

Über elektronenarme Flüssigkristalle: Selbstorganisierende Supermesogene sowie unkonventionelle fluoreszierende Mesogene

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
Im Promotionsfach Chemie

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

VINCENT GRASCHTAT GEB. KILIAN

geb. in Bingen am Rhein

Mainz, 2025

Erster Gutachter: Prof. Dr. H. Detert

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. P. Besenius

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2021 bis Juni 2025 am Department Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Heiner Detert angefertigt

Ever tried.

Ever failed.

No matter.

Try again.

Fail again.

Fail better.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich _____ dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel: „Über elektronenarme Flüssigkristalle: Selbstorganisierende Supermesogene sowie unkonventionelle fluoreszierende Mesogene“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel (dazu zählen auch KI-basierte Anwendungen oder Werkzeuge) benutzt habe.

Sämtliche wörtlichen oder sinngemäßen Übernahmen und Zitate sind kenntlich gemacht und nachgewiesen (dies gilt auch für Texte, die durch generative KI, wie Chat GPT erzeugt wurden). Ich versichere, dass ich keine Hilfsmittel verwendet habe, deren Nutzung die Prüferin oder der Prüfer explizit ausgeschlossen hat.

In der nachfolgenden Tabelle habe ich die verwendeten KI-Tools dokumentiert. Mit Abgabe der vorliegenden Leistung übernehme ich die Verantwortung für das eingereichte Gesamtprodukt. Ich verantworte damit auch jegliche KI-generierten Inhalte, die ich in meine Arbeit übernommen habe. Die Richtigkeit übernommener (KI-generierter) Aussagen und Inhalte habe ich nach bestem Wissen und Gewissen geprüft. Mir ist bekannt, dass ein Verstoß gegen die genannten Punkte prüfungsrechtliche Konsequenzen hat und insbesondere dazu führen kann, dass die Promotionsleistung als mit „nicht bestanden“ bewertet wird. Die Einschreibung kann für bis zu zwei Jahre widerrufen werden, wenn Studierende zweimal oder häufiger bei Prüfungsleistungen täuschen (§ 69 Abs. 4 und 5 HochSchG).

Ort, Datum und Unterschrift

Tabelle: Verwendete KI-Tools.

KI-Tool	Genutzt für	Wann
ChatGPT	Neuformulierung meiner Textentwürfe	Über die gesamte Arbeit hinweg
	Übersetzung meiner englischen Publikationen	Kapitel 2-6
	Rechtschreib-/Grammatikkorrektur	Über die gesamte Arbeit hinweg
	Diskussion über Konzepte / Theorien zur Klärung von Verständnisfragen	Bei Bedarf
	Zusammenfassen relevanter Publikationen zum schnelleren Lesen	Theorieteil
DeepL Translate	Übersetzung englischer Begriffe	Über die gesamte Arbeit hinweg

Danksagung

Diese letzten Zeilen sind wahrlich die schwersten. Denn wie bereits Sir Isaac Newton schrieb: „Wenn ich weiter geblickt habe, so deshalb, weil ich auf den Schultern von Riesen stand.“ Wir sind nichts ohne die Menschen in unserem Leben, die uns zu dem gemacht haben, was wir heute sind. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle meinen tiefsten Dank aussprechen.

Mein größter Dank gilt vor allem dir, Heiner. Du hast mich in deinen Arbeitskreis aufgenommen und mir von Anfang an dein Vertrauen geschenkt. Mit unermüdlichem Rat und Tat hast du mich durch jede Herausforderung geführt. Dein Engagement und deine Leidenschaft für die organische Chemie – insbesondere für die Spektroskopie – haben meinen Wissensdurst entfacht und weit übertroffen, was ich je für möglich gehalten hätte. Vielen Dank, dass du einer der besten Lehrmeister und Mentoren bist, die man sich wünschen kann.

Weiterer Dank gebührt allen Studierenden, die mich bei meiner Forschung unterstützt haben und die ich auf ihrem Ausbildungsweg begleiten durfte. Jakob, Benedikt, Nico, Florian, Justin, Ilona, Jonathan, Igor und Malte – ihr habt mich viel über Führungsqualitäten gelehrt. Jeder von euch ist einzigartig, mit individuellen Stärken und Schwächen, und ich hoffe, ich konnte euch ebenso viel zurückgeben und euren Weg bereichern.

Mein tiefer Dank gilt auch der Liebe meines Lebens. Seitdem du an meiner Seite bist, hat der Begriff „Work-Life-Balance“ für mich eine ganz neue Bedeutung gewonnen. Durch dich habe ich erfahren, wie wertvoll Pausen sind, um mit klarem Kopf und neuer Energie an Projekte heranzugehen. Du bereicherst mein Leben jeden Tag und füllst es mit Freude – dafür bin ich dir unendlich dankbar.

Herzlichen Dank an Frau S. Claus, die diese Arbeit durch ihre grafischen Fähigkeiten bereichert und mir mit unzähligen Abbildungen geholfen hat. Auch für die Ablenkung beim virtuellen Grind nach immer neuen Chase Items danke ich dir sehr.

Ein großer Dank geht an die gesamte Arbeitsgruppe Besenius, ohne euch wäre ich während dieser Arbeit sicher vereinsamt. Für unzählige anregende Gespräche im Kaffeeraum – fachlich wie privat – und das gemeinsame Knobeln beim Lösen von Chemdle-Aufgaben: Vielen Dank! Besonders dir, Nicole, danke ich für die gemeinsame Zeit auf „unserer“ Laborhälfte, diese Erinnerungen werde ich für immer bewahren. Danke auch an Franciela für die zahlreichen Gespräche beim „Lunch at 12 pm“ und deinen fachlichen Input zur Spektroskopie, auch wenn unser gemeinsames Projekt nie Früchte trug.

Mein Dank gilt ebenso dem Team der Analytik-Abteilung, allen voran Nadine Schenk und Mihail Mondeshki, die mir bei speziellen NMR-Problemen stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Und natürlich der Werkstatt, insbesondere Andreas Braun, dessen

Datenrettungskünste verhindert haben, dass dieses Projekt kurz vor der Ziellinie scheiterte.

Allen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden, möchte ich ebenfalls von Herzen danken – fühlt euch bitte alle angesprochen. Diese Arbeit ist ohnehin schon umfangreich genug!

Meine tiefste Dankbarkeit gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben. Mama, du hast mir von klein auf beigebracht, dass ich mit meinen Händen und meinem Kopf alles erreichen kann – solange ich bereit bin, dafür zu arbeiten. Diese Lehre hat meine Grundwerte geprägt und begleitet mich bis heute.

Abschließend danke ich der Wissenschaft, die mich als harschen Lehrmeister gelehrt hat, dass Erfolg nur durch Scheitern und Wiederholung entsteht. In zahllosen Iterationen lernt man, ein System zu verstehen, Variablen zu manipulieren und schließlich das Wissen praktisch anzuwenden, um sein Ziel zu erreichen. Möge die nächste Generation auf meinen Schultern weiter blicken, als ich es getan habe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Flüssigkristallinität	3
1.1.1	<i>Nanosegregation</i>	5
1.2	Diskotische Mesogene.....	7
1.2.1	<i>Elektronenarme Diskoten</i>	11
1.3	Kruziform-Mesogene	18
1.4	λ -Mesogene	20
1.5	Supermesogene durch Koordination.....	21
1.6	Analysenmethoden von Flüssigkristallen	33
1.6.1	<i>Polarisationsmikroskopie</i>	33
1.6.2	<i>Differenzkalorimetrie</i>	36
1.6.3	<i>Röntgendiffraktometrie</i>	37
1.6.4	<i>Optische Spektroskopie</i>	39
2	Heptazin Mischungen	45
2.1	Synthese	45
2.2	Thermische Eigenschaften	47
2.3	Röntgenbeugung	53
3	TTT-Mischungen	55
3.1	Synthese	55
3.2	Thermische Eigenschaften	57
3.3	Röntgenbeugung	61
3.4	Stabilität der Aggregate	62
4	Heptazin Ester	69
4.1	Synthese	69
4.2	Thermische Eigenschaften	70
4.3	Röntgenbeugung	75
5	Tetrakis(oxadiazolyl)benzole und -pyrazine	77
5.1	Synthese	77
5.2	Thermische Eigenschaften: DSC und POM	79
5.3	Röntgenbeugung	83
5.4	Optische Spektroskopie	85

6	λ-Tris(oxadiazolyl)benzole.....	91
6.1	Synthese.....	91
6.2	Thermische Eigenschaften.....	92
6.3	Röntgenbeugung.....	96
6.4	Optische Eigenschaften.....	97
7	Zusammenfassung.....	103
8	Literatur.....	105
9	Experimental.....	117
9.1	General procedure A: Alkylation of hydroxy benzoic acids.....	117
9.1.1	<i>General Procedure B: Synthesis of alkoxy benzamides.....</i>	<i>118</i>
9.1.2	<i>General procedure C: Alkylation of Hydroxy benzonitriles/aldehydes.....</i>	<i>118</i>
9.1.3	<i>General procedure D: Benzonitriles from Alkoxy benzaldehydes.....</i>	<i>118</i>
9.1.4	<i>General procedure E: Tetrazoles from nitriles^[198].....</i>	<i>119</i>
9.1.5	<i>General procedure F1: Synthesis of Nitrobenzoyl esters/amides from Nitrobenzoyl chlorides.....</i>	<i>119</i>
9.1.6	<i>General procedure F2: Synthesis of Nitrobenzoyl esters/amides from Alkoxybenzoicacids.....</i>	<i>119</i>
9.1.7	<i>General procedure G: Synthesis of Aminobenzoyl esters/amides.....</i>	<i>120</i>
9.1.8	<i>General procedure H: Curtius Rearrangement for alkoxy benzoic acids^[220].....</i>	<i>120</i>
9.1.9	<i>General procedure I: Trisarylaminohaptazines.....</i>	<i>121</i>
9.1.10	<i>General procedure J: Tristriazolotriazines.....</i>	<i>121</i>
9.1.11	<i>General procedure K: TOBEs and TOPYs.....</i>	<i>122</i>
9.1.12	<i>General procedure L: λ-TOBs.....</i>	<i>122</i>
9.1.13	<i>General procedure M: Aggregation of Hybrid materials.....</i>	<i>122</i>
9.2	COMPOUNDS.....	123
9.2.1	<i>Alkoxy benzoic acids.....</i>	<i>123</i>
9.2.2	<i>Alkoxy benzamides.....</i>	<i>125</i>
9.2.3	<i>Benzonitriles.....</i>	<i>126</i>
9.2.4	<i>Tetrazoles.....</i>	<i>128</i>
9.2.5	<i>Nitrobenzoyl esters/amides.....</i>	<i>130</i>
9.2.6	<i>Aminobenzoyl esters/amides.....</i>	<i>134</i>
9.2.7	<i>Triarylaminohaptazines.....</i>	<i>137</i>
9.2.8	<i>Tristriazolotriazines.....</i>	<i>143</i>
9.2.9	<i>TOBEs and TOPYs.....</i>	<i>145</i>

9.2.10	<i>λ-TOBs</i>	148
9.2.11	<i>Hybrid Materials</i>	150
9.2.12	<i>Miscellaneous</i>	163
9.3	NMR-spectra:.....	166
9.4	Textures POM:	256
9.5	Phase Transition Temperatures.....	267
9.6	DSC-Curves:	270
10	Abkürzungsverzeichnis	313

1 Einleitung

Die Entdeckung der Flüssigkristalle im späten 19. Jahrhundert durch Friedrich Reinitzer markierte einen bedeutenden Meilenstein der Materialwissenschaft. Im Jahr 1888 beschrieb er das farbenprächtige Erscheinungsbild beim Schmelzen und Erstarren von Cholesterylbenzoat. Dabei bemerkte er, dass diese Verbindung bereits bei 145,5 °C flüssig wurde, zunächst jedoch in einem milchig-trüben, doppelbrechenden Zustand verblieb. Erst bei Temperaturen über 179 °C entstand eine klare Flüssigkeit.^[1] Dieses zweiphasige Schmelzverhalten, das zugleich flüssige und kristalline Eigenschaften aufwies, wurde von Otto Lehmann weiter untersucht und erstmals als „fließender Krystall [sic!]“ bezeichnet.^[2] In den 1920er Jahren erfolgten erste, grundlegende Untersuchungen an Flüssigkristallen durch Georges Friedel^[3] und Daniel Vorländer^[4]. Technisches Interesse wurde den Flüssigkristallen jedoch erst durch die Entdeckung elektrooptischer Schaltbarkeit durch George H. Heilmeier^[5] zuteil.

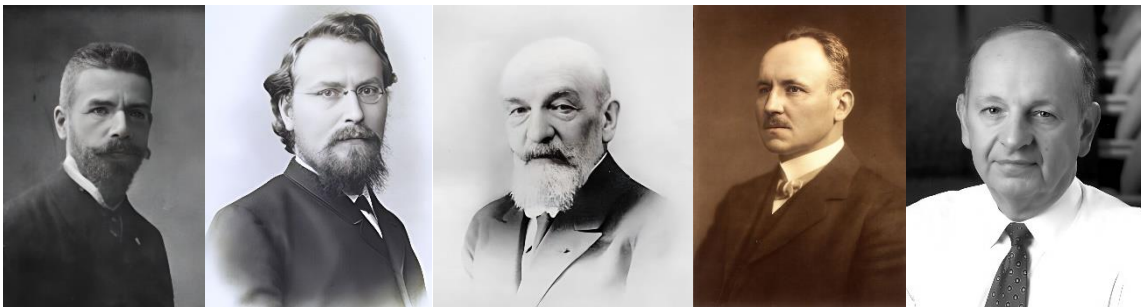


Abbildung 1-1: Wegbereiter der Flüssigkristallforschung.
v. l. n. r.: F. Reinitzer, O. Lehmann, G. Friedel, D. Vorländer, G. H. Heilmeier.

Flüssigkristalle gelten heute als unverzichtbarer Bestandteil des modernen Alltags und üben aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften und Anwendungsbereiche einen erheblichen Einfluss auf zahlreiche Technologien und Industriezweige aus. Digitale Displays, wie sie beispielsweise in Uhren, Smartphones oder Computern zum Einsatz kommen, profitieren maßgeblich von ihren einzigartigen optischen und elektrischen Eigenschaften.^[6,7] Diese Eigenschaften ermöglichen eine präzise Steuerung der Lichtdurchlässigkeit durch das Anlegen einer Spannung, was das grundlegende Funktionsprinzip von Flüssigkristallanzeigen (LCDs) darstellt.^[8]

In unserer hoch technologisierten Welt sind die potenziellen Anwendungsfelder von Flüssigkristallen jedoch bei weitem nicht auf Displays beschränkt. Thermosensoren, die

auf den spezifischen Phasenübergängen von Flüssigkristallen basieren, ermöglichen präzise Temperaturmessungen.^[9,10] Diese Sensoren finden in zahlreichen Branchen – von der Medizin^[11] bis hin zur Raumfahrt^[12,13] – Einsatz und erweisen sich überall dort als unverzichtbar, wo eine exakte Temperaturkontrolle essenziell ist.

Ein weiterer vielseitiger Anwendungsbereich liegt in der Verwendung von Flüssigkristallen zur Beschichtung von Glasscheiben. Hierdurch entstehen intelligente Fenster, die ihre Lichtdurchlässigkeit automatisch an äußere Bedingungen anpassen, indem sie auf Veränderungen der Lichtverhältnisse und Temperatur reagieren. Diese Technologie bietet zudem erhebliches Potenzial, den Energieverbrauch in Gebäuden nachhaltig zu reduzieren, da sie sowohl den Bedarf an künstlicher Beleuchtung als auch an Klimatisierung verringert.^[14–16]

Ein bedeutender Fortschritt zeigt sich in der Integration von Flüssigkristallen in elektrische Bauteile auf Halbleiterbasis, insbesondere in organischen Leuchtdioden^[17] (OLEDs) und Photovoltaikzellen.^[18,19] In OLEDs verteilen Flüssigkristalle das Licht gleichmäßig und steigern somit die Effizienz der Lichtemission, was die Herstellung hochauflösender und energieeffizienter Displays ermöglicht. Auch im Bereich der Photovoltaik leisten die einzigartigen elektrischen Eigenschaften von Flüssigkristallen einen wesentlichen Beitrag.

Die Flüssigkristallforschung hat maßgeblich zur Entwicklung des modernen Feldes der supramolekularen Chemie beigetragen, das derzeit eine Renaissance erfährt und zunehmend an Bedeutung gewinnt,^[20,21] insbesondere für die Herstellung neuer Biomaterialien wie Impfstoffe.^[22] Die anisotropen Strukturen und Selbstorganisationsfähigkeiten von Flüssigkristallen spielen dabei eine Schlüsselrolle und ermöglichen ein breites Spektrum neuer Anwendungen.

Gerade in der Biotechnologie entfalten diese Entwicklungen ihr volles Potenzial. Flüssigkristalle kommen verstärkt in der Konstruktion von Biomaterialien^[22,23] zum Einsatz, die in Medizin und Pharmazie Verwendung finden und neuartige Möglichkeiten für die Entwicklung von Arzneimitteln mit verbesserten therapeutischen Eigenschaften^[24] bieten. Darüber hinaus erlaubt die Kombination biologischer Komponenten mit Flüssigkristallen die Entwicklung innovativer biohybrider

Materialien, die sich bereits jetzt als Matrix für den 3D-Druck von Zellstrukturen^[25,26] eignen und in zukünftigen Anwendungen eine zentrale Rolle einnehmen könnten.

1.1 Flüssigkristallinität

Neben den klassischen Aggregatzuständen gasförmig, flüssig und fest bildet der flüssigkristalline Zustand den sogenannten „vierten“ Aggregatzustand^[27] von Materie. Diese sogenannte Mesophase (griechisch: μέσος = mésos, „Mitte“) zeichnet sich durch einen Ordnungsgrad aus, der zwischen dem einer isotropen Flüssigkeit und dem eines geordneten Kristalls liegt (Abbildung 1–2).^[28] Während kristalline Festkörper sowohl Nah- als auch Fernordnung in Position und Orientierung der Moleküle aufweisen, ist die molekulare Ordnung in der Mesophase deutlich reduziert. In der Mesophase ist zwar eine Vorzugsorientierung vorhanden, diese weist jedoch meist nur eine Nahordnung auf.^[29] Vereinzelt treten zwar auch Fernordnungen auf, sind in der Regel jedoch auf zweidimensionale Korrelationen beschränkt.^[30] Diese strukturellen Gegebenheiten führen zu anisotropen Eigenschaften und verleihen der Mesophase zugleich einen fluiden als auch kristallinen Charakter.^[31]

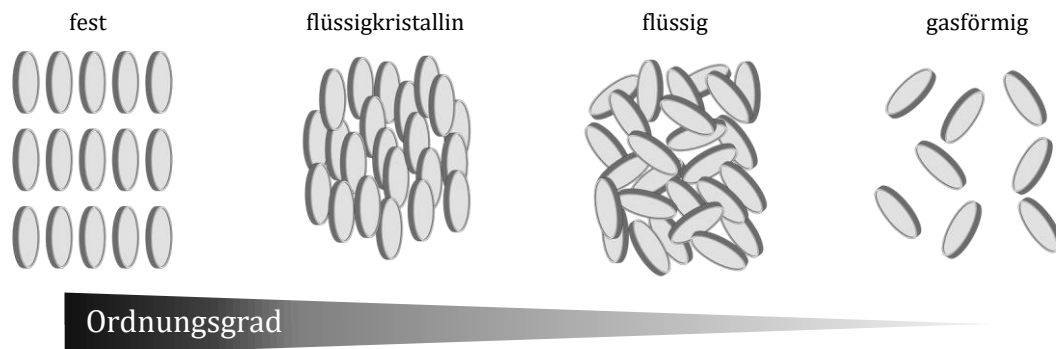


Abbildung 1-2: Aggregatzustände in Abhängigkeit des Ordnungsgrades.

Diese partielle Ordnung verleiht flüssigkristallinen Materialien anisotrope physikalische Eigenschaften, während der Mangel an vollständiger dreidimensionaler Ordnung ihren flüssigen Charakter bewahrt.^[32] Besonders eindrucksvoll zeigt sich dieses Verhalten bei thermotropen Flüssigkristallen, bei denen der Ordnungsgrad mit zunehmender Temperatur sukzessive abnimmt,^[33,34] bis im flüssigen Zustand nur noch schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen bestehen, was sich makroskopisch in isotropen Eigenschaften äußert.^[35,36]

Diverse Variationen von Flüssigkristallen^[37,38] können unterschieden werden: Neben thermotropen Flüssigkristallen, die aufgrund von Temperaturveränderungen Phasenübergänge durchlaufen, existieren barotrope^[39] (druckabhängige), lyotrope^[40] (Lösungsmittelabhängige) und amphitrope^[41] (thermo- & lyotrop) Varianten. Lyotrope Flüssigkristalle sind in besonderem Maß von der Art des Lösungsmittels und dessen Konzentration abhängig.

Die Klassifizierung von Flüssigkristallen orientiert sich zudem an der geometrischen Form ihrer Moleküle (Abbildung 1–3).^[38] Traditionell lassen sich dabei kalamitische (stäbchenförmige), diskotische (scheibchenförmige), und sanidische (brettförmige) Mesogene unterscheiden.^[42] Zu den jüngsten Entwicklungen gehört die Synthese neuerartiger und exotischer Mesogene deren Formen von Kegeln^[43] über Ringe^[44] bis hin zu Bananen^[45] und sogar Federbällen^[46,47] reichen. Trotz dieser Vielfalt weisen sie grundlegende molekulare Gemeinsamkeiten auf, nämlich eine starre, meist planare Einheit und einen flexiblen Bestandteil, die zusammen eine geometrische Anisotropie erzeugen.^[48] Diese Anisotropie begünstigt eine Vorzugsorientierung der Moleküle, während die flexiblen Gruppen für den flüssigen Charakter verantwortlich sind.

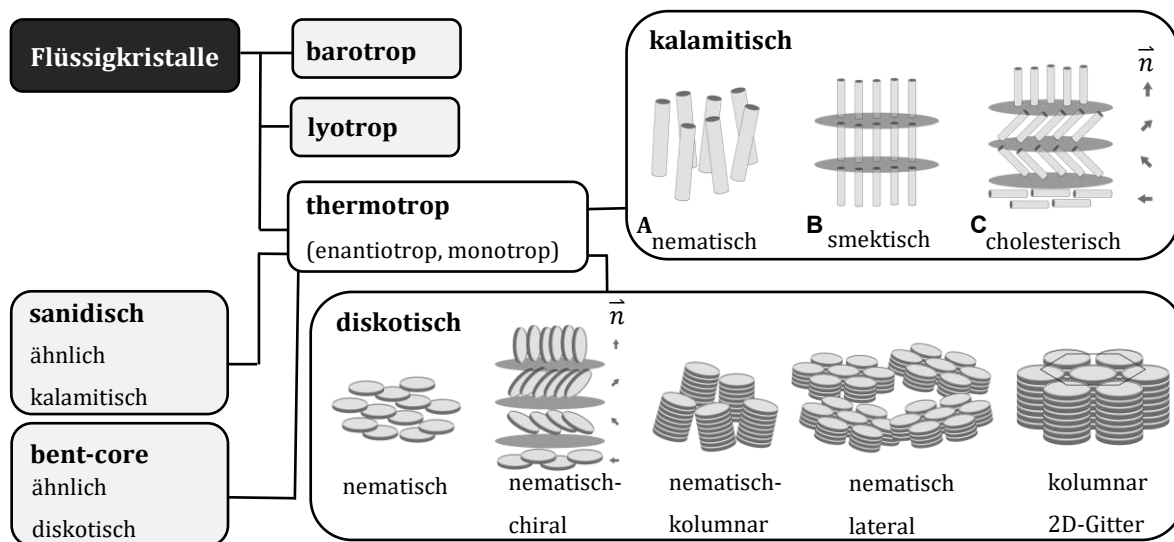


Abbildung 1-3: Übersicht über die Klassifizierung traditioneller Flüssigkristalle.

Stäbchenförmige Mesogene richten sich bevorzugt entlang ihrer ausgedehnten Molekülachse aus, während scheibchenförmige Mesogene ihre Orientierung an der kurzen Achse ausrichten.^[49] Diese spezifische Ausrichtung führt zu unterschiedlichen Phasen, die durch eine gemeinsame Vorzugsorientierung entlang eines sogenannten Direktors \vec{n} gekennzeichnet sind.^[50] Eine gesteigerte Anordnung in Form von Schichten,

verbunden mit einer zusätzlichen Drehung des Direktors, mündet in chiral-nematischen oder cholesterischen Phasen. Kalamitische Flüssigkristalle bilden hauptsächlich nematische oder smektische Phasen aus.^[51] Diskotische Mesogene können zudem sowohl verschiedene nematische als auch kolumnare Phasen sowie 2D-Gitter ausbilden.^[52,53] Bent-core Flüssigkristalle, die in ihrer Struktur gewinkelt sind, zeigen ähnliche Phasen wie diskotische Mesogene, weisen jedoch komplexere Packungsmuster auf, welche durch ihre spezifische Molekülgeometrie bedingt sind.^[54]

Thermotrope Flüssigkristalle können beim Erhitzen und beim Abkühlen eine flüssigkristalline Phase ausbilden. Tritt die Phase in beiden Richtungen der Temperaturänderung auf, liegt ein enantiotropes Verhalten vor.^[55] Beschränkt diese sich hingegen auf eine einzige Richtung und erscheint entweder beim Erhitzen oder Abkühlen, handelt es sich um ein monotropes Verhalten.^[56] Im Allgemeinen verringert sich der Ordnungsgrad der Mesophase mit steigender Temperatur. Besonders hervorzuheben ist das sogenannte Re-entrant-Verhalten,^[57] bei dem bestimmte Phasen mehrfach entstehen und der Ordnungsgrad nicht strikt an die Temperatur gekoppelt ist.

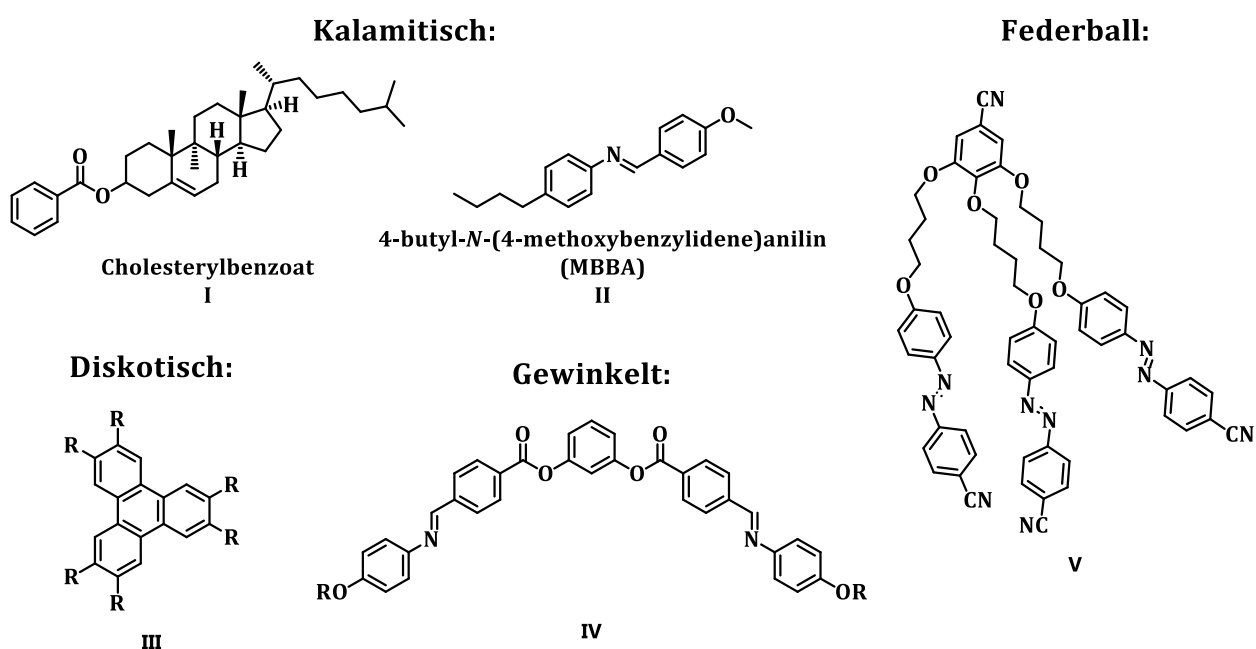


Abbildung 1-4: Auswahl an Beispielen unterschiedlicher Flüssigkristall-Geometrien.

1.1.1 Nanosegregation

Die historische Entwicklung der Flüssigkristallforschung begann mit der systematischen Einteilung mesogener Substanzen anhand ihrer molekularen Form und Geometrie.^[55]

Frühe Arbeiten unterschieden dabei kalamitische von diskotischen Mesogenen. Kalamitische Moleküle neigen zur Ausbildung nematischer und smektischer Phasen, während diskotische Moleküle vorwiegend kolumnare Phasen bilden.^[58,59]

Auf molekularer Ebene wurde die Bildung von Mesophasen traditionell als ein sensibles Gleichgewicht zwischen attraktiven π - π -Wechselwirkungen zwischen konjugierten aromatischen Kernen und der störenden thermischen Bewegung peripherer Alkylketten verstanden. Das Zusammenspiel beider Kräfte verhindert eine vollständige Kristallisation in starre Gitter und begünstigt stattdessen die Ausbildung dynamischer Mesophasen. Diese klassische Perspektive bildete die Grundlage zahlreicher Untersuchungen und prägte über Jahrzehnte hinweg theoretische und experimentelle Forschungsansätze.^[55,59]

Im Laufe der Zeit hat sich dieses Bild weiterentwickelt, insbesondere durch das zunehmende Interesse an unkonventionellen Mesogenen. Besonders polyphile Moleküle, deren Struktur keine einfache Einordnung in stäbchen- oder scheibenförmige Geometrie ermöglicht, haben das klassische Verständnis der Mesophasenbildung maßgeblich erweitert.^[59,60] Diese Strukturen enthalten chemisch inkompatible Seitenketten wie Alkyl-, Oligoethylenglykol- oder Perfluoralkylgruppen,^[61,62] deren Phasenunverträglichkeit eine spontane, nanosegregationsgetriebene Selbstorganisation induziert. Dieser Mechanismus führt zur Ausbildung geordneter Mesophasen unabhängig von traditionellen mesogenen Geometrien. In lyotropen Flüssigkristallen manifestiert sich dieses Prinzip in der Ausbildung hydrophober und hydrophiler Nanodomänen, die sich in wässrigen Medien zu definierten Strukturen organisieren.^[63] Auch bei thermotropen Systemen fördert die Nanosegregation zwischen aromatischen Zentren und aliphatischen Gruppen die Bildung geordneter Phasen, wodurch sich das Verständnis der strukturellen Voraussetzungen der Mesophasenbildung signifikant vertieft hat.^[64]

Die moderne Flüssigkristallforschung zeichnet sich durch eine stetig wachsende Vielfalt molekularer Systeme und struktureller Konzepte aus. Eine breite Palette von Molekülkernen und gezielten Seitenkettenmodifikationen hat zur Entwicklung zehntausender mesogener Verbindungen geführt. Dieses erweiterte molekulare Spektrum trägt wesentlich zur Verfeinerung theoretischer Modelle und experimenteller Ansätze zur Beschreibung von Mesophasenbildung und -stabilität bei. Im Zentrum des

Forschungsinteresses steht weiterhin das komplexe Zusammenspiel zwischen molekularer Architektur, Phasenverhalten und funktionellen Eigenschaften, wodurch grundlegende Prinzipien der Selbstorganisation aufgedeckt und zugleich neue Ansätze für die Entwicklung anwendungsspezifischer Materialien eröffnet werden.^[55,59,60,63,65]

1.2 Diskotische Mesogene

Der konzeptionelle Grundstein für die Erforschung diskotischer Flüssigkristalle wurde bereits 1923 durch Vorländer gelegt, der die Hypothese aufstellte, dass planare aromatische Verbindungen, insbesondere Triphenylen und Perylen, flüssigkristalline Phasen ausbilden könnten. Er postulierte, dass sowohl die molekulare Geometrie als auch das Stapelverhalten dieser aromatischen Systeme maßgeblich für die Selbstassemblierung kolumnarer Strukturen verantwortlich sein könnten.^[66] Obwohl seine eigenen frühen experimentellen Arbeiten zunächst keine mesomorphen Phasen nachweisen konnten, bestätigten spätere Untersuchungen die Eignung von Triphenylen und Perylen als Kernstrukturen^[67] diskotischer Flüssigkristalle und bezeugten damit die Weitsichtigkeit seiner theoretischen Überlegungen.

Ein bedeutender experimenteller Durchbruch erfolgte im Jahr 1977, als S. Chandrasekhar und Mitarbeiter erstmals eindeutig diskotische Mesophasen nachweisen konnten.^[68] Sie bezeichneten ihre Forschungsergebnisse als „die erste Beobachtung thermotroper Mesomorphie in reinen, einkomponentigen Systemen, bestehend aus vergleichsweise einfachen platten- beziehungsweise scheibenförmigen Molekülen“. Sie synthetisierten mehrere Benzol-hexa-*n*-alkanoate und untersuchten systematisch deren Mesomorphie. Über verschiedene Methoden gelang es ihnen überzeugend nachzuweisen, dass diese Materialien eine völlig neue Klasse von Flüssigkristallen bilden, bei denen sich einzelne Moleküle zu kolumnaren Stapeln organisieren, welche wiederum eine zweidimensionale, hexagonale Anordnung ausbilden.

Chandrasekhars Publikation gilt heute allgemein als entscheidender Ausgangspunkt für die Etablierung diskotischer Flüssigkristalle als eigenständiges Forschungsfeld und markiert einen Meilenstein der materialwissenschaftlichen Forschung. Er eröffnete den Weg für umfassende Untersuchungen moderner diskotischer Systeme, deren Fokus auf der Synthese maßgeschneiderter Verbindungen mit gezielt definierten Eigenschaften

liegt, welche es ermöglichen ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften zu studieren.^[53,58,69]

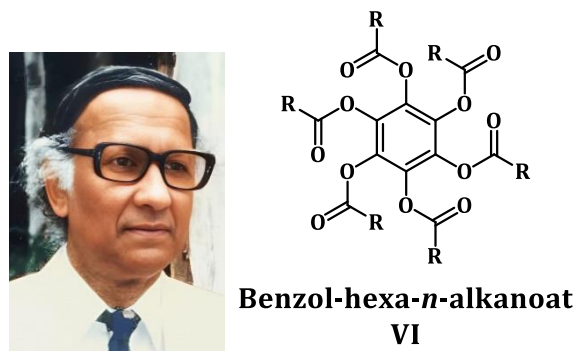


Abbildung 1-5: Sivaramakrishna Chandrasekhar.

Diskotische Flüssigkristalle zeigen ein charakteristisches Selbstorganisationsverhalten, indem sich scheibenförmige Mesogene zu eindimensionalen (1D) Säulen stapeln, welche die Grundlage ihrer häufigsten Mesophasen bilden. Idealisierte Modelle beschreiben dabei unendlich lange Säulen, tatsächliche Beobachtungen zeigen jedoch nur eine Nahordnung innerhalb der Säulen, was sich durch thermische Fluktuationen begründet. Die kolumnare Selbstorganisation resultiert überwiegend aus sterischen Hindernissen sowie attraktiven π - π -Wechselwirkungen zwischen den starren, planaren aromatischen Kernstrukturen. Diese Wechselwirkungen begünstigen eine direkte „face-to-face“-Stapelanordnung, während die flexible Peripherie die Bildung eines dreidimensionalen Kristallgitters verhindert. Dadurch entstehen phasenseparierte Nanostrukturen, welche die Ausbildung kolumnarer Mesomorphie fördern und zu den in Abbildung 1-6 gezeigten Stapelmotiven führen.^[58,70,71]

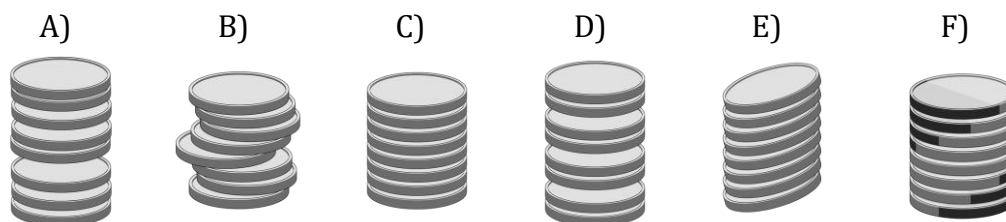


Abbildung 1-6: Verschiedene Ordnungsgrade entlang der Kolumnen: ungeordnet (A, B), geordnet (C), gepaart geordnet (D), verkippt (E), helikal (F).

Nematische Phasen

Nematische Phasen bilden die grundlegendste Form flüssigkristalliner Ordnung, welche sich durch eine gemeinsame Orientierung der strukturbildenden Einheiten, wie Moleküle

oder kolumnare Aggregate, auszeichnen, ohne dass dabei gleichzeitig eine langreichweitige Translationsordnung entsteht. Bei diskotischen Flüssigkristallen resultiert diese Anordnung in vier nematische Strukturtypen: nematisch-diskotisch (N_D), nematisch-chiral-diskotisch (N_{D^*}), nematisch-kolumnare (N_{Col}) und nematisch-laterale (N_L).^[72,73]

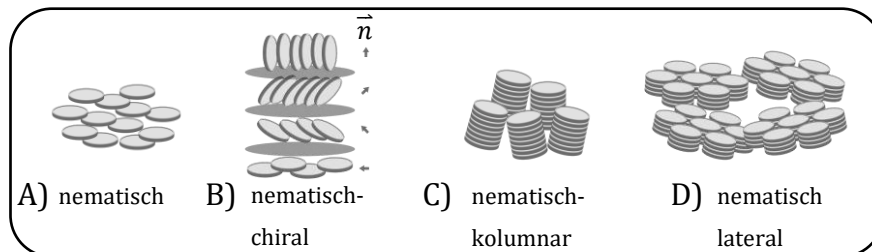


Abbildung 1-7: Anordnungen nematischer Phasen von diskotischen Mesogenen. (A) nematisch-diskotisch N_D , (B) nematisch-chiral N_{D^*} , (C) nematisch-kolumnar N_{Col} , (D) nematisch-lateral N_L .

