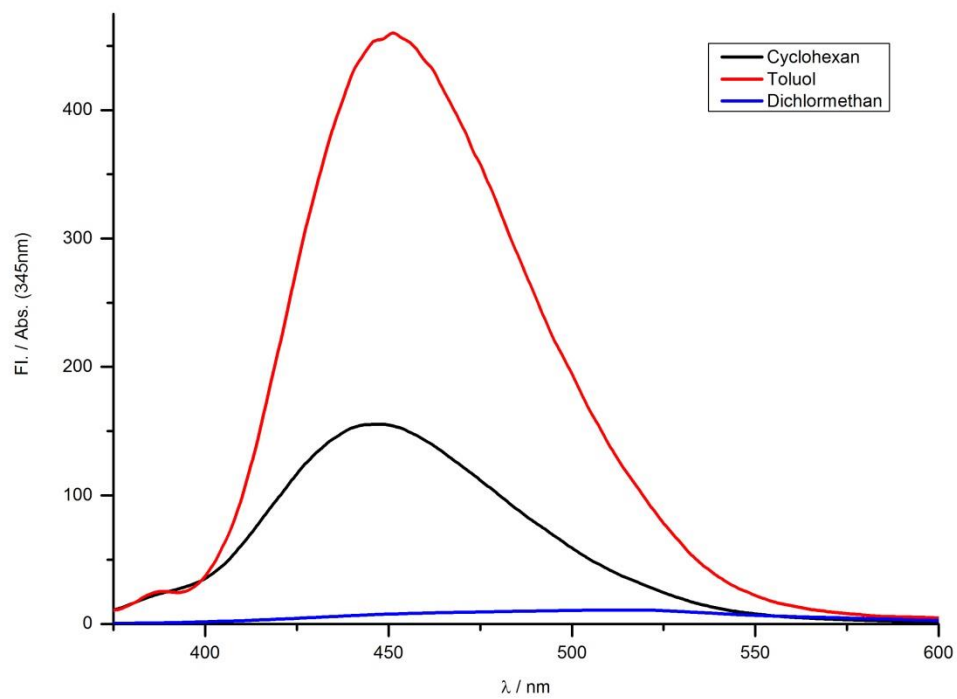
Filename: C:\...NR AQ1 HR10° 20°C-245°C12102016.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NR AQ1 HR10° 20°C-245°C12102016
 Sample Weight: 9.500 mg
 Comment:



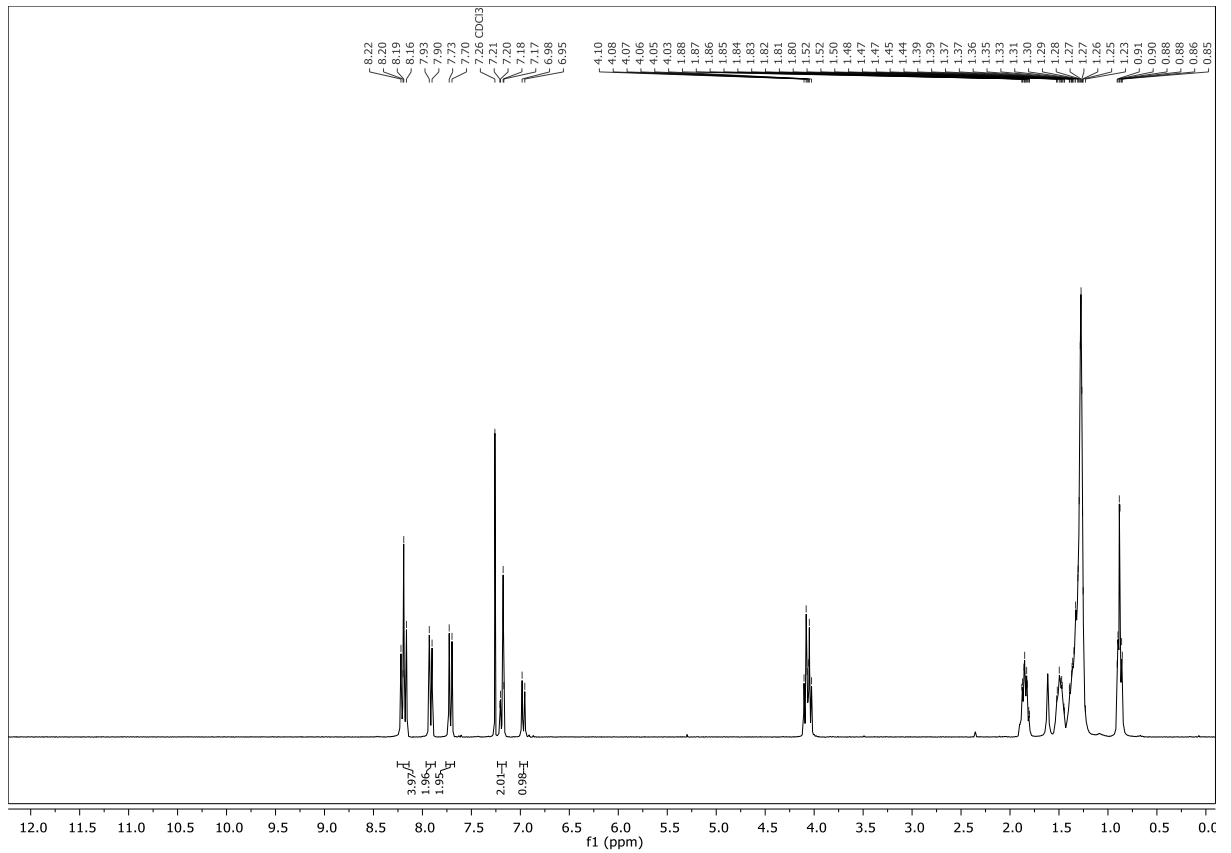
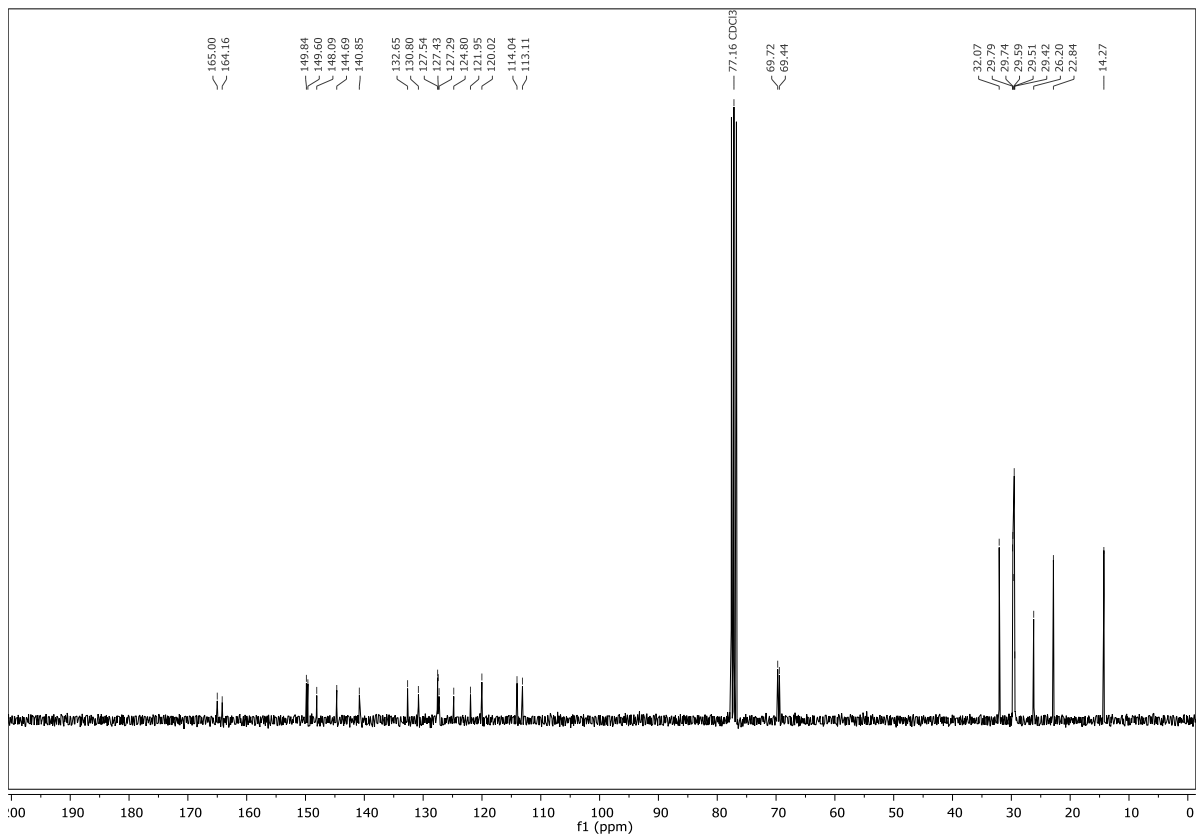
12.10.2016 09:51:41

- | | |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1) Hold for 1.0 min at 20.00°C | 4) Cool from 250.00°C to 20.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from 20.00°C to 250.00°C at 20.00°C/min | 5) Hold for 3.0 min at 20.00°C |
| 3) Hold for 1.0 min at 250.00°C | 6) Heat from 20.00°C to 250.00°C at 10.00°C/min |

Abbildung 11.200: DSC-Thermogramm von TOPPNA

Abbildung 11.201: UV-Vis-Spektren von **TOPPNA** in verschiedenen LösemittelnAbbildung 11.202: Fluoreszenzspektren von **TOPPNA** in verschiedenen Lösemitteln

11.74 2,3,5,6-Tetrakis(4-(5-(3',4'-di(decyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)-pyrazin

Abbildung 11.203: ¹H-NMR-Spektrum von TOPPBIAbbildung 11.204: ¹³C-NMR-Spektrum von TOPPBI