Nematisch-diskotische Phase (N_D)

Die nematisch-diskotische Phase (N_D) repräsentiert die einfachste und zugleich am wenigsten viskose Ausprägung innerhalb der nematischen Phasen diskotischer Flüssigkristalle. In dieser Phase bewahren einzelne scheibenförmige Moleküle ihre vollständige translatorische und rotatorische Beweglichkeit um ihre jeweilige kurze Molekülachse, wobei sie dennoch bevorzugt entlang eines gemeinsamen Direktors ausgerichtet bleiben. Aufgrund der Molekülmobilität zeichnet sich die N_D -Phase durch eine deutlich höhere Fluidität im Vergleich zu den stärker geordneten und viskoserer kolumnaren Mesophasen aus. Strukturell besitzt die N_D -Phase Symmetrieeigenschaften, die den calamitisch nematischen Phasen entsprechen, dennoch ist eine Mischung aufgrund calamitischer und diskotischer Flüssigkristalle aufgrund fundamentaler Unterschiede im molekularen Aufbau nicht möglich. Charakteristisch für die diskotisch-nematische Phase ist ein Röntgenbeugungsmuster, das sich kaum von dem einer isotropen Flüssigkeit unterscheidet, was eindrucksvoll die geringe strukturelle Ordnung auf molekularer Ebene verdeutlicht.^[72,73]

Nematisch-chirale-diskotische Phase (N_{D^*})

Diese Phase entsteht entweder direkt aus chiralen diskotischen Mesogenen oder durch gezieltes Einbringen eines chiralen Additivs in achirale nematisch-diskotische Systeme. Dabei dreht sich die Orientierung der lokalen Direktoren kontinuierlich entlang einer

Achse senkrecht zur bevorzugten Ausrichtungsebene, wodurch eine wohlgeordnete, helikale Struktur mit definierter Ganghöhe entsteht.^[72,73]

Nematisch-kolumnare Phase (N_{col})

Die nematisch-kolumnare Phase (N_{col}) tritt auf, wenn sich diskotische Mesogene zunächst zu säulenförmigen Strukturen zusammenlagern, die sich anschließend parallel ausrichten, ohne jedoch ein zweidimensionales Gitter zu bilden. Diese Anordnung zeichnet sich durch eine langreichweitige Orientierungsordnung der Säulen bei gleichzeitig lediglich kurzreichweitiger Positionsordnung aus.^[72,73]

Lateral-nematische Phase (N_L)

Die lateral-nematische Phase (N_L) entsteht, wenn sich diskotische Moleküle durch starke laterale Wechselwirkungen zu größeren Aggregaten zusammenschließen. Diese Aggregate richten sich nematisch aus, sodass eine flüssige Phase entsteht, die sich durch eine langreichweitige Orientierungsordnung bei gleichzeitiger Abwesenheit einer Translationsordnung auszeichnet.^[72,73]

Kolumnare Mesophasen

Diskotische Mesogene organisieren sich üblicherweise vertikal zu Säulen, die als Grundbausteine kolumnarer Phasen fungieren. Diese Säulen bilden zweidimensionale Gitter, deren Achsen parallel zueinander verlaufen. Innerhalb der Säulen kann die molekulare Anordnung von hochgeordnet bis aperiodisch-ungeordnet variieren (Abbildung 1–6). Entsprechend lassen sich kolumnare Phasen entlang der Säulenachse als eindimensionale Flüssigkeiten und entlang der Gittervektoren als zweidimensionale Kristallstrukturen betrachten. Abhängig von der Stapelordnung, der Orientierung der Moleküle zur Säulenachse (orthogonal, geneigt oder helikal), der molekularen Dynamik innerhalb der Säulen sowie der Symmetrie des 2D-Gitters werden kolumnare Mesophasen in acht Klassen (Abbildung 1–8) unterteilt. Kolumnare Phasen treten darüber hinaus in lyotropen Flüssigkristallen auf, etwa bei Seifensystemen, und können bei thermotropen polyphilen Molekülen mit mehr als zwei inkompatiblen Struktureinheiten beobachtet werden.^[72,73]

Lamellare Mesophase

In der lamellaren Mesophase (D_L) ordnen sich diskotische Mesogene in Schichten an, ähnlich wie in smektischen Phasen calamitischer Flüssigkristalle. Obwohl die genauen strukturellen Details noch nicht vollständig geklärt sind, wurde die lamellare diskotische Phase bereits in Triphenylsilanen sowie dimeren diskotischen Mesogenen nachgewiesen.^[72,73]

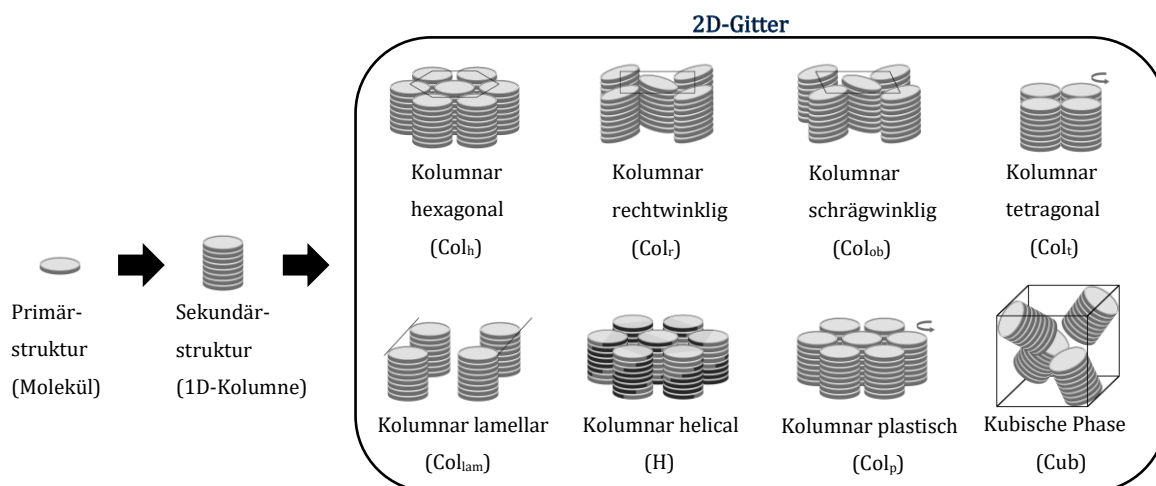


Abbildung 1-8: Schematische Darstellung der Stapelung scheibenförmiger Moleküle zu 1D-Kolumnen und ihrer Selbstorganisation zu verschiedenen 2D-Gittern.

1.2.1 Elektronenarme Diskoten

Diskotische Flüssigkristalle (DLCs) bilden hochgradig geordnete, säulenförmige Mesophasen aus, die einen effizienten Ladungstransport ermöglichen können. Calamitische Flüssigkristalle, werden bereits umfassend in Flüssigkristallanzeigen verwendet, wohingegen DLCs noch zunehmend an Bedeutung für zukünftige optoelektronische Anwendungen gewinnen. Charakteristisch für DLCs sind (poly)zyklische aromatische Molekülkerne wie Triphenylen oder Hexabenzocoronene, häufig modifiziert mit Alkyl- oder Alkoxy-Seitenketten. Aufgrund ihrer ausgeprägten Fähigkeit zur Selbstorganisation, Selbstheilung und zum effizienten Ladungstransport eignen sich DLCs besonders für Anwendungen in elektronischen Anzeigen, Sensoren und lichtemittierenden Bauteilen.^[69,73,74]

Elektronenreiche Mesogene wie Triphenylen^[75] und Hexabenzocoronene^[76] eignen sich aufgrund ihres effizienten Lochtransports besonders als p-Typ-Halbleiter. n-Typ-

Halbleiter sind dagegen weniger verbreitet, da Radikalanionen instabil sind, eine erhöhte Oxidationsempfindlichkeit aufweisen und eine geringere Energiedifferenz zwischen höchstem besetzten Molekülorbital (HOMO) und niedrigstem unbesetzten Molekülorbital (LUMO) besitzen.^[77,78] Die Heteroatomsubstitution von CH-Einheiten durch Stickstoffatome führt zur besseren Eignung der Moleküle als Elektronenakzeptoren.^[79] Weiterhin werden hierdurch radikalische Anionen stabilisiert, die Oxidationsempfindlichkeit gemindert und das LUMO-Energieniveau abgesenkt. Dadurch verbessert sich der Ladungstransport und die Elektroneninjektion von Elektroden wird effizienter.^[80,81]

Die Verbesserung des Elektronentransports und der molekularen Stabilität ist eine wesentliche Voraussetzung für die Realisierung leistungsstarker organischer Materialien. Ein zunehmendes Forschungsinteresse gilt dabei der Synthese stabiler, elektronenarmer Flüssigkristallverbindungen, die einen Elektronentransport ermöglichen. Stickstoffhaltige heterocyclische Strukturen, insbesondere Triazin^[82], Heptazin^[83,84] und Tristriazolotriazin^[85], bilden wichtige molekulare Grundgerüste für die Herstellung solcher n-Typ-Halbleiter.

1.2.1.1 Triazin

Die elektronenarme Verbindung 1,3,5-Triazin (**VII**) dient aufgrund ihrer starren aromatischen Kernstruktur als geeignetes zentrales Bauelement für Flüssigkristalle (LCs). Durch Substitution mit flexiblen Seitenketten entsteht eine sternförmige, C₃-symmetrische Struktur, welche die Ausbildung kolumnarer LC-Phasen begünstigt. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Fähigkeit des Triazins, über Wasserstoffbrückenbindungen Wechselwirkungen mit anderen Molekülen einzugehen. Diese Eigenschaft fördert die molekulare Selbstorganisation. Verschiedene Studien zeigten, dass sternförmige Flüssigkristalle mit elektronendefizitärem Triazin-Kern kolumnare Mesophasen mit breiten Temperaturbereichen und niedrigen Schmelzpunkten ausbilden können, zudem sind auch cholesterische Flüssigkristalle bei Raumtemperatur bekannt.^[86,87]

Bereits 1990 berichteten Fornasier et al. erstmals über flüssigkristalline Triazine, wobei jedoch lediglich eine schwach ausgeprägte nematische Mesophase beschrieben wurde. Die ersten diskotischen Triazintrione publizierten 1996 Irle und Mormann, gefolgt von

einer weiteren Veröffentlichung durch Hong im Jahr 1997. Seitdem verzeichnet die Triazinchemie erhebliche Fortschritte hinsichtlich Synthese und Charakterisierung neuer mesogener Verbindungen.^[59]

Die Synthese von Triazinderivaten erfolgt überwiegend aus Cyanurchlorid (**VIII**), dem trichlorsubstituierten Triazin. Diese Verbindung ist aufgrund ihrer breiten Verfügbarkeit und niedrigen Herstellungskosten ein bevorzugtes Ausgangsmaterial, das unter anderem auch in der Produktion von Pflanzenschutzmitteln verwendet wird. Aufgrund des elektrophilen Charakters der an Stickstoff doppelt gebundenen Kohlenstoffatome, welche analog zu Carbonylverbindungen sind, lassen sich die Chloratome des Cyanurchlorids durch verschiedene Nucleophile ersetzen.^[88-90]

Aufgrund der mit zunehmendem Substitutionsgrad abnehmenden Reaktivität des Cyanurchlorids gegenüber Nucleophilen lässt sich gezielt eine einfache, zweifache oder dreifache Substitution der Chloratome durchführen. Dabei erfolgt die erste Substitution üblicherweise bei Temperaturen unterhalb von 0 °C, die zweite bei Raumtemperatur und die dritte zwischen 60 °C und 200 °C.^[73,91,92]

Diskotische, triazinbasierte Flüssigkristalle werden am einfachsten durch nucleophile Substitution mit Alkyl- oder Alkoxy-substituierten Anilinderivaten hergestellt. Die resultierenden Trisarylaminotriazine (**IX**) lassen sich durch Aggregation mit Benzoesäuren gezielt in ihren Materialeigenschaften modifizieren. Die Verwendung chiraler Carbonsäuren ermöglicht zusätzlich die Synthese chiraler Flüssigkristalle (siehe Kapitel 1.3).^[93,94]

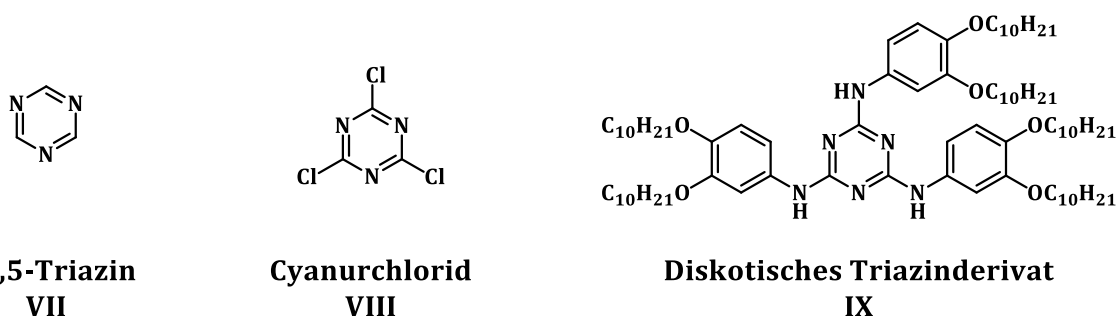


Abbildung 1-9: Auswahl verschiedener 1,3,5-Triazine.

1.2.1.2 Heptazin

Die frühesten Hinweise auf *s*-Heptazine (**X**) reichen in die 1830er Jahre zurück, als Liebig unveröffentlichte Experimente von Berzelius reproduzierte. Bei der Verbrennung von Quecksilberthiocyanat $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ entstand ein hellgelber Feststoff den Liebig als „Melon“ (**XI**) bezeichnete und der sich per Elementaranalyse als $(\text{C}_2\text{N}_3\text{H})_n$ herausstellte. Spätere Untersuchungen durch Liebig und auch Gmelin, führten zur Entdeckung von Melem ($\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)_3$; **XII**), Cyamelursäure ($\text{H}_3\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3$; **XIII**) und Melonaten ($\text{M}(\text{I})_3[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NCN})_3]$; **XIV**). Aufgrund der ausgeprägten chemischen Stabilität und geringen Löslichkeit dieser Verbindungen blieb die Charakterisierung zunächst auf Elementaranalysen beschränkt, sodass die exakte Struktur lange Zeit unklar war. Erst 1937 schlugen Pauling und Sturdivant die korrekte Struktur des Cyamelurat-Anions $[\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3]^{3-}$ (**XV**) vor. Eine historische Anekdote zeigt, dass Pauling trotz ausbleibender weiterer Veröffentlichungen ein anhaltendes Interesse an dieser Stoffklasse beibehielt. Nach seinem Tod im Jahr 1994 fand sich auf seiner Tafel ein sogenanntes „mysteriöses Molekül“ (**XVI**), bestehend aus einer *s*-Heptazin-Einheit mit zwei Hydroxyl- und einer Azid-Gruppe.^[95,96]

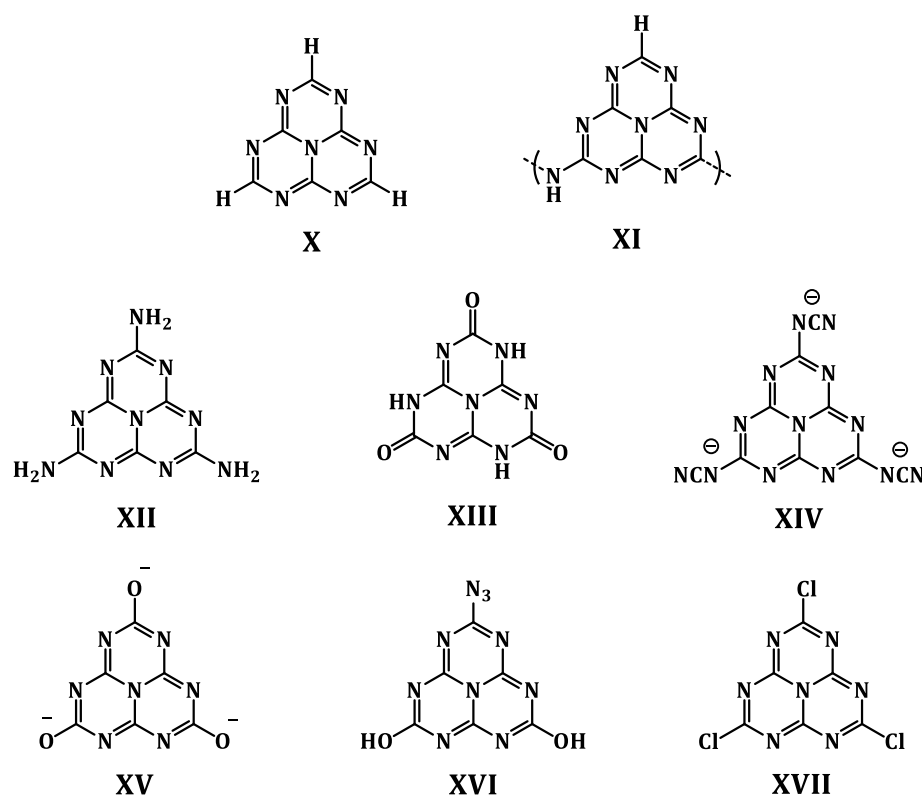


Abbildung 1–10: *s*-Heptazine (**X**), Melon (**XI**), Melem (**XII**), Cyamelursäure (**XIII**), Melonat-Anion (**XIV**), Cyamelurat-Anion (**XV**), Paulings mysteriöses Molekül (**XVI**), Cyamelurchlorid (**XVII**).

Heptazin, ein kondensiertes Trimer des 1,3,5-Triazins, eignet sich nach entsprechender Funktionalisierung als zentrales Strukturelement zur Herstellung diskotischer Flüssigkristalle.^[84,97] Die planare, C_3 -symmetrische Struktur und ausgeprägte π -Konjugation fördern die Bildung stabiler kolumnarer Mesophasen und optimieren somit den Ladungstransport. Aufgrund des elektronenarmen Charakters werden das LUMO-Niveau abgesenkt, radikalische Anionen stabilisiert und die Elektroneninjektion verbessert. Innerhalb der kolumnaren Mesophasen entstehen eindimensionale Transportwege, entlang derer Ladungsträger über einen Hopping-Mechanismus wandern können. Diese Eigenschaften prädestinieren Heptazin-basierte Verbindungen für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen. Zusätzlich zeichnen sich diese Mesogene durch hohe thermische Stabilität, starke π - π -Wechselwirkungen sowie die Möglichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen oder Wirt-Gast-Wechselwirkungen aus, welche die thermischen und optoelektronischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. Insbesondere die intrinsische blaue Fluoreszenz des Heptazins ist vielversprechend für die Anwendung in blauen OLEDs.

Die Synthese von Heptazin-Derivaten verläuft üblicherweise über Trichlorheptazin (Cyamelurchlorid; **XVII**), das 1940 erstmals von Redemann und Lucas^[98] beschrieben wurde. Im Jahr 1962 berichteten Schröder und Kober^[99] über die ersten Funktionalisierungen von Heptazin mit sekundären Aminen mittels nukleophiler aromatischer Substitution. Kroke et al. optimierten anschließend das Syntheseprotokoll für Trichlorheptazin und veröffentlichten 2002 die erste Kristallstruktur dieser Verbindung.^[95]

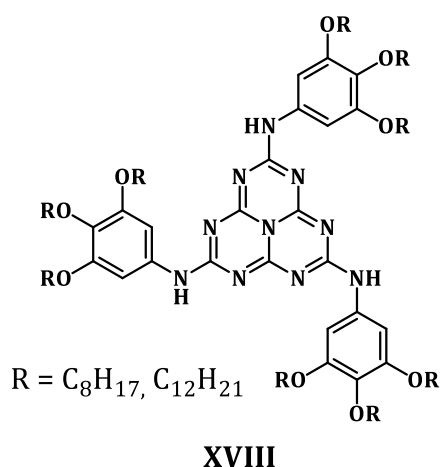


Abbildung 1-11: Struktur der von Pal^[97] und Yang^[84] hergestellten Triarylaminohexazine (XVIII**).**

Im Jahr 2017 beschrieben S. K. Pal^[97] und Yang et al.^[84] unabhängig voneinander erstmals dreifach substituierte Heptazin-Derivate, die durch eine nukleophile Substitution von Trichlorheptazin mit 3,4,5-Alkoxyanilinen entstanden. Die resultierenden Trisarylaminoheptazine (**XVIII**) zeigten Mesophasen mit charakteristischen Texturen.

Das Derivat mit Dodecyloxy-Substitution war bereits bei Raumtemperatur flüssigkristallin mit hexagonaler Anordnung und ging bei 98 °C in die isotrope Phase über, wobei unterhalb von 45 °C jedoch ein glasartiger Zustand beobachtet wurde. Das Derivat mit kürzeren Octyloxy-Seitenketten bildete bei Raumtemperatur eine smektische Mesophase und zeigte einen Klärpunkt bei 149 °C. Der Übergang von smektischer zu hexagonaler Anordnung bei zunehmender Seitenkettenlänge ist ungewöhnlich, wurde jedoch bereits zuvor für Tetraphenylen-Derivate beschrieben.^[97] Beide Verbindungen zeigten zudem eine ausgeprägte blaue Fluoreszenz.

1.2.1.3 Tristriazolotriazin

Die Synthese von Tristriazolotriazin (TTT) erfolgte erstmals im Jahr 1912, als im Rahmen einer Untersuchung von Guanazol (I) durch Hofmann und Erhart^[100] festgestellt wurde, dass diese Verbindung bei erhöhter Temperatur über eine Kondensationsreaktion zu Pyroguanazol (II) reagiert. Die Bezeichnung Tristriazolotriazin wurde 1953 durch Kaiser^[101] eingeführt, der die isomere Struktur (III) für diese Verbindung vorschlug, welche später mithilfe moderner Analysemethoden bestätigt werden konnte.

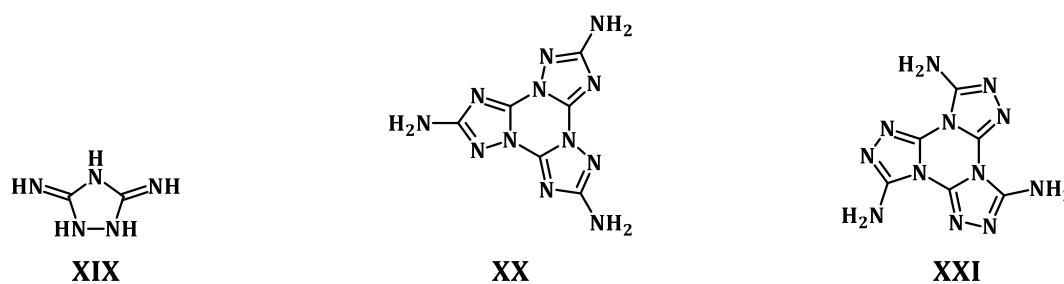


Abbildung 1-12: Guanazol (**XIX**), Pyroguanazol (**XX**) und Tristriazolotriazin (**XXI**).

Huisgen^[102] publizierte im Jahr 1961 eine alternative Synthesemethode zur Darstellung von Tristriazolotriazin durch Reaktion von 5-substituierten Tetrazolen (**XXII**) mit Cyanursäurechlorid (**VIII**).

Triazolotriazine verfügen aufgrund ihres planaren, aromatischen Moleküllerns über ideale Voraussetzungen zur Bildung flüssigkristalliner Phasen, sofern flexible periphere Seitenketten vorhanden sind. Diese wurde 2008 erstmals von Gallardo et al.^[103] anhand alkoxysubstituierter TTT-Derivate gezeigt.

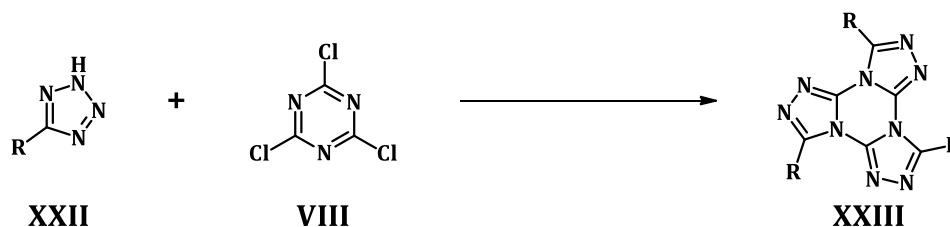


Abbildung 1-13: Huisgen-Synthese von TTT aus Tetrazol und Cyanurchlorid.

Darauf aufbauend wurden zahlreiche Substitutionen der Peripherie von den Arbeitsgruppen Gallardo und Detert unabhängig voneinander untersucht.^[85,104] Neben Alkoxyphenylsubstituenten (A) wurden Arylethynyl-^[105] (B) sowie Azo-verbrückte Aryle^[106] (C) verwendet. Letztere ermöglichen aufgrund ihrer lichtinduzierten Schaltbarkeit zwischen (*E*)- und (*Z*)-Isomeren zusätzliche Steuerungsmöglichkeiten und eignen sich für molekulare Schalter.

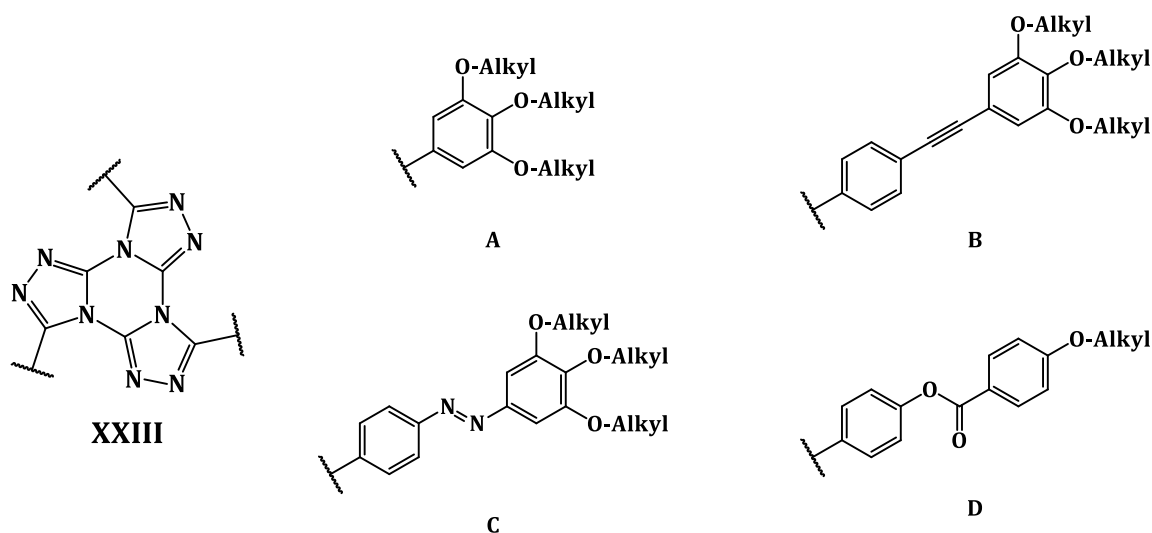


Abbildung 1-14: Beispiele für TTT basierte Flüssigkristalle.

Gallardo et al. verwendeten esterbasierte Benzoat-Einheiten (D), was zu breiten kolumnar-hexagonalen Mesophasen führte, die selbst bei Raumtemperatur stabil sind.^[107] Gleichzeitig ging die Modifikation jedoch mit einer signifikanten Reduktion der photophysikalischen Eigenschaften einher. Detert und Mitarbeiter zeigten, dass das

„tangente“ TTT (**XXIII**) säurekatalysiert thermisch isomerisiert und sukzessive in das „radiale“ Isomer (**XXIV**) überführt wird (Abbildung 1-15).^[108] Das resultierende Mesogen zeigt deutlich veränderte thermische, flüssigkristalline und photophysikalische Eigenschaften.

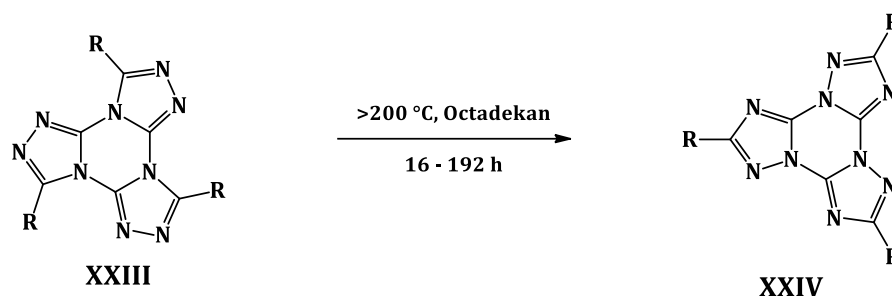


Abbildung 1-15: Thermische Isomerisierung von *t*-TTT zu *r*-TTT.

1.3 Kreuzform-Mesogene

Kreuzförmige („X-förmige“) π -konjugierte Moleküle sind in den vergangenen Jahren zunehmend in den Fokus der Forschung gerückt. Ihre zweidimensionalen π -konjugierten Strukturen bieten gegenüber traditionellen linearen oder sternförmigen Flüssigkristallen wesentliche Vorteile hinsichtlich der Effizienz und Leistungsfähigkeit für optoelektronische Bauteile.^[109-111]

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass die molekulare Orientierung organischer Verbindungen deren Ladungstransporteigenschaften maßgeblich beeinflusst. Eine hohe molekulare Ordnung führt zu einer gesteigerten Mobilität von Ladungsträgern. Insbesondere weisen kreuzförmige Moleküle im Vergleich zu linearen Molekülen einen höheren Überlappungsbereich auf, was einen effizienteren sowie zweidimensionalen Ladungstransport ermöglicht.^[112,113]

Forschungen zu Beginn des 21. Jahrhunderts, beispielsweise von Kim^[114], Lehmann^[115], Meier^[116], Imrie^[117] und Yao^[118], führten zur Entwicklung kreuzförmiger Flüssigkristalle. Beispielsweise synthetisierten Lehmann et al. tetraesterbasierte Sternmesogene mit einem Tetrahydroxybenzol-Kern und semiflexiblen Oligobenzoat-Armen (**XXV**), für die breite Mesophasen nachgewiesen werden konnten.^[109] Durch Einsatz moderner theoretischer Methoden wie Dichtefunktionaltheorie (DFT) und zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) konnten Senthilkumar et al.^[112] den Einfluss struktureller Modifikationen auf die optoelektronischen Eigenschaften kreuzförmiger

Mesogene detailliert analysieren. Diese Studien ermöglichten ein verbessertes Verständnis der Elektronendichteverteilung in den Grenzmolekülorbitalen (HOMO und LUMO) sowie deren Einfluss auf Fluoreszenz und Ladungstransport. Durch gezielte Einführung elektronenziehender oder elektronenschiebender Gruppen lässt sich die Elektronenverteilung systematisch verändern, wodurch optische und elektronische Eigenschaften gezielt optimiert werden können. Beispielsweise stabilisieren elektronenziehende Oxadiazol-Substituenten den angeregten Zustand und fördern dadurch die Zweiphotonenabsorption, während elektronenschiebende Gruppen die Elektronendichte des HOMO erhöhen und somit die Fluoreszenzeigenschaften verbessern.^[119] Diese gezielte Steuerung der Photolumineszenz trägt maßgeblich zur Entwicklung leistungsstarker OLEDs sowie weiterer optoelektronischer Anwendungen bei.

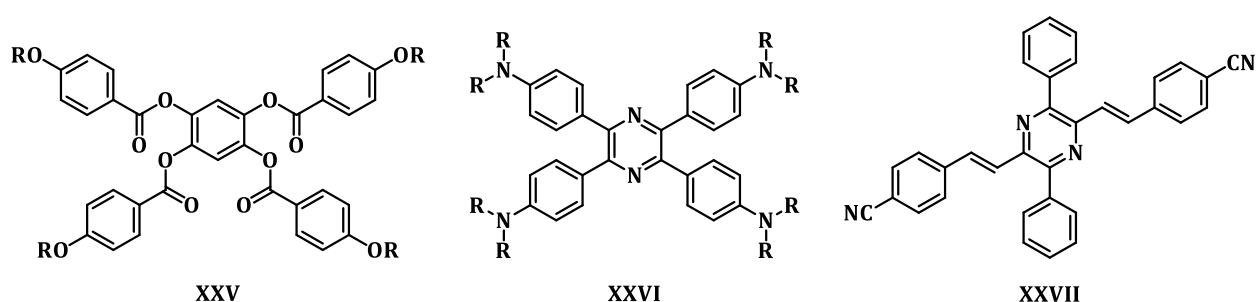


Abbildung 1-16: Auswahl verschiedener Kreuzform-Mesogene.

Gong et al.^[120] publizierten die Synthese dreier kreuzförmiger Donor-Akzeptor-Chromophore auf Basis von Tetraphenylpyrazin (**XXVI**). Die Verbindungen zeichnen sich insbesondere durch ihre aggregations-induzierte Emission (AIE) sowie eine hohe strukturelle Flexibilität aus. Die resultierenden Chromophore zeigen starke Fluoreszenz. Schmitt et al. entwickelten C_2 -symmetrische Distyrylpyrazine (**XXVII**), die entweder Donor- oder Akzeptorgruppen tragen. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine deutliche Solvatochromie sowie Acidochromie aus. Ursächlich hierfür sind elektronische Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Distyrylpyrazin und den peripheren Substituenten, welche eine gezielte Modulation des konjugierten π -Systems ermöglichen. Röder et al.^[121] untersuchte verwandte kreuzförmigen Mesogene, wie Tetrakis(oxadiazolylphenyl)-pyrazine (TOPPs) und zeigte, dass das kreuzförmige Moleküldesign sowohl die Fluoreszenz als auch die Stabilität der Mesophasen im Vergleich zu C_3 -symmetrischen Sternmesogenen wirksam verbessert.

1.4 λ -Mesogene

Das kontinuierliche Bestreben, den Zusammenhang zwischen molekularer Struktur und mesomorphen Eigenschaften zu verstehen, hat zur Erforschung neuartiger Geometrien geführt, die über klassische Stäbchen oder Scheiben hinausgehen. Dieses mündete in der Entdeckung flüssigkristalliner Verbindungen mit λ -förmiger Struktur, welche eine intermediäre Molekülstruktur zwischen stäbchenförmigen und diskotischen Mesogenen aufweisen und Merkmale beider Mesogen-Typen kombinieren. Während stäbchenförmige Mesogene typischerweise nematische Phasen bilden, tendieren diskotische Mesogene zu kolumnaren Anordnungen. Durch gezielte Anpassung struktureller Parameter in λ -förmigen Molekülen lässt sich ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Struktureigenschaften erzielen, was potenziell zur Ausbildung von Mesophasen mit hybriden Merkmalen führen könnte.^[69,122–124]

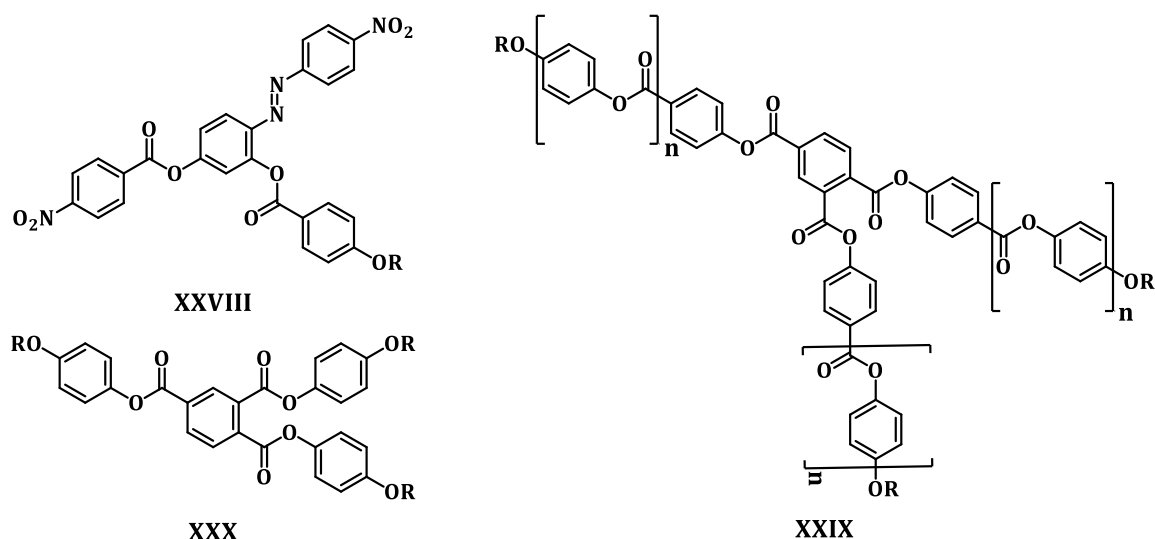


Abbildung 1-17: Auswahl verschiedener λ -Mesogene.

Obwohl λ -förmige Mesogene ein großes Potenzial aufweisen, wurden sie bislang kaum untersucht. Patel^[125] et al. stellten einen Azodiester (**XXVIII**) her, während Zuev^[126] et al. sowie Wendorff^[127] et al. sich auf Trimellitsäurederivate (**XXIX** bzw. **XXX**) konzentrierten. Die gezielte Synthese und Charakterisierung solcher Verbindungen ist von zentraler Bedeutung, um deren mesomorphe Eigenschaften umfassend zu verstehen und neue Anwendungsmöglichkeiten zu identifizieren.

1.5 Supermesogene durch Koordination

Flüssigkristall-(LC)-Mischungen sind seit Langem Gegenstand intensiver theoretischer und praktischer Untersuchungen, was vor allem auf ihr komplexes Phasenverhalten und ihren Einsatz in kommerziellen Flüssigkristallanzeigen (LCDs) zurückzuführen ist.^[128-130] Ihre optoelektrischen Eigenschaften – insbesondere Rotationsviskosität, Dielektrizität und Doppelbrechung – bestimmen maßgeblich ihre Leistungsfähigkeit.^[131] Da jedoch keine einzelne Verbindung sämtliche für eine spezifische Anwendung erforderlichen Eigenschaften erfüllt, werden gezielt Kombinationen verschiedener Flüssigkristalle entwickelt, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Derzeit basieren kommerzielle LCDs überwiegend auf Mehrkomponenten-LC-Mischungen, die sich durch breite Mesophasen, niedrige Viskositäten und eine präzise definierte Doppelbrechung auszeichnen. Die Tatsache, dass nur eine begrenzte Auswahl mesogener und nichtmesogener Verbindungen diesen hohen Leistungsanforderungen gleichzeitig gerecht wird, unterstreicht das enorme Potenzial und die Faszination dieses Forschungsgebiets.^[132-134]

Historisch konzentrierten sich frühe Syntheseansätze flüssigkristalliner Materialien überwiegend auf kovalente Bindungen, während spezifische intermolekulare Wechselwirkungen, aufgrund von Bedenken hinsichtlich Leistung und Beständigkeit, weitgehend vernachlässigt wurden.^[72] Seit 1989 erfährt die supramolekulare Chemie eine Renaissance, die das Design flüssigkristalliner Systeme grundlegend neu definiert.^[135] Durch die gezielte Nutzung von Wasserstoffbrückenbindungen können definierte supramolekulare Aggregate gebildet werden. Dieses Konzept stellt eine dynamische Alternative dar, da nicht-kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Ionenbindungen und Elektron-Donor-Akzeptor-Komplexe eingesetzt werden, um flüssigkristalline Aggregate flexibel und anpassungsfähig zu konstruieren.^[136]

Parallel zu diesen Fortschritten etablierten sich in den vergangenen fünf Jahrzehnten gezielte Bestrebungen, Materialien zu entwickeln, die Hohlräume zur Aufnahme von Gastmolekülen aufweisen. Auf diese Weise entstanden Makrocyclen^[137,138], Kryptanden^[139], Dendrimere^[140] und poröse Netzwerke (z. B. metallorganische^[141] und kovalentorganische^[141] Gerüstverbindungen), welche in Bereichen wie Sensorik^[137], Katalyse^[138], Trennverfahren^[142], Wirkstofffreisetzung^[143] und Gasspeicherung^[144]

Anwendung finden. Dies verdeutlicht die hohe Bedeutung von Molekularerkennung sowie einer kontrollierten Einlagerung und Freisetzung von Gastmolekülen.

Aus historischer Perspektive hat die natürliche Neigung zur Vermeidung leerer Räume, häufig als „horror vacui“ der Natur^[65] bezeichnet, die Entwicklung von Materialien mit stabilen, vorgeformten Hohlräumen lange Zeit erschwert. Frühere Arbeiten zur supramolekularen Chemie, etwa zu Clathrat-Hydraten, belegen jedoch eindrucksvoll, dass sich Gastmoleküle oberhalb des Schmelzpunktes von Eis in wasserbasierten Hohlräumen stabilisieren lassen.^[145] Die Übertragung dieser Konzepte auf fluide, bewegliche Systeme wie supramolekulare Flüssigkristalle erweitert die Möglichkeiten, hochentwickelte Funktionsmaterialien zu gestalten. Steigende Temperaturen begünstigen den Entropiezuwachs und fördern die Bildung von Mesophasen mit herabgesetzter Dichte und lokalen Defekten. Diese Bereiche geringerer Dichte oder sogar Hohlräume eignen sich für die Einlagerung von Gastteilchen, etwa durch Solvatisierung, Raumauffüllung oder die Entstehung von Wirt-Gast-Komplexen.^[65]

Untersuchungen zur inneren Organisation flüssigkristalliner Mesophasen zeigen deutlich, dass ihre Struktur maßgeblich durch die Minimierung von Grenzflächen unterschiedlicher Nanophasen bestimmt wird. Dieser Vorgang entspricht einer Energieoptimierung, bei der enthalpische Ordnung gegen die entropische Beweglichkeit der Moleküle abgewogen wird. In stark beweglichen, flüssigkristallinen Phasen bleibt ein vollständig leerer Raum praktisch unrealisierbar. Die Scaled-Particle-Theorie beschreibt, wie gelöste Stoffe dennoch in flüssigkristalline Medien aufgenommen werden. Dabei führt die Einlagerung von Gastmolekülen in Bereiche geringerer Dichte oder in lokale Defekte zu einer signifikanten Abnahme der freien Energie des Systems.^[65]

Dieses Prinzip führt zu zwei unterschiedlichen Formen von freiem Raum, die die Aufnahme von Gastteilchen ermöglichen. Einerseits entsteht ein intrinsischer Freiraum durch intramolekulare Hohlräume in formstabilen Strukturen, beispielsweise in Makrocyclen. Andererseits bildet sich ein virtueller Freiraum, der aus intermolekularen Lücken resultiert, welche während Phasenübergängen auftreten, wenn zuvor dicht gepackte Strukturen in offenere und porösere Anordnungen übergehen.^[65]

In diesem Zusammenhang bezeichnet der Begriff „Freiraum“ ein definiertes Volumen, das ein Gastmolekül nahezu vollständig umschließen kann. Eine solche Struktur kann

sich entweder aus einem einzelnen Molekül oder einem Ensemble von Molekülen bilden und resultiert aus intrinsischem Freiraum, virtuellem Freiraum oder einer Kombination beider Formen. Darüber hinaus werden zwei Kategorien von Gastteilchen unterschieden. Typische Gäste sind Moleküle, die über supramolekulare Wechselwirkungen eingebracht werden, während Pseudogäste kovalent an mesogene Einheiten gebunden sind und so intrinsische Hohlräume besetzen.^[65]

Wasserstoffbrückenbindungen gelten als Schlüsselfaktor für supramolekulare Assemblierungen und die Ausprägung dynamischer Eigenschaften in flüssigkristallinen Strukturen. Auch in biologischen Systemen wie Zuckern, Proteinen und Peptiden spielen sie eine zentrale Rolle für molekulare Erkennung und Selbstassemblierung. Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde erkannt, dass mit langen Alkylketten substituierte organische Säuren und Kohlenhydrate mesomorphe Phasen bilden können.^[146,147] So induziert beispielsweise die Dimerisierung zweier Alkoxybenzoesäuren über Wasserstoffbrücken eine mesogene Struktur. Mitte des 20. Jahrhunderts wurde zudem nachgewiesen, dass Zuckermoleküle in Anwesenheit langer Alkylketten Mesomorphie erzeugen, indem diese über ihre Hydroxygruppen assoziieren.^[148] Interessanterweise hatte Emil Fischer bereits zuvor ein doppeltes Schmelzverhalten für solche Verbindungen beobachtet.^[149]

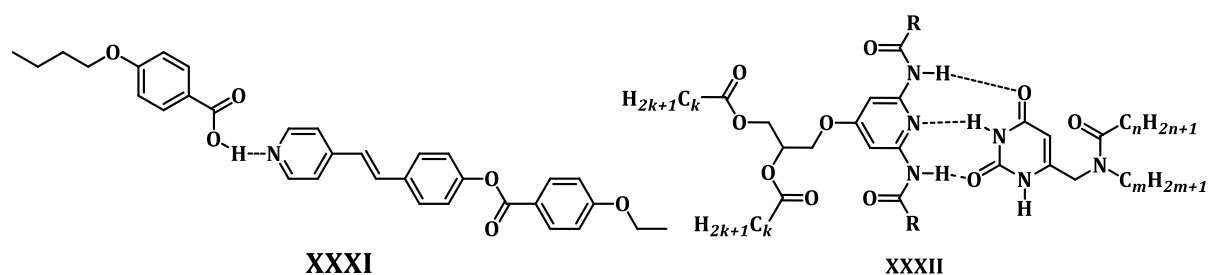


Abbildung 1-18: Strukturen der von Kato und Fréchet^[136] bzw. Lehn^[150] Aggregate.

Obwohl wasserstoffbrückenbasierte Materialien wie Benzoesäuren bereits seit den frühen 1900er-Jahren bekannt sind, wurde ihr umfassendes Potenzial erst mit dem Aufkommen supramolekularer Ansätze ab 1989 vollständig erkannt. Bahnbrechende Arbeiten von Kato und Fréchet^[136] sowie Lehn et al.^[150] demonstrierten, dass intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wohldefinierte mesogene Komplexe erzeugen können. Frühe Beispiele hierfür sind Aggregat **XXXI**, welches durch eine einzelne Wasserstoffbrücke stabilisiert wird und sowohl smektische als auch nematische

Phasen ausbildet, sowie Aggregat **XXXII**, welches drei Wasserstoffbrücken aufweist und kolumnare Phasen bildet.

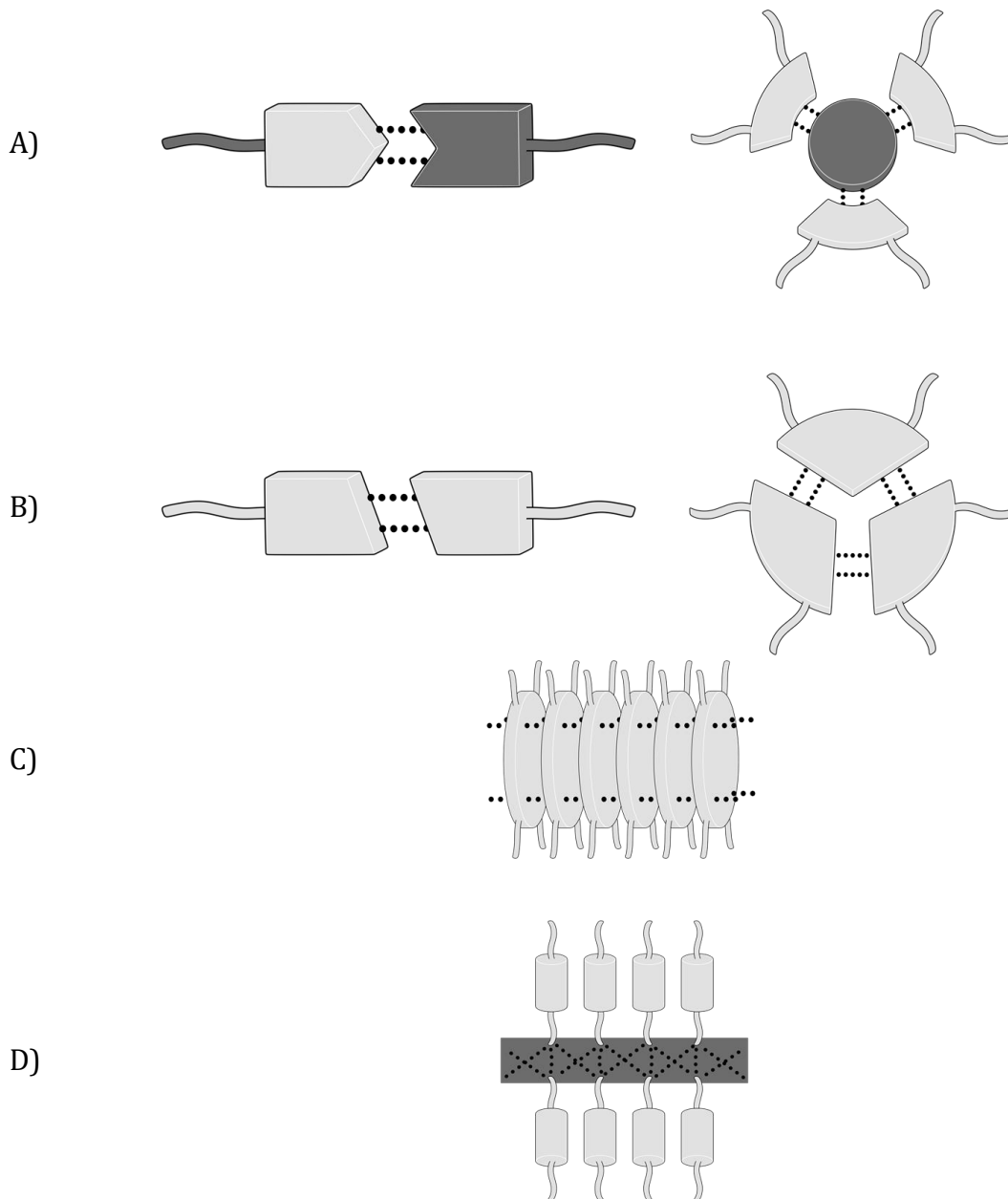


Abbildung 1-19: Wasserstoffbrückenbildung in und zwischen Flüssigkristallmolekülen: supramolekulare Stab- und Scheibenkomplexe aus A) unterschiedlichen Molekülen; B) identischen Molekülen; C) eindimensionaler Assoziation durch Bildung von Wasserstoffbrückenketten zwischen identischen Komponenten; D) molekularer Assoziation zu Flüssigkristallen durch Bildung von wasserstoffbrückenverknüpften Schichten.

Flüssigkristalle, die auf Wasserstoffbrückenbindungen basieren, weisen vielfältige molekulare Organisationen auf, welche in zwei Hauptkategorien unterteilt werden: geschlossene und offene Strukturen. Geschlossene Strukturen entstehen durch klar definierte, wasserstoffbrückenverknüpfte Komplexe, entweder bei der Komplexierung

unterschiedlicher Molekülbausteine (Abbildung 1–19A) oder in „unkonventionellen“ Anordnungen aus identischen Molekülen (Abbildung 1–19B). Im Gegensatz dazu bilden offene Strukturen band- und schichtartige Systeme aus, die über aufeinanderfolgende Wasserstoffbrückenbindungen oder -netzwerke entstehen (Abbildung 1–19C und D).^[20]

Obwohl Wasserstoffbrückenbindungen in vielen flüssigkristallinen Systemen eine zentrale Rolle bei der supramolekularen Assemblierung spielen, beeinflussen auch andere Wechselwirkungen die molekulare Organisation maßgeblich. Beispiele hierfür sind ionische und Coulomb-Wechselwirkungen sowie Halogenbrücken, die gezielt zur Steuerung flüssigkristalliner Phasen eingesetzt werden. So stabilisiert etwa die Zugabe von 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) zu Triphenylenderivaten sowohl kolumnare als auch smektische Mesophasen.^[151] Ebenso fördern Halogenbrücken die Komplexbildung zwischen Iodpentafluorbenzol und 4-Alkoxystilbazol und ermöglichen dadurch die Ausbildung flüssigkristalliner Strukturen.^[152]

Offene Wasserstoffbrückenbindungen in eindimensionalen Anordnungen aromatischer Amidgruppen ermöglichen die Bildung flüssigkristalliner, aromatischer Stapel, wie in Abbildung 1–19C dargestellt. Dieses Selbstorganisationsphänomen wurde erstmals in den späten 1980er-Jahren von Matsunaga et al.^[153,154] beschrieben, die zeigten, dass substituierte Benzamide durch die Ausbildung eindimensionaler Wasserstoffbrückenbindungen thermotrope Mesophasen stabilisieren.

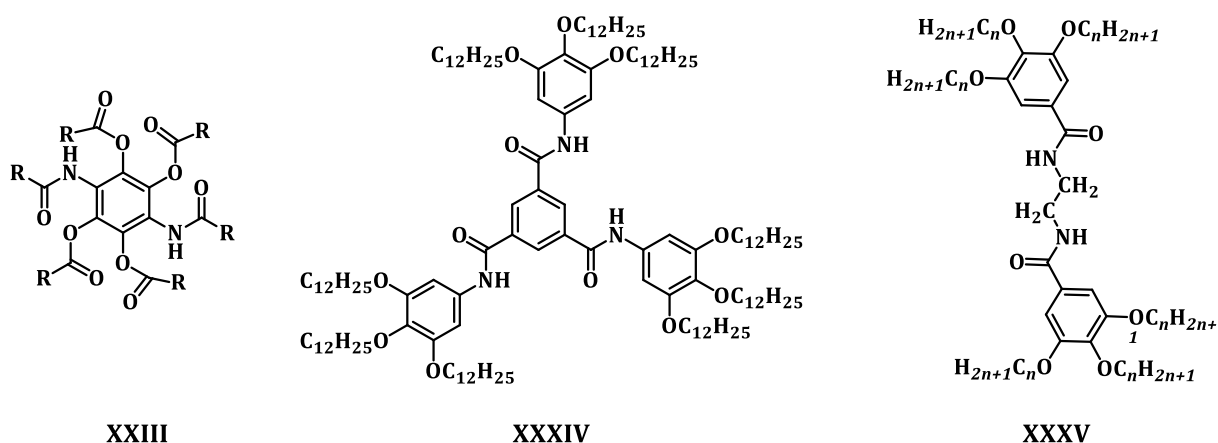


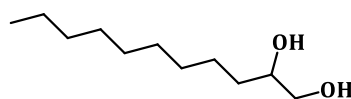
Abbildung 1–20: Verschiedene von Matsunaga^[153,154] untersuchte Amide.

Ein Beispiel hierfür stellt Verbindung (**XXIII**) dar, welche kolumnare Phasen ausbildet. Parallele Untersuchungen an größeren, scheibenförmigen Amidien, darunter 3,4,5-Tris(alkoxybenzamide) (**XXXIV**), zeigten ein flüssigkristallines Verhalten über einen

außergewöhnlich breiten Temperaturbereich von $-4 - 178\text{ °C}$.^[155] Basierend auf optischen Texturen postulierten Beginn und Lattermann^[156] für diese Verbindung eine säulenförmige bzw. stapelartige Anordnung, die mit einer möglichen Dimerisierung der Moleküle einhergeht.

Darüber hinaus wurde vorgeschlagen, dass die gegen die Ebene der aromatischen Ringe geneigten Amidgruppen sowohl intra- als auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, was die kolumnare Anordnung weiter stabilisiert. Die Existenz intermolekularer Wasserstoffbrücken wurde mittels IR-Spektroskopie sowie durch gezielte Substitution am Benzolring nachgewiesen, wobei letzteres mit einem Verlust der Mesomorphie einherging.

Die Amidgruppen in den Bis(amid)-Verbindungen (**XXXV**) bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch einzelne molekulare Schichten sowohl nach oben als auch nach unten miteinander verknüpft werden.^[157] Die Amidsegmente stellen hierbei den zentralen Kern dar, während die Alkylketten die Peripherie bilden. Diese spezifischen Wechselwirkungen resultieren in der Bildung einer hexagonal kolumnaren Phase. Solche Amid-basierte Wasserstoffbrückenbindungen sind in natürlichen Strukturen, beispielsweise in Proteinen, weit verbreitet und erfüllen dort wesentliche strukturelle Funktionen. Darüber hinaus kommen vergleichbare Interaktionsmuster auch in synthetischen Polymeren wie Nylon und Kevlar^[158,159] vor. Ein vergleichbares Konzept liegt dem Design von Gelatoren zugrunde, bei denen Wasserstoffbrücken zwischen Amidgruppen die Bildung eindimensionaler Faseraggregate in Lösung induzieren.^[160,161]



XXXVI

Abbildung 1-21: Flüssigkristallines Diol mit langer Alkylkette.

Wasserstoffbrückenvernetzungen über Hydroxygruppen stellen ein weiteres Beispiel für offene Wasserstoffbrückenbindungen dar (Abbildung 1-19D). Basierend auf diesem Prinzip wurden zahlreiche flüssigkristalline Verbindungen entwickelt. So bildet beispielsweise das Diol **XXXVI** eine thermotrope smektische Phase aus. Dieses mesomorphe Verhalten beruht vorwiegend auf zwei Faktoren: Zum einen auf der

Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppen und zum anderen auf der Nano-Segregation, bei der sich zweidimensionale, wasserstoffverknüpfte Schichten von lipophilen Segmenten abgrenzen.^[162]

Das mesomorphe Verhalten amphiphiler Moleküle **XXXVII** – **XLI**, die sowohl Polyhydroxy-Gruppen als auch Alkylketten aufweisen, wurde umfassend untersucht (Abbildung 1–22).^[163,164] Diese Substanzen bilden eine Vielzahl flüssigkristalliner Phasen, die von micellaren kubischen und hexagonal-kolumnaren über bikontinuierlich-kubische bis hin zu smektischen Strukturen reichen.

Entscheidend für das resultierende Phasenverhalten ist das Verhältnis der Volumenanteile inkompatibler Molekülsegmente sowie deren geometrische Ausrichtung. Untersuchungen an den Verbindungen **XXXVII** – **XXXIX** verdeutlichen, wie sich die Anzahl lipophiler Ketten auswirkt. Während Verbindung **XXXIX**, die nur über eine Alkylkette verfügt, eine smektische Phase bildet, führen zwei Dodecylketten in Verbindung **XXXVIII** zur Ausbildung zylindrischer Aggregate und somit einer hexagonal-kolumnaren Phase. Die Einführung einer dritten Dodecylkette in Verbindung **XXXVII** erhöht die Grenzflächenkrümmung und begünstigt die Entstehung kugelförmiger Aggregate in einem kubischen Gitter.

In den Verbindungen **XL** und **XLI** fördert eine erhöhte Anzahl an Dihydroxy-Gruppen die Ausbildung kolumnarer und kubischer Anordnungen, bei denen hydrophobe Alkylketten im Zentrum liegen und die Hydroxy-Gruppen die Peripherie bilden.

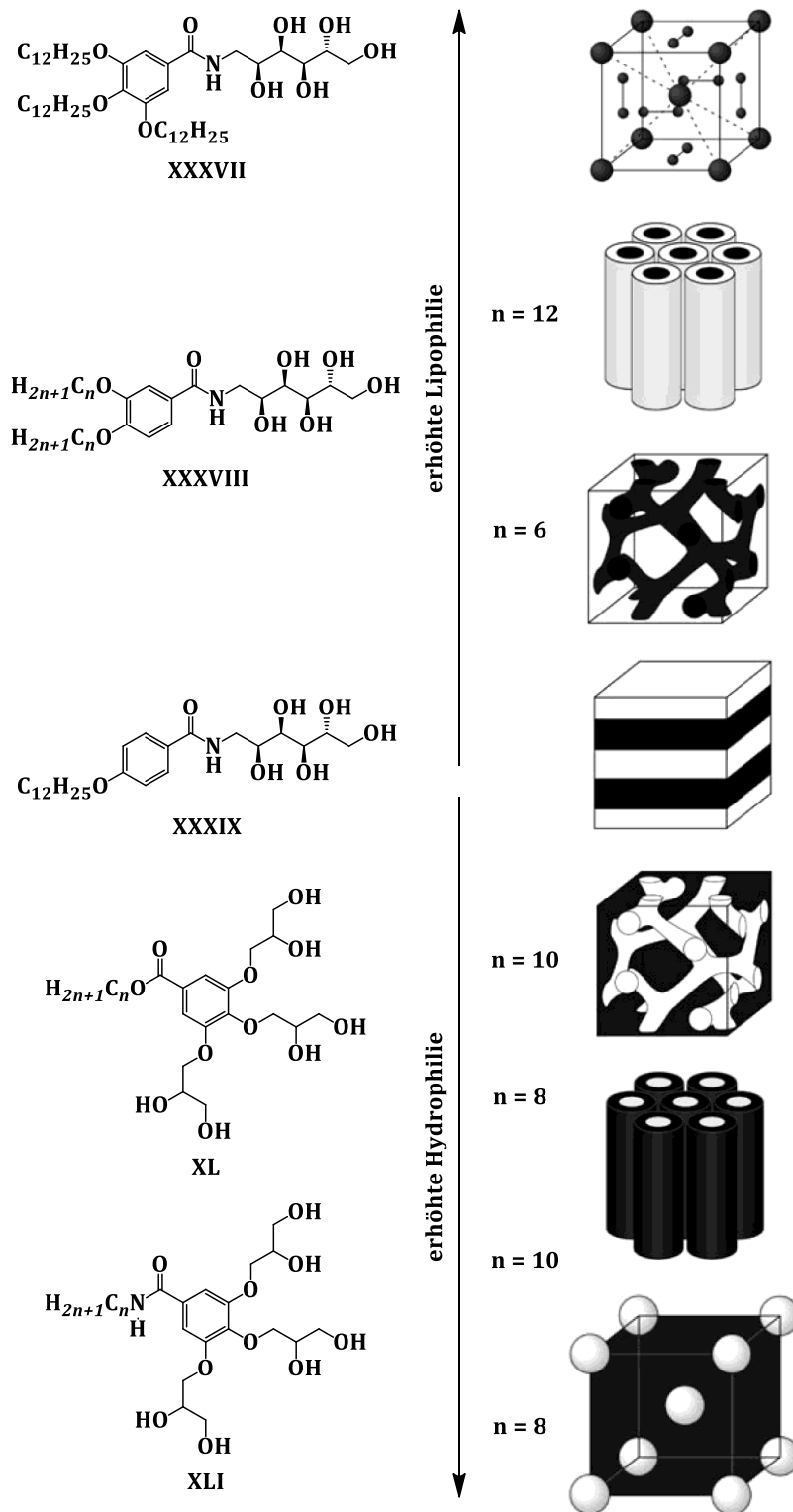


Abbildung 1-22: Einfluss der Molekülstruktur polyhydroxylierter Amphiphile auf die Morphologie der entstehenden Mesophasen.

Ein bedeutender Vorteil der supramolekularen Herangehensweise besteht darin, aus einfachen Selbstorganisationsprozessen komplexe Strukturen mit unterschiedlichen molekularen Bausteinen zu generieren. Dadurch kann aus einem begrenzten Satz von Ausgangskomponenten eine Vielzahl an Mesogenen aufgebaut werden.

Abbildung 1-23 zeigt ausgewählte Wasserstoffbrücken-Paare, die bereits früh in der Entwicklung supramolekularer Flüssigkristalle Anwendung fanden. Einige dieser Paare, wie das Benzoesäure/Pyridin-Paar und das Amid-Dimer, finden auch heute noch oftmals Verwendung bei der Gestaltung neuer supramolekularer Flüssigkristalle.^[165-167]

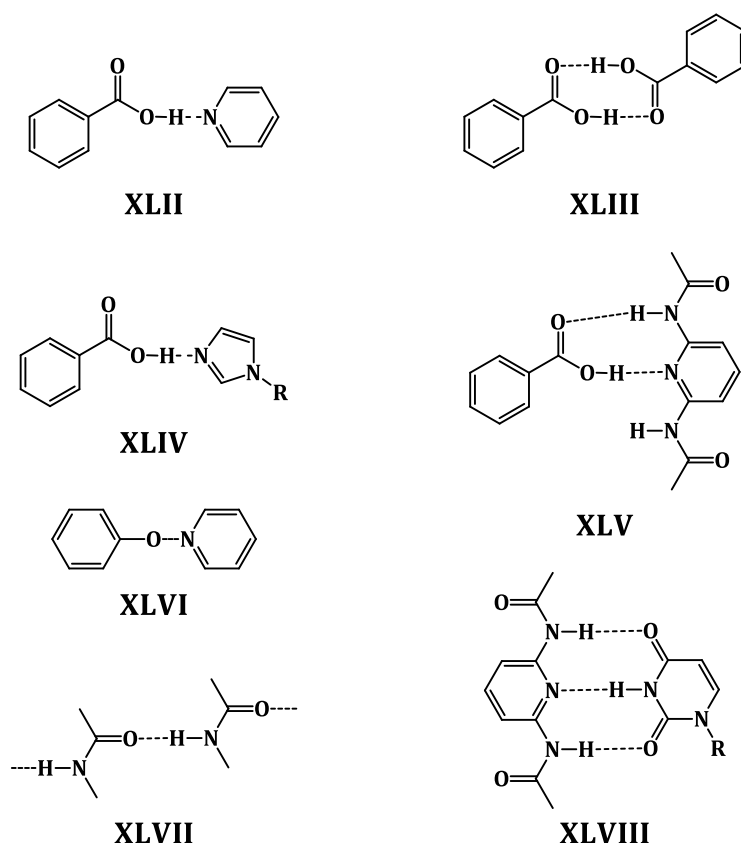


Abbildung 1-23: Ausgewählte Wasserstoffbrücken Bindungsmotive, die zur Bildung supramolekularer Flüssigkristalle eingesetzt werden.

Kresse et al.^[168] untersuchten flüssigkristalline Materialien sowohl mit gefalteten als auch gestreckten molekularen Strukturen, die aus ausgewählten Mono- und Dicarbonsäuren in Kombination mit Alkylpyridin-Derivaten oder Bipyridin synthetisiert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Länge der verwendeten Pyridinkomponente einen entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung der flüssigkristallinen Phase leistet. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen bleibt die (Pyridin) $N \cdots H-O$ -Wasserstoffbrückenbindung intakt, wodurch die Stabilisierung deutlich ausgeprägt ist. Diese Erkenntnisse eröffnen vielfältige Möglichkeiten, denn bereits die einfache Vermischung von Verbindungen mit Carboxyl- und Pyridylgruppen, im Bulk oder in Lösung, ermöglicht die gezielte Herstellung komplexer mesogener Materialien.

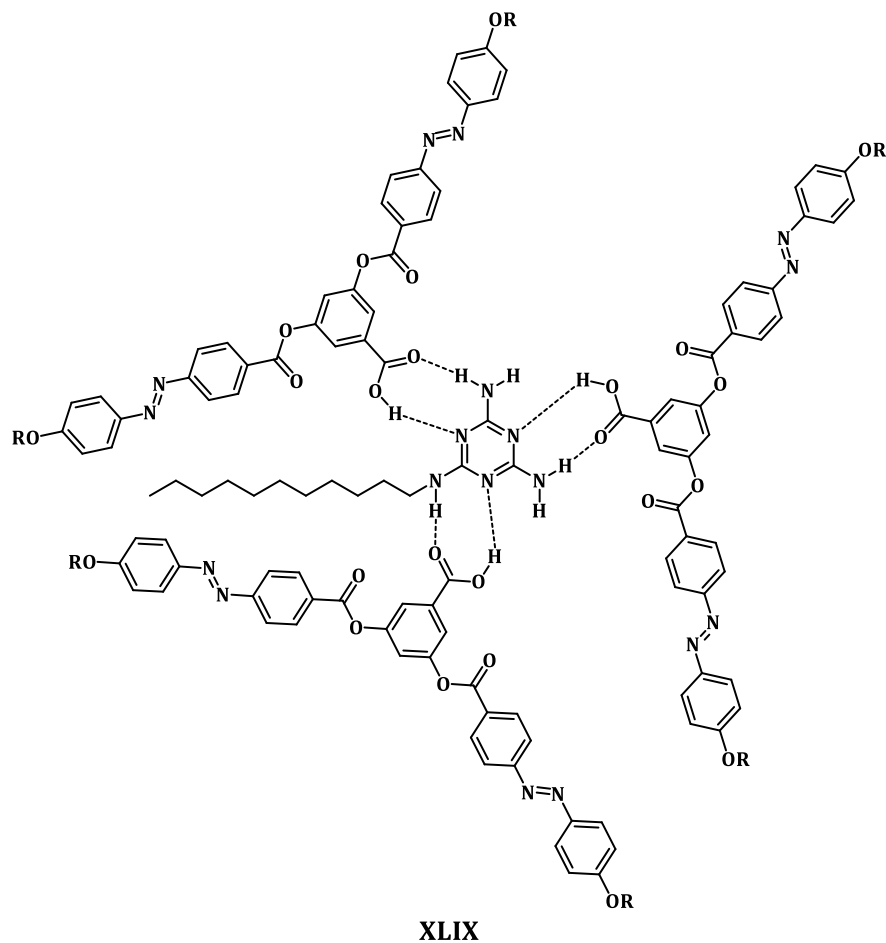


Abbildung 1-24: Von Serrano und Sierra^[169] publizierter tetramerer Melamin-Komplex.

Serrano und Sierra et al. berichteten über die Entwicklung tetramer Komplexe (**XLIX**), die durch die Assoziation von drei nicht-mesogenen, V-förmigen Säuren mit einem Melamin-Derivat entstehen. Die Wechselwirkungen des Melamin-Derivats mit den lateralen V-förmigen Bausteinen führt zur Ausbildung eines ungewöhnlich propellerartigen Mesogens, welches definierte kolumnar-rechtwinklige Strukturen bildet.^[169,170]

Yi und Kollegen untersuchten einen verwandten supramolekularen Komplex (**XLX**), bei dem eine V-förmige Säure, die an beiden Armen Nitril-Azobenzol-Einheiten trägt, um ein Melamin-Derivat koordiniert wird. Dieser mesogene Komplex zeichnet sich durch eine außergewöhnliche Empfindlichkeit gegenüber äußeren Stimuli wie Lichtbestrahlung und elektrischen Feldern aus. Die durch diese Stimuli induzierte molekulare Orientierung bleibt auch nach dem Abschalten der Einflüsse erhalten. Solche selbstorganisierten supramolekularen Systeme eröffnen Perspektiven für zukünftige

Anwendungen in der optischen Bildgebung sowie in der Informations- und Datenspeicherung.^[171]

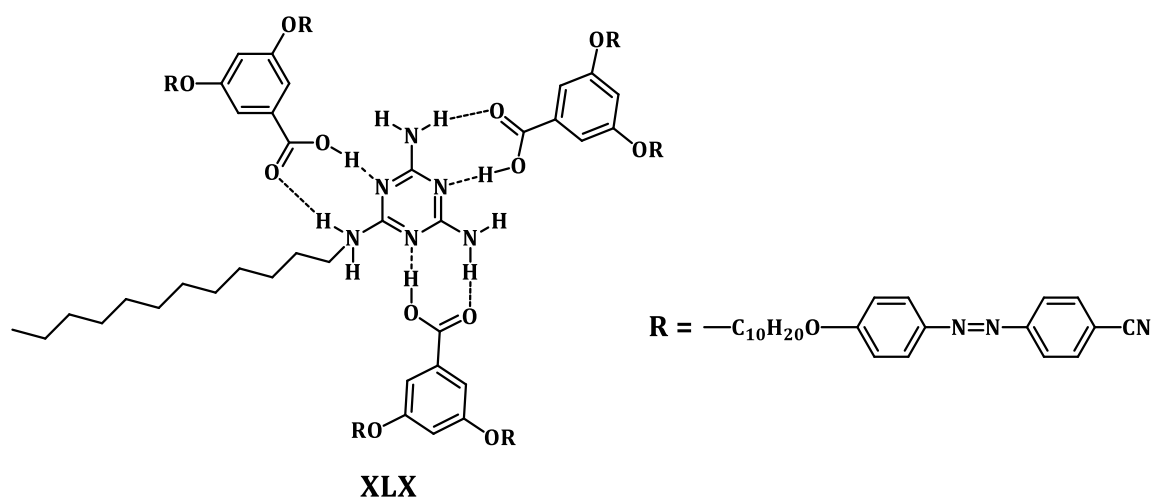


Abbildung 1-25: Von Yi et al.^[171] publizierter supramolekularer Komplex.

Des Weiteren untersuchten Serrano und Sierra Aggregate, die aus einem Tris(triazolyl)-triazin-Derivat und alkoxy-substituierten Benzoesäuren bestehen (**XLXI**). Mithilfe von NMR-Experimenten wurde der eindeutige Nachweis der Komplexbildung erbracht. Die Ergebnisse zeigten, dass in Lösung trotz eines anfänglichen 1:3-Mischungsverhältnisses (Triazin zu Säure) zunächst stabile 1:1-Komplexe entstehen, welche durch π - π -Wechselwirkungen eine ausgeprägte Neigung zur Selbstaggregation aufweisen. Im Festkörper weisen alle hergestellten Komplexe hexagonal-kolumnare Mesophasen mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:3.^[94]

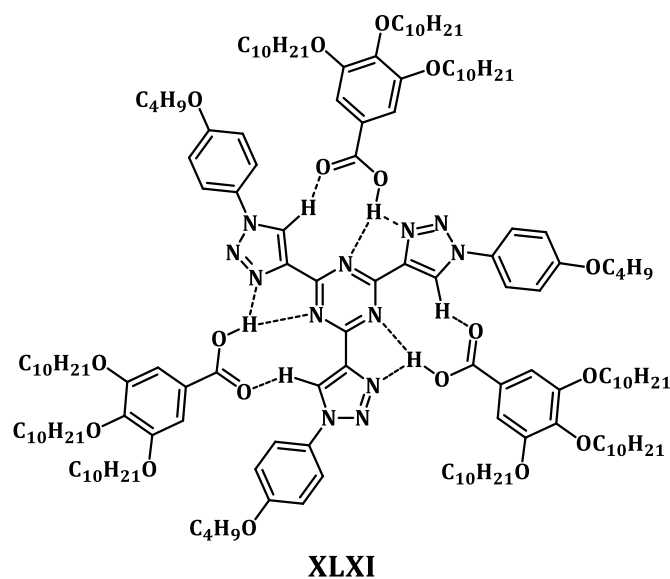
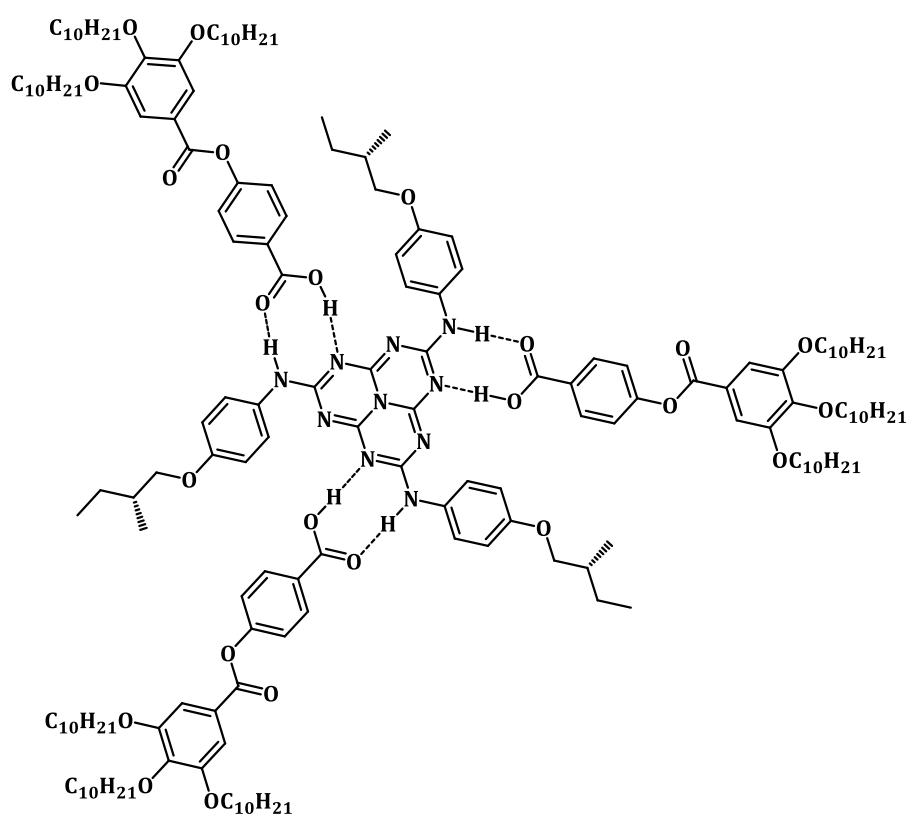


Abbildung 1-26: Von Serrano und Sierra^[94] publiziertes Tris(triazolyl)triazin-Aggregat.

Pal et al. berichteten über die Eigenschaften von Heptazin als C_3 -symmetrischer, diskotischer Kern. Dieser zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass er bereits bei Raumtemperatur stabile kolumnare Mesophasen bildet und im festen Zustand eine aggregationsinduzierte Lumineszenz aufweist. Eine weitere wesentliche Erkenntnis ihrer Studien war, dass die sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome des Heptazin-Kerns effektiv als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren fungieren. Diese Eigenschaft wurde gezielt zur Einführung chiraler Funktionalitäten in heptazinbasierte diskotische Flüssigkristalle genutzt (XLXII).^[172,173]



XLXII

Abbildung 1-27: Von Pal et al.^[172] publiziertes Heptazin-Aggregat mit chiralen Seitenketten.

Pal et al. veröffentlichten zusätzlich ein supramolekulares Donor-Akzeptor-System, in dem Heptazin- und Triphenylen-Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind.^[174] Durch diesen Aufbau resultiert eine räumliche Segregation von elektronenreichen und elektronenarmen Fragmenten, die eine optimale Anordnung für ambipolaren Ladungstransport begünstigt. Die Existenz dieser Anordnung wurde eindeutig durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt, und ein effizienter

Ladungstransport konnte nachgewiesen werden, was das Potenzial solcher Systeme für optoelektronische Anwendungen eindrucksvoll unterstreicht.

Die vorgestellten Erkenntnisse belegen eindrucksvoll, wie dynamische Wechselwirkungen die Eigenschaften flüssigkristalliner Materialien umfassend modulieren. Besonders hervorzuheben sind die vielfältigen Möglichkeiten, Selbstorganisationsprozesse gezielt zu steuern. Die Kombination von Wasserstoffbrücken, π - π - sowie Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eröffnet innovative Perspektiven in optischen Informationsspeichern, organischen Leuchtdioden, Sensoren und ambipolaren elektronischen Bauteilen. Die beschriebene molekulare Vielseitigkeit und strukturelle Flexibilität qualifiziert supramolekulare Flüssigkristalle als ein zukunftsweisendes Forschungsfeld mit weitreichendem Potenzial.

1.6 Analysenmethoden von Flüssigkristallen

Die materialwissenschaftlichen Eigenschaften von Flüssigkristallen werden vorwiegend anhand von Polarisationsmikroskopie und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Die Kombination beider Methoden liefert Einblicke in das thermische Verhalten und die molekulare Ausrichtung innerhalb der Mesophase. Für eine umfassende Charakterisierung bietet eine Röntgenstrukturanalyse ergänzend detaillierte Informationen zu Strukturen, Überstrukturen und der Anordnung der Mesogene in der jeweiligen Phase.

1.6.1 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie^[175-177] (POM) ist die wichtigste Methode zur direkten, temperaturabhängigen Untersuchung von Flüssigkristallen. Besonders wichtig ist dabei der Nachweis von Mobilität bei gleichzeitiger optischer Anisotropie. Eine gängige Vorgehensweise beruht auf dem sogenannten Scheren. Dabei wird das Deckglas bei stationärem Objektträger bewegt, wobei charakteristische verschmierte Texturen entstehen. Der Aufbau eines POMs ähnelt einem herkömmlichen Lichtmikroskop im Durchlichtmodus, ist jedoch zusätzlich mit je einem Polarisationsfilter zwischen Lichtquelle und Probe sowie zwischen Probe und Okular ausgestattet (Abbildung 1-28). Der erste Filter polarisiert das einfallende Licht linear. Der zweite Filter, als Analysator bezeichnet, ist meistens um 90° zum ersten Filter gedreht und kann das linear

polarisierte Licht somit vollständig ausblenden. Üblicherweise ist mindestens einer der Filter um 360° drehbar, wodurch das Licht wahlweise partiell oder gar nicht abgeschwächt wird.

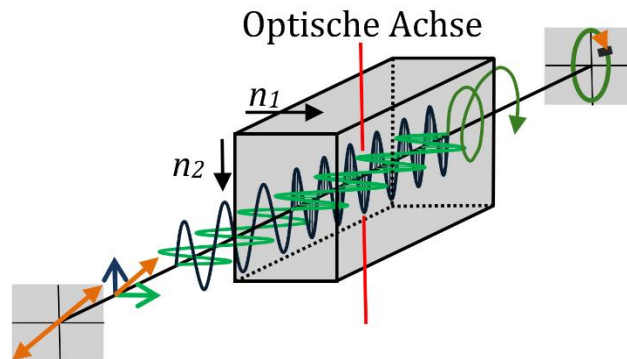


Abbildung 1-28: Einfluss von doppelbrechender Materie auf linear polarisiertes Licht. (orange: Polarisation des Lichts, blau: außerordentlicher Strahl, grün: ordentlicher Strahl, rot: optische Achse).

Beim Durchgang durch ein optisch anisotropes, doppelbrechendes Material (z. B. einen Kristall oder einen Flüssigkristall) wird das linear polarisierte Licht in zwei parallele Wellen aufgespalten. Der ordentliche Strahl (o-Strahl) verläuft ohne Ablenkung, während der außerordentliche Strahl (e-Strahl) abgelenkt wird. Beide Strahlen sind orthogonal zueinander linear polarisiert. Aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes im doppelbrechenden Material verändert sich ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit, sodass sie phasenverschoben austreten.

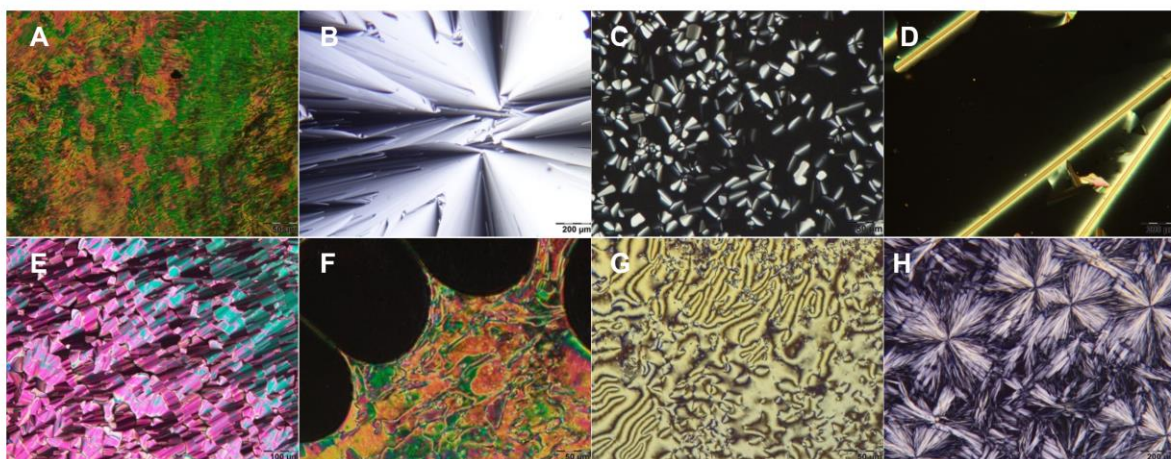


Abbildung 1-29: (A) verschmierte Textur nach dem Scheren; (B) fokal-konische Fächer; (C) pseudo-fokal-konische Fächer; (D) lineare Defekte; (E) Mosaiktextur; (F) Marmortextur; (G) Schlierentextur (nematisch, smektisch); (H) Kristallisation.