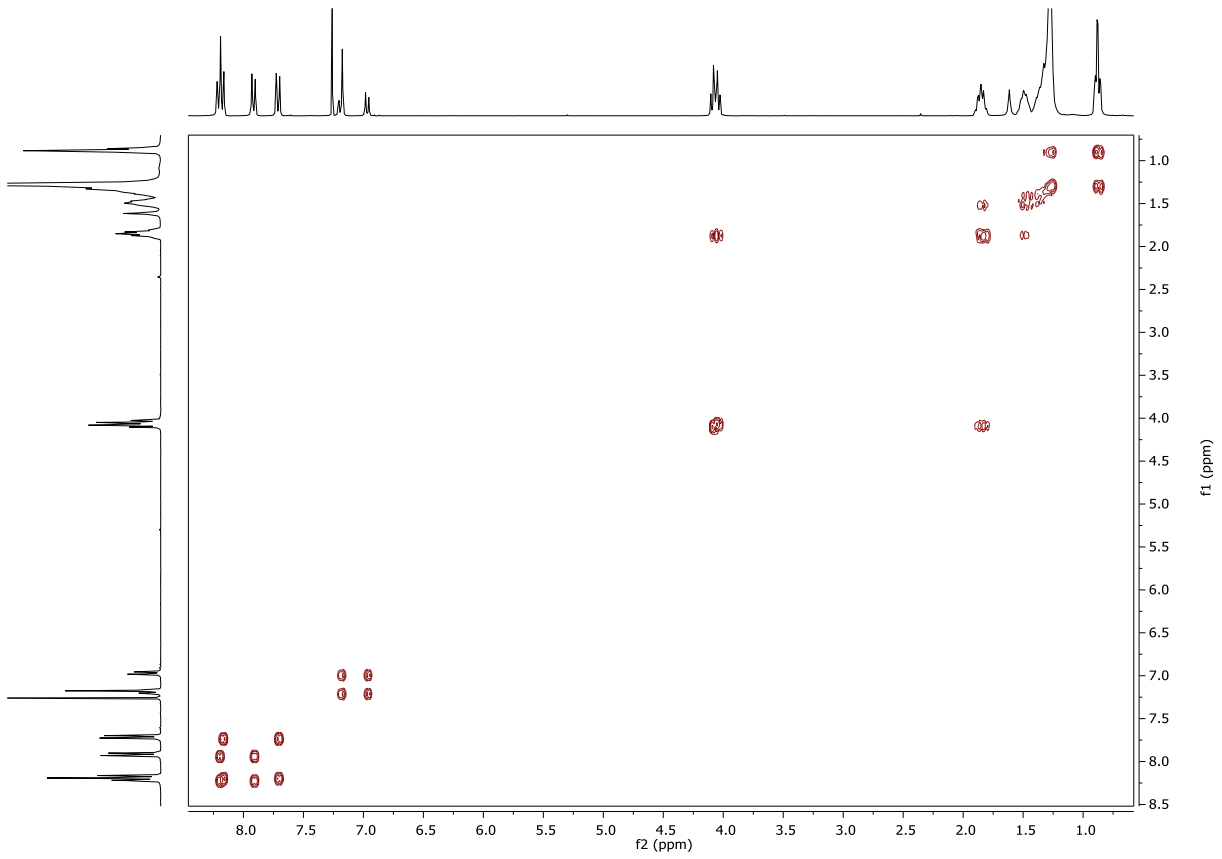


Abbildung 11.205: COSY-NMR-Spektrum von TOPPBI

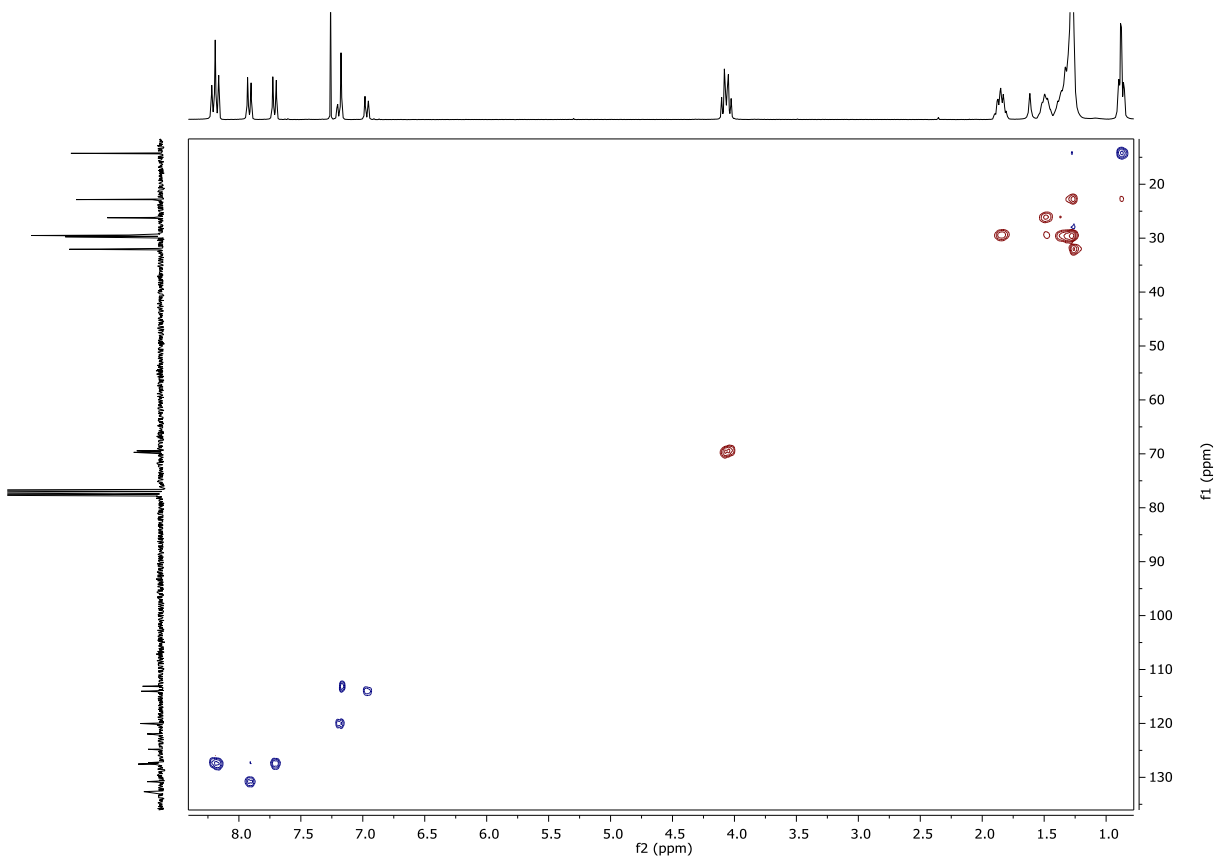


Abbildung 11.206: HSQC-NMR-Spektrum von TOPPBI

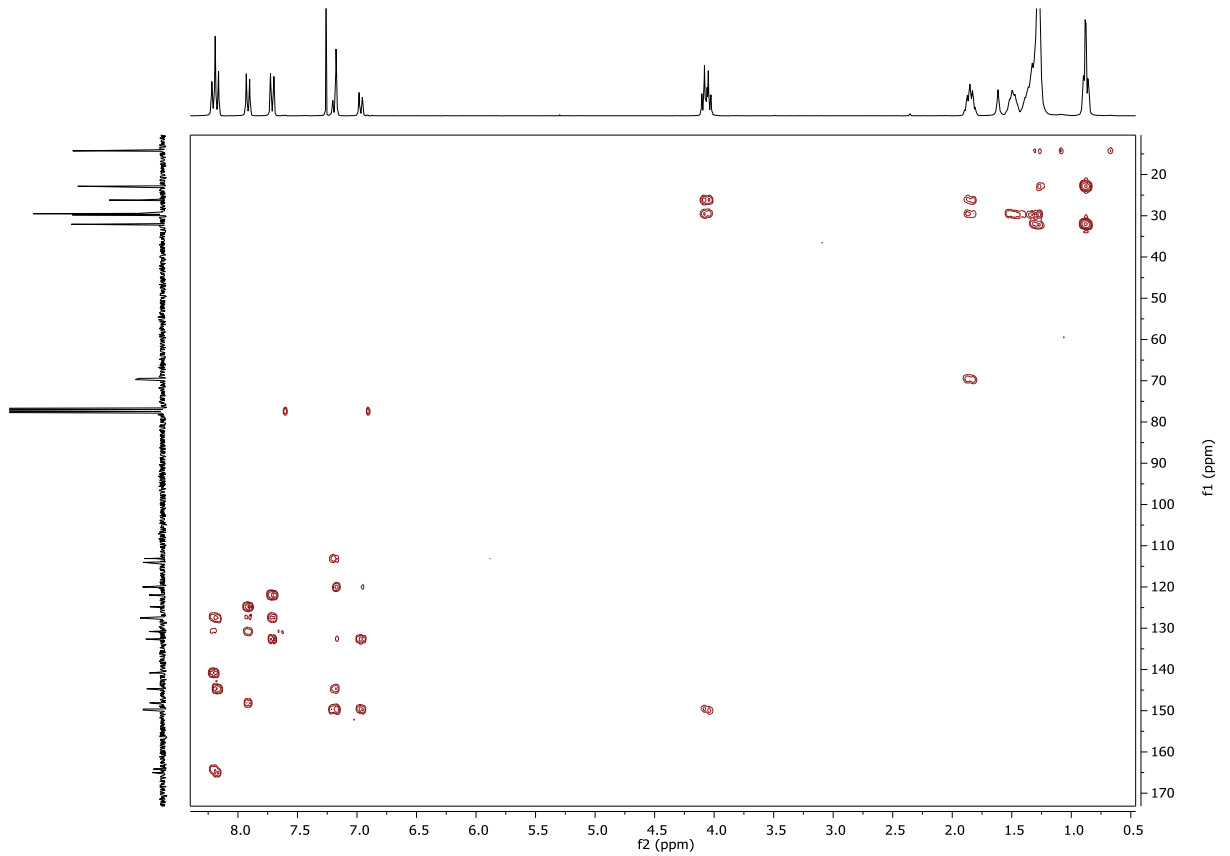


Abbildung 11.207: HMBC-NMR-Spektrum von TOPPBI

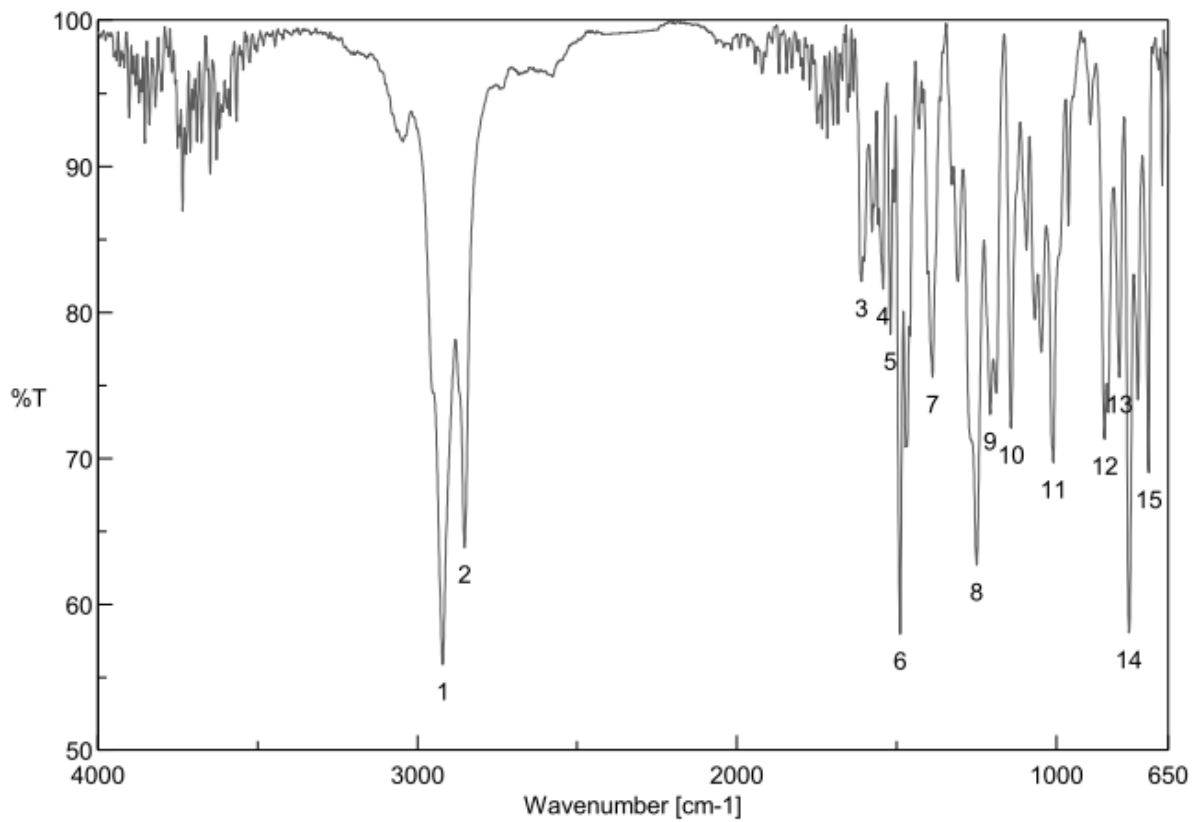
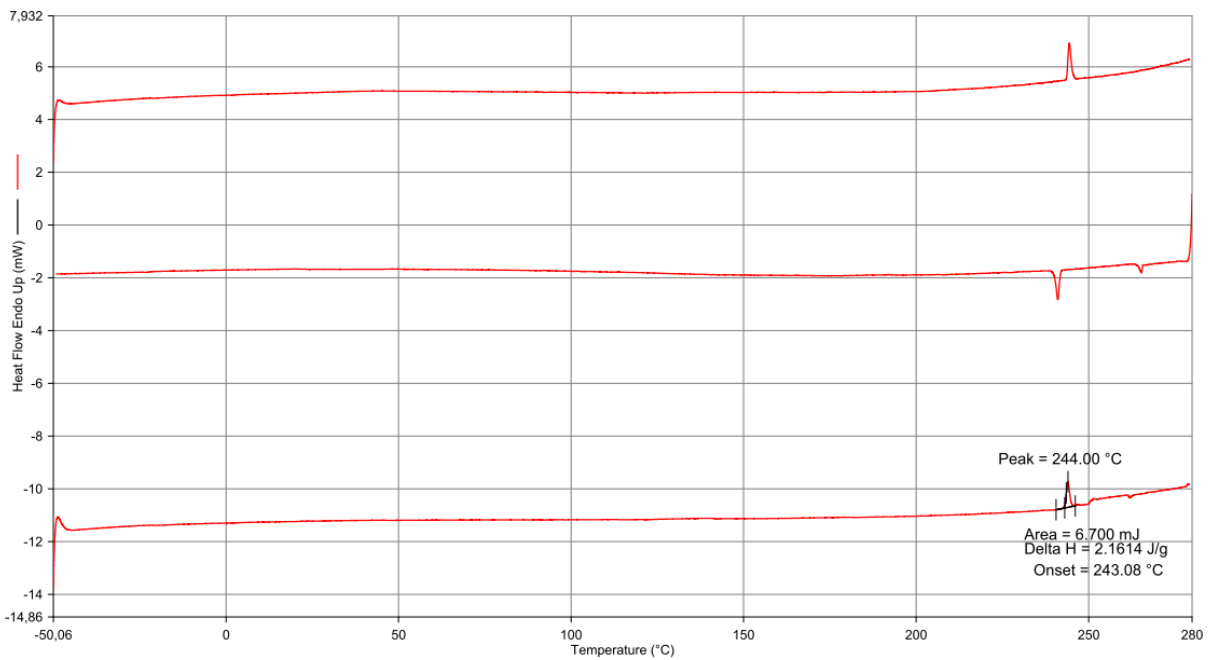


Abbildung 11.208: IR-Spektrum von TOPPBI

Filename: C:\...NR Y1 HR10° -50°C-280°C24102016.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NR Y1 HR10° -50°C-280°C24102016
 Sample Weight: 3.100 mg
 Comment:



09.12.2016 10:26:13

- | | |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1) Hold for 1.0 min at -50.00°C | 4) Cool from 280.00°C to -50.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from -50.00°C to 280.00°C at 10.00°C/min | 5) Hold for 5.0 min at -50.00°C |
| 3) Hold for 1.0 min at 280.00°C | 6) Heat from -50.00°C to 280.00°C at 10.00°C/min |

Abbildung 11.209: DSC-Thermogramm von TOPPBI

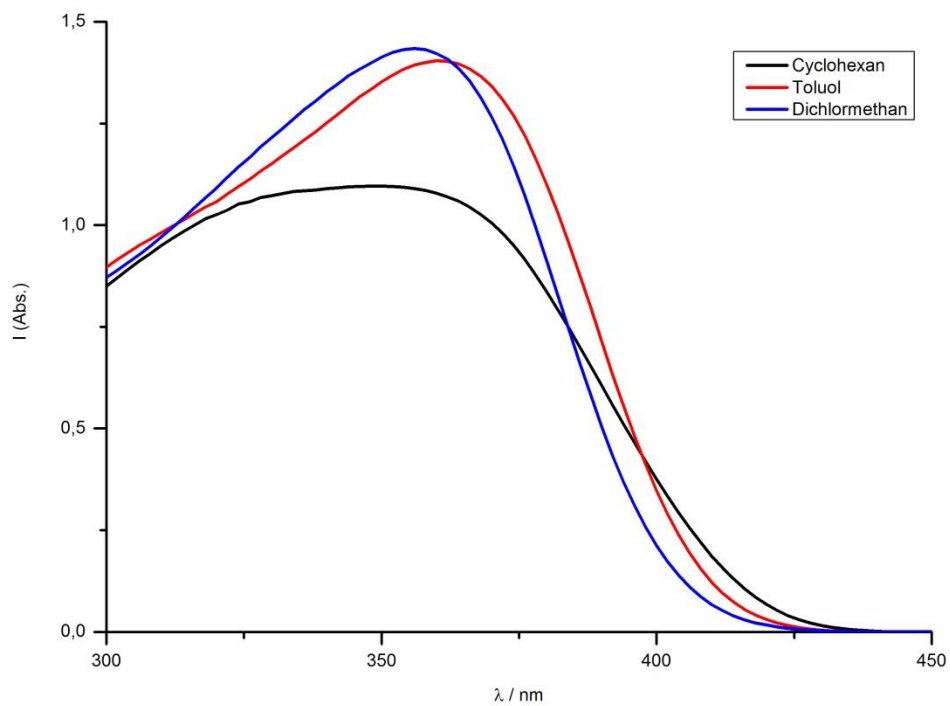
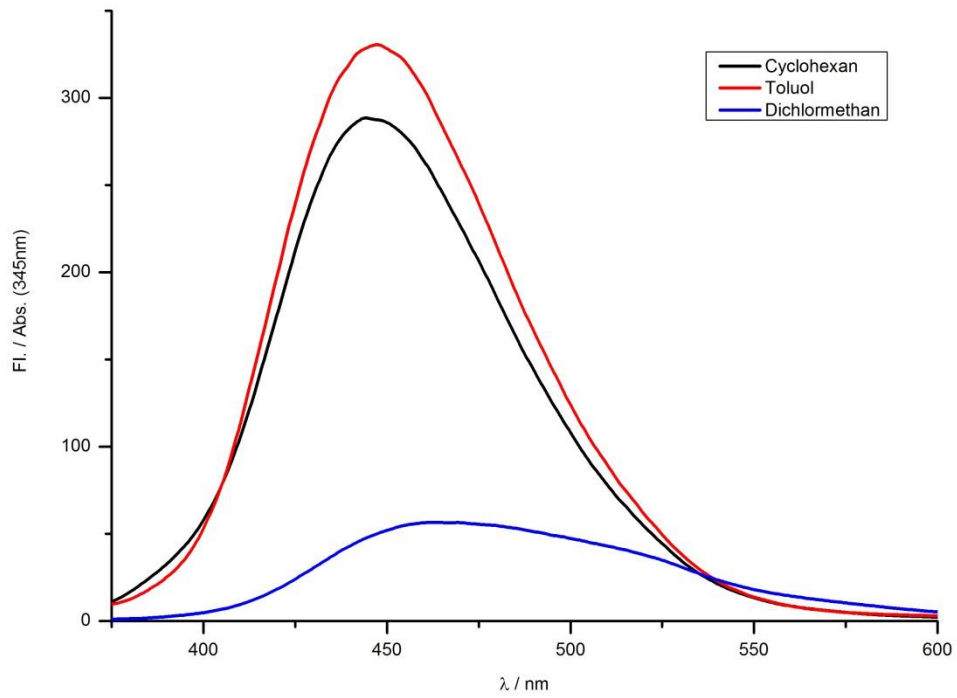
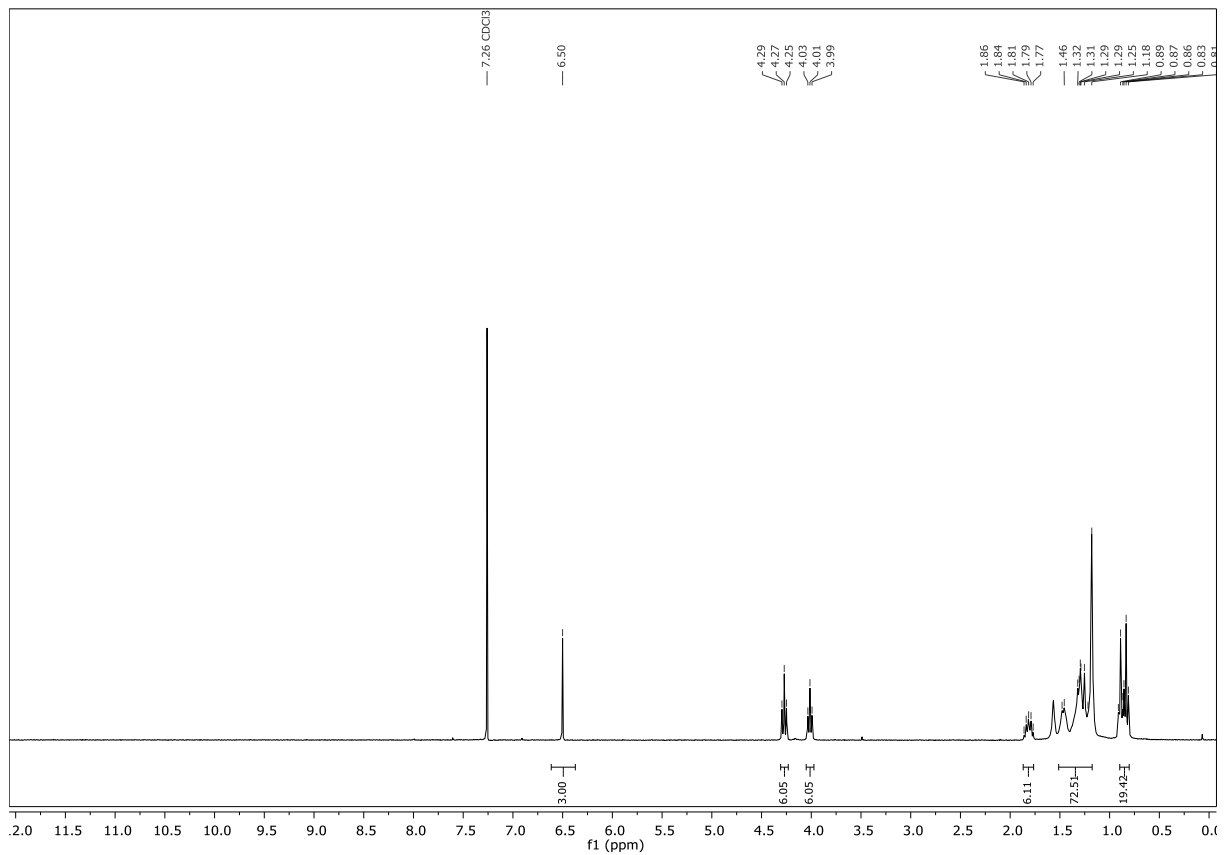
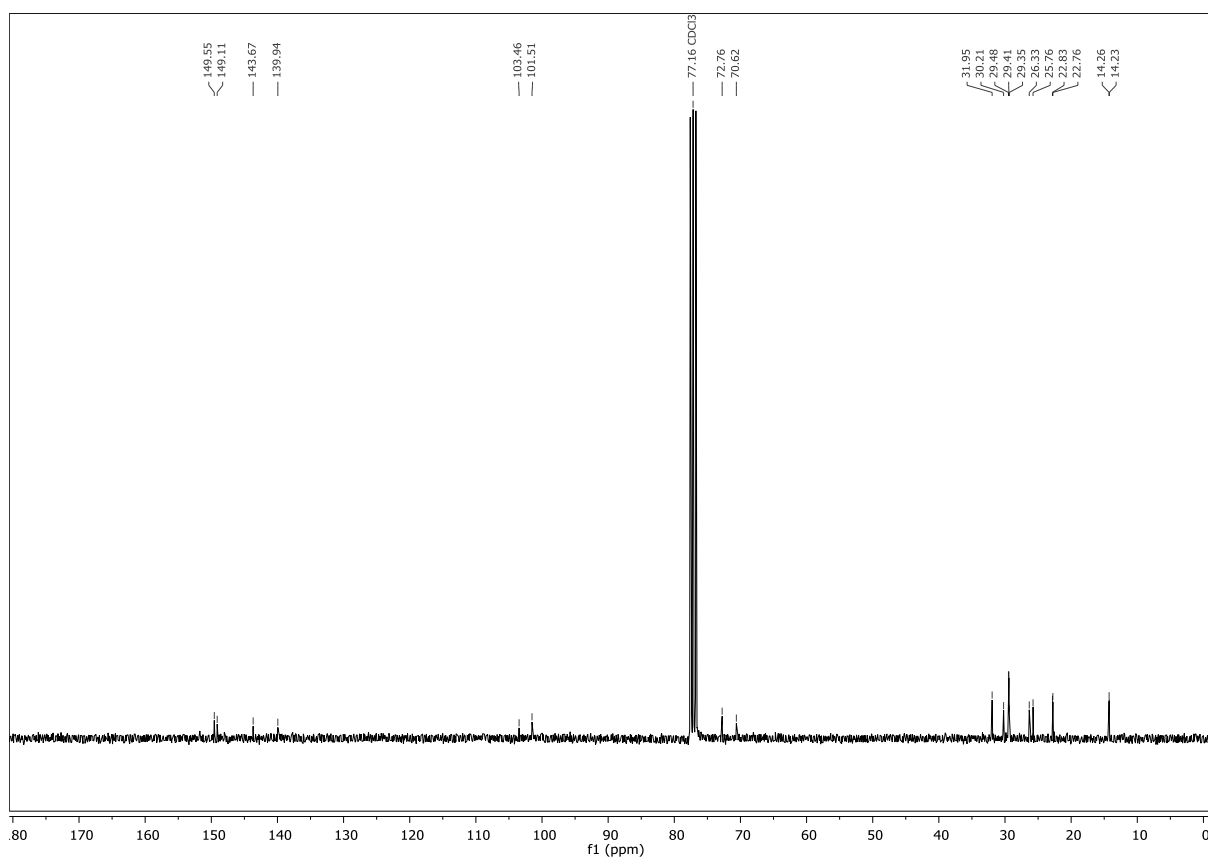
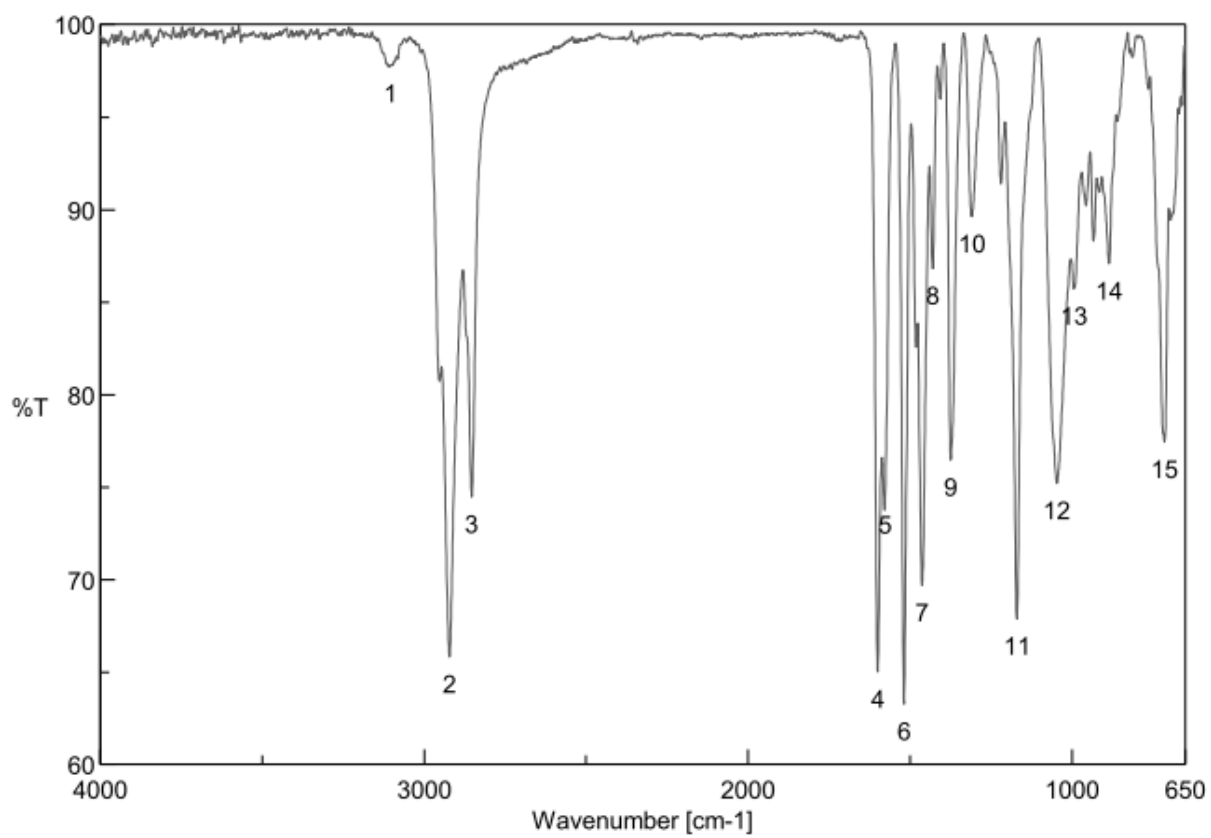


Abbildung 11.210: UV-Vis-Spektren von TOPPBI in verschiedenen Lösemitteln

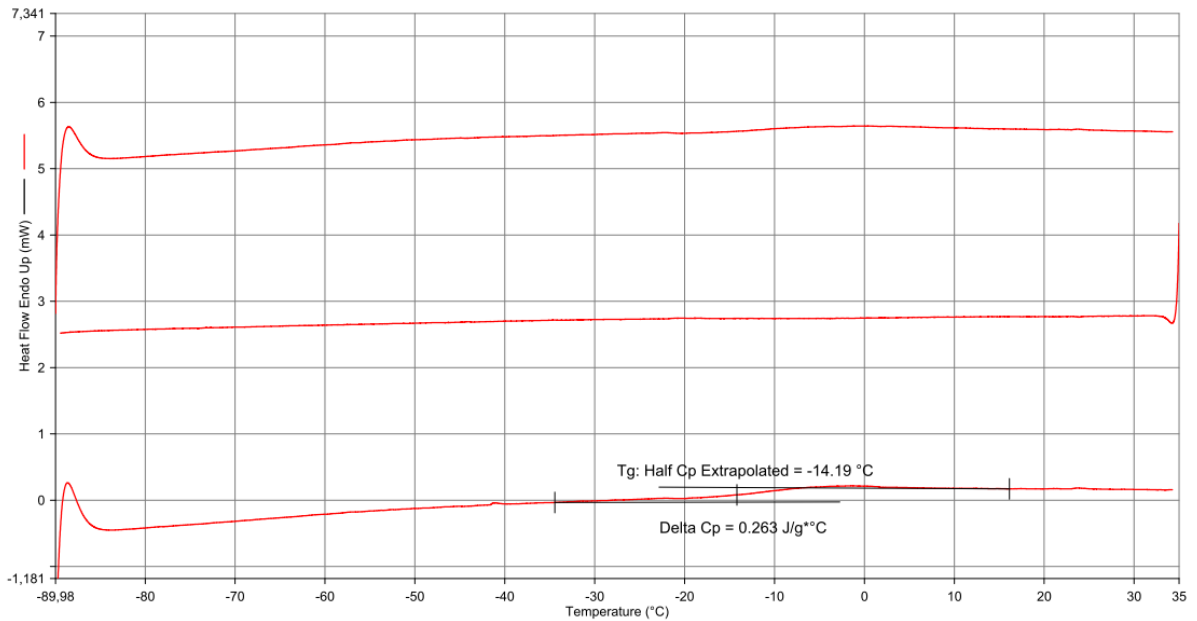
Abbildung 11.211: Fluoreszenzspektren von **TOPBI** in verschiedenen Lösemitteln

11.75 3,7,11-Tris(3,4-dioctyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin

Abbildung 11.212: ¹H-NMR-Spektrum von **t-TTT4**

Abbildung 11.213: ^{13}C -NMR-Spektrum von *t*-TTT4Abbildung 11.214: IR-Spektrum von *t*-TTT4

Filename: C:\...NR AT6 HR10° -90°C-35°C10102016.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NR AT6 HR10° -90°C-35°C10102016
 Sample Weight: 5.000 mg
 Comment:

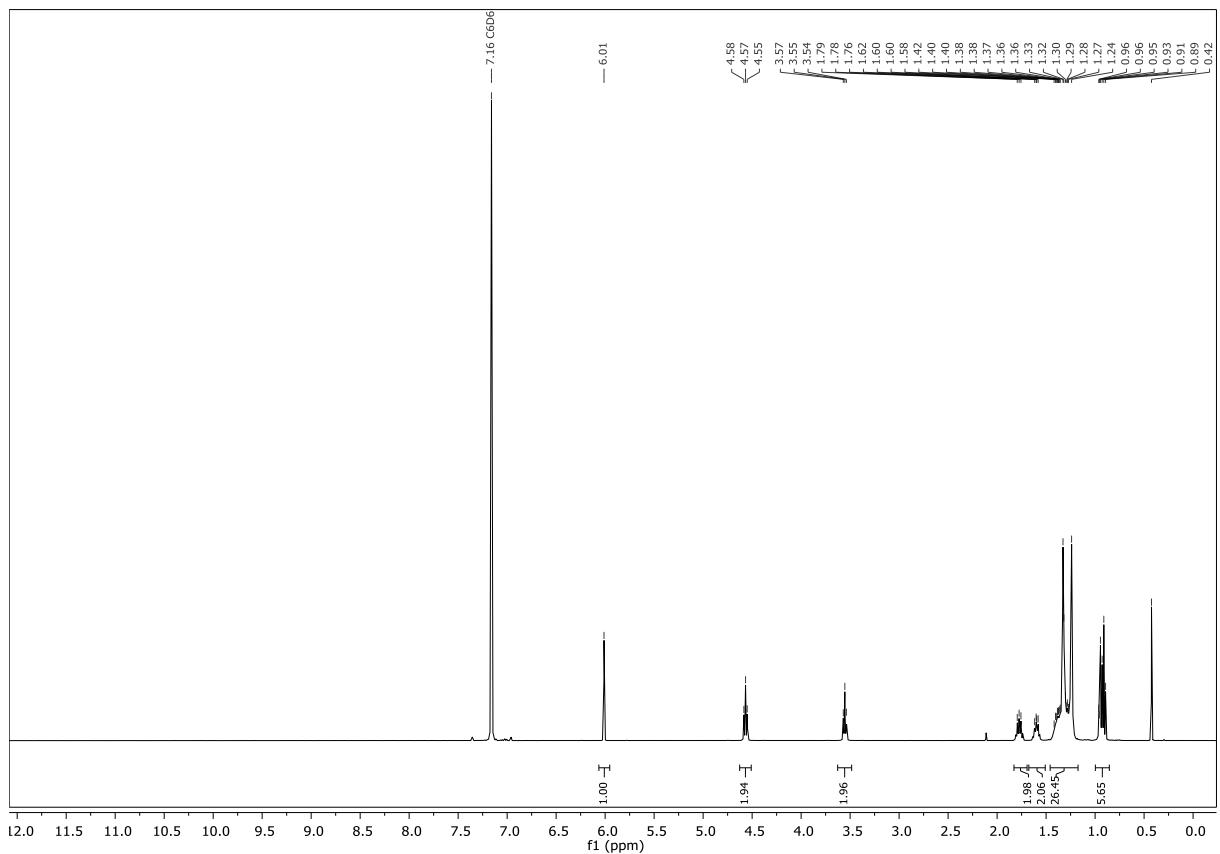


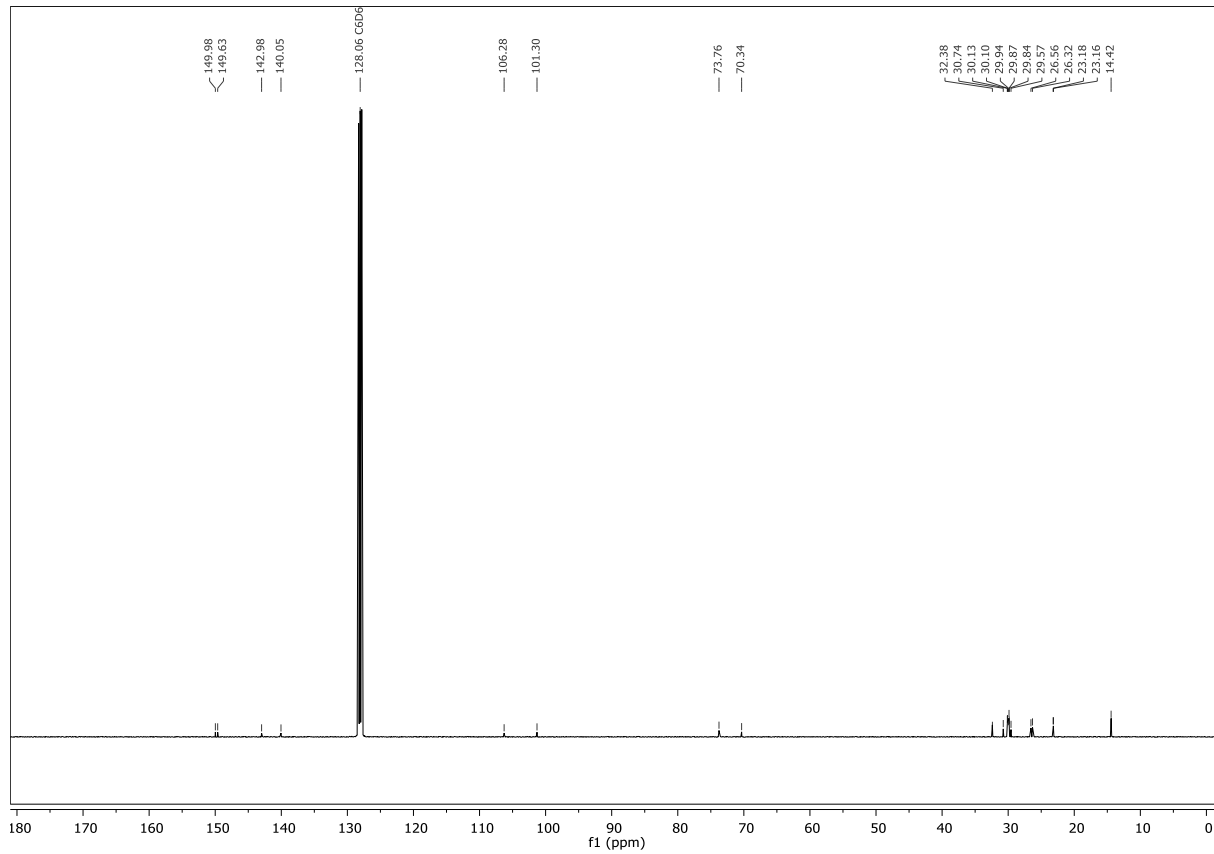
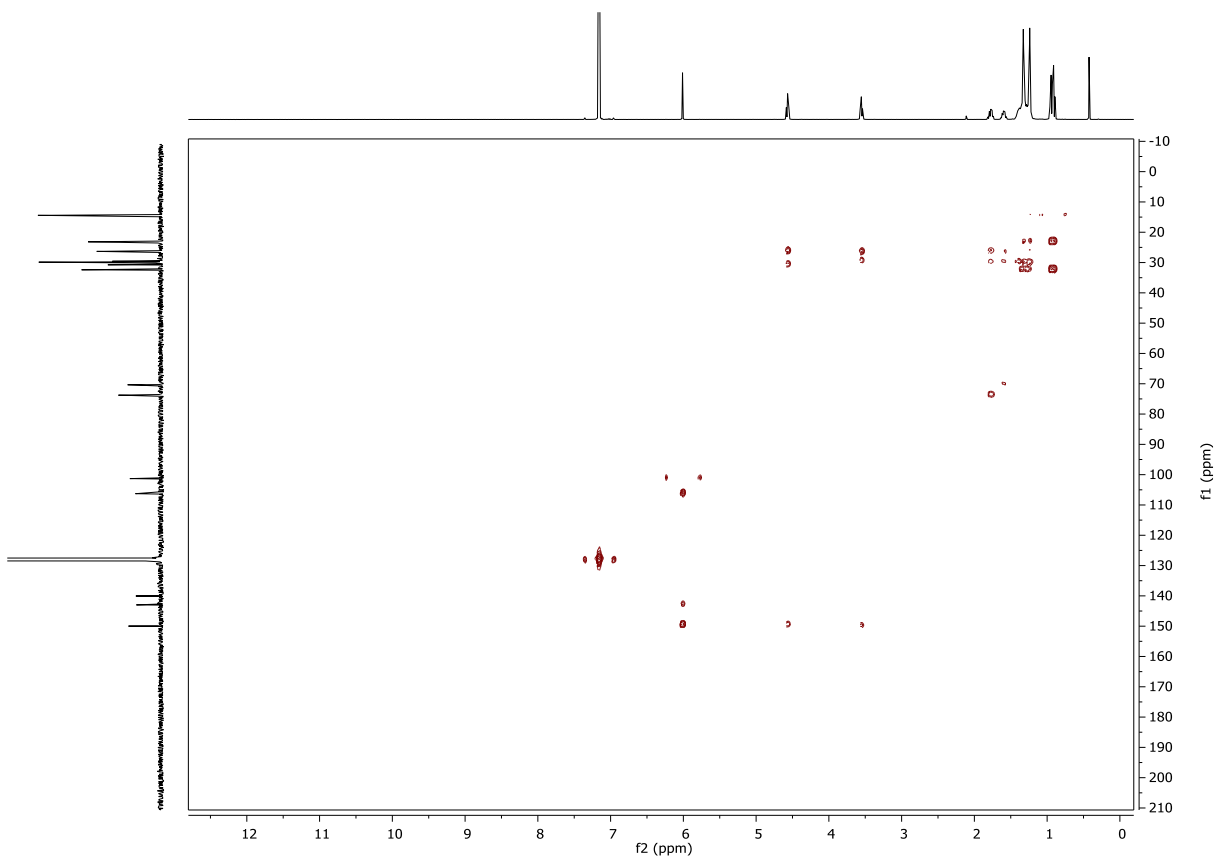
09.12.2016 09:07:49