Die Superposition dieser Strahlen führt zu elliptisch oder zirkular polarisiertem Licht. Da ein Teil des transmittierten Lichts den Analysator passieren kann, erscheinen optisch anisotrope Materialien bei gekreuzten Polarisationsfiltern hell und häufig bunt. Diese Färbung entsteht durch Interferenz der ausgetretenen Wellen. In der Flüssigkristallforschung werden die beobachteten farbigen Bilder als Textur bezeichnet. Typischerweise wird die Probe zunächst erhitzt, bis das Verschwinden anisotroper Bereiche auf die Bildung der isotropen Phase hindeutet. Die dafür benötigte Temperatur wird als Klärpunkt bezeichnet. Anschließend folgt eine langsame Abkühlung, bei der sich doppelbrechende Domänen ausbilden und charakteristische Texturen entstehen. Kolumnare Ordnung manifestiert sich beispielsweise in fokal-konischen Fächern, pseudo-fokal-konischen Fächern, gradlinigen Defekten oder Mosaikstrukturen (Abbildung 1–29 B, C, D, E). Nematische oder smektische Phasen zeichnen sich hingegen durch Marmor- oder Schlieren-Texturen aus (Abbildung 1–29 F, G). Ein Schervorgang eignet sich zur Prüfung der Phasenmobilität, in Flüssigkristallen entsteht dabei eine charakteristische verschmierte Textur. Mithilfe der Polarisationsmikroskopie lässt sich zudem das kristalline Wachstum (Abbildung 1–29 H) eindeutig vom gleichmäßigen Fächerwachstum einer Mesophase unterscheiden. Diese Unterscheidung erfolgt sowohl anhand spezifischer Texturen als auch durch die Art des Wachstums und erlaubt eine präzise Zuordnung der jeweiligen Phase.

Eine homöotrope Orientierung der Kolumnen (Abbildung 1–30 A) führt zu einer besonderen Textur. Dabei verlaufen die Kolumnen senkrecht zur Glasoberfläche, sodass die optische Achse parallel zum einfallenden Licht \vec{k} liegt. Entlang der zur optischen Achse senkrechten Ebene ist der Brechungsindex (n_1, n_2) rotationssymmetrisch, was in beiden Teilstrahlen einen identischen Gangunterschied bewirkt, wodurch die Polarisationsrichtung des austretenden Lichts unverändert bleibt.^[178]

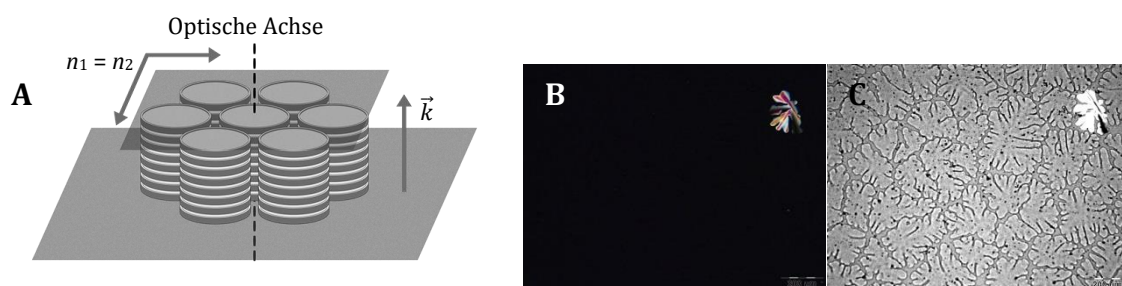


Abbildung 1–30: (A) Homöotrope Orientierung, (B) Textur bei homöotroper Orientierung; gekreuzte Polfilter, (C) Textur 60° gedrehte Polfilter (dendritische Domänen).

Bei gekreuzten Polarisationsfiltern wird das Licht dadurch vollständig vom Analysator ausgeblendet und ein schwarzes Bild entsteht (Abbildung 1–30 B). Häufig zeigt sich jedoch dendritisches Wachstum in homöotrop orientierten Domänen und Domänengrenzen (Mikrodefekte). Durch eine leichte Verdrehung des Analysators, beispielsweise um 60° , lässt sich dieses dendritische Wachstum aus der isotropen Schmelze noch deutlicher beobachten (Abbildung 1–30 C).

1.6.2 Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie^[177,179] (DSC) stellt neben der Polarisationsmikroskopie die zweitwichtigste Methode zur Bestimmung flüssigkristalliner Eigenschaften dar und erlaubt eine präzise Ermittlung von Übergangstemperaturen sowie Übergangsenthalpien. In einem Leistungskompensationskalorimeter werden Probe und Referenz jeweils mithilfe separater Heizelemente und Temperaturfühler überwacht (Abbildung 1–31 A). Während mehrerer Heiz- und Kühlzyklen mit festem Temperaturgradient hält ein Regelkreis die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz konstant bei $\Delta T = 0$ K. Sobald ein nicht-isothermer Übergang in der Probe stattfindet, wird die Heizleistung angepasst, damit der Temperaturunterschied bei null bleibt. Da die Heizleistung proportional zur elektrischen Spannung und zum Wärmestrom ist, entsteht aus dem Stellwert des Regelkreises das Thermogramm, in dem der Wärmefluss gegen die Temperatur aufgetragen wird. Nicht-isotherme Umwandlungen äußern sich dort als exotherme (z. B. Kristallisation) oder endotherme (z. B. Schmelzen) Signale (Abbildung 1–31 B).

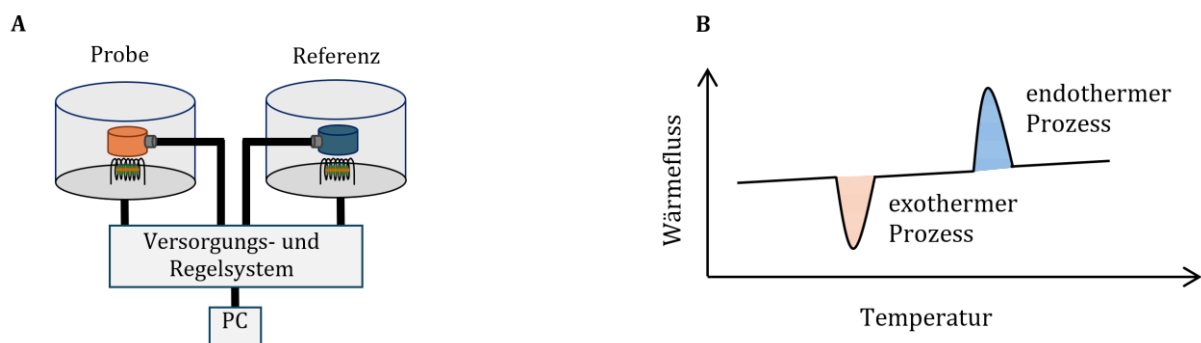


Abbildung 1–31: (A) schematischer Aufbau eines Kalorimeters, (B) DSC-Thermogramm.

Durch Integration der Flächen dieser Signale können die Übergangsenthalpien bestimmt werden. Aufgrund ihrer hohen Viskosität kristallisieren Flüssigkristalle häufig unvollständig, weshalb die Kristallisationssignale in den Kühlkurven oft geringere Übergangsenthalpien aufweisen oder ganz ausbleiben. Auch bei erneutem Heizvorgang können die Schmelzenthalpien deutlich kleiner ausfallen als im ersten Heizzyklus. Darüber hinaus treten bei Flüssigkristallen oft Glasübergänge auf, die sich in den Thermogrammen als Stufen zeigen.

Bei der Isolierung flüssigkristalliner Substanzen können solvent- und temperaturabhängige Modifikationen entstehen. Um die thermische Vorgeschichte zu eliminieren, werden daher mehrere Heiz- und Kühlzyklen per DSC aufgezeichnet. Übergangsenthalpien und -temperaturen (Onset-Werte) werden üblicherweise der zweiten Heizkurve entnommen. Diskotische Flüssigkristalle zeigen charakteristische Enthalpieänderungen. Während die Schmelzpunkte meist Werte oberhalb von $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erreichen, bedingt durch die Kristallisation der aliphatischen Ketten, liegen die Klärpunkte in der Regel unter $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für gewöhnlich übersteigen die Schmelzenthalpien die Klärenthalpien um das Zwei- bis Zwanzigfache. Zusätzliche Übergänge wie Mesophasenumwandlungen sind in DSC-Messungen gelegentlich nicht erkennbar, da ihre Enthalpieänderungen meist noch geringer ausfallen.

1.6.3 Röntgendiffraktometrie

Das Polarisationsmikroskop (POM) liefert grundlegende Informationen über die Strukturen von Mesophase. Um jedoch Details zur Anordnung von Kolumnen (2D-Ordnung), zu molekularen und kolumnaren Abständen sowie zu Korrelationslängen zu erhalten, wird zweidimensionale Röntgenbeugung an orientierten Fasern verwendet.^[180-182] Dabei wird die Konformation in einem Filament untersucht, nachdem die Substanz in der Mesophase extrudiert wurde. Die dabei wirkenden Scherkräfte richten die Moleküle entlang eines gemeinsamen Direktors aus. Die Diffraktogramme zeigen daraufhin charakteristische Reflexlagen (Abbildung 1–32), deren Positionen auf die spezifische Ausrichtung der Kolumnen schließen lassen.

Da Röntgenstrahlen im Gegensatz zu sichtbarem Licht nur geringfügig gebrochen und von leichten Atomen wie Kohlenstoff kaum absorbiert werden, basiert die Röntgenanalyse auf der Beugung (elastischen Streuung) an den Elektronen der Probe.

Die Intensität der gebeugten Strahlung wird durch die relativen Phasenlagen der gestreuten Strahlenbündel und die Abstände der Streuzentren (Atome) bestimmt. Die resultierenden Diffraktogramme sind punktsymmetrisch um ihren Mittelpunkt (Abbildung 1–32 A, B). Auf dem Radius wird der Winkel 2θ abgebildet, welcher nach der Bragg-Gleichung (Gleichung 1.1) direkt mit dem Netzebenenabstand korreliert.

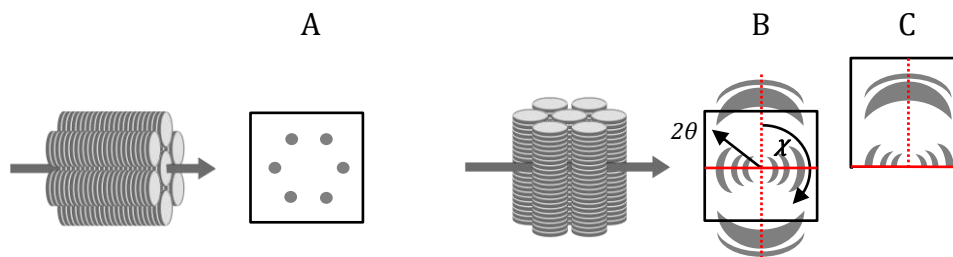


Abbildung 1–32: Diffraktogramme in Abhängigkeit der Kolumnenausrichtung im Röntgenstrahl (blauer Pfeil) (A) parallel zur Kolumnenachse, (B+C) senkrecht zur Kolumnenachse; (C) gekippter Detektor; Äquator (rote Linie); Meridian (rot gestrichelt), Quadrat = Detektorfeld.

Die konzentrische Skala gibt χ an, wobei zwei Halbkreise von 0° bis 180° und 0° bis -180° definiert sind. Diffraktogramme entstehen oftmals mithilfe eines gekippten Detektors, der im Weitwinkelbereich Signale bei senkrechter Faserlage erfasst (Abbildung 1–32 C). Diese beiden Weitwinkelsignale befinden sich auf dem Meridian (rot gestrichelte Linie). Das diffusere, breite Signal, auch Halo genannt, weist auf den mittleren Abstand der flüssigen Peripherie (Alkylketten) hin. Intrakolumnare Korrelationen (π - π -Abstände) sind meist etwas definierter und liegen bei attraktiven Wechselwirkungen in den Kolumnen zwischen $3,4 \text{ \AA}$ und $3,6 \text{ \AA}$. Die Signale auf dem Äquator (rote Linie) veranschaulichen das zweidimensionale Gitter der Kolumnen. Mithilfe des detektierten Winkels lässt sich schließlich nach der Bragg-Gleichung der Netzebenenabstand berechnen.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.1)$$

In diskotischen Flüssigkristallen liegen die Kolumnen entlang ihrer Achse als Fluid vor, sodass sich ausschließlich zweidimensionale Gitter ausbilden, denen lediglich h- und k der Millerschen Indizes zugeordnet werden. Grundsätzlich existieren vier mögliche Kolumnenanordnungen: hexagonal, quadratisch, rechtwinklig oder schiefwinklig. Die Position der Netzebenen wird von der geometrischen Anordnung bestimmt (Gleichungen 1.2–1.4), wobei h und k die Miller-Indizes, d den Netzebenenabstand, a und b die Gitterparameter sowie α und β die Winkel der Elementarzelle beschreiben.

hexagonal:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}x \frac{1}{a^2}x(h^2 + k^2 + hk) \tag{1.2}$$

rechtwinklig:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \tag{1.3}$$

schiefwinklig:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hk \cos \beta}{ab \sin^2 \beta} \tag{1.4}$$

Zusätzliche Kolumnen erweitern die Elementarzelle und induzieren weitere Symmetrieoperationen. Innenzentrierte Elementarzellen entstehen durch destruktive Interferenz, wodurch bestimmte (h,k)-Kombinationen ausgelöscht werden (Abbildung 1-33 A). Selbst hochgeordnete Mesophasen mit dreidimensionalen Korrelationen sind möglich, deren Zuordnung jedoch durch unscharfe Signale erschwert wird. Besonders hervorzuheben ist eine helikale Ordnung innerhalb der Kolumnen, welche sich meist durch Kleinwinkelsignale auf dem Meridian erkennen lässt. Diese Signale sind häufig aufgespalten und treten zwischen Meridian und Äquator auf (Abbildung 1-33 B, C). Eine anschließende Projektion auf den Meridian ermöglicht die exakte Bestimmung des Wiederholungsabstands (Abbildung 1-33 C). Bei C₃-symmetrischen Molekülen kommt die Helix bereits bei einer Rotation um 120° zur Deckung, sodass der ermittelte Abstand der Anzahl an Molekülen pro 120° entspricht.

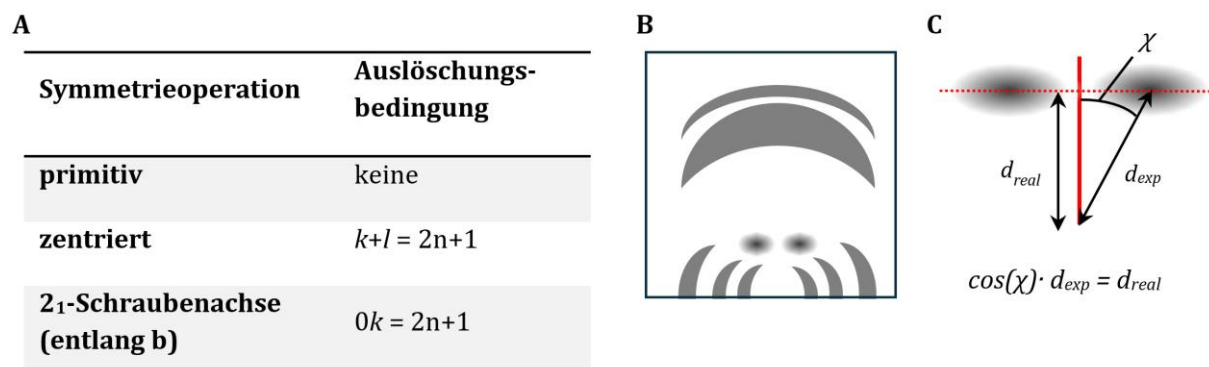


Abbildung 1-33: (A) ausgewählte Auslöschungsbedingungen; (B) schematisches Beugungsmuster bei dem Vorliegen einer Helix; (C) Umrechnung der realen Reflexlage auf den Meridian (rote Linie).

1.6.4 Optische Spektroskopie

Die UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie dienen der Untersuchung elektronischer Übergänge, bei denen Photonen entweder absorbiert oder emittiert werden.^[180,183,184] Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, lassen sich vier fundamentale Prozesse

unterscheiden: Reflexion, Transmission, Streuung und Absorption (Abbildung 1–34). An der Phasengrenzfläche wird die Strahlung zunächst reflektiert. Dringt sie in die Probe ein, erfolgt entweder eine ungehinderte Transmission oder eine Streuung in alle Richtungen durch die Moleküle der Lösung. Erst die Absorption der Strahlung führt zur Anregung der Moleküle.

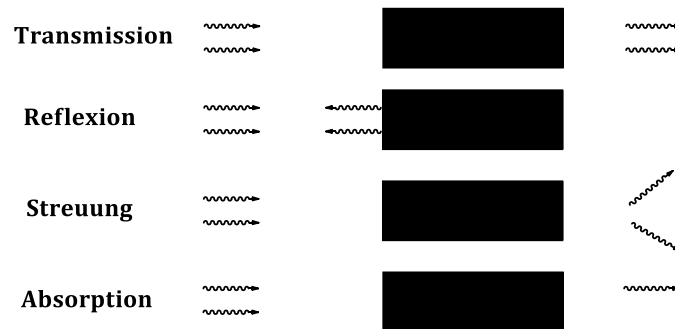


Abbildung 1–34: Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit Materie.

Die Absorption eines Photons führt dazu, dass ein Molekül vom elektronischen Grundzustand S_0 in einen Schwingungszustand v_n eines elektronisch angeregten Zustands S_n übergeht. Aus diesem angeregten Zustand ergeben sich mehrere Wege zurück in den Grundzustand. Die verschiedenen strahlenden und strahlungslosen Prozesse werden anhand eines Jablonski-Diagramms (Abbildung 1–35) veranschaulicht.

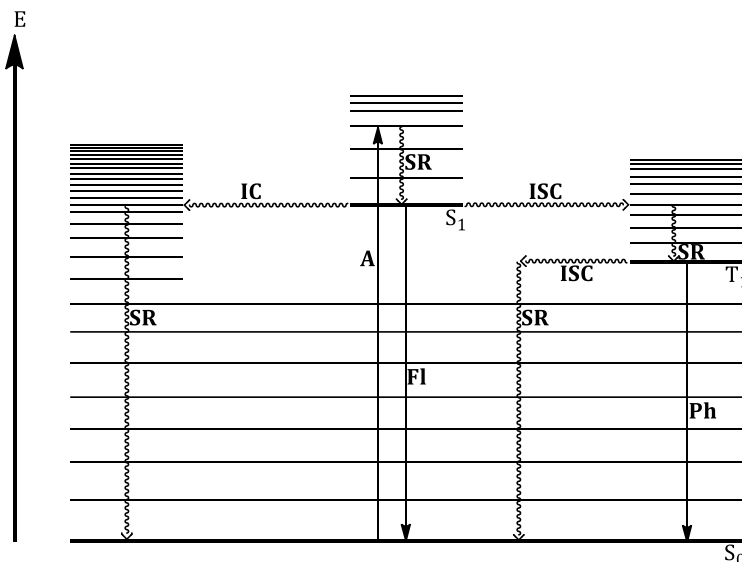


Abbildung 1–35: Jablonski-Diagramm. Veranschaulichung der möglichen Übergänge von Valenzelektronen nach Anregung. A: Absorption, FI: Fluoreszenz, Ph: Phosphoreszenz, SR: Schwingersrelaxation, IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem Crossing.

Die Kasha-Regel^[185] besagt, dass strahlende Übergänge stets aus dem Schwingungsgrundzustand eines angeregten Zustands erfolgen. In der Konsequenz

erfolgt die Emission eines Photons durch Fluoreszenz stets nach vorangegangener Schwingungsrelaxation, wodurch das emittierte Photon weniger Energie besitzt als das absorbierte. Dies führt zu einer Rotverschiebung, da das emittierte Licht eine größere Wellenlänge aufweist. Der Unterschied zwischen den Absorptions- und Emissionsmaxima wird als Stokes-Verschiebung (Gleichung 1.5) bezeichnet. Neben der Fluoreszenz, die auf Übergängen zwischen elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität beruht, kann auch Phosphoreszenz beobachtet werden, welche stets aus Triplett-Grundzuständen erfolgt.^[186]

$$\tilde{\nu}_{Stokes} = \frac{1}{\lambda_{Absorption}} - \frac{1}{\lambda_{Emission}} \quad (1.5)$$

Zur Quantifizierung der Absorption wird der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_λ herangezogen. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 1.6) beschreibt er, in welchem Ausmaß die Lichtintensität beim Durchgang durch eine Probe einer gewissen Schichtdicke d in einer Lösung einer bestimmten Konzentration c abgeschwächt wird.

$$\epsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{c \cdot d} \quad (1.6)$$

Das Franck-Condon-Prinzip^[187,188] bestimmt, mit welcher Intensität elektronische Übergänge in einem Spektrum erscheinen. Es nimmt an, dass der Kernabstand während Absorptions- und Emissionsprozessen nahezu konstant bleibt. Analog zur Born-Oppenheimer-Näherung, die die erheblichen Massenunterschiede zwischen schweren Atomkernen und leichten Elektronen berücksichtigt, erfolgen Elektronenübergänge in der Größenordnung von etwa 10^{-15} s, während die Schwingungsperiode der Atomkerne ungefähr 10^{-13} s beträgt. Dadurch laufen Elektronenübergänge um mehrere Größenordnungen schneller ab als strukturelle Änderungen der Kernpositionen.

Nach der Boltzmann-Verteilung befinden sich die meisten Moleküle bei Raumtemperatur im Grundzustand, weshalb eine Anregung überwiegend aus diesem Zustand erfolgt. Dabei wird jener Schwingungszustand des angeregten Niveaus erreicht, der das größte Überlappungsintegral mit dem Grundzustand aufweist (Abbildung 1-36). Da elektronische Übergänge einer Wahrscheinlichkeitsverteilung folgen, zeigen Fluoreszenz- und UV-Vis-Spektren anstelle scharfer Linien breitgefächerte Banden. Je höher die Übergangswahrscheinlichkeit, desto intensiver erscheint die entsprechende Bande im Spektrum.

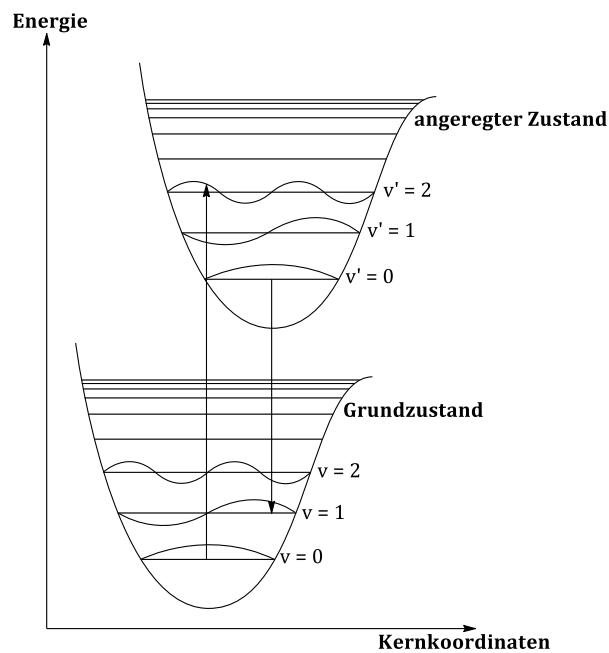


Abbildung 1-36: Schematische Darstellung der Potentialkurven von Grund- und angeregten Zustand für ein zweiatomiges Molekül mit Schwingungszustandsfunktionen.

Lösungsmittelpolarität, pH-Wert, Grenzflächen und Aggregation beeinflussen die energetischen Zustände von Molekülen,^[189] wodurch sich Stokes-Verschiebung sowie Lage und Form der Absorptions- und Emissionsbanden ändern. Dieser Effekt beruht auf intermolekularen Wechselwirkungen wie Dipol–Dipol, Dipol–induzierter Dipol, Dipol–Ion, Ion–Ion, Wasserstoffbrücken zwischen Probe und Solvens. Die Gesamtheit dieser Einflüsse wird als Solvatochromie bezeichnet und beeinflusst maßgeblich die elektronische Struktur von Grund- und angeregten Zuständen. Eine Blauverschiebung (Hypsochromie) gilt als negative, eine Rotverschiebung (Bathochromie) als positive Solvatochromie. Zur quantitativen Beschreibung der Lösemittelpolarität existieren verschiedene Skalen, darunter die Reichardt-Skala (Abbildung 1-37).^[186]

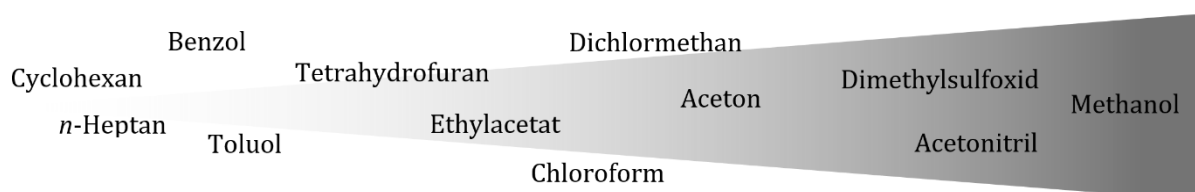


Abbildung 1-37: Polarität nach Reichardt (nach rechts zunehmender $E_T(30)$ -Wert).

Das Fluoreszenzverhalten wird maßgeblich von der Solvathülle des Chromophors beeinflusst. Beim Übergang vom Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand

ändert sich das Dipolmoment, während die Lösungsmittelmoleküle zunächst in ihrer an S_0 ausgerichteten Konfiguration verbleiben. Dadurch wird der angeregte Zustand S_1^* kurzfristig destabilisiert. Erst durch die Reorientierung der Solvensmoleküle stabilisiert sich dieser Zustand zugunsten des energetisch günstigeren Gleichgewichtszustands S_1 . Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt durch Emission eines Photons aus S_1 .

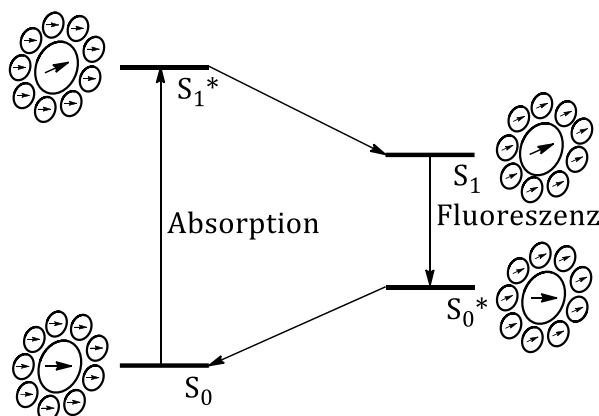


Abbildung 1-38: Auswirkung der Solvathülle auf die Fluoreszenz.

Zu diesem Zeitpunkt verbleiben die Lösungsmittelmoleküle noch in der Anordnung des angeregten Zustands, was zu einem instabilen Grundzustand S_0^* führt. Eine anschließende Reorientierung der Solvenshülle stellt schließlich den stabilen Grundzustand S_0 wieder her. Die Energiedifferenz ΔE zwischen S_1 und S_0^* hängt dabei von der Lösungsmittelstabilisierung ab. Eine stärkere Stabilisierung von S_1 führt zu einer Abnahme der Emissionsenergie. Wird S_1 sehr stark stabilisiert, dominieren strahlungslose Prozesse wie Schwingungsrelaxation (SR) und Innere Konversion (IC), sodass die Fluoreszenz nahezu vollständig unterdrückt wird.

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz definiert das Verhältnis zwischen emittierten und absorbierten Photonen. Aus diesem Grund werden die Emissionsspektren anhand der Absorptionsintensität bei der jeweiligen Anregungswellenlänge normiert. In dieser Arbeit diente Chininsulfat als Referenzstandard, das bei Anregungswellenlängen zwischen 220 nm und 380 nm eine konstante Quantenausbeute von 57,7 % aufweist. Mithilfe von Formel 1.7 lassen sich aus den Integralen der Emissionsbanden von Chininsulfat und der Probe entsprechende Verhältnisse bestimmen, um die Quantenausbeute der Probe zu berechnen.^[187]

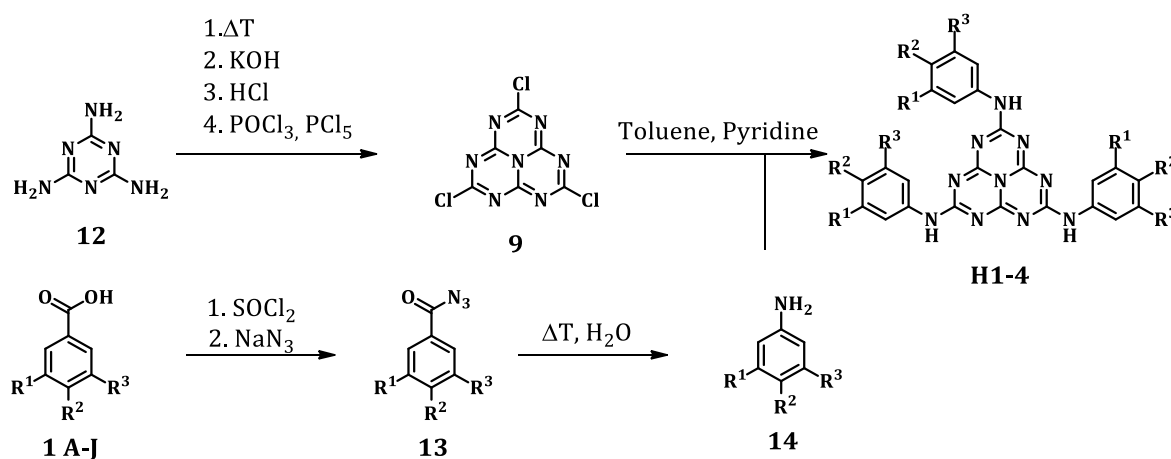
$$Q = Q_R \cdot \frac{I \cdot OD_R \cdot n^2}{I_R \cdot OD \cdot n^2_R} \quad (1.7)$$

2 Heptazin Mischungen

In diesem Kapitel werden supramolekulare Flüssigkristallaggregate aus funktionalisierten Heptazinen und Alkoxybenzoesäure- bzw. -benzamidliganden vorgestellt, wobei das Augenmerk auf der Selbstassemblierung durch Wasserstoffbrücken und π - π -Stacking liegt. Betrachtet werden dabei strukturelle Einflussfaktoren auf die resultierende Mesomorphie sowie deren Relevanz für das gezielte molekulare Design adaptiver Materialien.

2.1 Synthese

Der Heptazinkern wurde in Anlehnung an die Methode von Schnick et al.^[191] synthetisiert (Schema 2-1). Ausgangspunkt war die thermische Kondensation von Melamin zu Melon, einem oligomeren graphitischen Kohlenstoffnitrid ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Die anschließende Behandlung mit Kaliumhydroxid ermöglichte die Depolymerisation zu monomeren Einheiten. Durch Protonierung entstand Cyamelursäure, die mittels eines Reagenzgemischs aus PCl_5 und POCl_3 in das entsprechende Trichlorderivat überführt wurde. Die Isolierung des Cyamelurchlorids (**9**) erfolgte gemäß dem Verfahren von Kroke et al.^[192] durch Soxhlet-Extraktion. Nach anschließender Sublimation zeigte das erhaltene Trichlorheptazin ein deutlich verbessertes Reaktionsverhalten. Die funktionelle Modifikation erfolgte über nukleophile Substitution der Chloratome mit Alkoxyanilinen, die zuvor durch eine Curtius-Umlagerung aus den jeweiligen Benzoesäuren (**1 A-J**) synthetisiert worden waren.

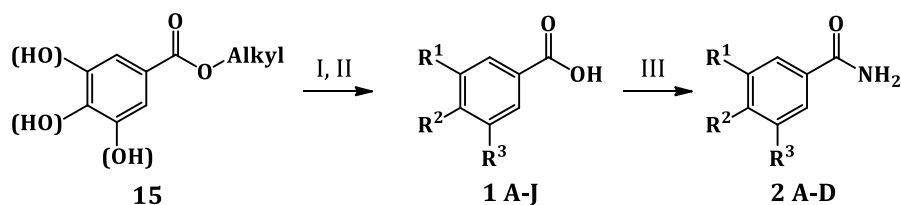


Schema 2-1: Synthese der Triarylaminohexazin-Derivate.

Tabelle 2-1: Substitutionsmuster der Trisarylaminoheptazin-Derivate.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
H1	H	OC ₁₀ H ₂₁	H
H2	H	H	OC ₁₀ H ₂₁
H3	OC ₁₀ H ₂₁	H	OC ₁₀ H ₂₁
H4	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁

Die Alkoxybenzoesäuren (**1**) wurden durch Alkylierung der Hydroxybenzoe-Ester (**15**) und nachfolgende alkalische Hydrolyse dargestellt (Schema 2-2). Die entsprechenden Benzamide (**2**) entstanden durch Umsetzung der Säuren zu den jeweiligen Säurechloriden, gefolgt von einer Reaktion mit wässrigem Ammoniak in Dioxan.



Schema 2-2: Syntheseroute für Benzoesäuren (**1 A-J**) bzw. -amide (**2 A-D**). I: Alkylbromid, K₂CO₃, ACN; II: KOH, EtOH, III: 1. SOCl₂, 2. NH₄OH.

Die Aggregate (**16**) wurden durch Vermischen der Komponenten im Verhältnis 1:3 in Methylenchlorid hergestellt. Nach mehrstündigem Rühren der Lösung erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Evaporation, wodurch das Hybridmaterial isoliert wurde.

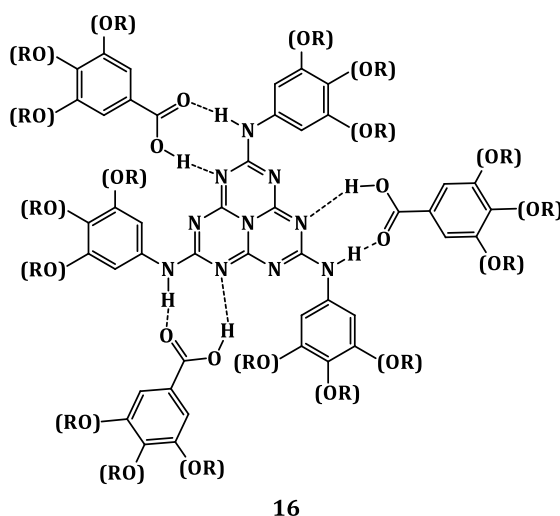


Abbildung 2-1: Strukturvorschlag für die untersuchten Aggregate.

Tabelle 2-2: Substitutionsmuster der hergestellten Liganden.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
4-Acid ₁₀	H	OC ₁₀ H ₂₁	H
3,4-Acid ₁₀	H	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁
3,5-Acid ₁₀	OC ₁₀ H ₂₁	H	OC ₁₀ H ₂₁
3,4,5-Acid ₁₀	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁
3-Acid ₁₀	H	H	OC ₁₀ H ₂₁
3,4-Acid _{8.1.1}	H	3,7-dimethyloctyl	3,7-dimethyloctyl
3,4-Acid _{(-)-8.1.1*}	H	(-)-3,7-dimethyl-oct-6-en-1-yloxy	(-)-3,7-dimethyl-oct-6-en-1-yloxy
3,4-Acid ₁₂	H	OC ₁₂ H ₂₄	OC ₁₂ H ₂₄
3,4-Acid ₁₄	H	OC ₁₄ H ₂₆	OC ₁₄ H ₂₆
3,4-Amid ₁₀	H	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁
3,4,5-Amid ₁₀	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁	OC ₁₀ H ₂₁
4-Amid ₁₀	H	OC ₁₀ H ₂₁	H
3,4-Amid ₁₂	H	OC ₁₂ H ₂₄	OC ₁₂ H ₂₄

2.2 Thermische Eigenschaften

Die Mischungen wurden mittels Differenzkalorimetrie (DSC) und Polarisationsmikroskopie (POM) untersucht. Die Phasenübergänge ausgewählter Beispiele sind in Tabelle 2-3 dargestellt (vollständige Tabelle siehe Kapitel 9.5). Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen an strukturell verwandten Verbindungen zeigte die decyloxy-substituierte Verbindung **H4** keine Mesomorphie, sondern ein amorphes Glasverhalten. Wang et al.^[83] berichteten für das C₁₂-Homologe eine kolumnare Phase, während Pal et al.^[97] beim C₈-Analogon eine smektische Phase identifizierten. Bereits die Verlängerung oder Verkürzung der Alkoxykette um zwei Methylengruppen führt somit zu einem drastischen Wechsel des Selbstorganisationsverhaltens – von smektisch über amorph zu kolumnar. Diese Beobachtung verdeutlicht die hohe Sensitivität der Systeme gegenüber der Kettenlänge und betont die Relevanz der in diesem Kapitel analysierten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

In der Mischungsreihe **H3/H4** ließ sich Mesomorphie weitestgehend nicht eindeutig nachweisen, die ermittelten Daten blieben uneindeutig. Eine vertiefende Diskussion dieser Systeme erfolgt daher nicht in diesem Kapitel. Sämtliche experimentellen Einzelheiten sind im entsprechenden Abschnitt des Experimentalteils dokumentiert.

Tabelle 2-3: Übergangstemperaturen ausgewählter Heptazin(-Mischungen). Vollständige Tabelle siehe Kapitel 9.5.

		Schmelzpunkt* [°C]	Klärpunkt* [°C]	Sonstige Beobachtungen
H1	H1	204	258	Monotrop
	H1 x 4-Acid₁₀	15 - 36	209-236 (d)	Übergänge bei 95, 111, 138, 174 °C
	H1 x 3,4-Acid₁₀	77 - 95 (d)	186 - 216	
	H1 x 3,5-Acid₁₀	3 - 21	185 - 215	
	H1 x 3,4,5-Acid₁₀	53 - 75	161 - 192 (d)	
	H1 x 3-Acid₁₀	88 - 100	196- 228	
	H1 x 4-Amid₁₀	85 - 137	184 - 221 (d)	Intensives Signal von 90 - 135 °C
	H1 x 3,4-Amid₁₂	92 - 120 (d)	122 - 142 (d)	Breites Signal von 142 - 215 °C
	H1 x 3,4-Acid_{8.1.1}	-13 - 30	163 - 205 (d)	
	H1 x 3,4-Acid₁₂	73 - 111	175 - 199	
H1 x 3,4-Acid₁₄	72 - 93	201 - 228	Breiter Übergang von -16 - 55 °C	
H2	H2	90 - 110	185 - 192	Intensives Signal am Klärpunkt
	H2 x 4-Acid₁₀	92 - 137	201 - 224	
	H2 x 3,4-Acid₁₀	48 - 62	172 - 196	Signal von 95 - 115 °C
	H2 x 3,5-Acid₁₀	71 - 86	159 - 185	
	H2 x 3,4,5-Acid₁₀	38 - 51	135 - 167	Endotherme Kristallisation, dann Schmelzen
	H2 x 3-Acid₁₀	4 - 43	190 - 201	
	H2 x 3,4-Amid₁₀	39 - 53 (d)	84 - 134	Übergang bei 60 °C
	H2 x 3,4,5-Amid₁₀	33 - 44	95 - 124 (d)	
	H2 x 4-Amid₁₀	59-135	175 - 193	Kühlkurve: Zwei Übergänge bei 39 und 94 °C
	H2 x 3,4-Amid₁₂	83 - 142 (d)	139 - 152	
H2 x 3,4-Acid_{8.1.1}	ca. -21 - 9	165 - 183	Sehr breiter Schmelzübergang	
H4	H4	45-65	—	Nicht Mesogen

*Werte aus der zweiten Heizkurve. DSC-Kurven für Abkühlvorgänge siehe Anhang. (d) = Doppelübergang.

Die Mischungen mit **H1** und **H2** lieferten die eindeutigsten Ergebnisse, insbesondere jene mit Benzamid-Derivaten, die deutlich verbreiterte Mesophasen zeigten. Reines **H1** besitzt beim Abkühlen eine monotrope Mesophase von etwa 54 °C Breite, während seine

Mischungen über viermal breitere, enantiotrope Mesophasen von bis zu 221 °C (**H1 x 4-Acid₁₀**) aufwiesen.

In den meisten Mischungen führten Wechselwirkungen mit den Liganden zu einer Absenkung der Schmelz- und Klärtemperaturen im Vergleich zum reinen Heptazin. Eine Ausnahme stellten die Systeme **H2 x 4-Acid₁₀** und **H2 x 3-Acid₁₀** dar, beide basierend auf mono-substituierten (*meta/para*)-Alkoxybenzoesäuren, bei denen eine Erhöhung der Klärtemperaturen beobachtet wurde. Während bei **H2 x 4-Acid₁₀** auch der Schmelzpunkt anstieg, zeigte **H2 x 3-Acid₁₀** hingegen eine Verringerung des Schmelzpunktes (Abbildung 2-2). Diese Ergebnisse deuten auf unterschiedliche Stabilisierungseffekte in Abhängigkeit von Substitutionsmuster und Ligandenstruktur hin.