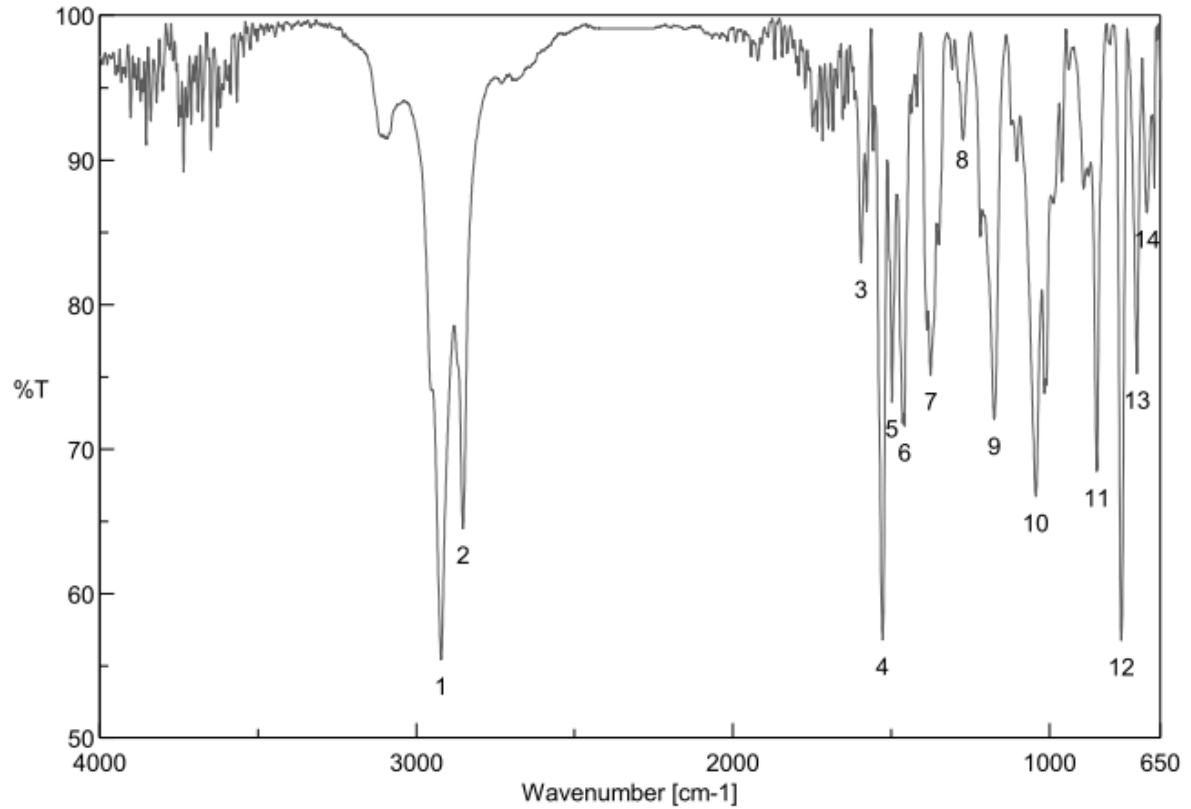
- | | |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1) Hold for 30.0 min at -90.00°C | 4) Cool from 35.00°C to -90.00°C at 5.00°C/min |
| 2) Heat from -90.00°C to 35.00°C at 10.00°C/min | 5) Hold for 30.0 min at -90.00°C |
| 3) Hold for 1.0 min at 35.00°C | 6) Heat from -90.00°C to 35.00°C at 10.00°C/min |

Abbildung 11.215: DSC-Thermogramm von **t-TTT4**

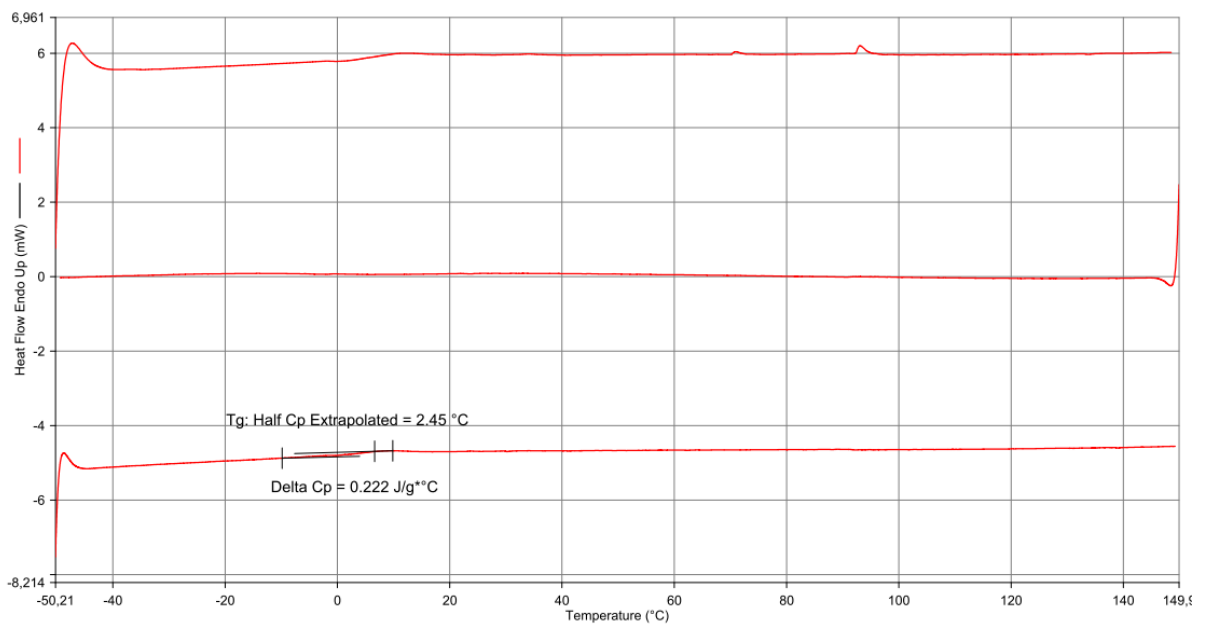
11.76 3,7,11-Tris(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin

Abbildung 11.216: ¹H-NMR-Spektrum von **t-TTT1**

Abbildung 11.217: ^{13}C -NMR-Spektrum von **t-TTT1**Abbildung 11.218: HMBC-NMR-Spektrum von **t-TTT1**

Abbildung 11.219: IR-Spektrum von **t-TTT1**

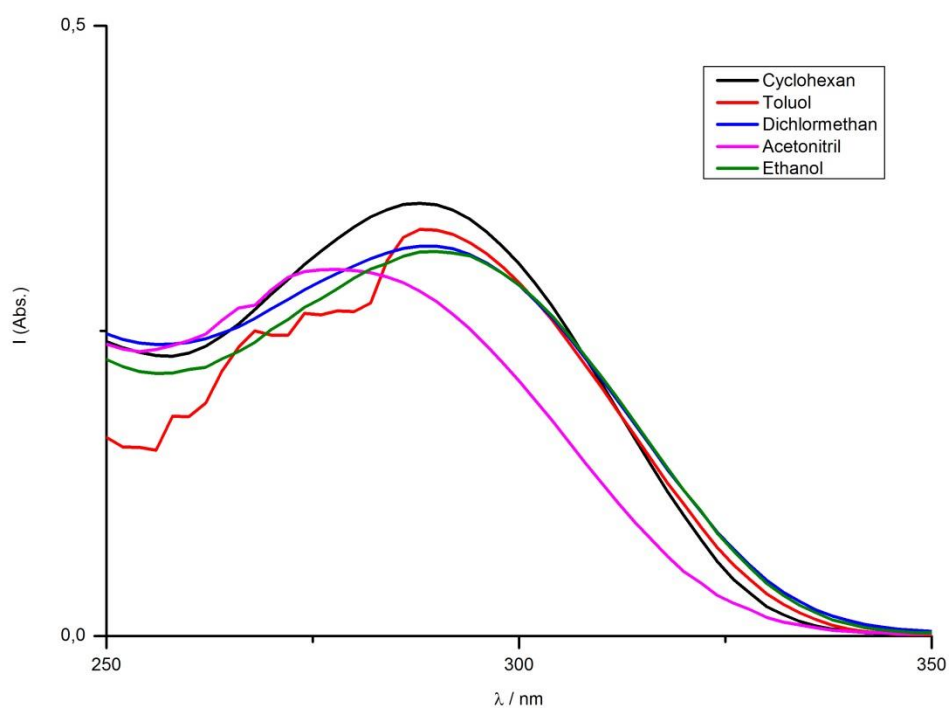
Filename: C:\... \NRAAF1 HR10*-50°C-150°C22052017.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NRAAF1 HR10*-50°C-150°C22052017
 Sample Weight: 3.300 mg
 Comment:



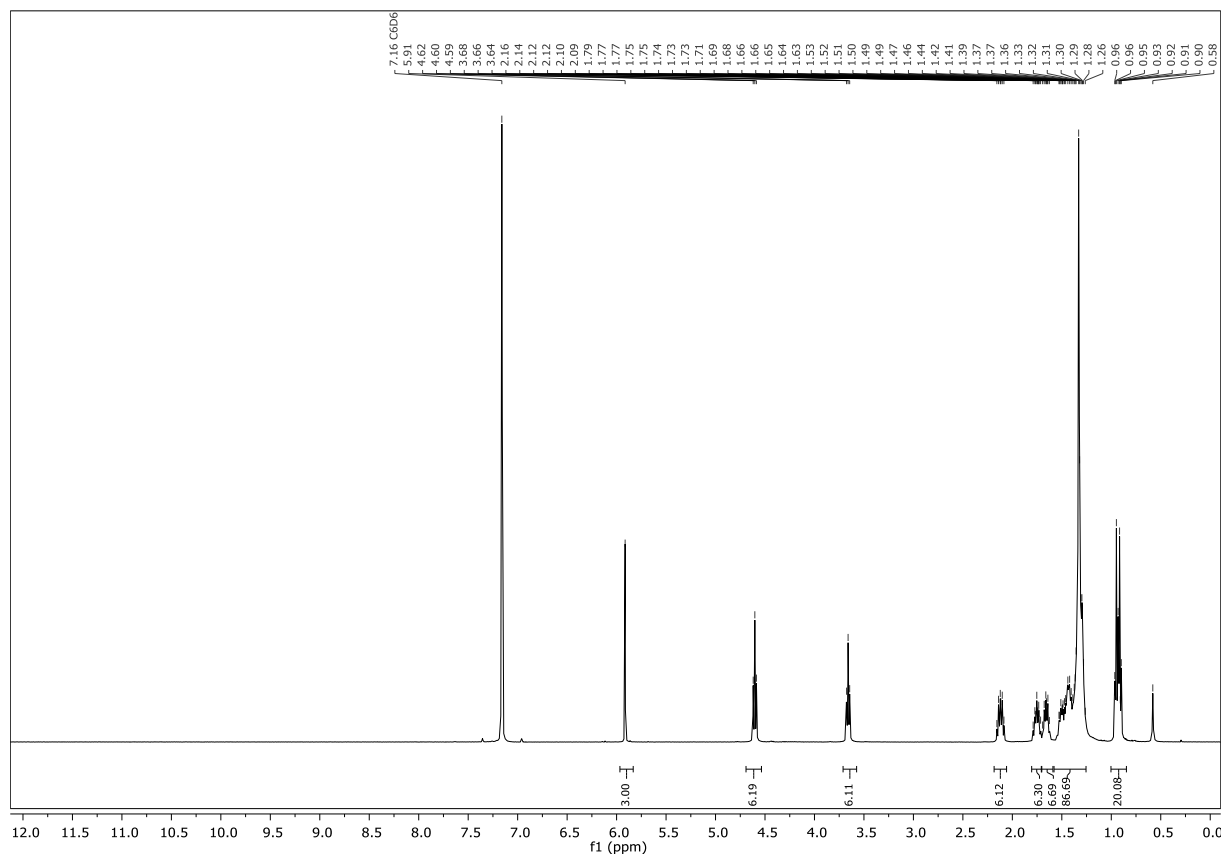
22.05.2017 11:24:35

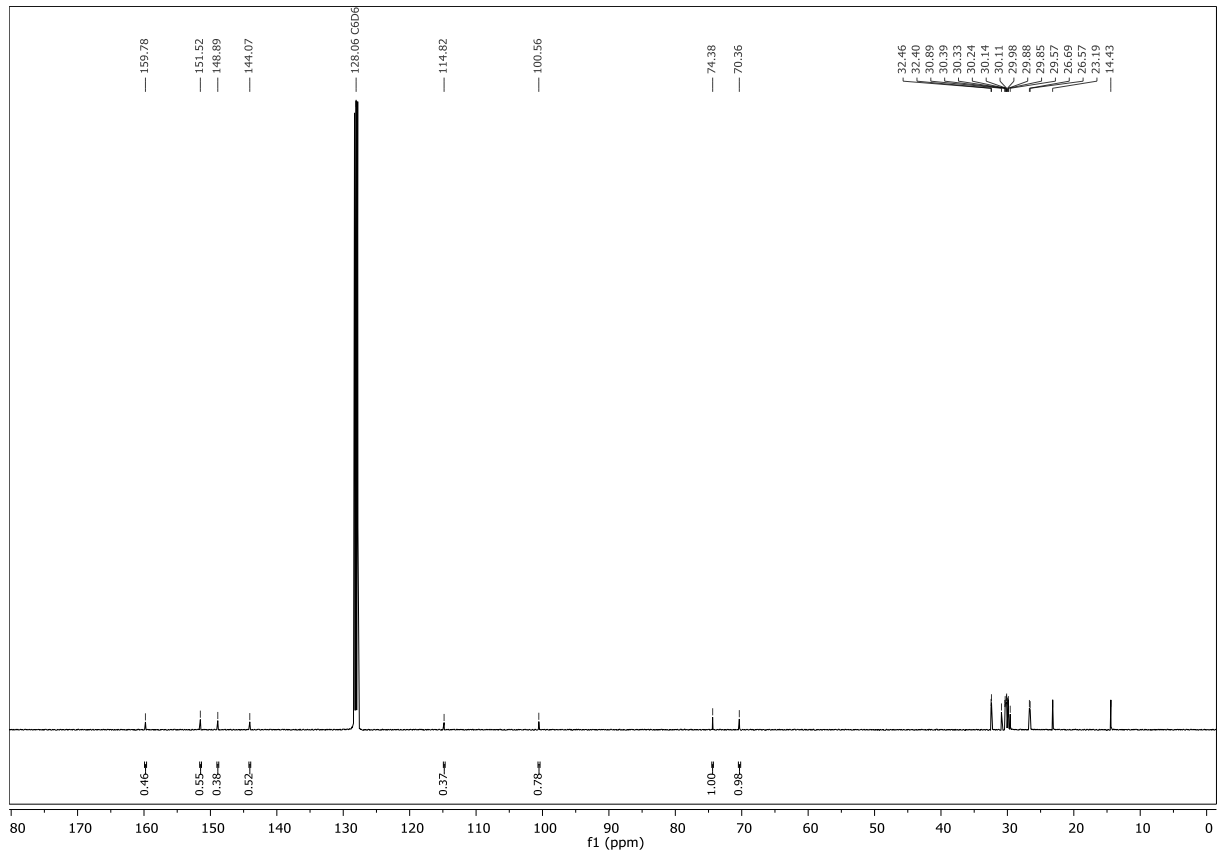
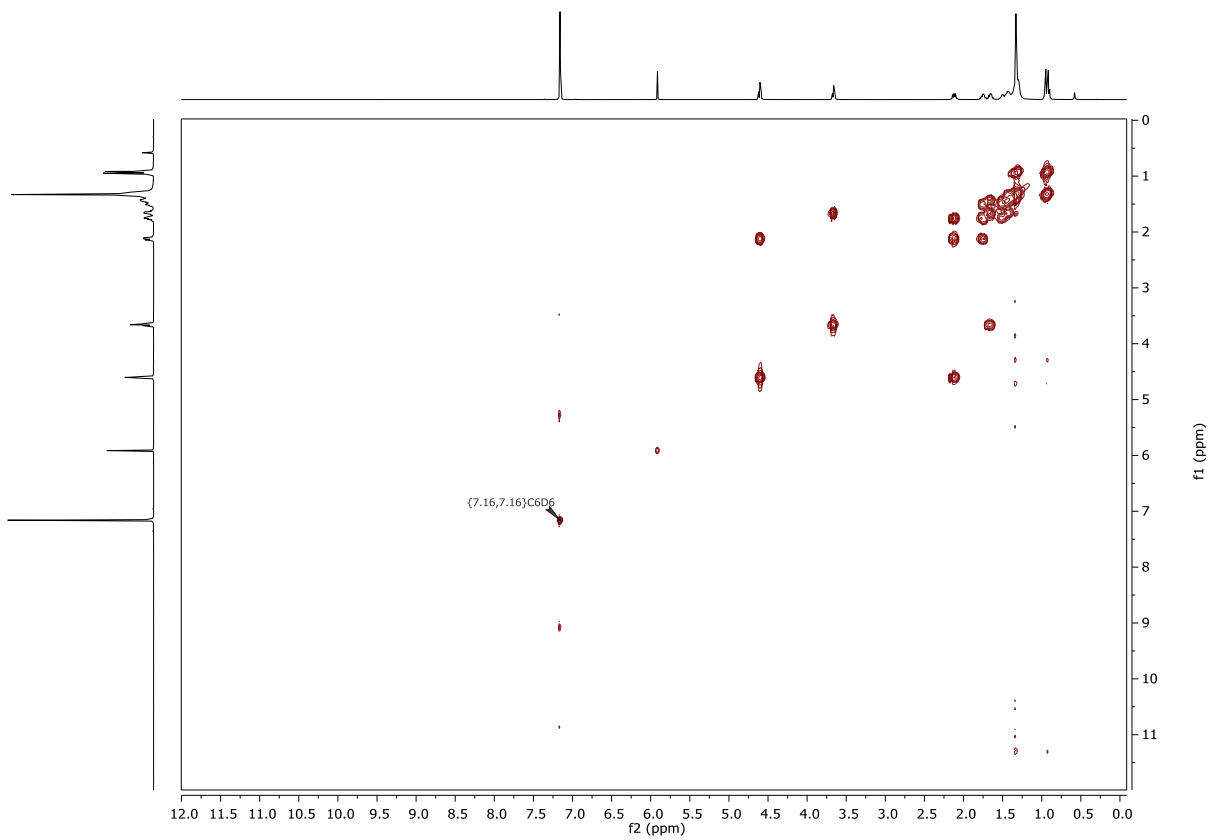
1) Hold for 1.0 min at -50.00°C
 2) Heat from -50.00°C to 150.00°C at 20.00°C/min
 3) Hold for 1.0 min at 150.00°C
 4) Cool from 150.00°C to -50.00°C at 10.00°C/min
 5) Hold for 5.0 min at -50.00°C
 6) Heat from -50.00°C to 150.00°C at 10.00°C/min

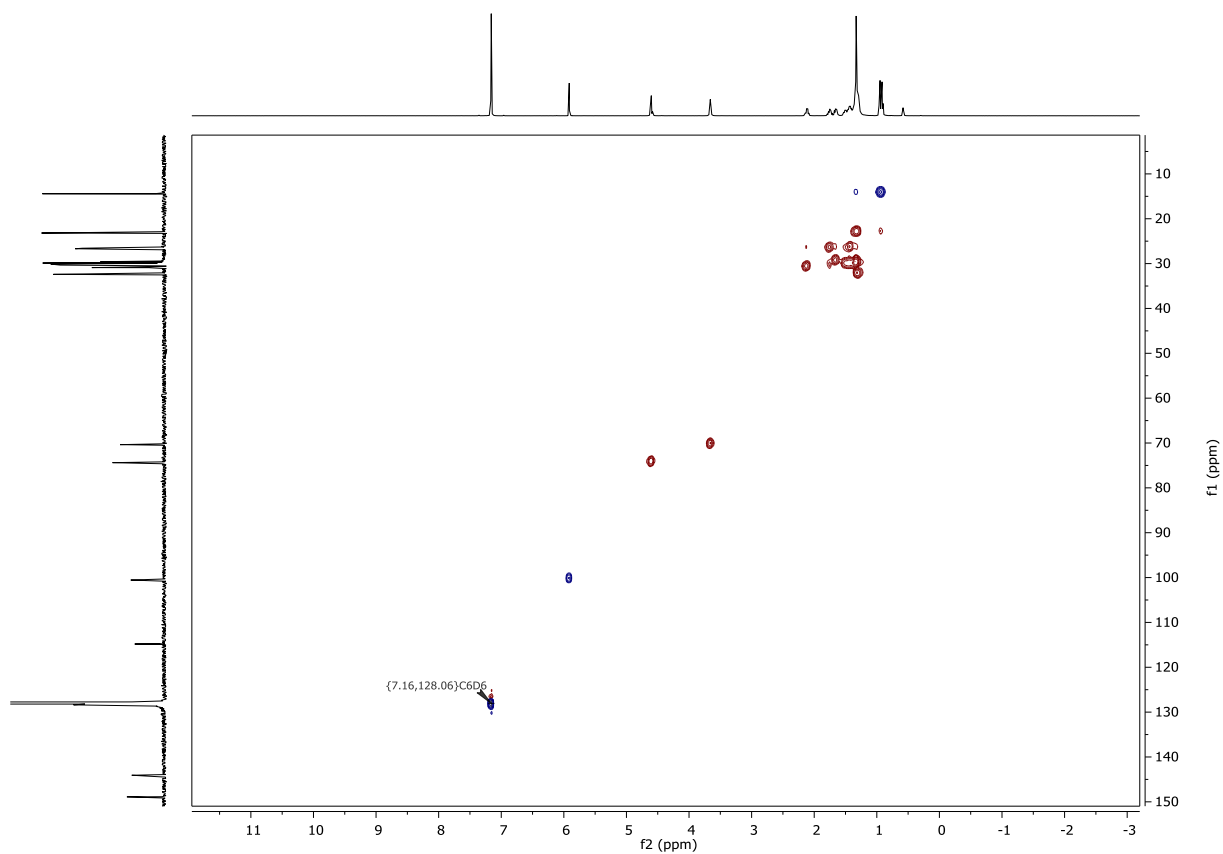
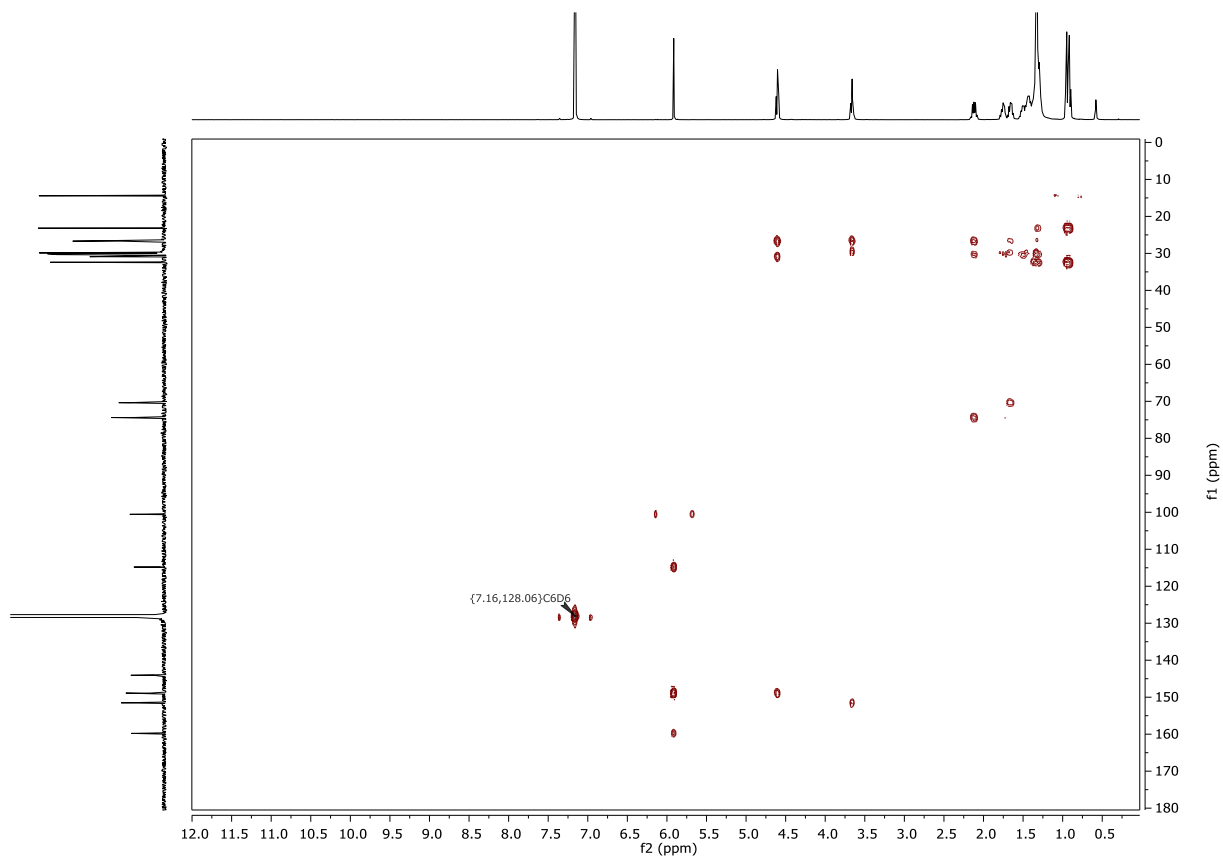
Abbildung 11.220: DSC-Thermogramm von **t-TTT1**

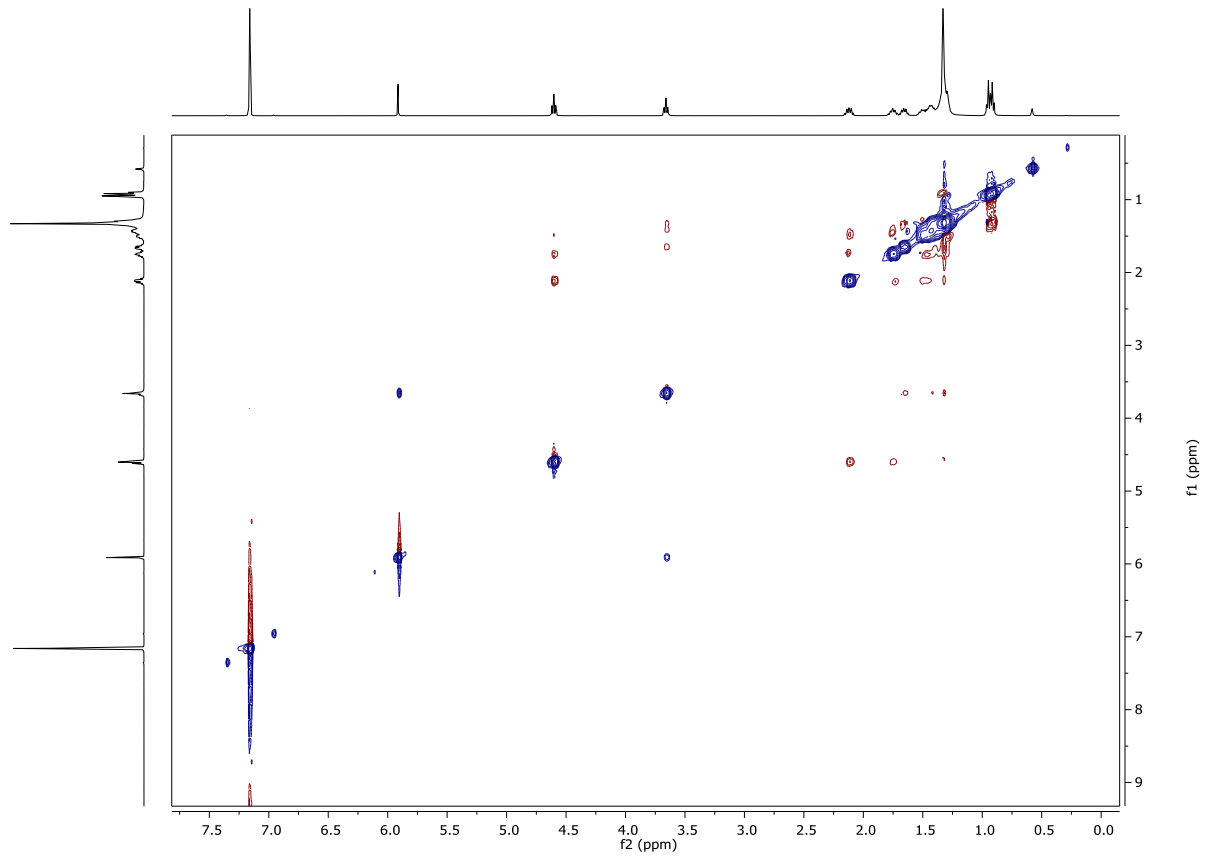
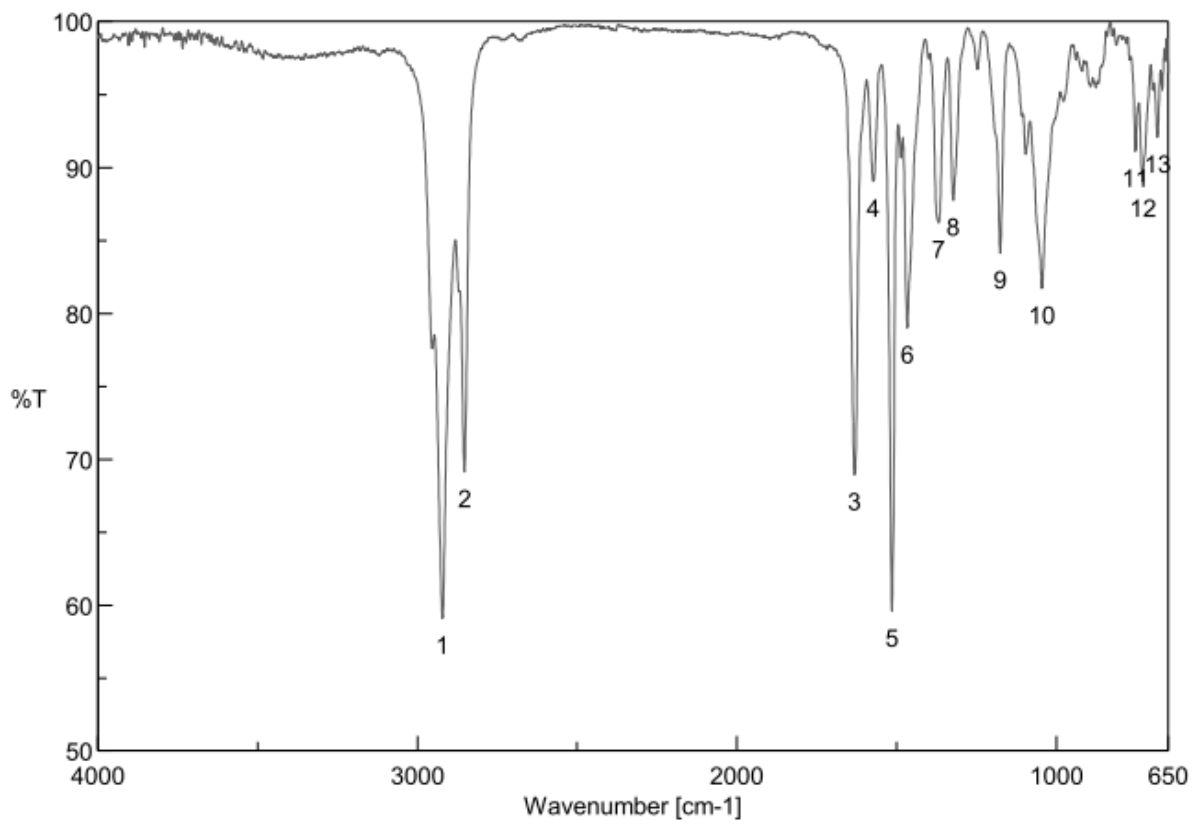
Abbildung 11.221: UV-Vis-Spektren von *t*-TTT1 in verschiedenen Lösemitteln

11.77 2,6,10-Tris(3,4-didecyloxythiophen-2-yl)tris([1,2,4]triazolo)[1,5-a:1',5'-c:1'',5''-e][1,3,5]triazin