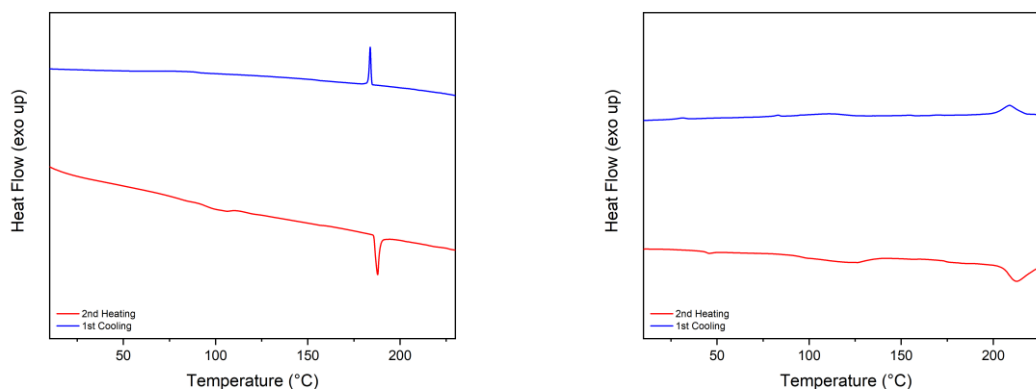


Abbildung 2-2: DSC von H2 (links) und H2 x 4-Acid₁₀ (rechts), erhöhter Klärpunkt für H2 x 4-Acid₁₀ deutlich erkennbar.

Mehrere Mischungen zeigten im Temperaturbereich von 90–120 °C vergleichbare Übergangsmuster. Diese lassen sich vermutlich auf eine Abschwächung oder Auflösung der Wasserstoffbrückenbindungen zurückführen. Unterhalb dieses Bereichs liegt das Material offenbar als geordneter Koordinationskomplex vor, während oberhalb eine Einbettung der Heptazin-Komponente in eine thermisch aufgeschmolzene Matrix erfolgt. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen (POM) zeigten in diesem Zustand heterogene Strukturen mit ausgeprägten Flüssigkristall-Domänen, eingebettet in eine optisch weichere Matrix. Wie die DSC-Daten belegen, beeinflusst diese geschmolzene Umgebung weiterhin die Mesomorphie.

Das thermische Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen wird durch temperaturabhängige IR-Messungen an **H2 x 3,4-Acid₁₀** bestätigt. Die erfassten

spektralen Änderungen stimmen mit dem im DSC-Profil beobachteten Übergang überein (Abbildung 2–3). Oberhalb von 120 °C zeigen sich deutliche Verschiebungen mehrerer Absorptionsbanden im Bereich von 1750–1000 cm^{-1} , was auf signifikante Veränderungen der intermolekularen Wechselwirkungen hindeutet. Diese spektralen Verschiebungen belegen eine Abschwächung bzw. Auflösung der Wasserstoffbrückenbindungen und unterstützen die Annahme eines Strukturwandels von einer koordinierten supramolekularen Ordnung zu einem heterogenen Zustand, in dem die Heptazin-Komponente in eine aufgeschmolzene Matrix eingebettet ist.

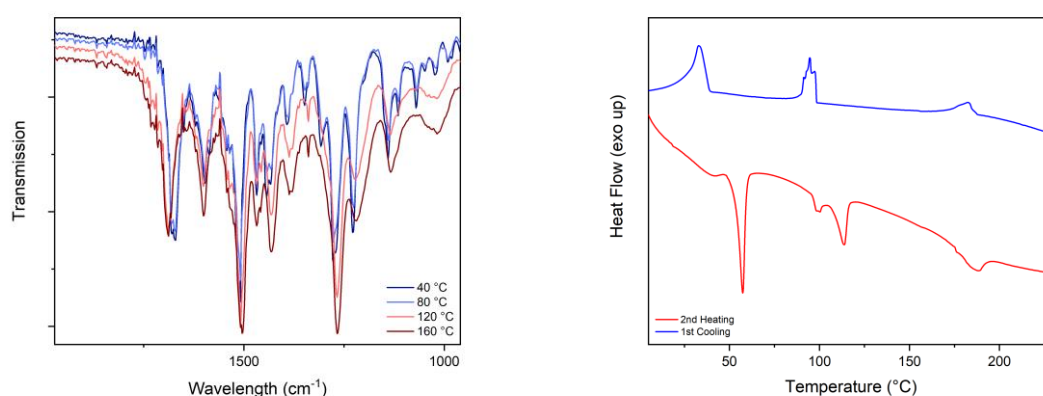


Abbildung 2–3: Temperaturabhängige IR-Messung für H2 x 3,4-Acid₁₀ (links). DSC von H2 x 3,4-Acid₁₀ (rechts).

Die Analyse der Substitutionsmuster in den Mischungen von **H1/2** mit unterschiedlich substituierten Benzoesäuren, ergab keine lineare Korrelation zwischen Substitutionsmuster und Mesophasenstabilität (Abbildung 2–4).

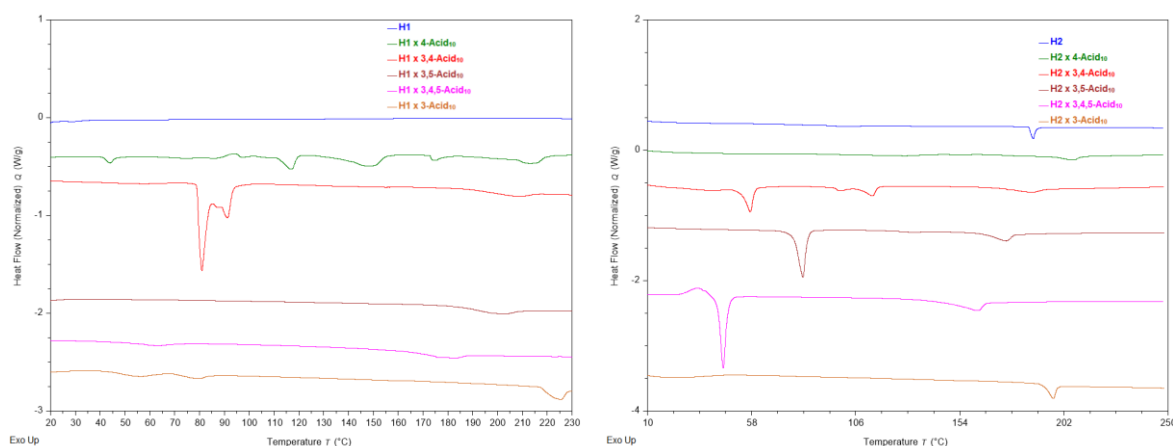


Abbildung 2–4: Überlagerte DSC Messungen für Mischungen von H1 (links) und H2 (rechts) mit unterschiedlich substituierten Benzoesäuren.

Bei den **H1**-Mischungen führte die *para*-substituierte Alkoxybenzoesäure (**4-Acid₁₀**) zur breitesten Mesophase, während bei den **H2**-Mischungen die *meta*-substituierte Variante (**3-Acid₁₀**) den größten mesomorphen Bereich erzeugte. Diese Beobachtung ist insofern bemerkenswert, als *meta*-Verknüpfungen typischerweise eine Mesomorphie eher hemmen.^[193,194]

Im Fall von **H2 × 3-Acid₁₀** kann die Stabilisierung der Mesophase durch die *meta*-Substitution auf eine verminderte sterische Wechselwirkung zwischen Liganden und Heptazin-Alkoxyketten zurückgeführt werden, bei gleichzeitiger Erhaltung der molekularen Flexibilität. Ein weiterer auffälliger Befund betrifft die Mischung **H1 × 3,5-Acid₁₀** mit 3,5-disubstituierter Benzoesäure, die trotz ähnlicher Struktur einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt und infolgedessen eine breitere Mesophase als **H1 × 3,4-Acid₁₀** (3,4-Substitution) aufweist. Abbildung 2–5 veranschaulicht die Unterschiede in der sterischen Hinderung, die durch die Alkylketten verursacht werden. Besonders bei **H1 × 3,5-Acid₁₀** zeigt sich eine ausgeprägte gegenseitige Beeinträchtigung der Seitenketten, was auf eine signifikante sterische Überlagerung hinweist.

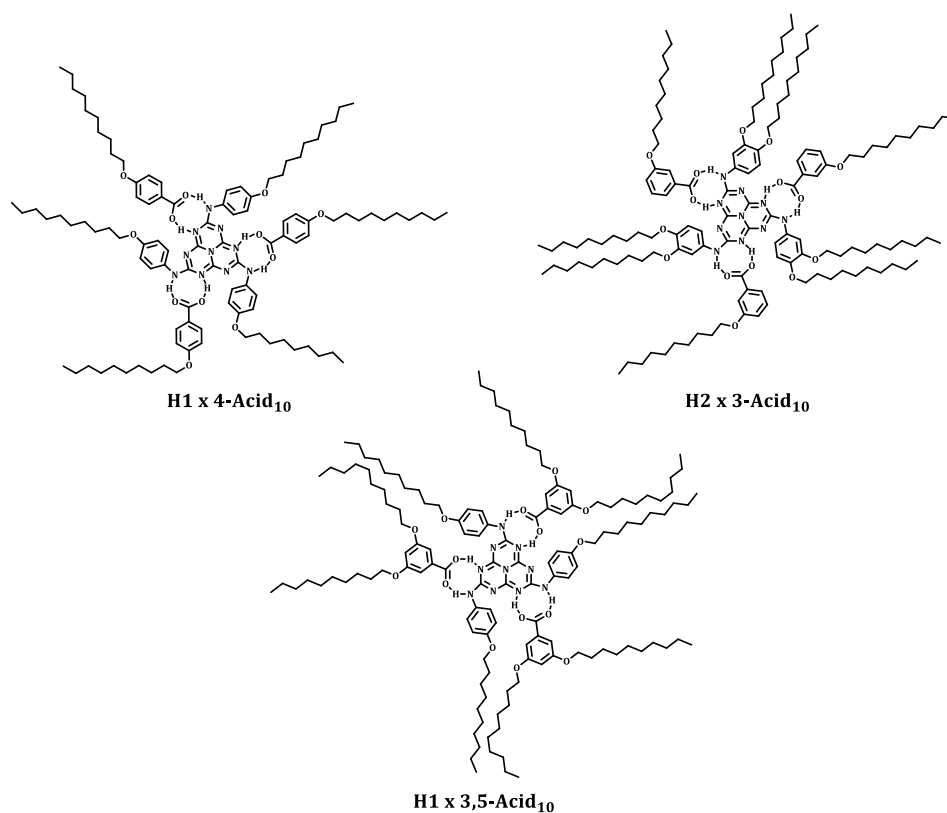


Abbildung 2-5: Strukturen ausgewählter Aggregate zur Verdeutlichung des sterischen Anspruchs der Alkylketten.

Der Einfluss der Alkylkettenlänge wurde innerhalb der Reihe der 3,4-Dialkoxybenzoesäuren (**H1/2** × **3,4-Acid**_{10/12/14}) systematisch untersucht. Alle Mischungen zeigten mesomorphes Verhalten. Das Dodecyloxy-Derivat (**3,4-Acid**₁₂) wies den niedrigsten Klärpunkt auf, was auf ein günstiges Gleichgewicht zwischen der molekularen Rigidität des aromatischen Kerns und der peripheren Flexibilität bei dieser Kettenlänge schließen lässt. Im Gegensatz dazu zeigten sowohl das Decyloxy- (**3,4-Acid**₁₀) als auch das Tetradecyloxy-Derivat (**3,4-Acid**₁₄) um etwa 25 °C erhöhte Klärtemperaturen. Dieser Trend legt nahe, dass Abweichungen von der Dodecylkettenlänge entweder die π - π -Wechselwirkungen weniger effektiv kompensieren (Decyl) oder die Kristallisationstendenz der Alkylketten erhöhen (Tetradecyl), was zu einer Stabilisierung der Mesophase und zu einer Verzögerung des Klärübergangs führt.

Die Einführung verzweigter Alkylketten beeinflusste die thermischen Übergänge signifikant und senkte sie deutlich unter Raumtemperatur. Die beobachteten Schmelzübergänge waren breiter als jene der linearen Analoga. Charakteristische Übergänge im Bereich von 90–120 °C, wie sie bei den linearen Verbindungen auftreten, fehlten vollständig. Diese Abweichung deutet darauf hin, dass die Verzweigung die molekulare Packung erheblich verändert und dadurch intermediäre Strukturanordnungen unterbindet. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen (POM) zeigten eine deutlich erhöhte Viskosität im Vergleich zu den linearen Derivaten. Trotz der erniedrigten Übergangstemperaturen wiesen die Systeme jedoch selbst bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Scherbarkeit auf und unterschieden sich damit klar vom glasartigen Verhalten nicht-verzweigter Mischungen.

Die Heptazin-Amid-Mischungen zeigen insgesamt deutlich niedrigere Klärtemperaturen und setzen damit den bei den entsprechenden Säurederivaten beobachteten Trend fort. Bei den **H1**-Mischungen führt das *para*-decyloxy-substituierte Benzamid (**H1** × **4-Amid**₁₀) zur breitesten Mesophase. Im Gegensatz dazu zeigten die 3,4- (**H1** × **3,4-Amid**₁₀) und 3,4,5-substituierten Benzamide (**H1** × **3,4,5-Amid**₁₀) keine Mesomorphie. Bemerkenswert ist, dass das ebenfalls 3,4-dodecyloxy Derivat (**H1** × **3,4-Amid**₁₂) eine breite Mesophase ausbildet. Diese Beobachtungen unterstreichen die bedeutende Rolle der Alkylkettenlänge bei ansonsten identischem Substitutionsmuster.

Für **H2** zeigt die homologe Reihe der 4-, 3,4- und 3,4,5-substituierten Alkoxybenzamide ein charakteristisches Mesomorphie-Verhalten: Mit zunehmender Anzahl an Alkylketten sinken die Übergangstemperaturen^[195,196]. Mit dem dreifach-substituierten Derivat (**H2 x 3,4,5-Amid10**) werden die niedrigsten Schmelz- und Klärpunkte erreicht, während mit dem para-substituierten Benzamid (**H2 x 4-Amid10**) die höchsten Übergangstemperaturen erreicht werden. Insbesondere der Klärpunkt liegt bei **H2 x 4-Amid10** deutlich über dem der übrigen Homologen, was auf eine erhöhte thermische Stabilität der Mesophase hinweist.

2.3 Röntgenbeugung

Die Struktur der Mischung **H2 x 3,4-Acid10** im flüssigkristallinen Zustand wurde exemplarisch mittels zweidimensionaler Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) an einer makroskopisch ausgerichteten Faser analysiert (Abbildung 2-6).

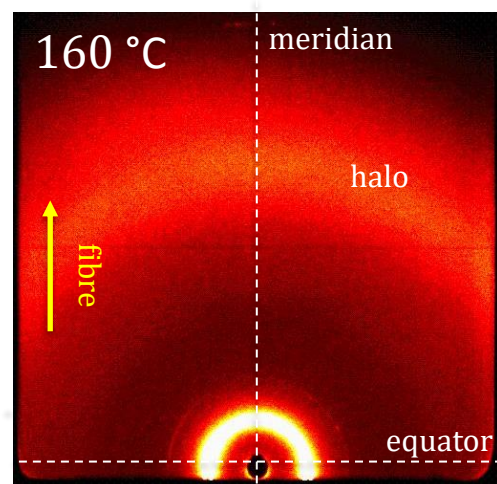
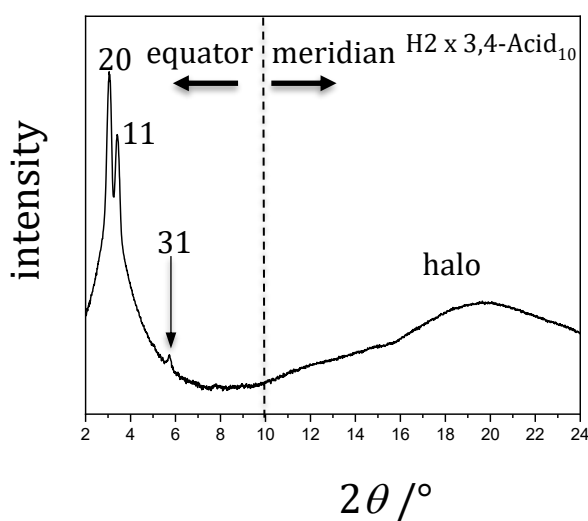


Abbildung 2-6: Diffraktogramm von **H2 x 3,4-Acid10** bei 160 °C (rechts) und zugehörige Integration des Äquators mit Zuordnung der Miller-Indizes (links).

Der Faden wurde bei 130 °C extrudiert, die WAXS-Messung erfolgte während des Aufheizens auf 160 °C. Das resultierende Beugungsbild zeigt ein zentriert rechteckiges Gitter, erkennbar an charakteristischen (20)-, (11)- und (31)-Reflexen. Zusätzlich wurde ein diffuser Halo mit einem mittleren Abstand der Kohlenwasserstoffketten von 0,43 nm detektiert. Die Kombination aus geordneter Packung im aromatischen Bereich und dynamischer Unordnung in den peripheren Alkylketten bestätigt die flüssigkristalline Natur der untersuchten Phase.

3 TTT-Mischungen

Disclaimer: Die präparativen Arbeiten sowie große Teile der Untersuchungen dieses Kapitels wurden von den Herren J. Schummer, J. Di Giacomo und M. Böye im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten durchgeführt.

In diesem Kapitel werden supramolekulare Flüssigkristallaggregate aus Tris(triazolo)triazinen (TTT) und funktionalisierten Benzamiden bzw. Benzoesäuren vorgestellt, wobei der Fokus auf der Selbstassemblierung durch Wasserstoffbrücken liegt. Betrachtet werden strukturelle Einflussfaktoren auf die resultierende Mesomorphie sowie deren Bedeutung für das gezielte molekulare Design adaptiver Funktionsmaterialien.

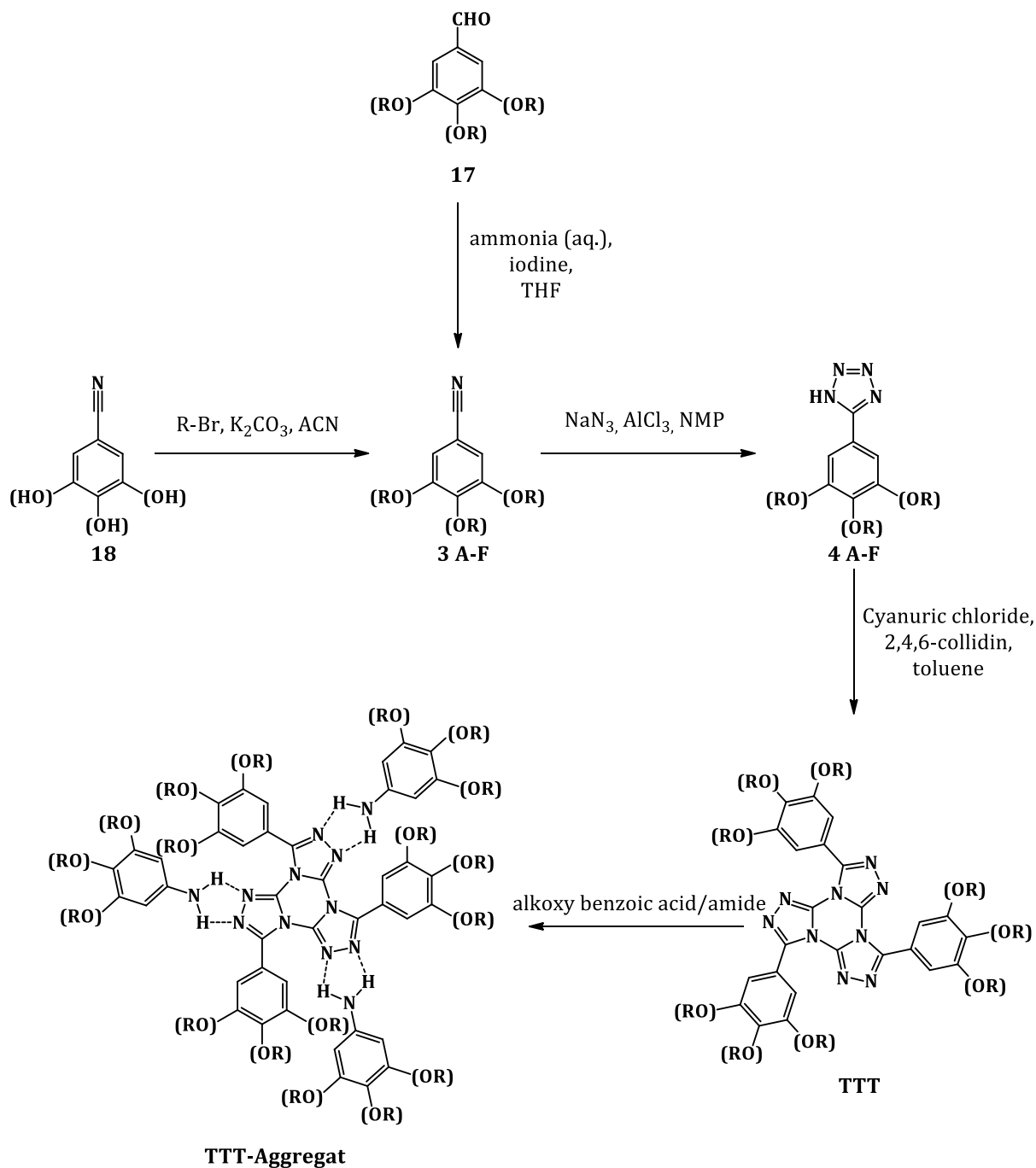
3.1 Synthese

Die Synthese der TTT-Verbindungen erfolgte über eine etablierte Route durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Tetrazolen in einer dreifachen Huisgen-Reaktion^[104]. Im ersten Schritt dieser Reaktion entsteht ein Pseudoacyltetrazol, welches unter Stickstoffabspaltung umlagert.^[108,197] Die Tetrazole (**4 A-F**) wurden aus entsprechenden Benzaldehyden (**17**) bzw. Benzonitrilen (**18**) synthetisiert, die zunächst mit Alkylbromiden in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in Acetonitril alkyliert wurden. Die Alkoxybenzonitrile (**3 A-F**) wurden folgend unter Verwendung von Natriumazid zu den entsprechenden Tetrazolen cyclisiert. Dabei kam ein von Kappe et al.^[198] beschriebenes Organokatalysatorsystem zum Einsatz, das Aluminiumchlorid in *N*-Methylpyrrolidon verwendet. Die Alkoxybenzoesäuren bzw. -benzamide wurden durch Alkylierung der entsprechenden Ester synthetisiert. Diese Ester wurden anschließend basisch verseift. Im Falle der Benzamide erfolgte danach die Überführung in das Säurechlorid, gefolgt von einer Reaktion mit wässrigem Ammoniak (siehe Kapitel 2.1 Schema 2–2).

Tabelle 3-1: Schmelzpunkte der untersuchten Amide.

Substanz / Aggregat	Schmelzpunkt [°C]
4-Amid₁₀	150
3,4,5-Amid₁₀	79
3,4-Amid₁₀	152
3,4-Amid₁₂	152
3,4-Amid₁₄	152

Die finalen Aggregate entstanden durch Rühren einer Mischung aus **TTT** und Ligand im Verhältnis 1:3 in Methylenchlorid über mehrere Stunden. Abschließend wurde das Lösungsmittel vollständig evaporiert.



Schema 3-1: Synthese der Tristriazolotriazin-Aggregate.

3.2 Thermische Eigenschaften

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten die meisten Aggregate der Benzoesäuren deutlich veränderte Mesophasenbereiche im Vergleich zu den reinen Substanzen. Besonders ausgeprägt ist dies beim Aggregat **3,4-TTT x 4-Acid**₁₀, dessen Mesophase mit 180 °C erheblich breiter als diejenige der Reinsubstanz (115 °C) ausfällt (Tabelle 3–2). Ebenfalls bemerkenswert ist das Aggregat **3,5-TTT x 3,5-Acid**₁₀, dessen Mesophase mit einem Bereich von ca. 10–48 °C bei Raumtemperatur liegt und damit deutlich reduzierte Schmelz- und Klärpunkte gegenüber dem reinen **3,5-TTT** (Mesophase: 73–147 °C) aufweist (Abbildung 3–1).

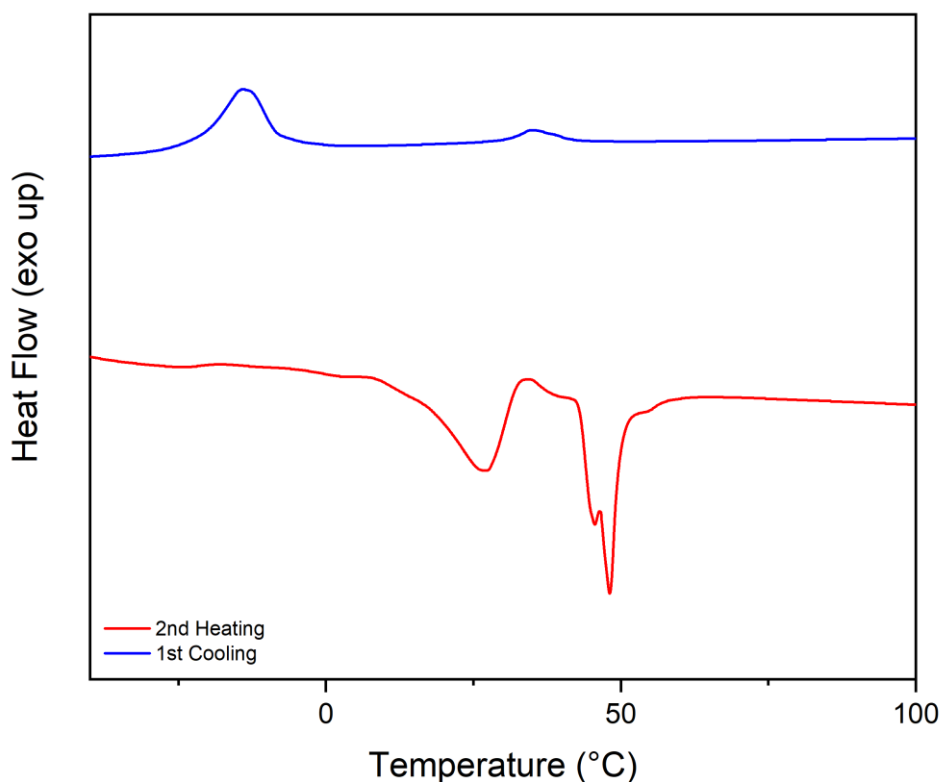


Abbildung 3–1: DSC des Aggregats **3,5-TTT x 3,5-Acid**₁₀.

Allerdings zeigen Aggregate der TTT-Verbindungen mit Benzoesäuren eine geringe thermische Stabilität, was auf die Anfälligkeit des TTT-Grundkörpers gegenüber Isomerisierung bei erhöhten Temperaturen sowie säurekatalysierten Bedingungen zurückzuführen ist. Trotz der unter dem Polarisationsmikroskop beobachtbaren Mesophasen bestätigten DSC- und NMR-Untersuchungen die thermische Instabilität

dieser Verbindungen, wie in Kapitel 3.4 ausführlich dargestellt wird. Im Gegensatz dazu wiesen die Aggregate der Benzamide eine hohe thermische Stabilität auf und wurden daher eingehend analysiert. Alle untersuchten Benzamid-Aggregate bilden stabile Mesophasen (Tabelle 3). Selbst **4-TTT**, welches in Reinform nicht mesogen ist, zeigte in Aggregaten breite Mesophasen.

Tabelle 3-2: Übergangstemperaturen der untersuchten decyl-substituierten TTTs und Aggregate.

Substanz / Aggregat	Schmelzpunkt [°C]	Klärpunkt [°C]
3,4-TTT	89	207
3,4-TTT x 4-Acid₁₀	130	310
3,4-TTT x 4-Amid₁₀	80	133
3,4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀	42	105
3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀	34	140
3,4-TTT x 3,4-Amid₁₂	16	137
3,5-TTT	115	174
3,5-TTT x 3,5-Acid₁₀	10	48
3,5-TTT x 4-Amid₁₀	75	132
3,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀	44	84
3,5-TTT x 3,4-Amid₁₀	33	140
3,5-TTT x 3,4-Amid₁₂	21	140
4-TTT	76	/
4-TTT x 4-Amid₁₀	114	124
4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀	31	82
4-TTT x 3,4-Amid₁₀	34	142
4-TTT x 3,4-Amid₁₂	19	137
3,4,5-TTT	126	165
3,4,5-TTT x 4-Amid₁₀	119	135
3,4,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀	44	110
3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₀	33	141
3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₂	18	141

Für einige dieser Aggregate wurden in den DSC-Kurven zusätzliche Phasenübergänge bei etwa 90 °C festgestellt (Abbildung 3-2). Diese Übergänge liegen im Bereich der

Mesophasenübergänge der reinen TTT. Beispielsweise zeigt **3,4-TTT** einen Mesophasenübergang bei 87 °C, wohingegen der Übergang im zugehörigen Aggregat bereits bei 76 °C erfolgt. Ein analoges Verhalten zeigen **3,5-TTT** und **3,4,5-TTT**, deren Aggregate zeigen zusätzliche Übergänge bei etwa 70–80 °C bzw. 124 °C. Ursache hierfür könnte eine temperaturabhängige Umordnung des Systems, und damit verbundene Veränderungen intra- bzw. interkolumnarer Wechselwirkungen sein. Dies könnte mit einem Wechsel der Kristallstruktur einhergehen, beispielsweise von hexagonal zu lamellar, hierfür wurden jedoch keine experimentellen Hinweise gefunden. Alternativ könnte thermische Energie zur Schwächung der zwischen Amid und TTT bestehenden Wasserstoffbrückenbindungen führen, was ebenso eine Umordnung der Moleküle initiieren kann. Diese Prozesse verlaufen je nach Temperaturführung exotherm (Kühlkurve) oder endotherm (Heizkurve).

Zudem zeigen die DSC-Kurven aller Aggregate auffallend intensive Klärpunkte (ca. 135 kJ/mol) mit einem charakteristischen Doppelübergang (vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 3–2, rechts). Dieses Phänomen lässt sich wahrscheinlich auf das vollständige Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen zurückführen, was eine große Energiemenge erfordert. Anschließend folgt unmittelbar das Schmelzen des TTTs innerhalb einer Matrix aus geschmolzenem Amid, wodurch der Schmelzpunkt des TTTs vermutlich herabgesetzt wird. Zusätzlich ist das Aufbrechen der Aggregate bei hohen Temperaturen entropisch begünstigt, da dies zur Freisetzung von 4 Molekülen pro Aggregat führt.

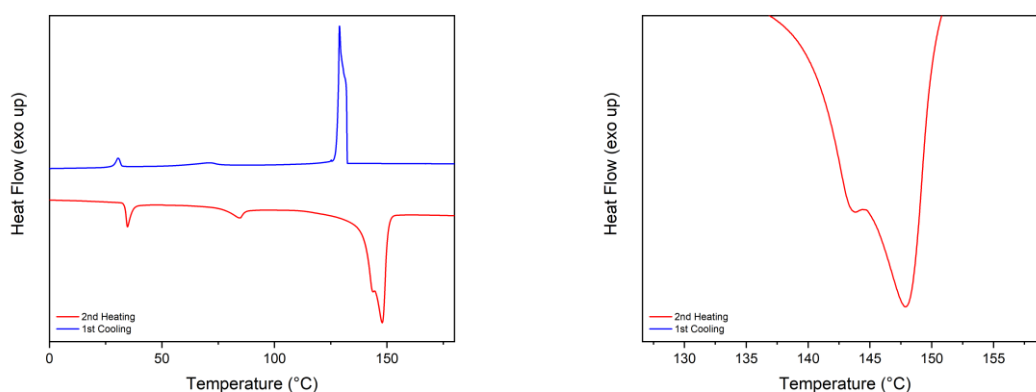


Abbildung 3–2: DSC des Aggregats 3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀ (links) sowie vergrößerter Ausschnitt des Klärpunktes (rechts).

Aus Tabelle 3–2 geht hervor, dass die Schmelzpunkte der Aggregate maßgeblich vom verwendeten Amid abhängen. Aggregate mit **4-Amid₁₀** besitzen Schmelzpunkte um 77 °C bzw. 117 °C, während Aggregate mit **3,4,5-Amid₁₀** bei etwa 40 °C, solche mit **3,4-Amid₁₀** bei 35 °C und jene mit **3,4-Amid₁₂** bei rund 20 °C schmelzen. Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt im Vergleich von **3,4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀** (Mesophase 42–105 °C) mit **3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₀** (Mesophase 33–141 °C). Dieses Beispiel verdeutlicht, dass primär das Amid den Schmelzpunkt bestimmt, wohingegen der Klärpunkt überwiegend vom verwendeten **TTT** abhängt.

Die Verlängerung der Alkylkette von **3,4-Amid₁₀** zu **3,4-Amid₁₂** führt zu einer Reduktion des Schmelzpunkts um etwa 10 °C. Eine weitere Verlängerung könnte möglicherweise zu noch breiteren Mesophasen führen, jedoch existiert grundsätzlich eine optimale Kettenlänge, bei der maximale Mesophasenbreiten erreicht werden. Überschreiten die Ketten eine kritische Länge, begünstigt dies eine Kristallisation, wodurch die Mesophasenbreiten wieder abnehmen.^[199,200] Dagegen bleiben die Klärpunkte dieser Aggregate weitgehend konstant und scheinen vorwiegend durch π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Systeme bestimmt zu werden. Auffällig ist zudem, dass Amide mit Dodecylketten in 3,4-Position besonders niedrige Schmelzpunkte aufweisen, sogar im Vergleich zu 3,4,5-Decyl-substituierten Analoga. Daraus folgt, dass die Verlängerung der Kette einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Übergangstemperaturen besitzt als eine Erhöhung der Anzahl oder eine Variation des Substitutionsmusters. Unterstützt wird diese Aussage durch die Beobachtung, dass beim Wechsel von **3,4-TTT** zu **3,5-TTT** nur geringe Änderungen der Übergangstemperaturen auftreten. Hinsichtlich der Klärpunkte zeigen die Aggregate von **3,4-TTT** und **3,4,5-TTT** größere Ähnlichkeiten zueinander als jene von **3,5-TTT**. Ursache hierfür ist die bereits von Limbach beschriebene stabilisierende Wirkung der 3,4-Substitution am TTT-Kern.^[104] Diese Befunde unterstreichen nochmals, dass primär das Substitutionsmuster am TTT-Kern die Klärpunkte entscheidend beeinflusst.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen Aggregate mit **4-TTT**, welches in Reinform keine Mesophase ausbildet. In diesen Aggregaten erreichen die Mesophasen Breiten von bis zu 118 °C (**3,4-Amid₁₂**). Bemerkenswert dabei ist, dass die Klärpunkte bis zu 66 °C über dem Schmelzpunkt des reinen TTT (76 °C) liegen. Weiterhin ist auffällig, dass in der Kombination **4-TTT x 4-Amid₁₀**, der Schmelzpunkt des Aggregats gegenüber dem TTT sogar steigt. Für alle weiteren Amid-Aggregate wird eine Reduktion des Schmelzpunktes

beobachtet. Die Mesophase entsteht primär durch intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb der Aggregate, dabei bildet sich ein dichtes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken, welches die Kolonnen stabilisiert (Abbildung 3-3) und so die Mesomorphie fördert. Erst bei erhöhter Temperatur kollabiert die Mesophase, da das Wasserstoffbrückennetzwerk aufbricht.

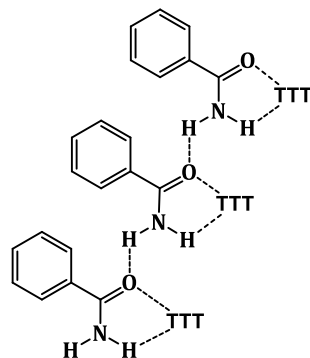


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amidgruppen zur Stabilisierung der kolumnaren Mesophase innerhalb der Aggregate.

3.3 Röntgenbeugung

Die molekulare Struktur der Mischung **3,4-TTT** × **3,4-Amid₁₀** im flüssigkristallinen Zustand wurde exemplarisch durch zweidimensionale Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) an einer makroskopisch ausgerichteten Faser untersucht. Der Faden wurde bei 130 °C extrudiert, das entsprechende WAXS-Diffraktogramm beim Aufheizen auf 123,4 °C aufgenommen (Abbildung 3-4).

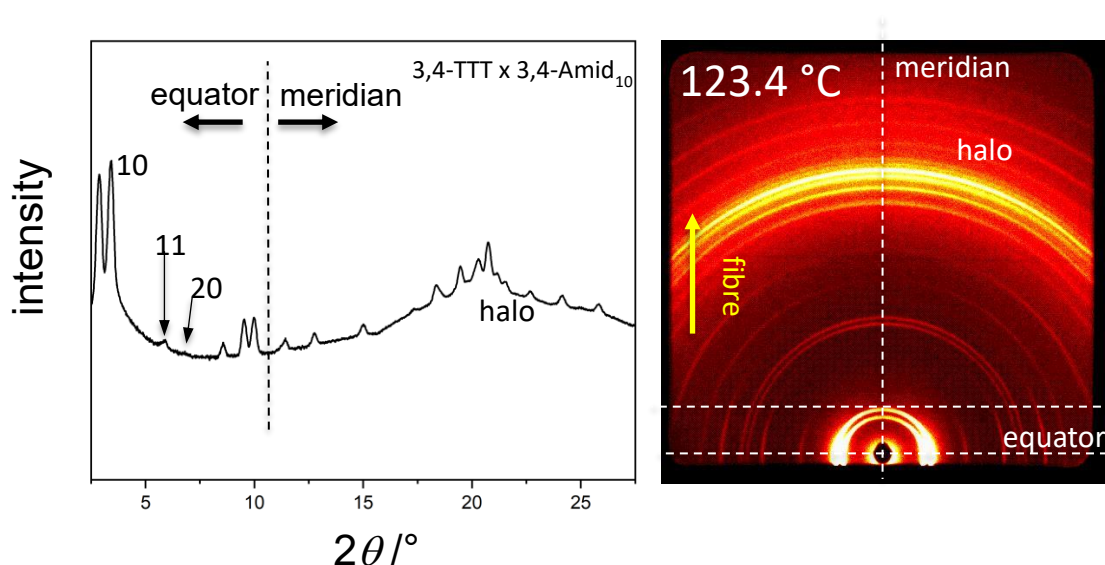


Abbildung 3-4: Diffraktogramm von 3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀ (rechts) und Integration entlang des Äquators (links).

Das Beugungsbild zeigt zahlreiche scharfe Reflexe, wie sie typischerweise für kristalline Festkörper beobachtet werden. Dies weist auf einen „weichen Kristall“ oder eine heterogene Mischung der Komponenten hin. Zusätzlich ist ein diffuser Halo um die geordneten Reflexe erkennbar, der auf die ungeordnete Packung der Alkylketten zurückzuführen ist. Für 3,4-Octyl-TTT ist ein hexagonaler Gitterparameter von $a_h = 2,61$ nm literaturbekannt, für 3,4-Hexadecyl-TTT beträgt dieser $a_h = 3,45$ nm.^[104] Unter der Annahme, dass es sich um eine binäre Mischung aus TTT und Benzamid handelt, ergibt sich ein mittlerer Gitterparameter von 2,98 nm für das decylsubstituierte 3,4-TTT. Dieser Wert liegt zwischen den Referenzwerten und stützt somit die angenommene Mischstruktur. Die hierzu korrespondierenden Reflexe der (11)- und (20)-Ebenen sind ebenfalls deutlich identifizierbar. Ein eindeutiger Nachweis eines flüssigkristallinen Zustands kann anhand der vorliegenden WAXS-Daten jedoch nicht erbracht werden.