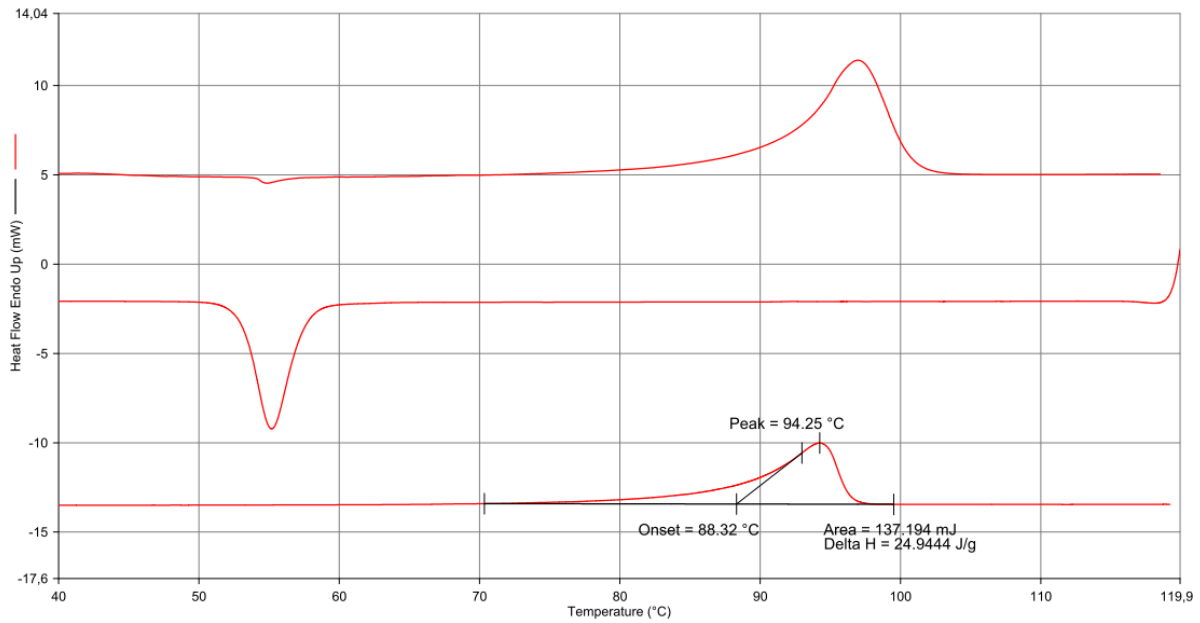
Abbildung 11.222: ^1H -NMR-Spektrum von *r*-TTT1

Abbildung 11.223: ^{13}C -NMR-Spektrum von *r*-TTT1Abbildung 11.224: COSY-NMR-Spektrum von *r*-TTT1

Abbildung 11.225: HSQC-NMR-Spektrum von *r*-TTT1Abbildung 11.226: HMBC-NMR-Spektrum von *r*-TTT1

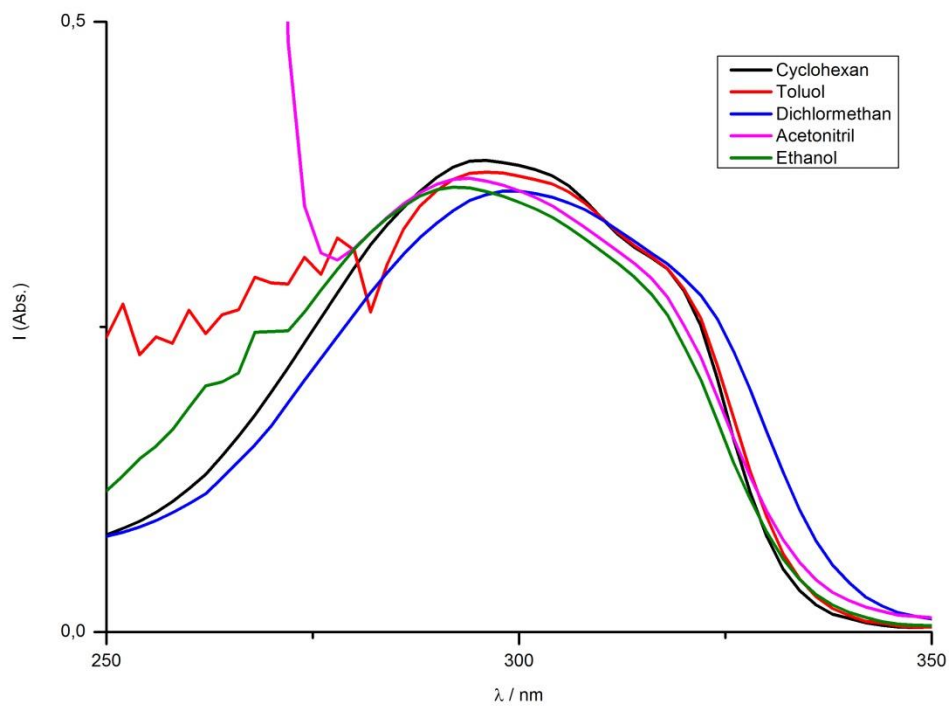
Abbildung 11.227: NOESY-NMR-Spektrum von *r*-TTT1Abbildung 11.228: IR-Spektrum von *r*-TTT1

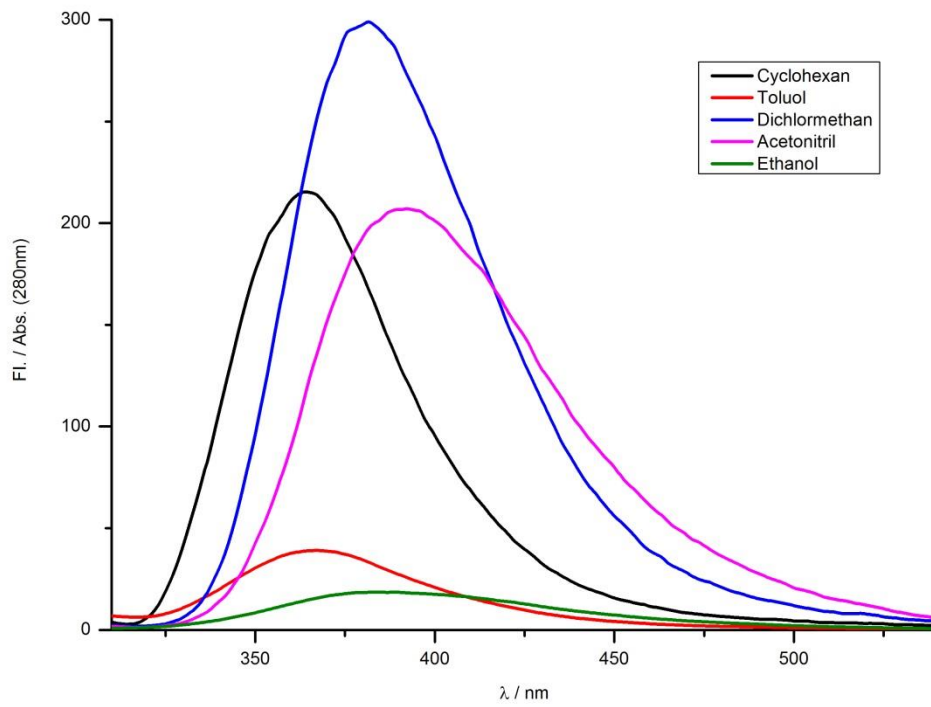
Filename: C:\...WRAAG1 HR10°20°C-120°C12052017.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NRAAG1 HR10°20°C-120°C12052017
 Sample Weight: 5.500 mg
 Comment:



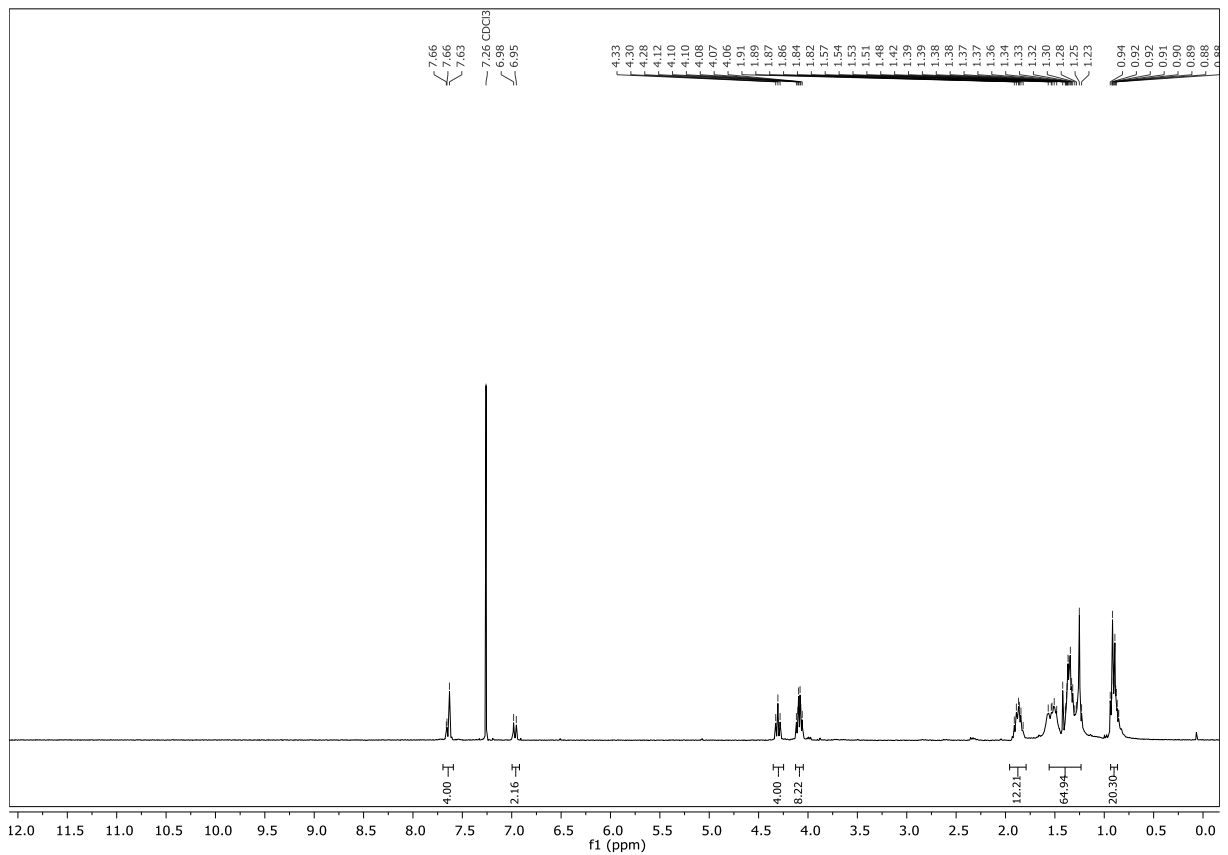
12.05.2017 10:40:18

- | | |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1) Hold for 1.0 min at 20.00°C | 4) Cool from 120.00°C to 0.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Heat from 20.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min | 5) Hold for 3.0 min at 0.00°C |
| 3) Hold for 1.0 min at 120.00°C | 6) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 10.00°C/min |

Abbildung 11.229: DSC-Thermogramm von *r*-TTT1Abbildung 11.230: UV-Vis-Spektren von *r*-TTT1 in verschiedenen Lösemitteln

Abbildung 11.231: Fluoreszenzspektren von *r*-TTT1 in verschiedenen Lösemitteln

11.78 5,5'-(3,4-Dihexyloxythiophen-2,5-diyl)di(2-(3,4-dihexyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol)

Abbildung 11.232: ^1H -NMR-Spektrum von (**126**)

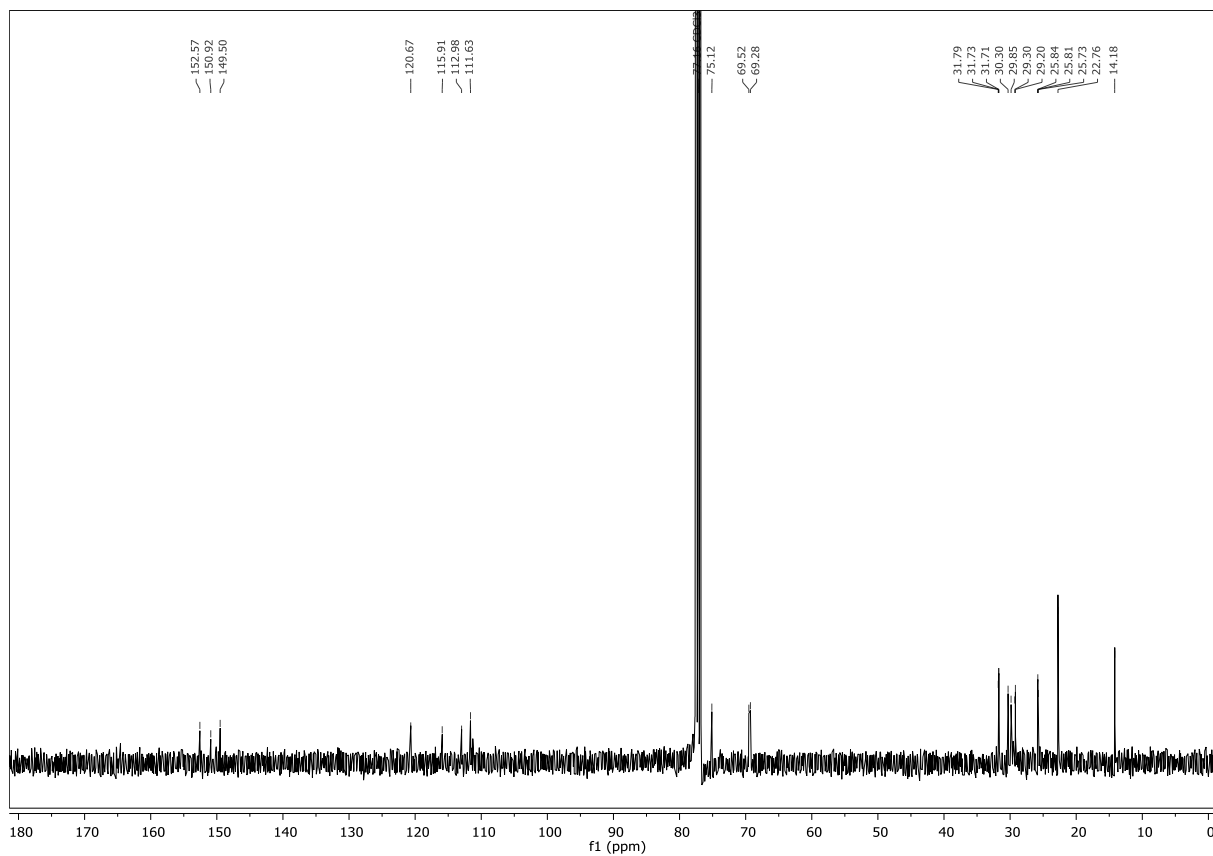
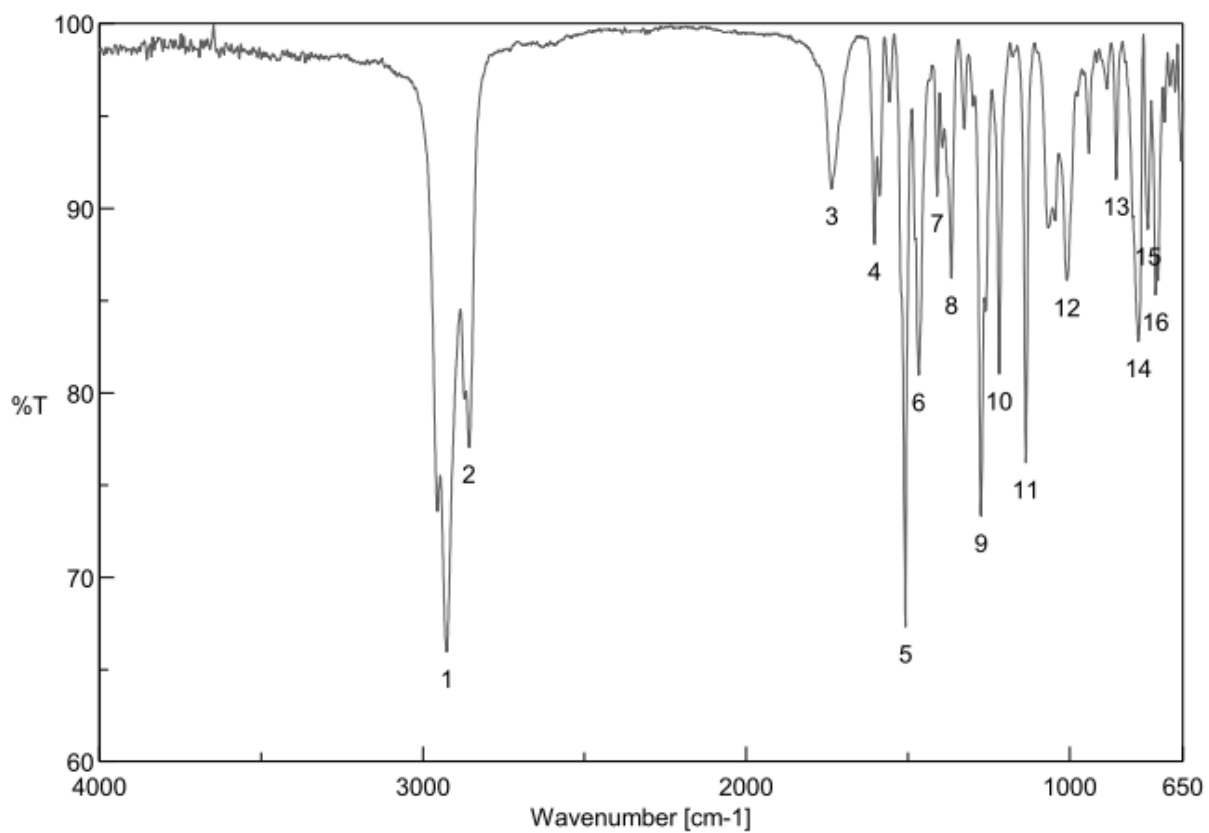
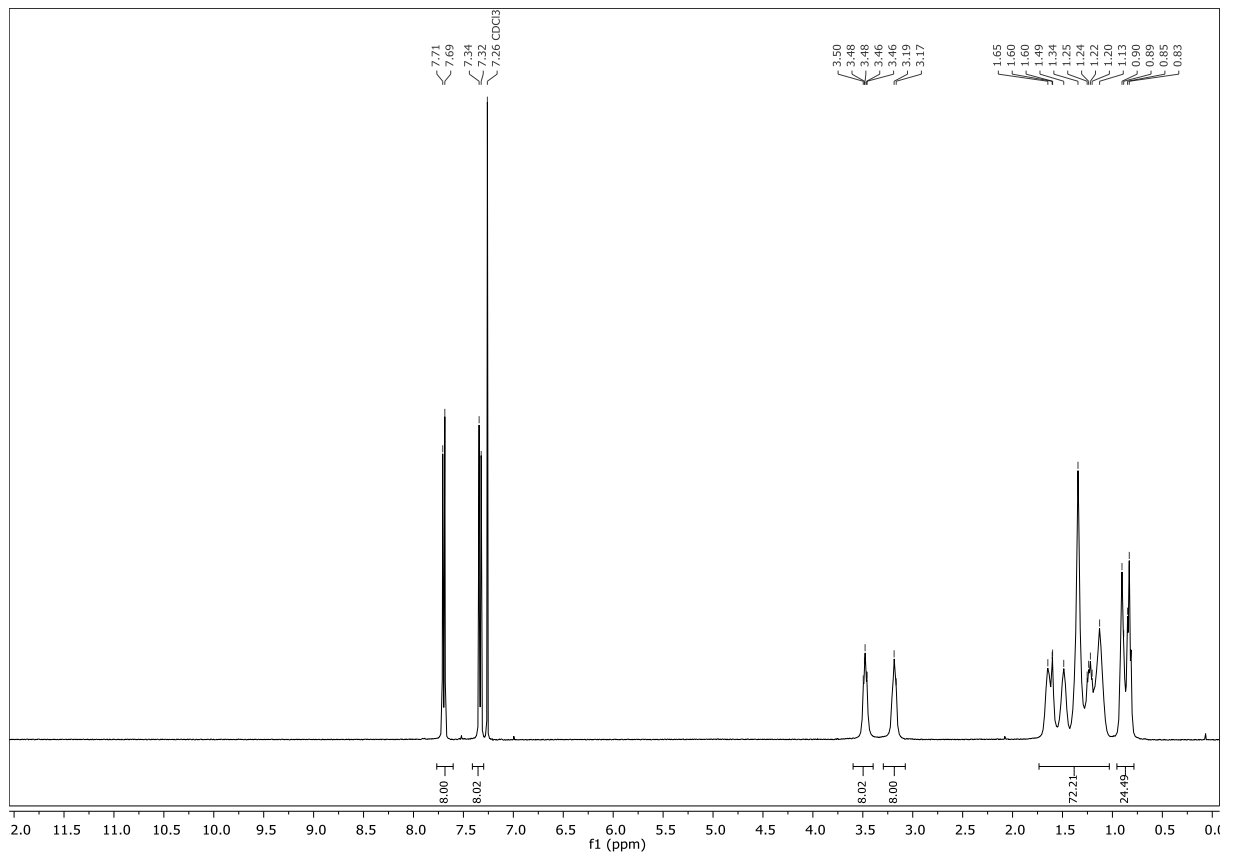
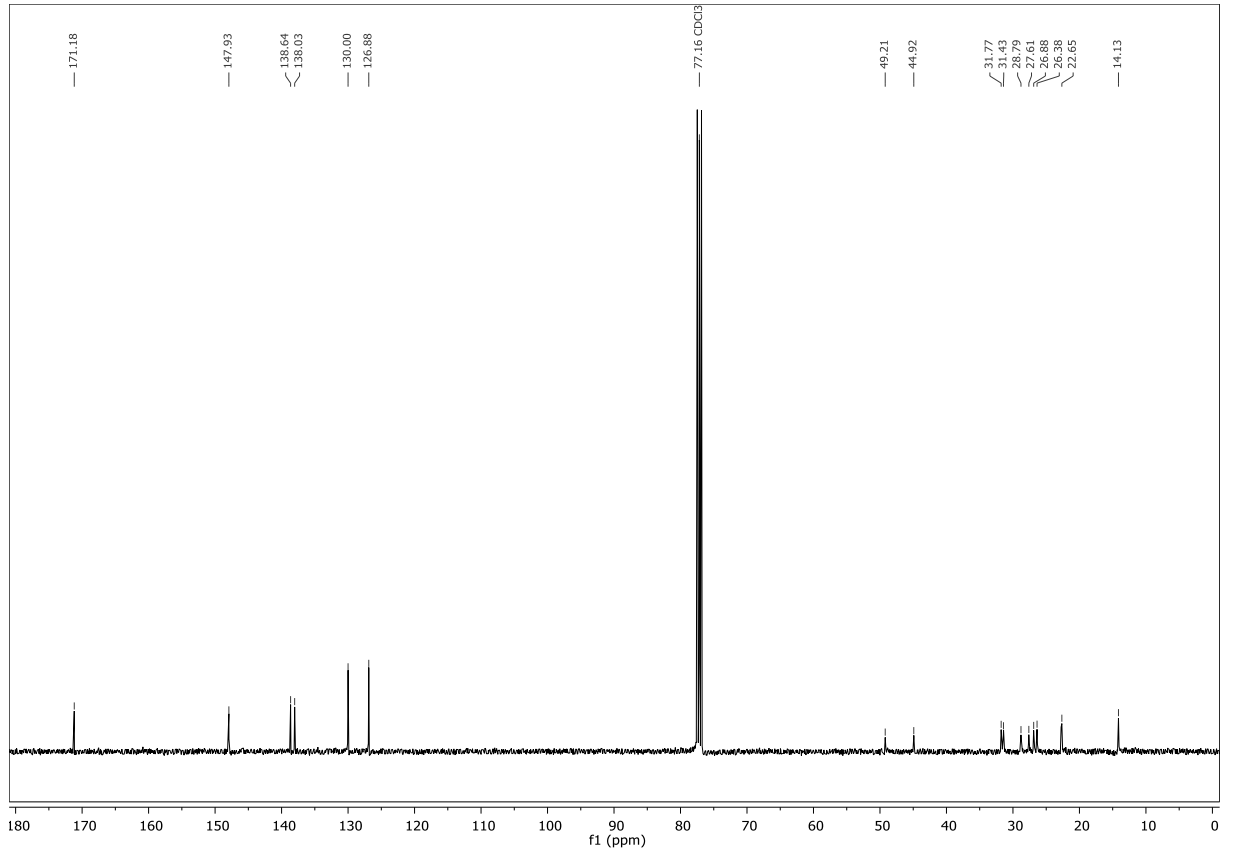
Abbildung 11.233: ^{13}C -NMR-Spektrum von (126)