3.4 Stabilität der Aggregate

Die gebildeten Aggregate wurden mithilfe von NMR- und Infrarotspektroskopie analysiert. Im NMR zeigten sich die Spektren als Superposition der einzelnen Komponenten (Abbildung 3–5). Auffällig ist, dass die austauschbaren Säure- bzw. Amidprotonen in den Aggregaten stark verschoben oder vollständig verschwunden sind, während die aromatischen Protonen lediglich geringe Verschiebungen von maximal 0,01 ppm aufweisen. Diese geringen Signalverschiebungen erklären sich daraus, dass koordinative Wechselwirkungen primär an den Stickstoffatomen des protonenfreien TTT-Kerns stattfinden. Aufgrund der Distanz zur Koordinationsstelle erfahren die peripheren aromatischen Protonen somit kaum eine Veränderung ihrer elektronischen Umgebung. Dennoch treten diese Verschiebungen systematisch sowohl bei Aggregaten der Benzoesäuren als auch der Benzamide auf, was auf einen direkten Zusammenhang mit der Aggregatbildung hindeutet. Gleichzeitig spricht die geringe Verschiebung aromatischer Signale dafür, dass intermolekulare Wechselwirkungen in Lösung deutlich schwächer ausgeprägt sind. Alternativ könnte auch eine heterogene Probenzusammensetzung vorliegen, in der koordinierte Aggregate neben nicht gebundenen Ausgangsstoffen existieren. Weiterhin bilden Benzamide bereits in Reinform intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus. Hierdurch werden Dimere gebildet, welche sich folgend zu Kolumnen anordnen, die durch Wasserstoffbrücken stabilisiert

werden. Dieser Effekt könnte bereits Auswirkungen auf das NMR-Spektrum des reinen Benzamids haben.

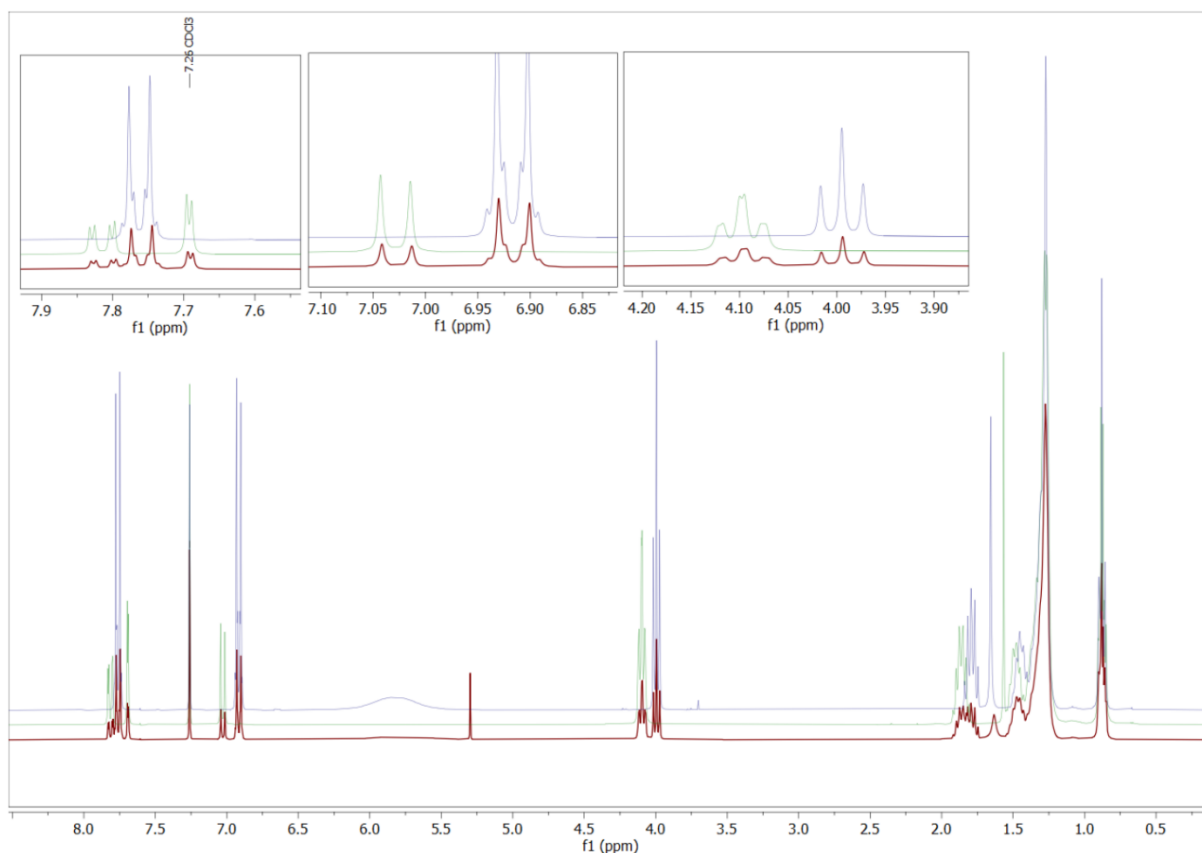


Abbildung 3-5: Überlagerung der ^1H -Spektren von Aggregat 3,4-TTT x 4-Amid₁₀ (rot), 3,4-TTT (grün), 4-Amid₁₀ (blau).

Die thermische Stabilität der Aggregate wurde noch detaillierter über NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht. Hierzu wurden die NMR-Spektren der Aggregate jeweils vor und nach der thermischen Behandlung im Rahmen der DSC-Analyse (Heizrate: $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) aufgenommen. Das Benzamid-Aggregat zeigte dabei keine Veränderung der Spektren vor und nach thermischer Behandlung (Abbildung 3-6). Hingegen trat beim Benzoessäure-Aggregat nach Erhitzen eine undefinierte Überlagerung zahlreicher Signale auf. Dieses Phänomen lässt sich durch eine säurekatalysierte thermische Isomerisierung des TTT-Kerns erklären, welche zuvor bereits von D. Limbach beschrieben und von M. Jochem detailliert analysiert wurde.^[108] Da dieser Prozess langsam verläuft, führt die kurze thermische Belastung während der DSC-Messung nur zu partieller Isomerisierung, was die beobachtete Komplexität des NMR-Spektrums verursacht.

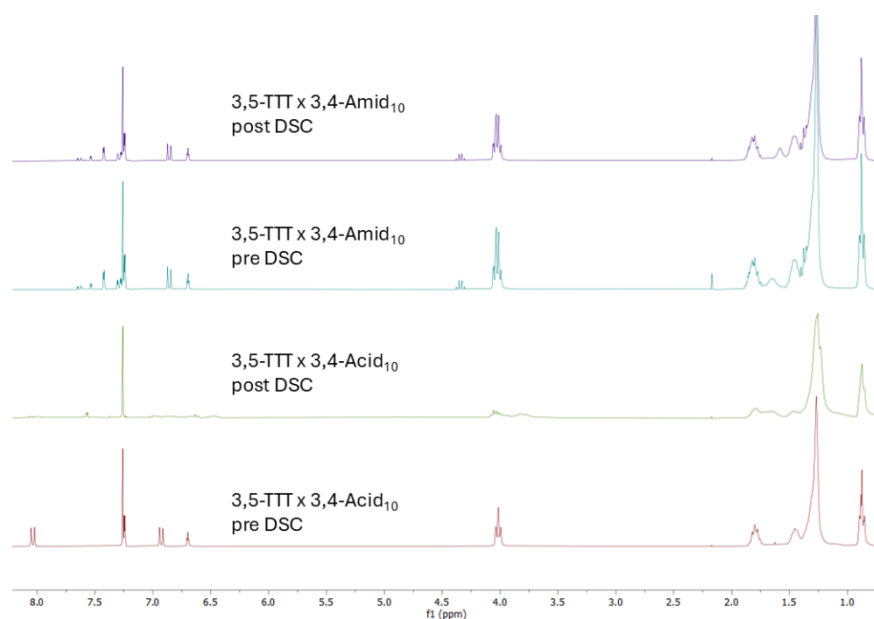


Abbildung 3-6: NMR-Spektren von 3,5-TTT x 3,4-Amid₁₀ und 3,5-TTT x 3,4-Acid₁₀ vor und nach thermischer Behandlung per DSC.

Zur detaillierten Analyse der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Aggregate wurden zusätzlich IR-Untersuchungen verwendet. Der Fokus liegt hierbei auf den Schwingungsbanden der Carbonylgruppen sowie polar gebundener Wasserstoffatome. Die IR-spektroskopischen Messungen erfolgen direkt an den festen Proben, wodurch intermolekulare Wechselwirkungen erhalten bleiben, die in Lösung aufgelöst werden können. Dies erlaubt die eindeutige Detektion bestehender Wasserstoffbrückenbindungen in den Aggregaten.

Die IR-Spektren der Aggregate sowie der jeweiligen Ausgangsverbindungen wurden in zwei frequenzspezifischen Bereichen analysiert: dem Carbonylbereich von 1500–1700 cm^{-1} sowie dem Bereich der amidischen N–H-Valenzschwingungen zwischen 3100 und 3600 cm^{-1} . Im Bereich von 1000–1700 cm^{-1} lassen sich neben Carbonylgruppen auch weitere delokalisierte und heteroatomare Doppelbindungen erfassen, wie sie in den cyclischen TTT-Strukturen auftreten. Für die Benzamide traten charakteristische Absorptionsbanden bei 1646–1653, 1606–1617 und 1575–1580 cm^{-1} auf. Die TTT-Komponenten zeigten Signale bei 1590–1598 cm^{-1} sowie 1485–1495 cm^{-1} . In den Aggregaten wurden in beiden Bereichen signifikante Verschiebungen gegenüber den reinen Substanzen beobachtet (siehe Tabelle 3-3). Im Amidprotonenbereich zeigten sich deutliche Änderungen der Absorptionsmaxima im Vergleich zu den Banden der freien Benzamide bei 3351–3382 cm^{-1} und 3160–3195 cm^{-1} .

Diese spektralen Abweichungen deuten auf eine veränderte Koordinationsumgebung in den Aggregaten hin. Während reine Benzamide bekanntermaßen über intermolekulare Wasserstoffbrücken zunächst Dimere bilden, die sich zu Kolonnen organisieren, kommt es in den Mischsystemen zu zusätzlichen Wechselwirkungen. Insbesondere eine Koordination der Amidgruppen an die Stickstoffe der TTT-Einheiten erscheint plausibel. Eine eindeutige Zuweisung der Wechselwirkungsart bleibt jedoch aus, da die Messungen im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und somit nicht zwangsläufig die Strukturverhältnisse der flüssigkristallinen Mesophase abbilden.

Tabelle 3-3: Schwingungsbanden der untersuchten Aggregate.

Aggregat	N-H 1 [cm ⁻¹]	N-H 2 [cm ⁻¹]	~1650 [cm ⁻¹]	~1610 [cm ⁻¹]	~1595 [cm ⁻¹]	~1577 [cm ⁻¹]
3,4-TTT x 4-Amid₁₀	—	—	1647	1604	—	1575
3,4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀	—	—	1653	—	—	1577
3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀	3354	3165	1641	—	1598	1577
3,4-TTT x 3,4-Amid₁₂	3354	3166	1641	1617	1598	1577
3,5-TTT x 4-Amid₁₀	—	—	1653	—	1595	—
3,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀	3365	3195	1653	—	1595	1576
3,5-TTT x 3,4-Amid₁₀	3360	3170	1646	—	1595	1577
3,5-TTT x 3,4-Amid₁₂	3360	3163	—	—	1596	1557
4-TTT x 4-Amid₁₀	3382	3159	1653	—	1595	—
4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀	3351	3215	1653	—	1594	1577

4-TTT x 3,4-Amid₁₀	3357	—	—	—	1595	1577
4-TTT x 3,4-Amid₁₂	3351	3169	1636	1614	1596	1577
3,4,5-TTT x 4-Amid₁₀	—	—	1653	—	—	1576
3,4,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀	3369	—	1653	—	—	1576
3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₀	3363	3160	1645	1616	—	1577
3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₂	3357	3170	1646	1617	—	1577

Zur weiterführenden Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkungen wurden temperaturabhängige IR-Spektroskopien an **3,4-TTT × 3,4-Amid₁₀** durchgeführt. Abbildung 3–7 zeigt vergrößert die relevanten Bereiche der Amidprotonen ($3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) sowie der Carbonyl- und aromatischen Schwingungen ($1750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$). Im Bereich der Amidprotonen ist mit steigender Temperatur eine systematische Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zu beobachten. Oberhalb des Schmelzpunkts (160 °C) verschwinden diese Signale vollständig, was auf das vollständige Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen hinweist. Diese Beobachtung korreliert mit den DSC-Daten, in denen im Bereich des Klärpunkts ein doppelter Übergang detektiert wurde. Daraus ergibt sich, dass der erste Übergang dem Verlust der Wasserstoffbrückenbindungen zuzuordnen ist, während der zweite das Schmelzen des TTT-Anteils signalisiert. Im Bereich von $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ zeigen die Signale der Methyl- und Methylengruppen nur geringfügige Veränderungen mit steigender Temperatur.

Weiterhin zeigen die Schwingungen im Bereich von $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ eindeutige temperaturabhängige Effekte. Mit Annäherung an den Klärpunkt treten zunächst leichte Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen auf. Nach Überschreiten des Klärpunkts entspricht das IR-Spektrum weitgehend demjenigen der reinen Ausgangskomponenten. Die geringere Intensität und Ausprägung der Verschiebung in diesem Bereich im Vergleich zu den Amidprotonen lässt sich durch die höhere strukturelle Steifigkeit der Carbonylfunktion und des aromatischen Grundgerüsts erklären.

Die Ergebnisse bestätigen eindeutig die Existenz temperaturabhängiger, reversibler Wechselwirkungen in den Aggregaten sowie deren strukturelle Auflösung im Verlauf der thermischen Behandlung. Damit wird die Ausbildung supramolekularer Aggregate aus TTT und Benzamid eindeutig nachgewiesen.

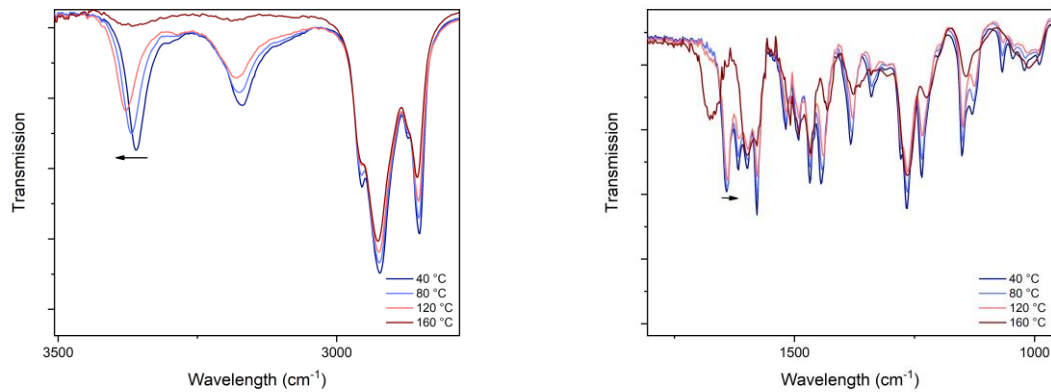


Abbildung 3-7: Temperaturabhängige IR-Messungen von 3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀. Amidprotonenbereich (links) und Carbonyl-/Aromaten-Bereich (rechts).

4 Heptazin Ester

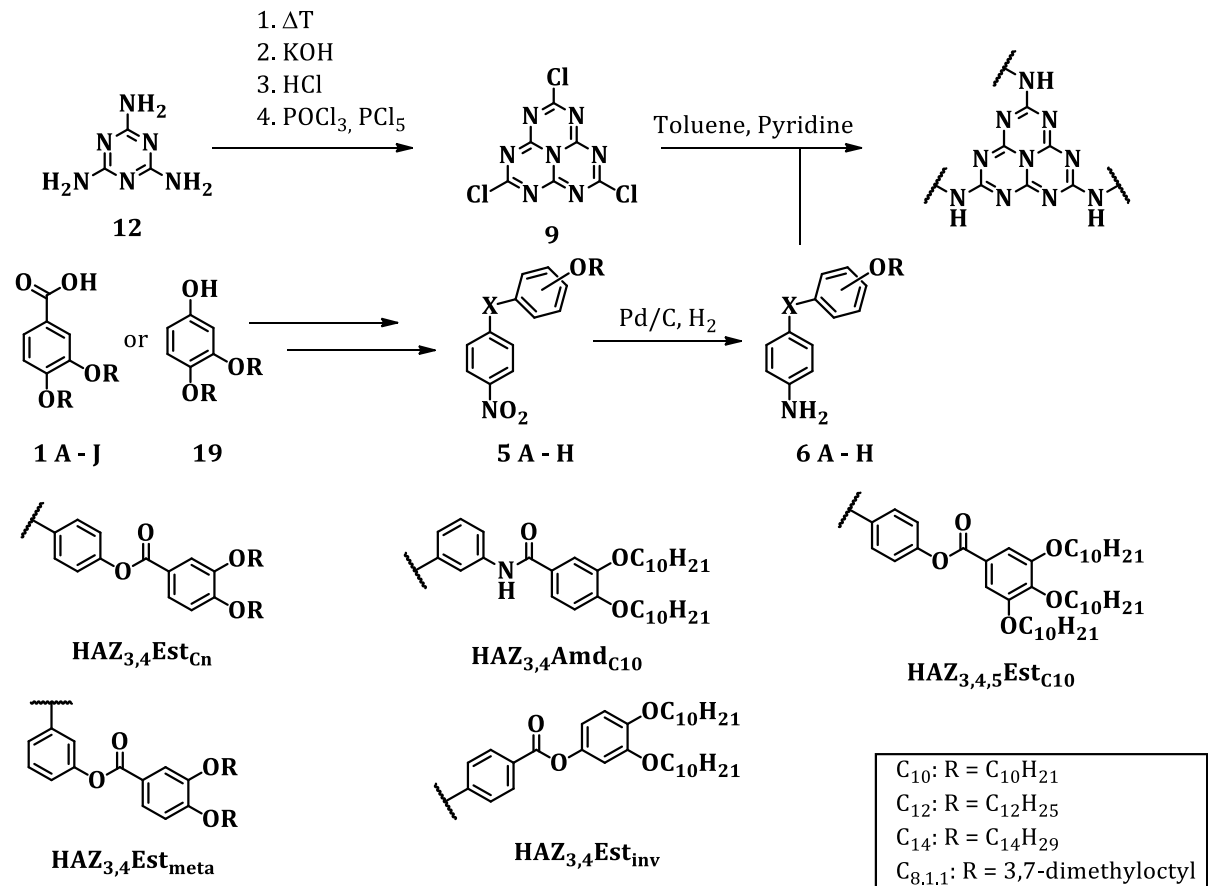
Disclaimer: Die präparativen Arbeiten sowie große Teile der Charakterisierung der Verbindung HAZ_{3,4}Est_{inv} wurden durch M. Böye im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

In diesem Kapitel werden diskotische Flüssigkristalle auf Heptazin-Basis vorgestellt, deren Diarylester und -amidseitenketten systematisch variiert wurden. Untersucht werden strukturelle Einflüsse wie Kettenlänge, Substitutionsmuster und Verzweigungsgrad auf die supramolekulare Selbstorganisation sowie auf die mesomorphen Eigenschaften. Ziel ist die Ableitung von Designprinzipien für gezielt steuerbare, heptazinbasierte Funktionsmaterialien mit potenziellen optoelektronischen Anwendungen.

4.1 Synthese

Der Heptazinkern wurde über thermische Kondensation von Melamin zu Melon (g-C₃N₄) hergestellt.^[191] Dieses wurde anschließend mit Kaliumhydroxid depolymerisiert und nach Ansäuerung als Cyamelursäure isoliert. Die Chlorierung dieser Vorstufe mit PCl₅/POCl₃ lieferte das Trichlor-Derivat, das erst durch die kombinierte Soxhlet-Extraktion nach Kroke et al. sowie anschließende Sublimation in reiner Form erhalten werden konnte.^[192]

Untersucht wurden Alkoxyphenylester von Aminobenzoesäuren und isomere Alkoxybenzoate von Aminophenolen. Deren Synthese erfolgte über Einhorn-Acylierung, wobei jeweils ein Phenol oder Anilin mit Benzoylchlorid umgesetzt wurde. Dabei war je eine der beiden Komponenten mit Alkoxyketten substituiert, die andere mit einer Nitrogruppe. Durch katalytische Reduktion wurde die Nitrogruppe anschließend selektiv zur Aminogruppe reduziert, wodurch eine Anbindung der Seitenketten an das Heptazin-Gerüst über nukleophile Substitution von Chloratomen ermöglicht wurde. Die Struktur und Reinheit aller Zwischen- und Endverbindungen wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Dünnschichtchromatographie sowie hochauflösende Massenspektrometrie eindeutig bestätigt.



Schema 4-1: Synthese der Heptazine DLCs.

4.2 Thermische Eigenschaften

Die Polarisationsmikroskopie (POM) zeigte für die meisten Verbindungen das Auftreten doppelbrechender Mesophasen. Die beobachteten Mosaik- und pseudo-fokal-konischen Texturen weisen auf eine hexagonal-säulenförmige molekulare Anordnung hin. Strukturelle Abweichungen wie eine *meta*-Verknüpfung am inneren Phenylring (HAZ_{3,4}Est_{meta}) oder eine Verzweigung in der Alkylkette (HAZ_{3,4}Est_{8.1.1}) unterbrechen diese Ordnung und führten zur Ausbildung amorpher Gläser, was auf eine Störung der Selbstorganisation hinweist.

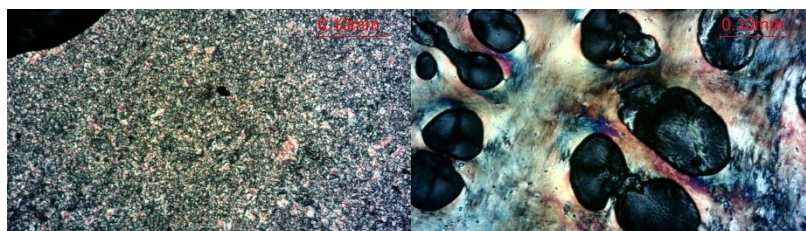


Abbildung 4-1: POM-Aufnahmen von TOB HAZ_{3,4}Est_{C12} vor (links) und nach (rechts) der Scherung bei 275 °C.

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermöglichte die Bestimmung der thermischen Übergangstemperaturen der untersuchten Verbindungen. Anders als typische diskotische Flüssigkristalle, welche klar voneinander unterscheidbare Schmelz- und Klärpunkte aufweisen, zeigten die untersuchten Proben überwiegend nur diffuse Übergänge ohne deutliche DSC-Signale (Abbildung 4–2). Drei unabhängig durchgeführte Messungen mit vergleichbarer Probemenge bestätigten die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse und schließen systematische Messfehler aus. Die quantitativen Übergangsenthalpien ließen sich daher nicht eindeutig bestimmen. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen verdeutlichten, dass die Substanzen beim Abkühlen amorphe Gläser bilden und sich sukzessive verfestigen. Dieses Verhalten ist vermutlich auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines kolumnaren Netzwerks zurückzuführen, insbesondere zwischen dem Carbonylsauerstoff der Seitenkette und dem N-H-Proton des Heptazinkerns. Die reversible Bildung und Auflösung dieser Wasserstoffbrückenbindungen beim thermischen Zyklus verursacht verbreiterte Übergänge in den DSC-Kurven, wodurch eindeutige Phasenübergänge erschwert werden.

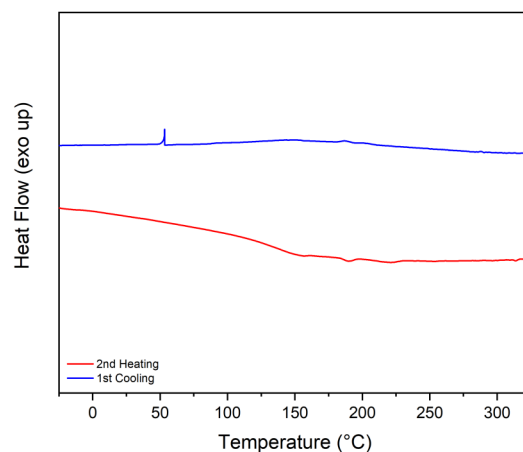


Abbildung 4–2: DSC-Kurve von HAZ_{3,4}Est_{C10}. Die zweite Heizkurve (10 K·min⁻¹) ist in Rot, die erste Kühlkurve (10 K·min⁻¹) in Blau dargestellt. Es sind keine signifikanten Signale erkennbar.

Zur detaillierten Charakterisierung des Mesophasenverhaltens wurden POM-Analysen mit einer Heizrate von 1 K·min⁻¹ verwendet. Die Scherbarkeit der Proben wurde durch gezielten mechanischen Druck mit einer feinen Ahle untersucht. Die Beobachtungen deuten auf eine ausgeprägte kinetische Hemmung der Kristallisation hin. Die Proben blieben deutlich unterhalb ihrer Klärpunkte in einem unterkühlten Zustand, ohne

spontane Kristallitbildung. Erst durch leichten mechanischen Impuls bildeten sich sofort Kristallite, gefolgt von der Ausbildung einer doppelbrechenden Textur. Dieses Verhalten lässt auf eine lokal initiierte Ordnung schließen, die vermutlich durch einen Temperaturgradienten am Kontaktpunkt zwischen Metallspitze und Glasplatte ausgelöst wird. Aufgrund der geringen Aussagekraft der kalorimetrischen Messungen stützt sich die folgende Analyse primär auf die Ergebnisse der POM-Analyse. Die vorliegenden Daten reichen dennoch aus, um verlässliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abzuleiten. Die in Tabelle 4–1 angegebenen Daten nach einem standardisierten thermischen Protokoll erhoben. Zunächst erfolgte ein initiales Erhitzen der Probe über den Klärpunkt hinaus. Für diesen Initialdurchlauf wurden Heizraten von 10–15 K·min⁻¹ verwendet. Im Anschluss erfolgte ein Tempern der Proben bei etwa 5 °C oberhalb des Klärpunkts, gefolgt von einer Abkühlung mit 1 K·min⁻¹. Tabelle 4–1 gibt einen Überblick über das nach dem beschriebenen Verfahren ermittelte Mesophasenverhalten sowie die zugehörigen, jedoch nur eingeschränkt interpretierbaren DSC-Daten.

Tabelle 4–1: Phasenübergangstemperaturen und Enthalpien der untersuchten Verbindungen.

Compound	POM* $T_{LC \rightarrow Cr}$ [°C]	POM* $T_{ISO \rightarrow LC}$ [°C]	DSC** $T_{Cr \rightarrow LC}$ [°C]	DSC** $T_{LC \rightarrow ISO}$ [°C]
HAZ_{3,4}Est_{C10}	190	304	150	?
HAZ_{3,4}Est_{C12}	190	290	190	265
HAZ_{3,4}Est_{C14}	190	280	188	265
HAZ_{3,4}Est_{C8.1.1}	—	—	—	—
HAZ_{3,4,5}Est_{C10}	90	198	?	175
HAZ_{3,4}Amd_{C10}	100	230	98	191
HAZ_{3,4}Est_{meta}	—	—	—	—
HAZ_{3,4}Est_{inv}	205	310***	185	—

*aus der zweiten Abkühlkurve bestimmt **aus der zweiten Heizkurve bestimmt ***Verbindung zersetzt sich bei der angegebenen Temperatur.

Die in Tabelle 4–1 dargestellten Daten belegen, dass innerhalb der homologen Reihe **HAZ_{3,4}Est_{C_n}** (C₁₀, C₁₂, C₁₄) nur geringe Veränderungen der mesomorphen Eigenschaften auftreten. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Literaturberichten, wonach eine Verlängerung peripherer Alkylketten typischerweise zu einer leichten Absenkung des Klärpunkts führt. Die Schmelzpunkte bleiben über die Serie hinweg weitgehend konstant. Dieser Befund ist plausibel, da diese in der Regel primär vom zentralen Kernfragment

und dessen Stapelvermögen bestimmt werden. Für **HAZ_{3,4}Est_{C12}** und **HAZ_{3,4}Est_{C14}** zeigen die DSC-Kurven ausgeprägte Übergangssignale (Abbildung 4–3). Zudem tritt bei beiden Verbindungen knapp unter 0 °C ein weiteres Signal auf, das auf eine strukturelle Reorganisation wie einen Kristall-Kristall-Übergang innerhalb der festen Phase hinweist.

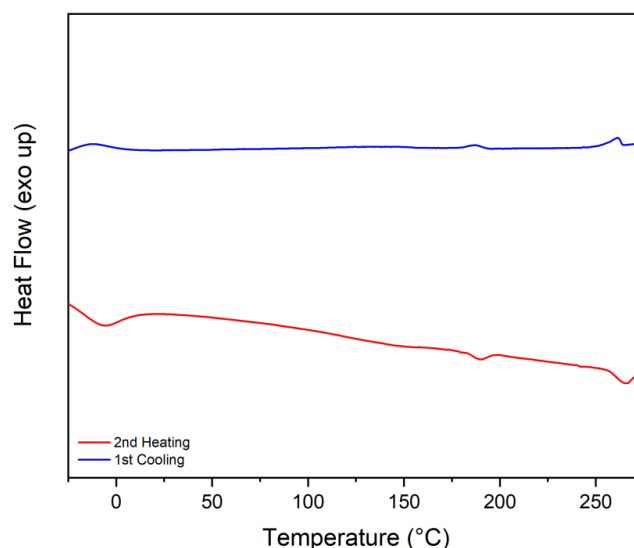


Abbildung 4–3: DSC Messung von HAZ_{3,4}Est_{C12}. Zweite Heizkurve in rot, erste Kühlkurve in blau.

Auffällig ist der vollständige Verlust der Mesomorphie bei Änderung des Substitutionsmusters von *para* zu *meta* (**HAZ_{3,4}Est_{meta}**). Bislang sind nur wenige Beispiele *meta*-substituierter Flüssigkristall bekannt,^[193,194] welche jedoch bislang weitgehend unbeachtet blieben. Zur Schließung dieser Forschungslücke und zur Erweiterung der Vergleichsanalyse wurde **HAZ_{3,4}Est_{meta}** daher dennoch umfassend charakterisiert.

Die Verbindung **HAZ_{3,4,5}Est_{C10}** zeigt eine ausgeprägte Mesophase (Tabelle 4–1). Im Vergleich zu **HAZ_{3,4}Est_{C10}** führt die Einführung einer zusätzlichen linearen Alkylkette zu einer Absenkung von Schmelz- und Klärpunkt um jeweils ca. 100 °C. Diese erhebliche Reduktion lässt sich vermutlich auf die erhöhte Flexibilität der Peripherie, durch die größere Anzahl an Alkylketten zurückführen. **HAZ_{3,4,5}Est_{C10}** wurde bereits von Pal et al.^[172] publiziert. Thermische oder diffraktometrische Charakterisierungsdaten wurden dort jedoch nicht berichtet, sodass ein direkter Vergleich leider nicht möglich ist. Trotz der stark reduzierten Übergangstemperaturen bleibt die Breite des Mesophasenbereichs im Vergleich zu **HAZ_{3,4}Est_{C10}** weitgehend erhalten.

Die Verbindung **HAZ_{3,4}Est_{c8.1.1}** ist im Unterschied zu **HAZ_{3,4}Est_{c10}** ein Diastereomeregemisch, da ihre verzweigten Seitenketten als Racemat vorliegen. Zur strukturellen Vergleichbarkeit wurden gezielt zwei 3,7-Dimethyloctyl-Seitenketten eingeführt, um die Anzahl an Kohlenstoffatomen der Seitenkette konstant zu halten. Experimentelle Befunde zeigen, dass **HAZ_{3,4}Est_{c8.1.1}** keine mesomorphen Eigenschaften aufweist. Obwohl Verzweigungen typischerweise zu niedrigeren Schmelz- und Klärpunkten führen,^[104,201,202] weist das vollständige Fehlen der Mesomorphie auf eine tiefgreifende Störung der kolumnaren Selbstorganisation hin. Diese Beeinträchtigung ist vermutlich auf die hohe Anzahl möglicher Diastereomere ($2^6 = 64$) zurückzuführen, die eine geordnete molekulare Packung verhindern und damit die Ausbildung einer Mesophase unterbinden.

Die Verbindung **HAZ_{3,4}Est_{inv}** unterscheidet sich in ihrem thermischen Verhalten deutlich von der isomeren Verbindung **HAZ_{3,4}Est_{c10}**. Der strukturelle Unterschied liegt in der Umkehrung der Esterfunktion, eine Modifikation, die bekanntermaßen die Mesomorphie signifikant beeinflusst. **HAZ_{3,4}Est_{inv}** zeigt keinen klar definierten Klärpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa 310 °C (Abbildung 4–4). Im Gegensatz dazu lässt sich **HAZ_{3,4}Est_{c10}** ohne sichtbare Zersetzung reversibel über den Klärpunkt hinaus erhitzen und wieder in die Mesophase überführen. Diese geringe thermische Stabilität ist vermutlich auf elektronische Effekte zurückzuführen. Der Carbonyl-Kohlenstoff in der invertierten Esteranordnung interagiert direkt mit dem verbrückenden Stickstoffatom am Heptazinkern. Diese Wechselwirkung entzieht dem bereits elektronenarmen Stickstoff zusätzliche Elektronendichte, was die strukturelle Instabilität erhöht und eine Zersetzung bei hohen Temperaturen begünstigt.^[203,204]

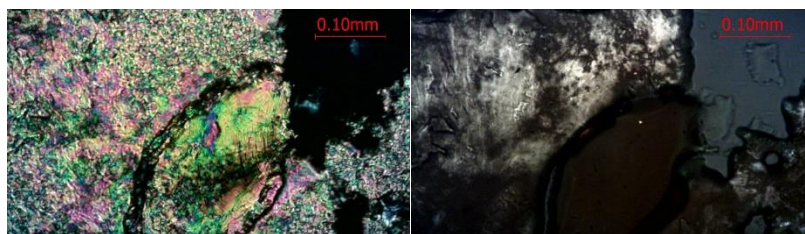


Abbildung 4–4: **HAZ_{3,4}Est_{inv}** bei 300 °C (links) und 310 °C (rechts). Heizrate 1 °C/min.

Der Austausch der Esterfunktion in **HAZ_{3,4}Est_{c10}** gegen eine Amidfunktionalität (**HAZ_{3,4}Amd_{c10}**) führt zu signifikanten Veränderungen der Mesomorphie. Sowohl Schmelz- als auch Klärpunkt sind herabgesetzt, während sich der Temperaturbereich der Mesophase deutlich erweitert. Diese Ausdehnung lässt sich auf verstärkte inter- und

intrakolumnare Wechselwirkungen zurückführen, die durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen im Amid-System begünstigt werden und die säulenförmige Anordnung stabilisieren. Studien zu Benzamid-Derivaten von Matsunaga et al.^[153,154] belegen, dass Wasserstoffbrücken zur Ausbildung kolumnarer Strukturen von substituierten Benzamiden führen. Darüber hinaus führen die zusätzlichen Amid-Protonen zu einem erhöhten sterischen Anspruch.^[205] Zudem verändert der Austausch von Arylester durch Arylamid die elektronischen Eigenschaften der Seitenarme. Diese Faktoren beeinflussen die molekulare Packung und verringern die Übergangstemperaturen infolge modifizierter intermolekularer Wechselwirkungen innerhalb der Kolumnen.

4.3 Röntgenbeugung

Die Struktur des flüssigkristallinen Zustands der Verbindung **HAZ_{3,4}Est_{C10}** wurde mithilfe zweidimensionaler Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) an einer makroskopisch ausgerichteten Faser charakterisiert. Die Faserextrusion erfolgte bei 230 °C, die Messung bei 220 °C (Abbildung 4–5). Das Streubild zeigt eine orientierte kolumnare Anordnung. Die Integration entlang des Äquators ergibt vier Reflexe mit den Indizes (10), (11), (20) und (21). Die Reflexe bei (11) und (20) sind nur sehr schwach ausgeprägt und reichen kaum über die Grundlinie hinaus.

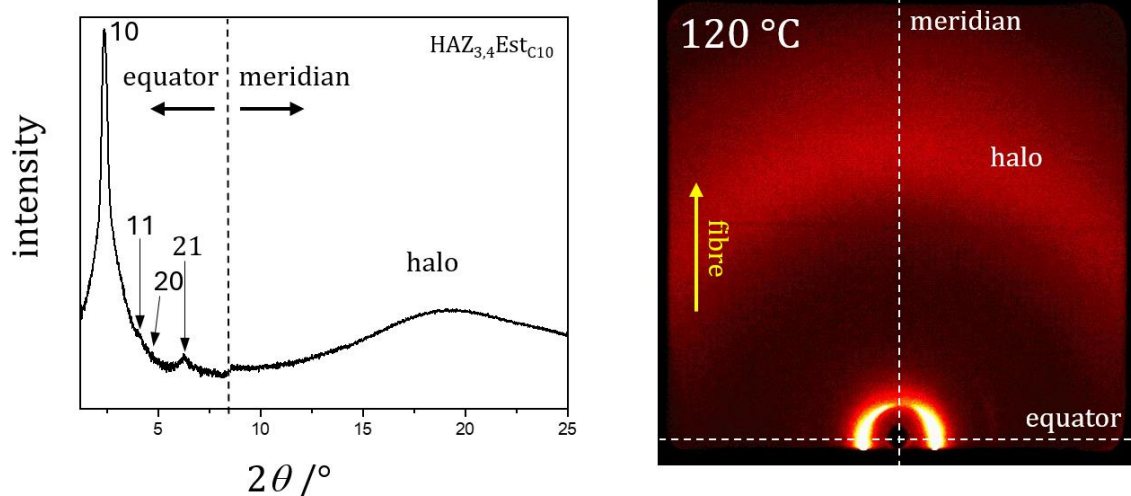


Abbildung 4–5: Diffraktogramm von HAZ_{3,4}Est_{C10} bei 220 °C (rechts). Integrierte Intensität entlang des Äquators und Zuordnung der Miller Indizes (links).

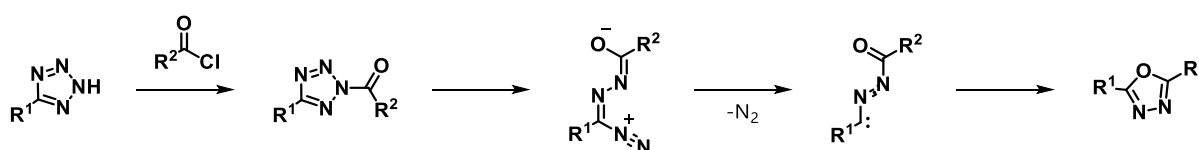
Die sehr schwachen Reflexe bestätigen eine geringe intrakolumnare Ordnung innerhalb der Mesophase. Weiterhin erschwert die fehlende Übergangsenthalpie der DSC-Daten die Differenzierung der Kristallstruktur. Die Kombination aus polarisationsoptischer Mikroskopie und Röntgenanalyse spricht jedoch für eine hexagonale Anordnung. Der Gitterparameter lässt sich zu $a_h = 4,28$ nm bestimmen. Das Streumuster zeigt keine zusätzlichen geordneten Reflexe, sondern lediglich einen breiten Halo entlang des Meridians bei einem mittleren Kohlenwasserstoffabstand von ca. 0,47 nm, was den flüssigen Charakter der Mesophase bestätigt.

5 Tetrakis(oxadiazolyl)benzole und -pyrazine

In diesem Kapitel werden fluoreszierende, kreuzförmige Flüssigkristalle auf Basis von Tetrakis(oxadiazolyl)benzol- (**TOBE**) und Tetrakis(oxadiazolyl)pyrazin-Verbindungen (**TOPY**) vorgestellt und deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen analysiert. Im Mittelpunkt steht der Einfluss von Alkylseitenketten auf mesomorphe und photophysikalische Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf optoelektronische Anwendungen. Zudem werden charakteristische Unterschiede zwischen den Benzol- und Pyrazinderivaten diskutiert.

5.1 Synthese

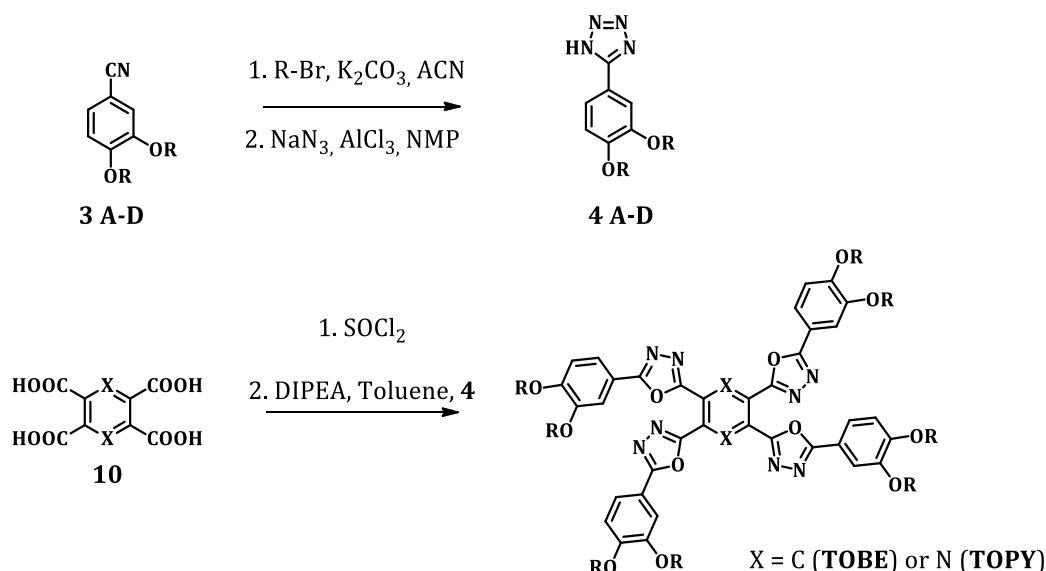
Die Synthese kreuzförmiger Flüssigkristalle auf Basis von 1,2,4,5-Tetrakis(oxadiazolyl)benzolen (**TOBE**) und -pyrazinen (**TOPY**) erfolgt mittels vierfacher Huisgen-Reaktion. Im Vergleich dazu verlaufen konventionelle Syntheserouten zu 1,3,4-Oxadiazolen meist mehrstufig: Zunächst werden Diacylhydrazide erzeugt und anschließend mit POCl_3 dehydratisierend cyclisiert.^[206,207] Bei der verwendeten Huisgen-Reaktion werden Acylchloride direkt mit Tetrazolen unter basischen Bedingungen gekoppelt.^[74] Über ein intermediär gebildetes Acyltetrazol erfolgt nach Stickstoffabspaltung die Umlagerung zum entsprechenden 1,3,4-Oxadiazol (Schema 5–1). Die Effektivität dieser Methode für ähnliche Systeme wurde bereits zuvor bestätigt,^[208] wodurch diese sich als geeignete Strategie zur Synthese stabiler und hoch fluoreszierender mesogener Verbindungen etabliert hat. Die anschließende Isolierung der Verbindungen gelingt effizient durch einfache Umkristallisation, wodurch eine aufwendige Säulenchromatographie entfällt.



Schema 5–1: Vorgeschlagener Mechanismus für die Umlagerung von Tetrazolen zu 1,3,4-Oxadiazolen.^[209,210]

Die Herstellung der erforderlichen Tetrazole (**4 A-D**) erfolgte zunächst durch Alkylierung von Protocatechunitril zu den entsprechenden 3,4-Dialkoxybenzonnitrilen (**3 A-D**). Diese Zwischenprodukte wurden anschließend mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition mit Natriumazid umgesetzt. Dabei fungierte eine Kombination aus Natriumazid und Aluminiumchlorid in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Organokatalysator gemäß der Methode von Kappe.^[198] Diese Katalysatorkombination erhöhte die Effizienz der Tetrazolbildung deutlich und führte zu verbesserten Ausbeuten sowie höherer Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Pyrazinkern wurde durch vierfache Oxidation von Tetramethylpyrazin mit Kaliumpermanganat (KMnO_4) synthetisiert, wobei ein optimiertes Verfahren nach Dürr et al.^[211] angewendet wurde. Diese Methode gewährleistet eine hohe Ausbeute und Reproduzierbarkeit. Als Produkt entsteht dabei Pyrazin-tetracarbonsäure (**10**), die als stabiler und elektronenarmer Vorläufer für die Synthese der kreuzförmigen Zielmoleküle dient. Die Synthese der finalen **TOBE**- und **TOPY**-Derivate erfolgte über die Umsetzung von Pyromellitsäuredianhydrid beziehungsweise Pyrazin-tetracarbonsäure mit Thionylchlorid zu den entsprechenden Säurechloriden. Diese Zwischenprodukte wurden anschließend ohne vorherige Reinigung direkt mit Aryltetrazolen in einer Huisgen-Reaktion umgesetzt.



Schema 5-2: Syntheseroute zur Herstellung von TOBE & TOPY.

Beide Edukte reagierten dabei in Toluol unter Zugabe von *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) als Base bei erhöhter Temperatur in hohen Ausbeuten zu den Zielverbindungen. Im Gegensatz zur Verwendung von Pyridinbasen, bei welchen eine Vielzahl an

Nebenprodukten entstand,^[206,207] ermöglichte DIPEA eine saubere Produktbildung, was durch Dünnschichtchromatographie bestätigt wurde. Dieses effiziente und kostengünstige Syntheseprotokoll gewährleistet somit einen unkomplizierten Zugang zu stabilen, fluoreszierenden, kreuzförmigen Verbindungen.

Tabelle 5-1: Synthetisierte TOBEs und TOPYs, Substitutionsmuster und Ausbeuten.

Substanz	X	R	Ausbeute [%]
TOBE₈	C	C ₈ H ₁₇	53
TOBE₁₀	C	C ₁₀ H ₂₁	19
TOBE₁₂	C	C ₁₂ H ₂₅	16
TOBE_{8.1.1}	C	3,7-dimethyloctyl	43
TOPY₈	N	C ₈ H ₁₇	76
TOPY₁₀	N	C ₁₀ H ₂₁	63
TOPY₁₂	N	C ₁₂ H ₂₅	82
TOPY_{8.1.1}	N	3,7-dimethyloctyl	34

5.2 Thermische Eigenschaften: DSC und POM

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen (POM) der Tetrakis(oxadiazolyl)benzol- (**TOBE**) und Tetrakis(oxadiazolyl)pyrazin-Derivate (**TOPY**) zeigten für fast alle untersuchten Verbindungen doppelbrechende Mesophasen. Die beobachteten Texturen waren fächerförmig beziehungsweise pseudofokal-konisch (Abbildung 5-1) und entsprechen typischen Strukturen diskotischer Flüssigkristalle.^[59,73] Scherversuche bestätigten zudem die hohe Viskosität dieser Mesophasen, was auf ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb der Kolumnen schließen lässt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermöglichte die Charakterisierung der thermischen und mesomorphen Eigenschaften der untersuchten **TOBE**- und **TOPY**-Derivate (Abbildungen 5-2 und 5-3, Tabelle 5-2). Benzol-basierte Verbindungen (**TOBE**) zeigten Mesophasenbereiche zwischen 20 und 50 K, während Pyrazin-Analoga (**TOPY**) mit bis zu 85 K deutlich breitere Mesophasen aufwiesen. Dies weist auf eine höhere Kolumnenstabilität der **TOPY**-Derivate hin. Die Ursache hierfür liegt vermutlich im elektronischen Einfluss des Pyrazinkerns, dessen Stickstoffatome, mit freien Elektronenpaaren, elektronische Abstoßung innerhalb der Kolumnen hervorrufen.

Solche elektronischen Effekte reduzieren π - π -Stapelwechselwirkungen und verhindern eine zu dichte Packung, was zu niedrigeren Schmelzpunkten führt. Diese Beobachtungen stimmen mit früher publizierten Ergebnissen für Tris(aryl-1,3,4-oxadiazolyl)triazin-Derivate (*-TOTs)^[74] überein, bei denen stickstoffreiche Heterozyklen ebenfalls eine erhöhte Mesophasenstabilität im Vergleich zu kohlenstoffbasierten Systemen zeigten.

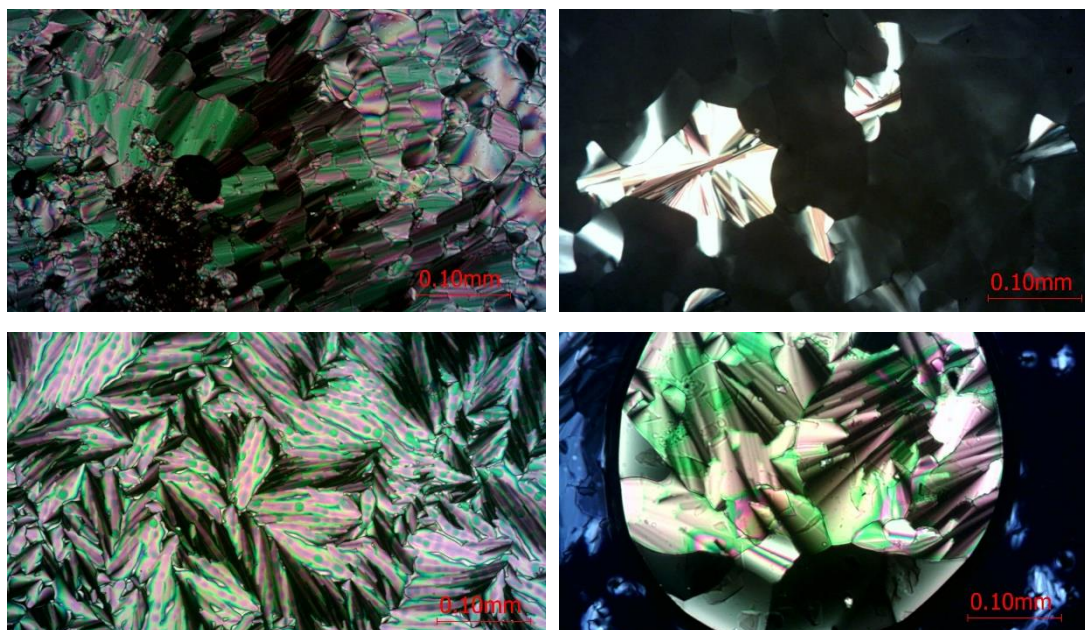


Abbildung 5–1: POM-Bilder von TOBE_8 (oben links), $\text{TOBE}_{8.1.1}$ (oben rechts), TOPY_8 (unten links) und TOPY_{10} (unten rechts).

TOBE-Derivate mit linearen Alkylseitenketten zeigten mehrere Kristall-Kristall-Übergänge, die in den DSC-Kurven durch eine Serie breiter Übergänge sichtbar wurden (Abbildung 5–2, links). Dieses Verhalten entspricht früheren Beobachtungen für C_3 -symmetrische Tris(aryl-1,3,4-oxadiazolyl)benzole (TOB).^[74] Alle mit linearen Alkylketten substituierte **TOBE**-Verbindungen wiesen zusätzlich exotherme Signale in der zweiten Heizkurve auf. Diese lassen sich wahrscheinlich auf eine thermisch induzierte Rekristallisation zurückführen. Beim Abkühlen bildet sich eine metastabile Phase, die während der zweiten Heizkurve unmittelbar vor dem Schmelzen kristallisiert und erhebliche Energie freisetzt.

Im Gegensatz zu den linearen **TOBE**-Derivaten zeigte das Analoga mit verzweigten Alkylseitenketten $\text{TOBE}_{8.1.1}$ keine Kristall-Kristall-Übergänge in den DSC-Kurven (Abbildung 5–2, rechts). Dieses Verhalten lässt sich durch sterische Effekte erklären, da verzweigte Alkylketten die Kolumnenbildung behindern können. Zudem entstehen durch Verzweigung racemischer Alkylketten chirale Zentren, welche in einem diastereomeren

Gemisch resultieren. Solche Gemische erschweren eine regelmäßige Molekülstapelung und schränken damit die Ausbildung stabiler mesomorpher Phasen ein.^[212]

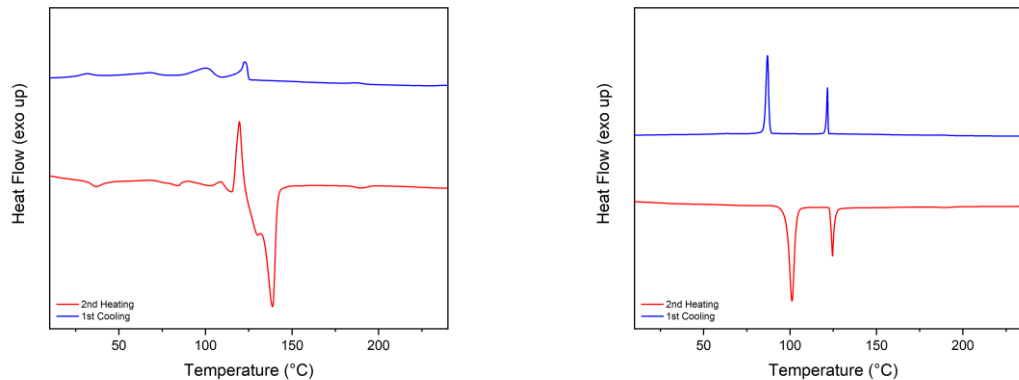


Abbildung 5-2: DSC-Scan: TOBE₁₂, Kristall-Kristall-Übergänge erkennbar durch breite Signale (links). TOBE_{8.1.1} (rechts).

Die untersuchten Pyrazinderivate (**TOPY**) zeigen insgesamt konsistente Mesophasenbreiten. Besonders ausgeprägt ist die Mesophase der mit Octylketten substituierten Verbindung **TOPY₈** (Abbildung 5-3, links). Dieses Verhalten lässt sich auf ein optimales Gleichgewicht zwischen der strukturellen Rigidität des Pyrazinkerns und der Flexibilität der Octylseitenketten zurückführen. Die daraus resultierende molekulare Selbstorganisation fördert eine stabile kolumnare Anordnung im flüssigkristallinen Zustand.

Das verzweigte Derivat **TOPY_{8.1.1}** zeigt eine deutlich abweichende Textur. Polarisationsmikroskopie offenbart eine pseudofokal-konische Fächertextur, durchsetzt von gestreiften Domänen. Beim Erwärmen erweicht das glasartige Material, die Probe wird weniger viskos, lässt sich jedoch nur begrenzt scheren. Dieses Verhalten ähnelt daher eher einem „weichen Kristall“ als einer klassischen Flüssigkristallphase. Diese Beobachtung wird zusätzlich durch die DSC-Daten gestützt. In der zweiten Heizkurve erscheint lediglich ein breiter thermischer Übergang (Abbildung 5-3, rechts). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die verzweigte Molekülstruktur die molekulare Anordnung stört, welche für die Mesomorphie erforderlich ist und stattdessen zu einer Phase mit intermediären Eigenschaften führt.

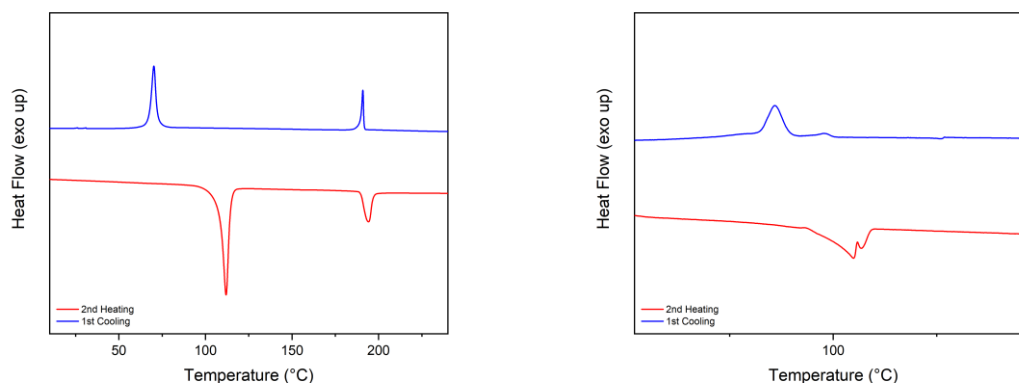


Abbildung 5-3: DSC-Kurven: TOPY₈ (links). TOPY_{8.1.1} (rechts).

Ein Vergleich der mesomorphen Eigenschaften von **TOBE** und **TOPY** zeigt deutliche Trends, welche mit früheren Beobachtungen ähnlicher Verbindungen^[74] übereinstimmen (Tabelle 5-2). Die kohlenstoffbasierten **TOBEs** weisen lediglich schmale Mesophasenbereiche auf, während ihre Pyrazin-Analoga bis zu viermal breitere Phasen bilden (z. B. **TOBE**₁₀ vs. **TOPY**₁₀). Darüber hinaus zeigen die beiden kohlenstoffbasierten Systeme (**TOBE** und ***-TOB**₁₀) mehrere Kristall-Kristall-Übergänge, was auf ein komplexeres Phasenverhalten hinweist als bei den Pyrazin-Analoga.

Weiterhin zeigen die stickstoffbasierten Verbindungen **TOPP**₁₀^[121] und **TOT**₁₀^[74] mit Decyloxy-Substituenten einen deutlich breiteren Mesophasenbereich im Vergleich zu **TOPY**₁₀. Die erhöhte Stabilität der Mesophase bei **TOT**₁₀ lässt sich vermutlich auf die höhere molekulare Symmetrie (C₃) zurückführen, welche die Stapelung verbessert und die Kolumnen stabilisiert. Diese Symmetrie ermöglicht eine verbesserte Anordnung der Moleküle, wodurch die Mesomorphie begünstigt wird.

Tabelle 5-2: Phasenübergangstemperaturen und Enthalpien von **TOBE**, **TOPY**, **TOPPS**, **TOBs** und **TOTs**. Die Temperaturwerte sind als Anfangssignale der zweiten Heizkurve angegeben.

Compound	T_m^* [°C]	ΔH [kJ/mol]	T_c^* [°C]	ΔH [kJ/mol]
TOBE ₈	146,9	17,9	160,3	7,1
TOBE ₁₀	136,2	25,9	158,3	8,0
TOBE ₁₂	130,9	72,0	183,6	0,9
TOBE _{8.1.1}	98	28,9	123,2	7,6
TOPY ₈	108,1	43,4	189,9	10,3

TOPY₁₀	99,8	33,4	188,0	9,2
TOPY₁₂	91,5	35,4	176,3	9,6
TOPY_{8.1.1}	97,6	16,0	—	—
*-TOB ₁₀ ^[74]	107	26,7	176,0	18,4
*-TOT ₁₀ ^[74]	84	3,9	203	4,3
TOPP ₁₀ ^[121]	76	3	196	9

*onset Signale der zweiten Heizkurve.

Bei TOPP₁₀ ist der breitere Mesophasenbereich wahrscheinlich auf verstärkte π - π -Stapelung und van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückzuführen, da die zusätzlichen Phenylenfragmente stärkere intermolekulare Wechselwirkungen ermöglichen. Diese Wechselwirkungen stabilisieren die Mesophase und verstärken die strukturelle Integrität und thermische Stabilität der Flüssigkristallphase.

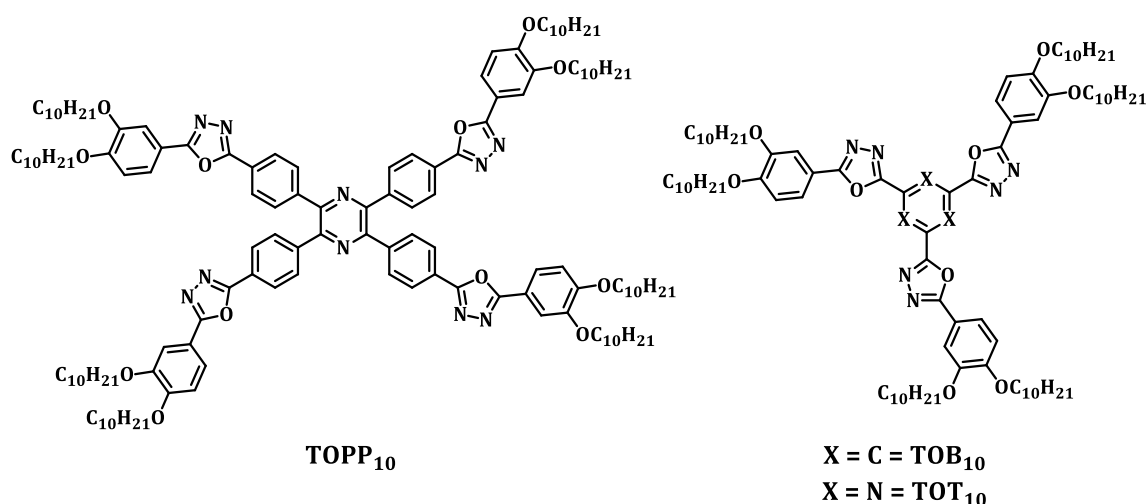


Abbildung 5-4: Strukturen von kreuzförmigen und sternförmigen Mesogenen, vorangegangener Arbeiten unserer Arbeitsgruppe.^[74,121]

Der Vergleich der **TOBE**-, **TOPY**-, **TOPP**- und **TOT**-Mesophasen verdeutlicht den erheblichen Einfluss von Kernstruktur, Symmetrie und Substituenteneffekten auf die Mesomorphie.

5.3 Röntgenbeugung

Die flüssigkristallinen (LC) Strukturen der Verbindungen **TOBE₁₀** und **TOPY₁₀** wurden mithilfe zweidimensionaler Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) an makroskopisch ausgerichteten Fasern charakterisiert. Die Probenpräparation erfolgte durch Extrusion

bei 140 °C für **TOBE**₁₀ bzw. bei 110 °C für **TOPY**₁₀, wodurch eine Orientierung der Fasern erzielt wurde. Zur Identifikation der jeweiligen Mesophase wurden WAXS-Aufnahmen während eines kontrollierten Aufheizprozesses aufgezeichnet (Abbildung 5–5). Die resultierenden Streubilder zeigen deutliche Unterschiede in der molekularen Anordnung beider Verbindungen und erlauben eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Phasen zu spezifischen strukturellen Motiven.

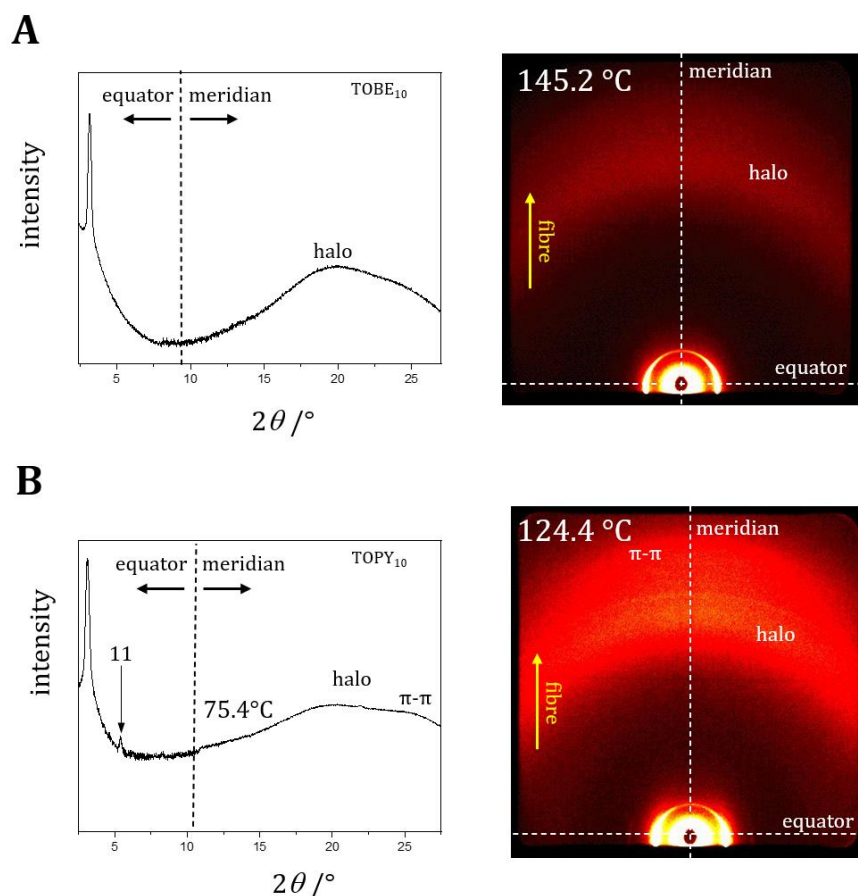


Abbildung 5–5: Diffraktogramm mit Integration für TOBE₁₀ (oben) und TOPY₁₀ (unten).

Bei 145,2 °C (XRD-kalibriert) weist **TOBE**₁₀ ein ausgerichtetes Röntgenstreubild auf, das durch einen ausgeprägten (10)-Reflex und einen breiten diffusen Halo charakterisiert ist. Diese Merkmale sprechen für eine kolumnare flüssigkristalline Phase. Die Zuordnung wird durch charakteristische optische Texturen sowie eine signifikante Übergangsenthalpie von 7,9 kJ mol⁻¹ unterstützt. Obwohl höhere Ordnungsreflexe wie (11) und (20) nicht nachgewiesen wurden, stimmen die Daten mit einer hexagonal kolumnaren Phase geringer Ordnung überein. Unter der Annahme hexagonaler Symmetrie ergibt sich ein Gitterparameter von $a_h = 3,24$ nm. Der auf dem Meridian

beobachtete diffuse Halo weist auf einen mittleren Abstand der Alkylketten von 0,46 nm hin. Hinweise auf π - π -Stapelung wurden nicht festgestellt.

Strukturdaten für **TOPY**₁₀ wurden bei 124,4 °C an einer makroskopisch ausgerichteten Faser erhoben. Die äquatorialen Reflexe, indexiert als (10) und (11), belegen eine hexagonal kolumnare Phase mit einem Gitterparameter von $a_h = 3,28$ nm. Zwei unterschiedliche meridionale Streusignale weisen auf einen mittleren Abstand von 0,46 nm zwischen den aliphatischen Ketten sowie auf ausgeprägte π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen hin. Die gleichzeitige Beobachtung des Alkylketten-Halos und π - π -Stapelung bestätigt eindeutig den flüssigkristallinen Charakter der untersuchten Verbindung.

5.4 Optische Spektroskopie

Unter Umgebungslicht erscheinen **TOBE**- und **TOPY**-Verbindungen als Festkörper überwiegend gelb bis orange. Bei Anregung zeigen sie eine Fluoreszenz, die von grün bis orange reicht. Die optischen Eigenschaften von **TOBE**₁₀ und **TOPY**₁₀ sowie deren verzweigten Derivaten wurden stellvertretend für diese Gruppe im Detail untersucht.

Tabelle 5-3: UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie in Lösung von **TOBE₁₀ und **TOPY**₁₀.**

	solvent	λ_{max}^{abs} [nm]	ϵ [L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	λ_{max}^{Fl} [nm]	$\Delta\bar{\nu}^{St}$ [cm ⁻¹]	ΦF [%]
TOBE ₁₀	cyclohexane	365	$5.76 \cdot 10^4$	442	4747	42
	toluene	363	$5.46 \cdot 10^4$	470	6249	72
	dichloromethane	362	$4.86 \cdot 10^4$	508	7939	28
TOPY ₁₀	cyclohexane	388	$5.62 \cdot 10^4$	472	4564	13
	toluene	395	$4.98 \cdot 10^4$	512	5766	21
	dichloromethane	391	$4.96 \cdot 10^4$	570	8016	1

In Lösung absorbiert **TOBE**₁₀ ausschließlich im ultravioletten Bereich, mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 365 nm. Im Gegensatz dazu erstreckt sich die Absorption von **TOPY**₁₀ bis in den blauen Bereich, wobei das Absorptionsmaximum bis zu 395 nm reicht (Abbildung 5-6).

Dieser Unterschied in den Absorptionseigenschaften ist auf die kleine, aber strukturell bedeutsame Veränderung zwischen den beiden Verbindungen zurückzuführen. Die Einführung zusätzlicher Stickstoffatome in den **TOPY**-Verbindungen verändert die elektronische Struktur im Vergleich zu den kohlenstoffbasierten **TOBEs** grundlegend. Die freien Elektronenpaare an den elektronegativen Stickstoffatomen des Pyrazinkerns beeinflussen die intermolekularen Wechselwirkungen und führen so zu einer Modifikation der optoelektronischen Eigenschaften der Mesogene.

In Lösung weist **TOBE** dabei eine deutlich grünliche Fluoreszenz auf, während **TOPY** eine Verschiebung hin zu gelblichen Emissionen zeigt (Tabelle 5–3).

Sowohl Tetrakis(oxadiazolyl)benzol (**TOBE₁₀**) als auch das Pyrazinanalogen (**TOPY₁₀**) fluoreszieren mit Emissionsmaxima zwischen 440 und 570 nm (Abbildung 5–6). Die Fluoreszenz dieser kreuzförmigen Moleküle wird stark von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst, was sich sowohl auf die Emissionswellenlänge als auch auf die Quantenausbeute auswirkt. Im Vergleich zu unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan zeigen beide Verbindungen in polaren Lösungsmitteln (Dichlormethan) deutlich bathochrome Verschiebungen. Für **TOBE₁₀** und **TOPY₁₀** wird in DCM eine Rotverschiebung der Emissionsmaxima beobachtet, begleitet von einer Stokes-Verschiebung von über 8000 cm^{-1} .

Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind stark von der Lösungsmittelpolarität abhängig (Tabelle 5–3). In Toluol werden die höchsten Quantenausbeuten erreicht. Dabei erreicht **TOBE₁₀** einen Wert von 72 %, während **TOPY₁₀** 21 % erzielt.

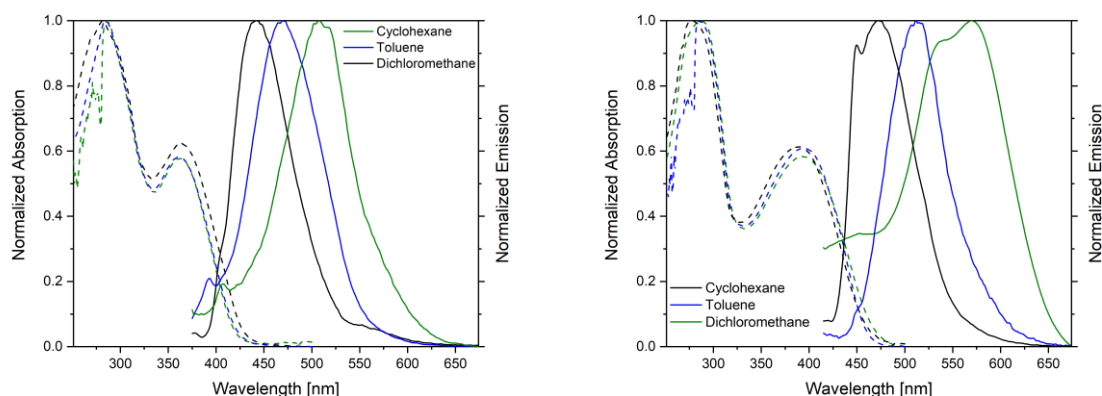


Abbildung 5–6: Spektroskopische Daten von TOBE₁₀ (links) und TOPY₁₀ (rechts) in verschiedenen Lösungsmitteln. Normalisierte Absorption (gestrichelt), normalisierte Emission (durchgezogen).

Die Fluoreszenzeigenschaften von **TOBE**₁₀ und **TOBE**_{8.1.1} wurden untersucht, um den Einfluss von Seitenkettenmodifikationen auf ihre optischen Merkmale zu analysieren. Beide Verbindungen zeigen in Dichlormethan nahezu identische Absorptions- und Emissionsspektren (Abbildung 5–7), was auf ähnliche elektronische Zustände und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel hindeutet.

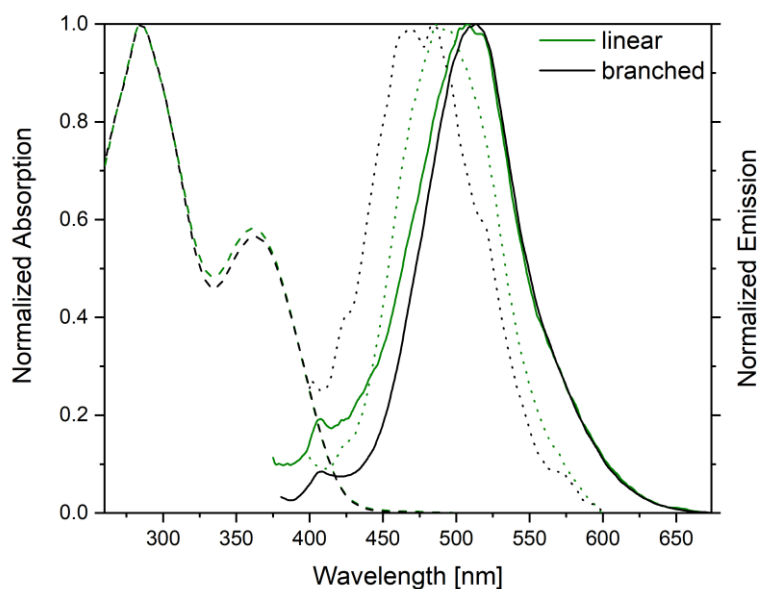


Abbildung 5–7: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von **TOBE₁₀ und **TOBE**_{8.1.1}. Normalisierte Absorption in DCM (gestrichelt), normalisierte Emission in DCM (durchgezogen), normalisierte Emission rotationsbeschichteter Film (gepunktet).**

Im Festkörper zeigt **TOBE**_{8.1.1} gegenüber **TOBE**₁₀ eine hypsochrome Verschiebung (Abbildung 5–8). Diese Verschiebung weist auf eine Veränderung des elektronischen Umfelds der Verbindung hin, die vermutlich auf die Bildung von Aggregaten in der festen Phase zurückzuführen ist. Die verzweigten Seitenketten von **TOBE**_{8.1.1} verursachen sterische Hinderung, was eine dichte Packung im Festkörper erschwert. Dies reduziert intermolekulare Wechselwirkungen und verändert so die elektronischen Übergänge der Fluorophore verändert. Dieses Verhalten deutet auf die Ausbildung von H-Aggregaten hin^[213]. Zudem sind weiterhin Änderungen in der Kristallstruktur denkbar, jedoch wurde diese Verbindung wie bereits unter 5.3 beschrieben nicht explizit per Röntgenbeugung untersucht.

Die Festkörperfluoreszenz von **TOBEs** und **TOPYs** liefert wesentliche Einblicke in ihr Verhalten als mesogene Materialien. Beide Verbindungen zeigen ausgeprägte Festkörperemissionen, deren Intensität und Spektrallage maßgeblich von der

Probenvorbereitung sowie der thermischen Vorgeschichte abhängen. Im Festkörper ist die Emission von **TOBE**₁₀ gegenüber der in DCM um 10 nm hypsochrom verschoben, bei **TOPY**_{8.1.1} beträgt die Verschiebung 30 nm.

Tempern eines Festkörperfilms von **TOBE**₁₀ bewirkt nach einer Stunde Tempern eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz von 1,5 nm, weiteres Erhitzen hat keinen Einfluss auf die Emission. Dies weist darauf hin, dass der Ordnungsprozess bei linearen Derivaten in deutlich kürzerer Zeit abläuft als bei ihren verzweigten Gegenstücken (Abbildung 5–8, links). Dies führt zur Ausrichtung der Moleküle, infolgedessen sich intermolekulare Wechselwirkungen verändern. Die dadurch induzierte Blauverschiebung der Fluoreszenz weist auf die Bildung von H-Aggregaten hin.^[213]

Im Gegensatz dazu zeigt **TOBE**_{8.1.1} mit verzweigten Seitenketten eine erheblich größere bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz um 15 nm beim Vergleich von unbehandeltem und getempertem Film (Abbildung 5–8, rechts). Diese Rotverschiebung deutet auf die Ausbildung von J-Aggregaten hin^[213] und legt nahe, dass verzweigte Seitenketten zu einer deutlich veränderten molekularen Packung führen. Diese Beobachtungen stimmen mit den DSC-Ergebnissen überein. Das racemische Gemisch kann eine geordnete Stapelung behindern und so das beobachtete Fluoreszenzverhalten bewirken. Darüber hinaus könnte diese sterische Hinderung den verlängerten Zeitraum erklären, den **TOBE**_{8.1.1} benötigt, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen.

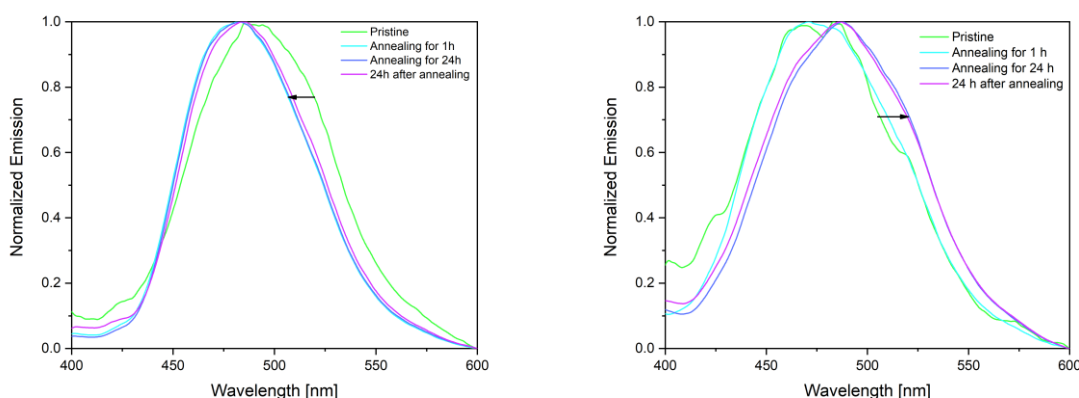


Abbildung 5–8: Temperexperiment an einem drehbeschichteten Film von **TOBE₁₀ (links) und **TOBE**_{8.1.1} (rechts). Die hypsochromen und bathochromen Verschiebungen nach dem Tempern sind durch Pfeile gekennzeichnet.**

TOPY₁₀ ist im festen Zustand nicht emissiv, was höchstwahrscheinlich auf Konzentrationslöschung zurückzuführen ist. Diese entsteht durch starke π - π -

Stapelwechselwirkungen zwischen planaren, konjugierten aromatischen Molekülen, was zur Bildung nicht-emissiver Exzimer oder Exziplexe sowie zur Anregungskopplung in H-Aggregaten führt.^[214,215] Diese Wechselwirkungen verschieben die Absorptions- und Emissionsspektren und unterdrücken die Fluoreszenz infolge destruktiver Interferenzen strahlender Übergänge. Vermutlich führt die molekulare Packung im Festkörper von **TOPY**₁₀ dazu, dass die Strahlungsrekombination angeregter Zustände eingeschränkt wird.

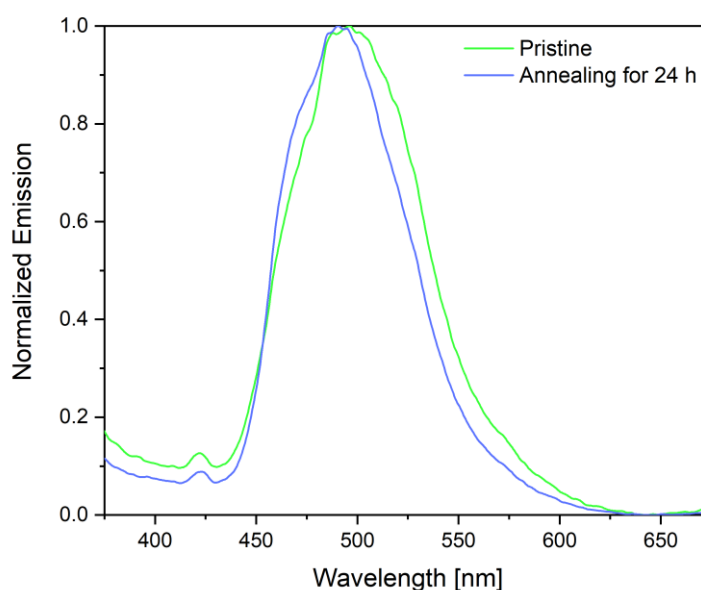


Abbildung 5-9: Temperexperiment an einem drehbeschichteten Film von TOPY_{8.1.1}.

TOPY_{8.1.1} weist eine ausgeprägte Fluoreszenz auf, was auf die Verzweigung zurückzuführen ist, die eine Konzentrationslöschung, wie sie bei **TOPY**₁₀ beobachtet wurde, effektiv unterbindet. Weiterhin zeigt die Verbindung nach einem Temperprozess von über 24 Stunden lediglich eine geringe hypsochrome Verschiebung der Emission von ca. 2 nm. Dies deutet darauf hin, dass die nicht-mesomorphe Natur von **TOPY**_{8.1.1} größere, aggregationsbedingte Veränderungen der Fluoreszenz weitgehend verhindert. Die freien Elektronenpaare sowie die Verzweigungen innerhalb der Seitenketten führen wahrscheinlich zu Elektron-Elektron-Abstoßungen und sterischer Hinderung, wodurch ausgeprägte Mesomorphie verhindert wird.

Das kreuzförmige Chromophor von **TOBE** kann als lineares Bis(aryl-1,3,4-oxadiazolyl)benzol-Chromophor **11** betrachtet werden, welches zwei zusätzliche Aryl-

1,3,4-oxadiazolyl-Arme trägt (Abbildung 5–10). Das Absorptionsmaximum von **TOBE**₁₀ liegt bei 363 nm und somit etwa 20 nm höher als beim linearen Modellmolekül **11** ($\lambda_{\text{max}} = 340$ nm) und um 35 nm oberhalb des sternförmig, ausschließlich meta-verknüpften ***-TOB**₁₀ ($\lambda_{\text{max}} = 325$ nm). **TOBE**₁₀ lässt sich somit als Verbindung **11** mit zusätzlicher zweifacher ortho-Konjugation auffassen.