Abbildung 11.234: IR-Spektrum von (126)

11.79 2,3,5,6-Tetrakis(4'-(*N,N*-dihexylamidocarbonylphenyl)pyrazinAbbildung 11.235: ¹H-NMR-Spektrum von (**124**)Abbildung 11.236: ¹³C-NMR-Spektrum von (**124**)

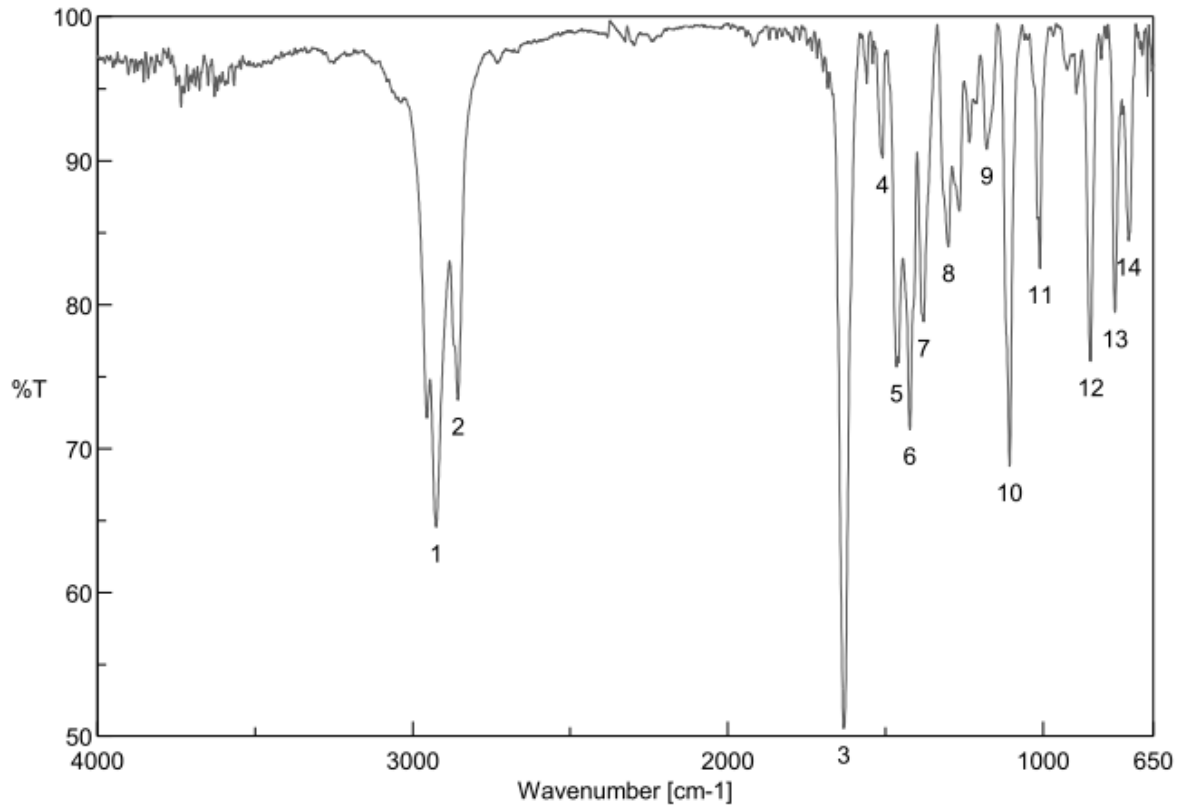
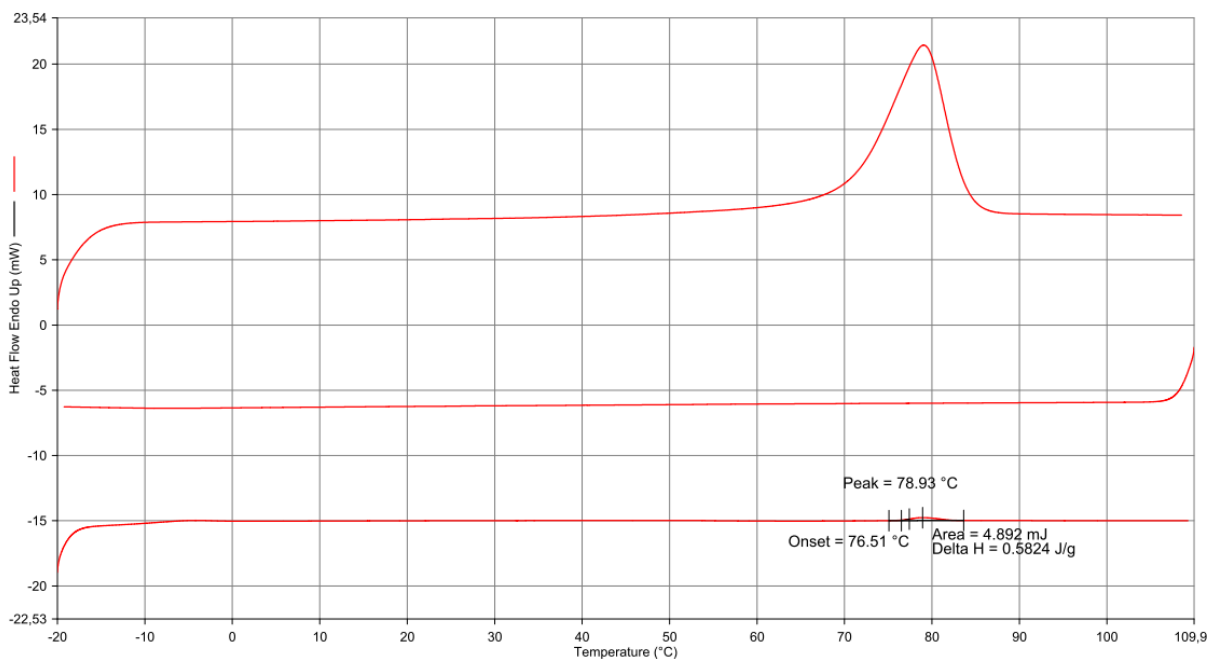


Abbildung 11.237: IR-Spektrum von (124)

Filename: C:\...NRAAB1 HR10°-20°C-110°C30012017.ds8d
 Operator ID: mm
 Sample ID: NRAAB1 HR10°-20°C-110°C30012017.ds8d
 Sample Weight: 8.400 mg
 Comment:



30.01.2017 14:30:55

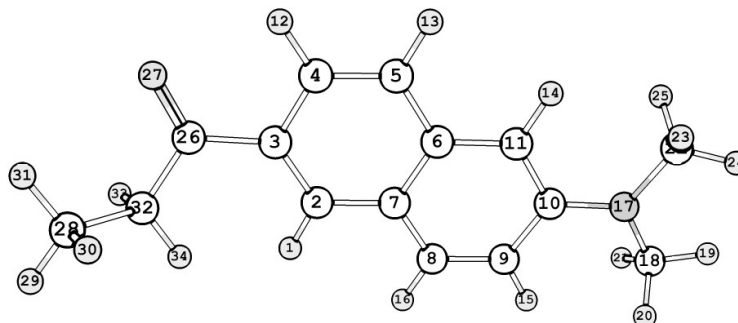
1) Hold for 1.0 min at -20.00°C
 2) Heat from -20.00°C to 110.00°C at 20.00°C/min
 3) Hold for 1.0 min at 110.00°C
 4) Cool from 110.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min
 5) Hold for 3.0 min at -20.00°C
 6) Heat from -20.00°C to 110.00°C at 10.00°C/min

Abbildung 11.238: DSC-Thermogramm von (124)

11.80 DFT-Rechnungen Prodan Konformer A

Befehlszeile: ! RKS TightOpt numfreq def2-SV(p) def2-SVP/J B3LYP RIJCOSX Grid4 tightscf NoFinalGrid

Ergebnis:



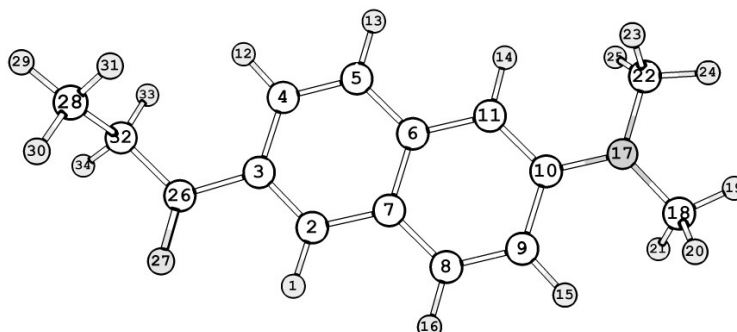
Koordinaten (x,y,z):

1	2,732369	0,75333	-4,026795
2	2,485094	0,938999	-2,977977
3	1,535152	1,889469	-2,622016
4	1,271595	2,10162	-1,232179
5	1,912013	1,364093	-0,265075
6	2,884016	0,372583	-0,611028
7	3,1817	0,183854	-2,001687
8	4,175906	0,774389	-2,345116
9	4,823733	1,520443	-1,388738
10	4,507206	1,37527	0,006289
11	3,548048	0,412907	0,361143
12	0,533851	2,863615	-0,968349
13	1,679879	1,529229	0,792963
14	3,288245	0,243438	1,407196
15	5,580521	2,238161	-1,707394
16	4,431275	0,917305	-3,400916
17	5,134142	2,170853	0,946255
18	6,20751	3,064294	0,554035
19	6,594734	3,58256	1,444845
20	5,866889	3,840254	-0,15958
21	7,053736	2,521048	0,086864
22	4,76376	2,061428	2,342224
23	3,676365	2,215495	2,48589
24	5,291708	2,831581	2,924472
25	5,022933	1,072226	2,774459
26	0,767327	2,719957	-3,601924
27	0,096151	3,662984	-3,216634
28	0,660371	2,12605	-5,603039
29	0,666146	1,93984	-6,692041
30	1,113276	1,248282	-5,107146
31	1,297161	3,001089	-5,391225
32	0,769176	2,377477	-5,094727
33	1,195451	3,252521	-5,620991
34	1,410897	1,515395	-5,33049

11.81 DFT-Rechnungen Prodan Konformer B

Befehlszeile: ! RKS TightOpt numfreq def2-SV(p) def2-SVP/J B3LYP RIJCOSX Grid4 tightscf NoFinalGrid

Ergebnis:



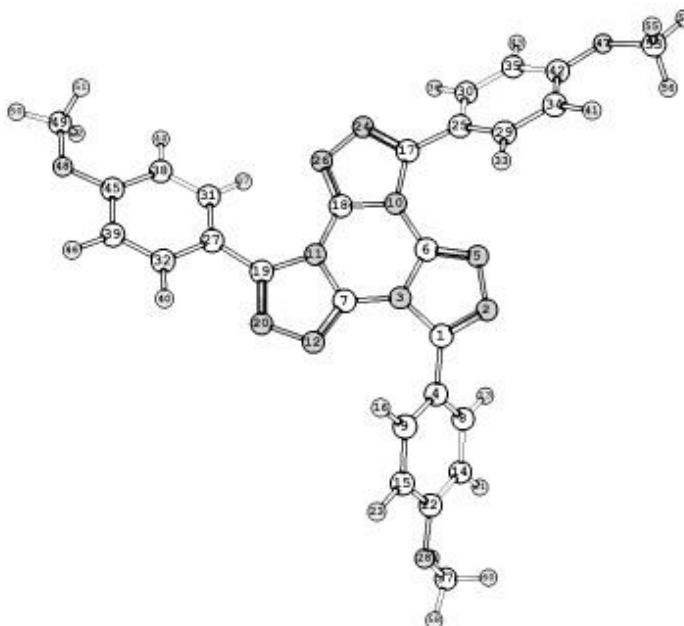
Koordinaten (x,y,z):

1	0,294772	-0,297388	-3,462255
2	0,427803	0,189432	-2,49159
3	0,464989	1,580007	-2,455822
4	0,633584	2,221226	-1,191508
5	0,746832	1,487716	-0,0306
6	0,713421	0,061534	-0,049331
7	0,550871	-0,589618	-1,319158
8	0,522098	-2,013762	-1,332405
9	0,648464	-2,75066	-0,178772
10	0,823463	-2,113328	1,099552
11	0,843645	-0,711892	1,128534
12	0,673381	3,311923	-1,131106
13	0,875346	1,999173	0,929363
14	0,981492	-0,176283	2,06841
15	0,610919	-3,838993	-0,244974
16	0,389519	-2,529103	-2,289648
17	0,968852	-2,871189	2,245835
18	1,044244	-4,317398	2,169577
19	1,247833	-4,724431	3,17187
20	0,099055	-4,771483	1,809398
21	1,857741	-4,661037	1,500887
22	1,140266	-2,210672	3,525065
23	0,29824	-1,526871	3,747182
24	1,178268	-2,965357	4,325394
25	2,075893	-1,614606	3,571362
26	0,316206	2,322597	-3,749369
27	0,141795	1,72551	-4,798529
28	1,073345	4,436002	-3,530219
29	1,061183	5,535995	-3,635869
30	1,782656	4,032983	-4,273425
31	1,461659	4,194625	-2,52401
32	0,333235	3,850826	-3,755755
33	1,036729	4,254461	-3,008072
34	0,699276	4,148473	-4,75255

11.82 DFT-Rechnungen t-TTT2

Befehlszeile: ! RKS TightOpt numfreq def2-SV(p) def2-SVP/J B3LYP RIJCOSX Grid7 tightscf NoFinalGrid

Ergebnis:



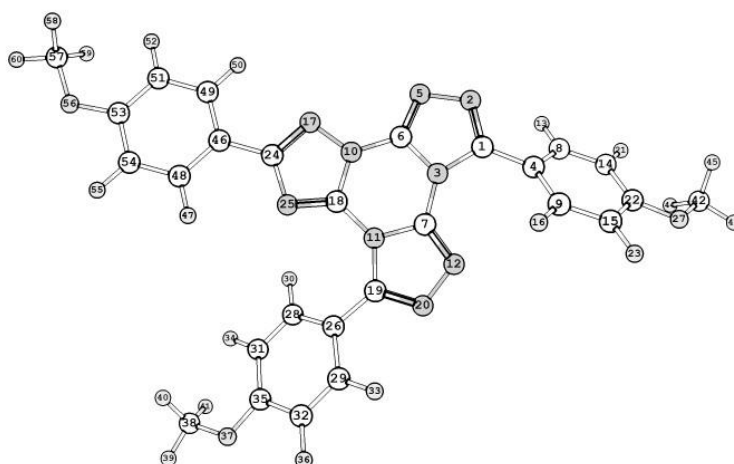
Koordinaten (x,y,z):

1	5,570884	11,648383	54,080098	31	5,360875	7,040255	48,875359
2	4,549372	11,717588	54,904283	32	7,772838	7,110312	49,049736
3	5,404015	10,517143	53,266962	33	2,806361	8,462223	55,837238
4	6,635123	12,658355	53,989163	34	0,756877	8,382718	56,458005
5	3,689266	10,676691	54,667769	35	-0,890545	8,141962	54,689204
6	4,203828	9,981349	53,699721	36	-0,1124	8,007067	52,684957
7	6,106765	9,977794	52,192684	37	4,370279	7,366908	49,189868
8	6,256739	14,010067	54,034169	38	5,461335	6,070231	47,8731
9	8,007086	12,345443	53,905199	39	7,87887	6,148479	48,05694
10	3,709282	8,865619	53,025811	40	8,670926	7,526015	49,512106
11	5,529354	8,932893	51,479927	41	1,027707	8,483039	57,510395
12	7,280387	10,281186	51,732743	42	-0,585063	8,270918	56,057917
13	5,196732	14,263273	54,119001	43	-1,939976	8,057271	54,394645
14	7,20559	15,030994	53,960861	44	4,545463	5,679321	47,425692
15	8,958693	13,354888	53,848638	45	6,720995	5,611762	47,458488
16	8,335794	11,305677	53,875582	46	8,851859	5,778522	47,721417
17	2,509271	8,146308	53,101393	47	-1,637278	8,274297	56,906624
18	4,299665	8,395362	51,86015	48	6,924561	4,670844	46,508698
19	6,504807	8,625433	50,509804	49	5,821614	4,061042	45,874754
20	7,521177	9,444183	50,681797	50	6,240882	3,332662	45,16282
21	6,868974	16,069271	53,978743	51	5,175937	3,528819	46,600336
22	8,569048	14,707739	53,858745	52	5,209048	4,798096	45,319559
23	10,024224	13,12065	53,778979	53	-1,406857	8,376335	58,293977
24	2,440364	7,341475	52,064878	54	-2,396531	8,340582	58,774946
25	1,476145	8,245603	54,136132	55	-0,79358	7,53425	58,668944
26	3,553454	7,500875	51,286143	56	-0,909933	9,330564	58,557394
27	6,507309	7,570083	49,487559	57	9,246391	16,987087	53,64988
28	9,565363	15,618049	53,764395	58	10,202387	17,517119	53,517247
29	1,772006	8,37327	55,500562	59	8,601046	17,183381	52,77162
30	0,125767	8,120767	53,745539	60	8,744049	17,370757	54,55946

11.83 DFT-Rechnungen *rtt*-TTT2

Befehlszeile: ! RKS TightOpt numfreq def2-SV(p) def2-SVP/J B3LYP RIJCOSX Grid7 tightscf NoFinalGrid

Ergebnis:



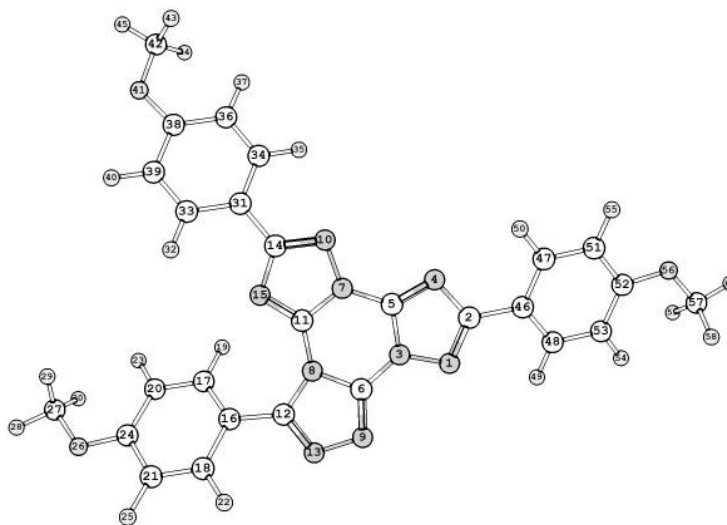
Koordinaten (x,y,z):

1	5,409218	11,73701	53,795825	31	5,436436	6,135916	47,661939
2	4,307132	11,872359	54,500406	32	7,854281	6,143756	47,871927
3	5,294524	10,570238	53,019842	33	8,667233	7,460244	49,373293
4	6,511754	12,705463	53,804003	34	4,51625	5,789397	47,187684
5	3,440657	10,846756	54,226675	35	6,689125	5,657278	47,246061
6	4,036834	10,08988	53,359071	36	8,820615	5,760027	47,532752
7	6,047323	9,992078	52,001806	37	6,877448	4,743931	46,267049
8	6,178597	14,064063	53,937846	38	5,766326	4,186983	45,600075
9	7,874963	12,350246	53,745494	39	6,174565	3,473835	44,86682
10	3,615522	8,933515	52,720782	40	5,099125	3,64654	46,299743
11	5,515259	8,899874	51,31529	41	5,179951	4,95941	45,064976
12	7,215541	10,315366	51,540967	42	9,279655	16,947844	53,974184
13	5,124965	14,346049	54,0096	43	10,255523	17,459993	53,890508
14	7,163592	15,051614	53,972763	44	8,6177	17,29457	53,15252
15	8,861815	13,326683	53,784941	45	8,814497	17,206913	54,949846
16	8,171315	11,304338	53,660009	46	1,498153	6,227455	51,945086
17	2,478419	8,240448	52,961686	47	2,618505	5,01817	50,538409
18	4,313805	8,319475	51,711167	48	1,678164	5,123236	51,086087
19	6,505026	8,603517	50,359359	49	0,287878	6,342456	52,648065
20	7,495479	9,452731	50,517987	50	0,134235	7,198198	53,311793
21	6,86164	16,096414	54,066064	51	-0,7237	5,390582	52,501205
22	8,518527	14,688017	53,882936	52	-1,656009	5,519388	53,05459
23	9,920686	13,059018	53,733472	53	-0,53658	4,294493	51,63799
24	2,545535	7,244302	52,084341	54	0,678907	4,17013	50,935756
25	3,678677	7,258859	51,296254	55	0,813689	3,309041	50,2745
26	6,506745	7,556665	49,330573	56	-1,452093	3,321486	51,414225
27	9,547961	15,567039	53,881773	57	-2,70585	3,367006	52,060709
28	5,352957	7,076583	48,692766	58	-2,604102	3,302086	53,163308
29	7,76343	7,078444	48,892596	59	-3,267897	4,287219	51,800116
30	4,368281	7,433447	48,994662	60	-3,269356	2,49192	51,699742

11.84 DFT-Rechnungen *rrt*-TTT2

Befehlszeile: ! RKS TightOpt numfreq def2-SV(p) def2-SVP/J B3LYP RIJCOSX Grid7 tightscf NoFinalGrid

Ergebnis:



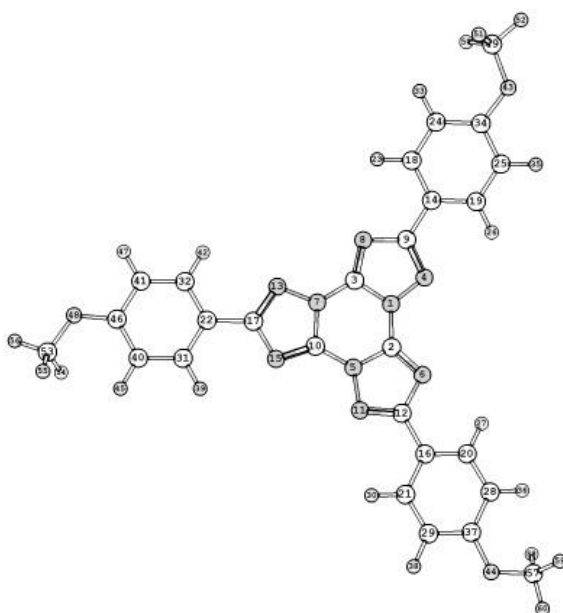
Koordinaten (x,y,z):

1	5,572775	11,677601	53,907597	31	1,598099	6,180961	52,113369
2	4,575458	11,684438	54,78956	32	2,740985	4,990215	50,710706
3	5,313719	10,568719	53,170571	33	1,783952	5,099664	51,227359
4	3,694351	10,627721	54,670661	34	0,364969	6,304115	52,773036
5	4,176845	9,96872	53,658699	35	0,205097	7,143308	53,455406
6	6,038935	10,077299	52,097609	36	-0,66449	5,386093	52,552272
7	3,743679	8,83556	52,994235	37	-1,615982	5,52449	53,06921
8	5,532914	8,950619	51,442905	38	-0,471057	4,313562	51,662129
9	7,148702	10,486595	51,568005	39	0,769589	4,176825	51,008602
10	2,630229	8,106238	53,251907	40	0,908456	3,333829	50,326526
11	4,386569	8,309173	51,89356	41	-1,402749	3,375975	51,368349
12	6,48265	8,721936	50,426599	42	-2,688576	3,453311	51,943258
13	7,419338	9,63778	50,527633	43	-2,652981	3,36325	53,046898
14	2,654875	7,181606	52,298114	44	-3,200317	4,397785	51,671807
15	3,737609	7,271295	51,446312	45	-3,261473	2,607251	51,532722
16	6,495511	7,66242	49,409887	46	4,382088	12,747371	55,781754
17	5,342694	7,144281	48,800503	47	3,442754	12,584867	56,821091
18	7,755158	7,207758	48,957113	48	5,085598	13,958862	55,694378
19	4,355489	7,483612	49,114753	49	5,811162	14,100127	54,888577
20	5,430375	6,187677	47,784549	50	2,891599	11,644395	56,897885
21	7,850426	6,25659	47,951448	51	3,214662	13,601261	57,739126
22	8,658031	7,619302	49,414771	52	3,910762	14,821673	57,636928
23	4,510734	5,81069	47,332691	53	4,854767	14,99135	56,607163
24	6,686814	5,731224	47,35533	54	5,406112	15,927024	56,496624
25	8,819505	5,890006	47,601302	55	2,490524	13,480199	58,549159
26	6,880043	4,803808	46,389747	56	3,600006	15,76027	58,563434
27	5,771851	4,217689	45,743942	57	4,219052	17,02616	58,519241
28	6,184185	3,50161	45,015696	58	5,316798	16,953796	58,652346
29	5,122155	3,674522	46,458057	59	4,002623	17,55311	57,568789
30	5,164962	4,971721	45,205376	60	3,794817	17,606933	59,35319

11.85 DFT-Rechnungen *r*-TTT2

Befehlszeile: ! RKS TightOpt numfreq def2-SV(p) def2-SVP/J B3LYP RIJCOSX Grid7 tightscf NoFinalGrid

Ergebnis:



Koordinaten (x,y,z):

1	7,768639	4,100055	5,637196	31	13,558953	2,880264	2,32506
2	8,678592	4,951899	6,228745	32	11,886051	1,526419	1,215296
3	8,095882	3,225567	4,616703	33	2,917538	-0,17582	3,789122
4	6,474245	3,898536	5,986708	34	2,225482	1,095757	5,418183
5	9,975366	4,903479	5,752113	35	1,823502	2,512226	6,991988
6	8,574488	5,808446	7,201826	36	8,712779	9,326646	10,632269
7	9,397337	3,27165	4,159679	37	10,865367	9,195073	10,318069
8	7,075274	2,485011	4,296287	38	12,920047	8,843586	9,78272
9	6,094407	2,923655	5,165619	39	13,830076	3,590293	3,110385
10	10,371043	4,08277	4,714951	40	14,533006	2,418056	1,435525
11	10,737195	5,771391	6,467165	41	12,845612	1,064877	0,325608
12	9,863216	6,289978	7,32574	42	10,85263	1,179711	1,131509
13	9,954758	2,54264	3,159755	43	0,998026	0,554351	5,609914
14	4,756447	2,326572	5,220875	44	11,274695	10,093404	11,246472
15	11,51451	3,906784	4,120795	45	15,559211	2,775521	1,540835
16	10,221399	7,286992	8,340575	46	14,179335	1,513028	0,420206
17	11,219777	2,952547	3,165707	47	12,591105	0,358154	-0,468675
18	4,407306	1,267135	4,369736	48	15,034741	1,02375	-0,5077
19	3,808262	2,77952	6,163474	49	0,636574	-0,616082	4,90789
20	9,214103	7,911355	9,09118	50	0,570549	-0,438691	3,816238
21	11,565263	7,632761	8,594188	51	1,353196	-1,439226	5,09771
22	12,227921	2,447387	2,228679	52	-0,356171	-0,910423	5,283757
23	5,136382	0,912729	3,636419	53	16,377522	1,454518	-0,524385
24	3,154962	0,651118	4,46125	54	16,454927	2,550463	-0,666467
25	2,562979	2,175532	6,26041	55	16,910164	1,171241	0,404896
26	4,07236	3,606124	6,827958	56	16,854952	0,94636	-1,376587
27	8,171848	7,643634	8,899966	57	10,318836	10,7646	12,037205
28	9,523573	8,860335	10,06942	58	9,632558	11,375553	11,418106
29	11,883099	8,569354	9,569747	59	9,721269	10,058617	12,646991
30	12,358701	7,149602	8,017742	60	10,885341	11,428925	12,70887

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: [REDACTED]
Geburtsdatum: [REDACTED]
Geburtsort: [REDACTED]
Familienstand: [REDACTED]
Nationalität: [REDACTED]

Schulbildung

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

Studium der Chemie

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

Promotion

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

Tag der Mündlichen Prüfung:

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Frau, die mich zu einem besseren Menschen gemacht hat.