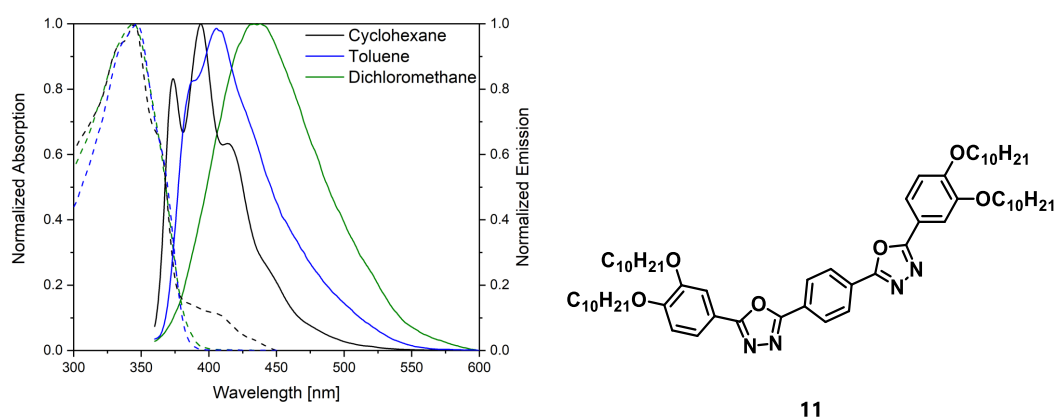


Abbildung 5–10: Absorptions- (gestrichelt) und Fluoreszenzspektren (durchgezogen) von Verbindung 11 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Diese Beobachtung wird durch Unterschiede in der Solvatochromie weiter unterstützt. Verbindung **11** zeigt eine solvatochrome Empfindlichkeit von 2549 cm^{-1} (Cyclohexan zu Dichlormethan), während **TOBE**₁₀ mit 2861 cm^{-1} etwas empfindlicher reagiert. Dagegen besitzt ***-TOB**₁₀ mit 3302 cm^{-1} eine deutlich höhere solvatochrome Verschiebung. Zudem beeinflusst die doppelte ortho-Konjugation in **TOBE**₁₀ das Fluoreszenzmaximum in DCM erheblich ($\lambda_{\text{max}} = 570$ nm), wodurch es sich klar vom linearen Modellchromophor **11** ($\lambda_{\text{max}} = 438$ nm) unterscheidet. Die Anregung im linearen Chromophor **11** basiert primär auf der *para*-Konjugation entlang des linearen Fünf-Ring-Systems. Im Gegensatz hierzu besitzt das kreuzförmig konjugierte **TOBE**₁₀ ein ausgedehnteres π -System, was zu einer energetischen Absenkung der emittierten Wellenlänge führt. Weiterhin zeigen die Emissionsspektren von ***-TOB**₁₀ und Verbindung **11** in Cyclohexanlösungen deutlich erkennbare vibronische Feinstrukturen, wohingegen **TOBE**₁₀ ein verbreitertes Emissionsband mit lediglich schwachen Schultern aufweist. Diese spektrale Verbreiterung ist auf strukturelle Einschränkungen durch das 1,2-Bisoxadiazolyl-Fragment zurückzuführen, welche die vibronische Relaxation begrenzen und so zu einem diffuseren Emissionsprofil führen.

6 λ -Tris(oxadiazolyl)benzole

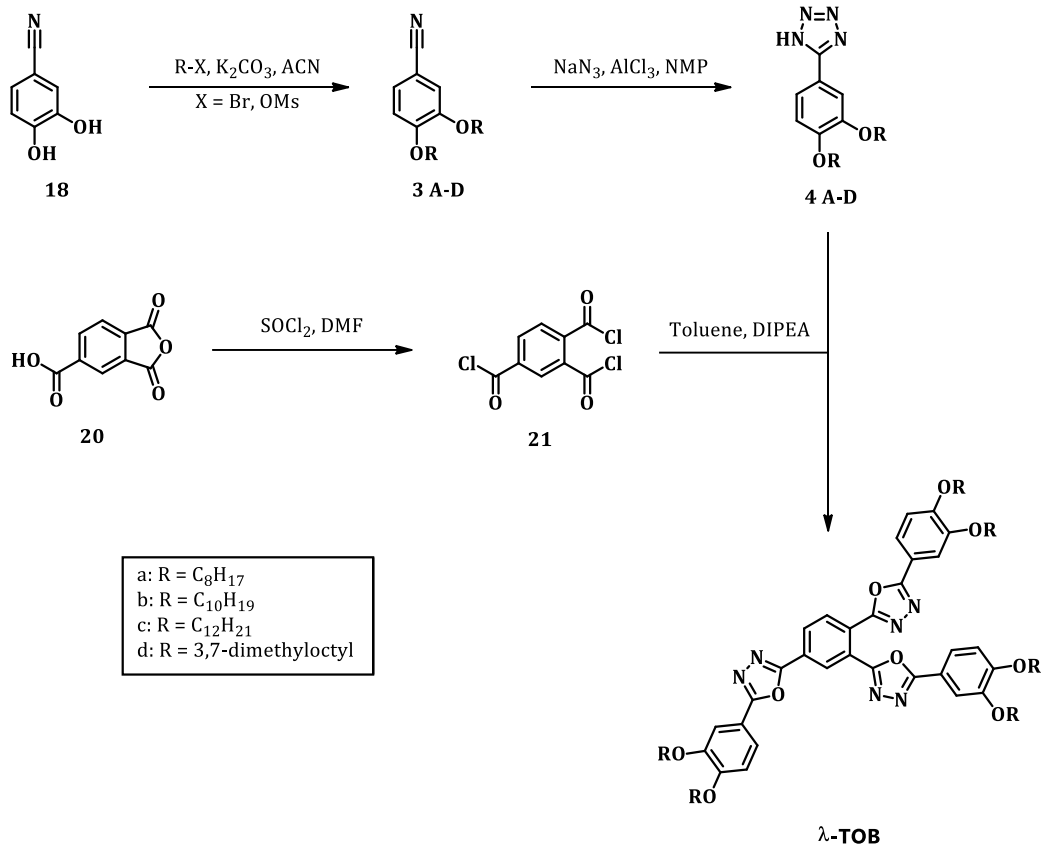
Disclaimer: Die präparativen Arbeiten sowie Teile der Spektroskopie dieses Kapitels wurden von Herrn I. Prox im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.

In diesem Kapitel werden λ -förmige Tris(oxadiazolyl)benzole (**λ -TOBs**) und deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen untersucht, mit besonderem Fokus auf mesomorphe und photophysikalische Eigenschaften. Analysiert wird der Einfluss von Substitutionsgeometrie und Seitenkettenstruktur auf Packungseffizienz, Fluoreszenz und Mesomorphie. Die Ergebnisse verdeutlichen das Anwendungspotenzial dieser Materialien in optoelektronischen Systemen.

6.1 Synthese

Konventionell werden 1,3,4-Oxadiazole über Diacylhydrazine und eine POCl_3 -vermittelte dehydratisierende Cyclisierung hergestellt.^[206,216] Obwohl dieses Verfahren bereits für sternförmige Benzolsysteme etabliert ist,^[217,218] wird hier die schonendere Huisgen-Route bevorzugt. Dabei werden Tetrazole (**4 A-D**) mit Säurechloriden in Gegenwart einer Base umgesetzt.^[207,208] Die Tetrazole erhält man durch Alkylierung von Hydroxybenzonnitrilen (**18**) und anschließender $\text{NaN}_3/\text{AlCl}_3$ -unterstützter 1,3-dipolarer Cycloaddition in NMP nach Kappe.^[198]

Zur Darstellung von Tris(5-aryl-1,3,4-oxadiazolyl)-benzolen (**λ -TOBs**) wurde Trimellitsäureanhydrid (**20**) durch Umsetzung mit Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid (**21**) überführt (siehe Schema 6-1). Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt in einer Huisgen-Reaktion mit dem Aryltetrazol (**4 A-D**) eingesetzt, um das gewünschte **λ -TOB** zu erhalten. Üblicherweise wird Pyridin sowohl als Lösungsmittel als auch als Base verwendet.^[207,219] In bestimmten Fällen führte jedoch ein Überschuss an Base oder sogar bereits die Anwesenheit einer Base zu geringen Ausbeuten oder einem vollständigen Ausbleiben der Reaktion. Bei Reaktionen von Säurechlorid (**21**) mit Tetrazolen resultierte der Einsatz von Pyridinbasen in niedrigen Ausbeuten aufgrund der Bildung von Nebenprodukten, welche sich gut mittels DC nachweisen ließen, andere Pyridinbasen zeigten ähnliche Ergebnisse. Der Einsatz von DIPEA in stöchiometrischer Menge ermöglichte hingegen sehr gute Ausbeuten der **λ -TOBs** bei gleichzeitiger Unterdrückung der Nebenproduktbildung.



Schema 6-1: Syntheseroute zur Herstellung der λ -TOBs.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Aufarbeitung und Reinigung. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel evaporiert und der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert, was eine effektive Abtrennung des reinen **TOBs** mit minimalem Aufwand ermöglichte.

6.2 Thermische Eigenschaften

Die Polarisationsmikroskopie zeigte doppelbrechende Mesophasen (Abbildung 6-1), alle Proben wiesen entweder mosaikartige oder pseudo-fokal-konische Texturen auf, wie sie typisch für eine hexagonal kolumnare Anordnung sind.

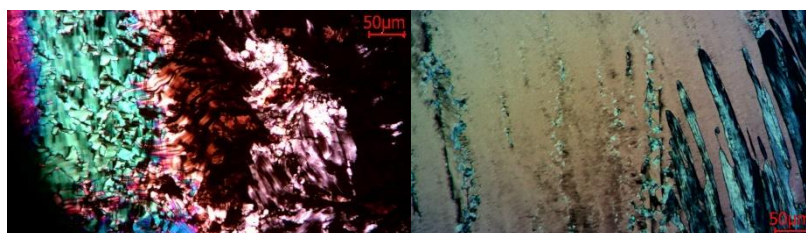


Abbildung 6-1: POM Bilder von TOB λ -TOB₁₀ vor (links) und nach (rechts) Scherung bei 130 °C.

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde zur Bestimmung der Übergangstemperaturen und Enthalpien eingesetzt. Typischerweise zeigen DSC-Aufheizkurven von diskotischen Flüssigkristallen zwei Übergänge, die jeweils dem Schmelz- sowie Klärpunkt entsprechen. In dieser Untersuchung der λ -TOBs mit linearen Seitenketten konnte jedoch eine enantiotrope Mesophase in einem sehr engen Temperaturbereich beim Heizprozess beobachtet werden. Der Übergang von der festen Phase in die Mesophase überlappte nahezu mit dem Klärpunkt, sodass sich die Signale zu einem scheinbar einzigen Übergang vereinigten (Abbildung 6–2). Dieses Verhalten wurde lediglich in den Heizkurven beobachtet.

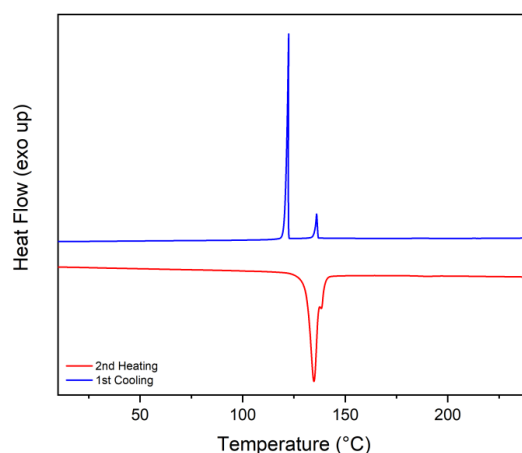


Abbildung 6–2: DSC-Kurve von λ -TOB₁₀. Zweite Heizkurve ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) in rot, erste Kühlkurve ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) in blau.

Ein zweiter Peak innerhalb des überlagerten Signals wies auf das Vorliegen beider Übergänge hin. Die Mesophase lässt sich nur unter präziser Temperaturkontrolle nachweisen und tritt in einem schmalen Temperaturbereich von etwa $\Delta T \leq 2 \text{ °C}$ auf.

Trotz dieses Verhaltens zeigten die λ -TOBs mit linearen Seitenketten beim Abkühlen ein typisches Flüssigkristallverhalten. Die Kühlkurven wiesen eine klar definierte Mesophase mit einem Temperaturbereich von etwa 13 °C auf, die deutlich von der isotropen Flüssigkeit und der kristallinen Phase zu unterscheiden war. Daher wurden die Kühlkurven zur Auswertung der Phasenübergänge herangezogen (Tabelle 6–1).

Im Vergleich zu den untersuchten λ -TOBs zeigen analoge Isomere ($*$ -TOBs) mit C_3 -Symmetrie eine enantiotrope Mesophase mit einem deutlich breiteren Temperaturbereich von $\Delta T \approx 70 \text{ °C}$, wie bereits zuvor berichtet wurde^[74]. Diese

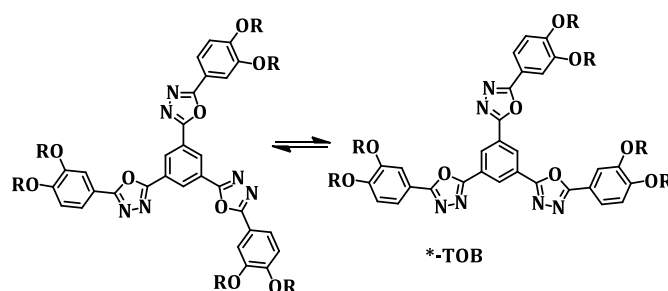
Ausdehnung der Mesophasenbreite wird einer erhöhten Effizienz der kolumnaren Packung zugeschrieben, die aus der scheibenförmigen Molekülstruktur resultiert. Im Gegensatz dazu erreichen die λ -förmigen Mesogene, deren Molekülform zwischen stäbchen- und scheibenförmig liegt, keine vergleichbare Packungseffizienz, was zu schmalen Mesophasen führt. Dieses Merkmal kann jedoch für bestimmte Anwendungen von Vorteil sein, bei denen monotropes Flüssigkristallverhalten bevorzugt wird – beispielsweise bei thermoresponsiven molekularen Schaltern mit definierter Leitfähigkeitskonfiguration.

Tabelle 6-1: Phasenübergangstemperaturen und Enthalpien verschiedener TOBs. Temperaturangaben entsprechen den Onset-Signalen der ersten Kühlkurve.

Compound	$T_{LC \rightarrow Cr}$ [°C]	ΔH [kJ/mol]	$T_{Iso \rightarrow LC}$ [°C]	ΔH [kJ/mol]
λ -TOB ₈	120,6	52,2	135,6	6,5
λ -TOB ₁₀	122,3	73,3	136,8	7,0
λ -TOB ₁₂	123,0	73,5	136,1	7,0
λ -TOB _{8.1.1}	46,4	7,0	84,4	3,8
*-TOB ₁₀	107**	26,7	176**	18,4

**onset Signale der zweiten Heizkurve

Darüber hinaus ist bemerkenswert, dass die Kristallstruktur von *-TOB₁₀ eine Verdrehung in einem der aromatischen Arme aufweist, wodurch die C_3 -Symmetrie reduziert und eine pseudo- λ -förmige Geometrie erzeugt wird (siehe Schema 6-2).



Schema 6-2: Konformationelle Flexibilität des sternförmigen *-TOB₁₀.

Es ist gut belegt, dass diskotische, sternförmige Flüssigkristalle mit C_3 -Symmetrie und verzweigten Alkylketten in der Peripherie typischerweise Mesophasen bei niedrigeren Temperaturen aufweisen, wobei der Temperaturbereich der Mesophase im Vergleich zu ihren Analoga mit linearen Alkylketten gleicher Kohlenstoffanzahl entweder verengt oder unverändert bleibt. Diese Verschiebung ist auf den sterischen Anspruch der

verzweigten Ketten zurückzuführen, der die regelmäßige Packung und Ausrichtung der Moleküle beeinträchtigt.^[212]

Im Gegensatz zu den Auswirkungen verzweigter Seitenketten bei ***-TOBs** zeigt das **λ -TOB_{8.1.1}** mit verzweigten Alkylketten eine deutlich breitere Mesophase (ca. 40 °C) im Vergleich zu seinem Analogon mit linearen Alkylketten (siehe Abbildung 6–3). Dies deutet darauf hin, dass die sterischen Effekte der verzweigten Ketten zwar die molekulare Packung stören und zu niedrigeren Übergangstemperaturen führen, gleichzeitig jedoch eine stabilere Mesophase begünstigen, wie der breitere Übergangsbereich vermuten lässt.

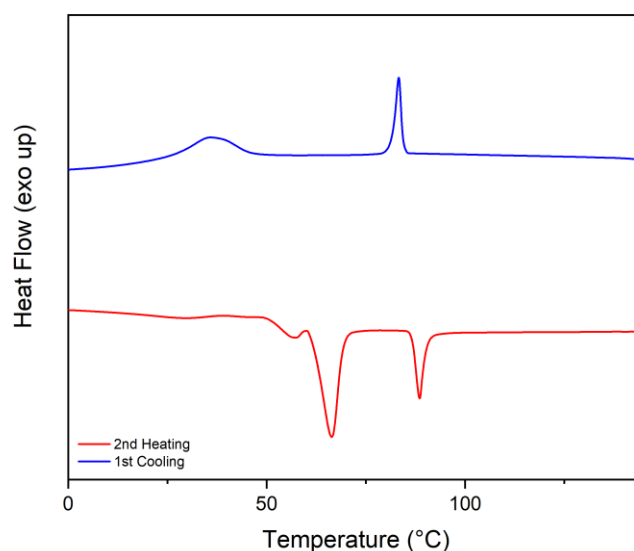


Abbildung 6–3: DSC-Kurve von λ -TOB_{8.1.1}. Zweite Heizkurve in Rot, erste Abkühlkurve in blau.

Bemerkenswerterweise zeigt das Derivat mit verzweigten Alkylketten (**λ -TOB_{8.1.1}**) nicht das Überlappen der Signale, welches bei den Derivaten mit linearen Alkylketten beobachtet wurde. Stattdessen offenbarte es ein typisches Flüssigkristallverhalten mit klar definierten enantiotropen Phasenübergängen und einer stabilen Mesophase. Die verzweigten Alkylketten senken durch sterische Wechselwirkungen sowohl die Klär- als auch die Schmelztemperatur deutlich. Allerdings wird die Schmelztemperatur wesentlich stärker herabgesetzt, was zu einer signifikanten Verbreiterung des Mesophasenbereichs führt.

6.3 Röntgenbeugung

Die Struktur im Flüssigkristallzustand wurde an einer makroskopisch ausgerichteten Faser von Verbindung λ -TOB₁₀ mit zweidimensionaler Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) untersucht. Die Faser wurde durch Extrusion bei 130 °C hergestellt, und das WAXS-Muster bei 140 °C aufgenommen (Abbildung 6–4). Aufgrund der Neigung der Faser in der Kapillare sind die Reflexe um etwa 20° geneigt. Die Integration entlang des Äquators zeigt lediglich zwei Signale, die (10)- und die (20)-Reflexe, wobei letzterer nur eine geringe Intensität aufweist. Dies deutet entweder auf eine säulenförmige oder lamellare Phase hin, da der 11-Reflex, der typisch für eine hexagonal-säulenförmige Phase ist, vollständig fehlt.

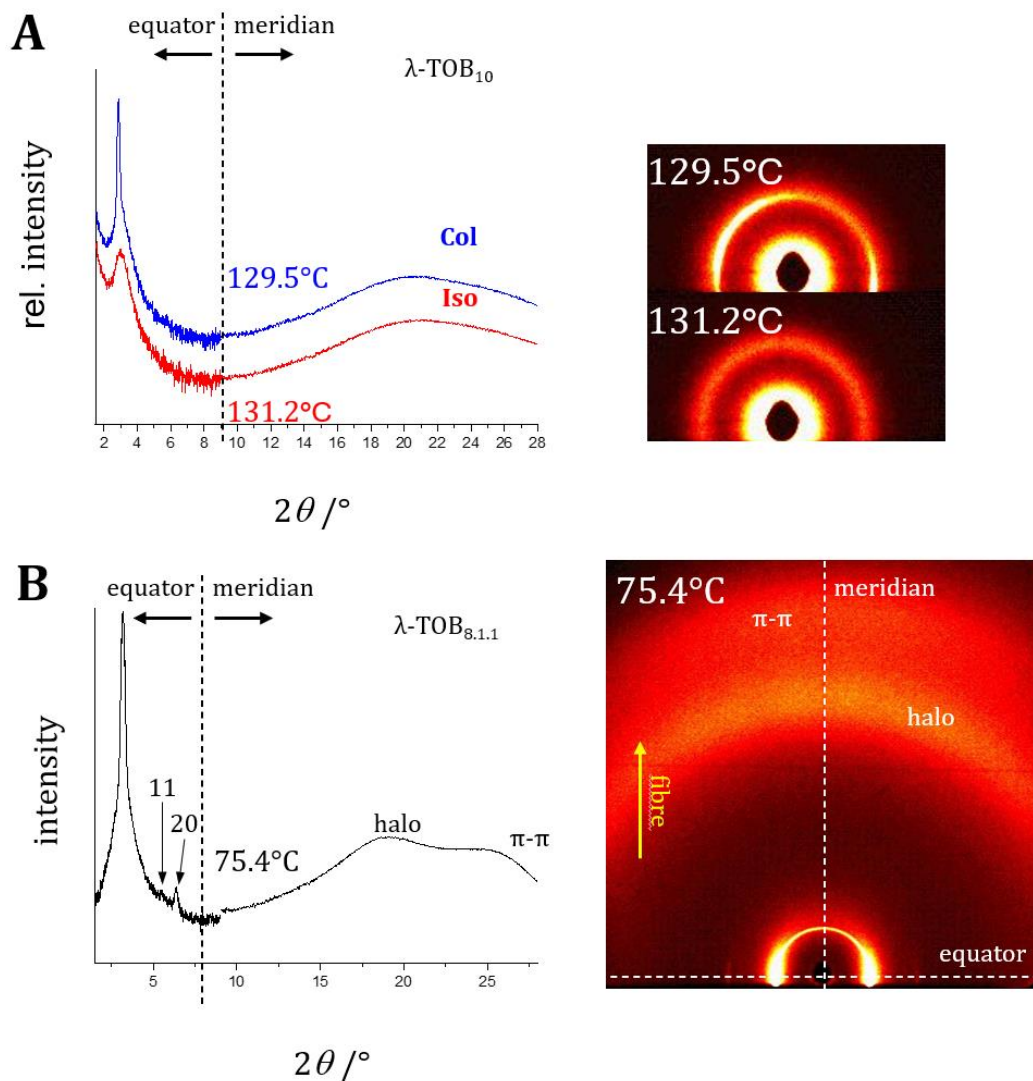


Abbildung 6–4: A: Diffraktogramm von λ -TOB₁₀ bei 129.5 °C mit integrierter Intensität entlang des Äquators und des Meridians. B: Diffraktogramm von λ -TOB_{8.1.1} bei 75.4 °C mit integrierter Intensität entlang des Äquators und zugeordneten Miller-Indizes.

In Kombination mit der POM-Textur und der vergleichsweise hohen Übergangenthalpie von 7,0 kJ/mol wird jedoch eine hexagonal kolumnare Struktur angenommen. Der kolumnare Gitterparameter berechnet sich zu $a_h = 3,49$ nm, wobei die Elementarzelle $Z = 2$ Moleküle enthält (berechnet für eine Dichte von 1). Im gesamten Beugungsmuster finden sich keine weiteren Reflexe außer einem Halo mit maximaler Intensität auf dem Meridian bei einem durchschnittlichen Abstand der Kohlenwasserstoffketten von 0,44 nm, was den flüssigen Charakter dieser Phase bestätigt.

Das Beugungsmuster einer makroskopisch ausgerichteten Faser von Verbindung λ -TOB_{8.1.1} bei 80 °C bestätigt ebenfalls die hexagonal-säulenförmige Phase. Die Integration entlang des Äquators zeigt deutlich die (10)-, (11)- und (20)-Reflexe, wobei sich ein Gitterparameter von $a_h = 3,21$ nm berechnen lässt.

6.4 Optische Eigenschaften

Alle λ -TOBs zeigen sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine intensive türkisfarbene Fluoreszenz. Als repräsentative Verbindung wurden die spektroskopischen Eigenschaften von λ -TOB₁₀ näher untersucht.

Tabelle 6-2: UV-vis- und Fluoreszenzspektroskopie in Lösung von λ -TOB₁₀.

solvent	λ_{max}^{abs} [nm]	ϵ [L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	λ_{max}^{Fl} [nm]	$\Delta\bar{\nu}^{St}$ [cm ⁻¹]	Φ_F [%]
dichloromethane	340	$2,57 \cdot 10^4$	474	8315	39
chloroform	343	$2,90 \cdot 10^4$	459	7368	40
toluene	341	$2,93 \cdot 10^4$	440	6598	39
benzene	343	$2,87 \cdot 10^4$	441	6479	39
cyclohexane	341	$2,10 \cdot 10^4$	421	5573	26

Die Absorptionsspektren von λ -TOB₁₀ (Abbildung 6-5), zeigen eine ausgeprägte Banden im UV-Bereich mit einem Maximum bei ca. 340 nm. Die Verbindung zeigt keine Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich. Außerdem ist die Absorption unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, was auf das Fehlen von Solvatochromie hinweist. Abbildung 6-5 zeigt außerdem die normalisierten Fluoreszenzspektren von λ -TOB₁₀ bei einer Anregungswellenlänge von 310 nm. Die Emission in Cyclohexan ist am stärksten bathochrom verschoben. Im Vergleich dazu liefern Toluol und Benzol nahezu

identische Werte, die um 20 nm bzw. 21 nm hypsochrom verschoben sind. In Chloroform fällt die Verschiebung mit 38 nm noch deutlicher aus, während DCM mit 53 nm die größte hypsochrome Verschiebung zeigt. Diese Verschiebungen werden auf eine bessere Stabilisierung des angeregten elektronischen Zustands durch die polarerer Lösungsmittel zurückgeführt.

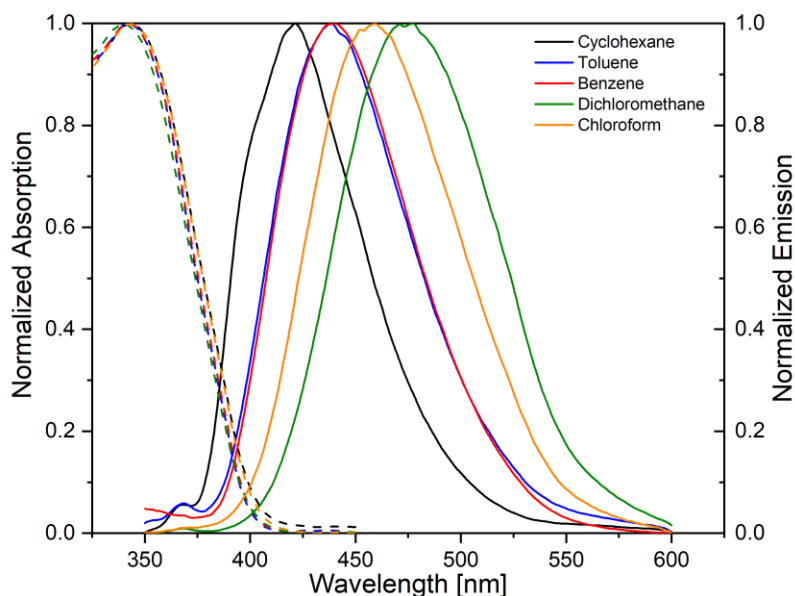


Abbildung 6-5: Absorptionsspektren (gestrichelt) und Fluoreszenzspektren (durchgezogen) der Verbindung λ -TOB₁₀ in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten von λ -TOB₁₀ in chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln sind vergleichbar (siehe Tabelle 6-2), lediglich in Cyclohexan wurde eine verringerte Quantenausbeute festgestellt. Der im Vergleich zu Dichlormethan ($\Delta\varepsilon = 0,47$) sowie zu allen anderen untersuchten Lösungsmitteln ($\Delta\varepsilon > 0,7$) deutlich reduzierte Extinktionskoeffizient von Verbindung λ -TOB₁₀ in Cyclohexan, ebenso wie die verringerte Fluoreszenzquantenausbeute, deuten auf eine mögliche Aggregation der aromatischen und polaren Molekülsegmente in diesem unpolaren, schlechten Lösungsmittel hin.

Das Fluoreszenzemissionsspektrum eines dünnen Festkörperfilms von λ -TOB₁₀ ist in Abbildung 6-6 dargestellt. Um den Einfluss der molekularen Ausrichtung zu untersuchen, wurden rotationsbeschichtete Filme aus einer Toluol-Lösung von λ -TOB₁₀ hergestellt. Die Filme wurden vor der spektroskopischen Messung bei 120 °C für die angegebene Zeitspanne getempert. Das Emissionsmaximum des unbehandelten Films

stimmt mit dem in polarem DCM beobachteten Maximum überein. Wie in Abbildung 6–6 gezeigt, führt das Tempern zu einem signifikanten blau Shift von 480 nm auf 440 nm, vergleichbar mit der Emission von λ -TOB₁₀ in aromatischen Lösungsmitteln. Diese Verschiebung ist nahezu vollständig innerhalb der ersten Stunde des Temperns erfolgt.

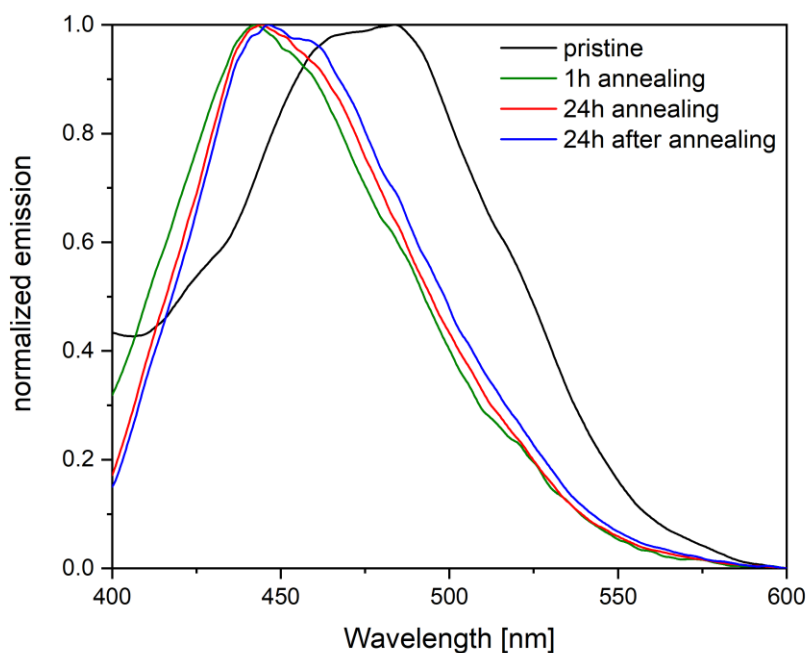
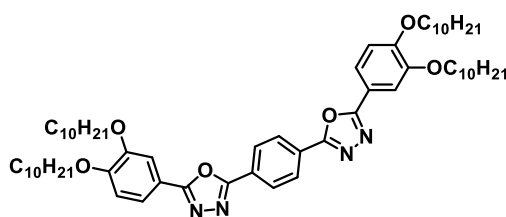


Abbildung 6–6: Temperexperiment an einem drehbeschichteten Film von λ -TOB₁₀.

Die drei Arme von λ -TOB₁₀ sind in 1,2,4-Position am zentralen Ring angeordnet. Im C₃-symmetrischen Isomer \ast -TOB₁₀ befinden sich alle Substituenten in meta-Stellung zueinander. Zum Vergleich der elektronischen Eigenschaften von λ -TOB₁₀ wurde die Modellverbindung **11** mit *para*-Verknüpfung aus Terephthalsäuredichlorid hergestellt (Abbildung 6–7).



11

Abbildung 6–7: Struktur der untersuchten linear-konjugierten Modellverbindung.

Abbildung 6–8 zeigt die Spektren des linearen 1,4-Bis-oxadiazolyl-benzols **11**. Das Absorptionsmaximum von **11** bei 340 nm entspricht dem der trisubstituierten Verbindung λ -**TOB**₁₀, während das Absorptionsmaximum von *-**TOB**₁₀ bei 325 nm liegt. Im Gegensatz dazu ähneln die Emissionsmaxima von **11** (394–434 nm) jenen von *-**TOB**₁₀ (375–428 nm), sind jedoch deutlich kurzwelliger als die von λ -**TOB**₁₀ (421–474 nm). Das linear konjugierte aromatische Fünfring-System wirkt in Verbindung 7a als effektives Chromophor für den Anregungsprozess. Im angeregten Zustand wird jedoch offenbar auch die Konjugation mit dem dritten Substituenten relevant, was vermutlich durch ortho-Konjugation über den zentralen Ring ermöglicht wird. Die Emissionsspektren von *-**TOB**₁₀ und **11** in Cyclohexan zeigen eine ausgeprägte vibronische Feinstruktur, während die 1,2,4-substituierte Verbindung λ -**TOB**₁₀ einen breiten Übergang mit schwachen Schultern aufweist. Letzteres lässt sich auf strukturelle Einschränkungen im 1,2-Bis-oxadiazolyl-Fragment zurückführen.

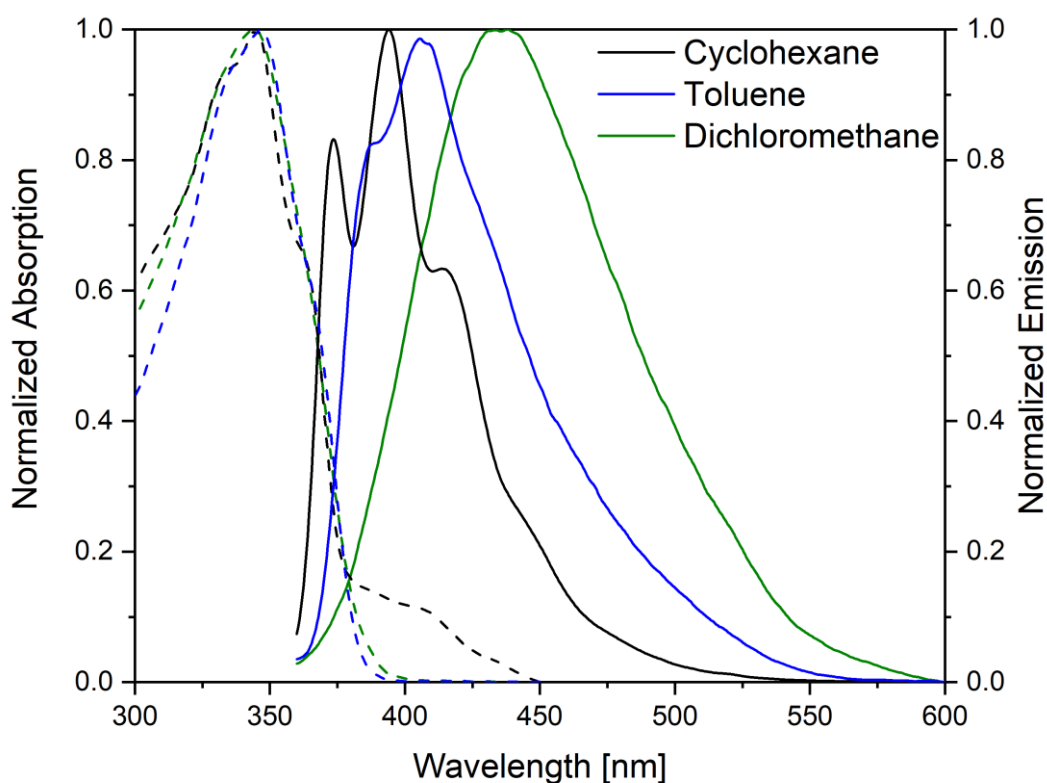


Abbildung 6–8: Absorptionsspektren (gestrichelt) und Fluoreszenzspektren (durchgezogen) von Verbindung **11** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die solvatochrome Empfindlichkeit der Fluoreszenz von Verbindung λ -**TOB**₁₀ (2656 cm^{-1}) ähnelt stark jener der 1,4-substituierten Verbindung **11** (2550 cm^{-1}),

unterscheidet sich jedoch deutlich von der C_3 -symmetrischen Verbindung ***-TOB₁₀** (3302 cm^{-1}). Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, dass die elektronischen Eigenschaften von Verbindung λ -**TOB₁₀** stärker denen von **11** entsprechen. Vermutlich aufgrund eines linear konjugierten π -Systems über die fünf aromatischen Ringe, der die Fluoreszenz maßgeblich bestimmt. Im Gegensatz dazu weist Verbindung ***-TOB₁₀** eine deutlich höhere solvatochrome Empfindlichkeit auf, was auf schwächere elektronische Kopplungseffekte hindeutet, die durch die meta-konjugierten Substituenten verursacht werden. Dieses Substitutionsmuster resultiert nicht nur in einer symmetrischen Molekülstruktur, sondern führt auch zu voneinander abweichenden Konjugationswegen, was die beobachteten Unterschiede im elektronischen Verhalten erklärt. Dies legt nahe, dass der dritte Arm, der in der trisubstituierten Verbindung die λ -Form erzeugt, einen maßgeblichen Einfluss auf die Emissionseigenschaften ausübt, während der lineare Molekülteil in erster Linie die Absorptionseigenschaften bestimmt.

7 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen belegen eindrucksvoll, wie stark bereits geringfügige strukturelle Modifikationen das Selbstorganisations- und Phasenverhalten von Mesogenen beeinflussen. Am Beispiel der Heptazin-Aggregate konnte gezeigt werden, dass Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen in einem empfindlichen Gleichgewicht stehen, das durch Länge und Verzweigungsgrad der peripheren Alkylketten ebenso moduliert wird wie durch das Substitutionsmuster am aromatischen Liganden. Temperaturabhängige IR-Spektroskopie kombiniert mit DSC belegte dabei ein zweistufiges thermisches Verhalten. Zunächst kollabiert das Netzwerk aus Wasserstoffbrücken, anschließend folgt die Auflösung der Kolumnen.

Die Untersuchungen der Tris(triazolo)triazine (TTT) erweiterten diese Erkenntnisse um eine zusätzliche Molekülklasse. Während die Aggregate mit Benzamiden eine hohe thermische Stabilität und ausgeprägte Mesophasen zeigten, erwiesen sich die entsprechenden Benzoessäureaggregate als instabil gegenüber säurekatalysierten Isomerisierungen des TTT-Kerns. Die Übergangstemperaturen in diesen Systemen waren stark abhängig vom Liganden. Die Schmelzpunkte wurden primär vom Benzamid, die Klärpunkte dagegen vom jeweiligen TTT-Kern bestimmt. Besonders bemerkenswert ist, dass selbst nicht-mesogene TTT-Kerne in Kombination mit geeigneten Liganden mesomorphes Verhalten zeigten.

Auch die Analyse diskotischer Heptazin-Derivate mit Ester- und Amidseitenketten offenbarte einen deutlichen Einfluss des Substitutionsmusters und der Seitenketten auf die Mesomorphie. Verzweigungen, Inversion der Esterfunktion oder *meta*-Substitution führten zu einer vollständigen Unterdrückung der Mesomorphie, während lineare Derivate mit ausgeprägte kolumnare Phasen aufwiesen. Aufgrund stark überlappender Übergänge in den DSC-Kurven erwiesen sich Polarisationsmikroskopie und Röntgenanalysen als besonders geeignete Methoden zur Charakterisierung dieser Systeme.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden fluoreszierende, kreuz- sowie λ -förmige Oxadiazol-Mesogene betrachtet. Die stickstoffreichen Pyrazin-Kerne (TOPY) wiesen deutlich breitere Mesophasen und niedrigere Schmelzpunkte auf als ihre Benzol-Analoga (TOBE). Diese erhöhte Stabilität wurde auf reduzierte π - π -Wechselwirkungen infolge elektronischer Abstoßung im aromatischen Kern zurückgeführt. Darüber hinaus wurde

deutlich, dass verzweigte Alkylketten nicht nur die Mesomorphie, sondern auch die optischen Eigenschaften stark beeinflussen. Während TOPY₁₀ im Festkörper nicht emissiv war (Konzentrationslöschung), konnte durch Verzweigung (TOPY_{8.1.1}) eine Festkörperemission zurückgewonnen werden. Diese Modifikation beeinflusste nicht nur die Aggregatstruktur, sondern auch die Stokes-Verschiebung und Quantenausbeute.

Die Analyse der λ -förmigen Tris(oxadiazolyl)benzole zeigte für lineare Derivate schmale, fast monotrope Mesophasen, wohingegen die Einführung einer verzweigten Ketten in deutlich breiteren enantiotropen Mesophasen resultierte. Diese Ergebnisse sprechen für eine insgesamt geringere Packungseffizienz λ -förmiger Mesogene gegenüber C₃-symmetrischen Analoga. Die optischen Eigenschaften der λ -TOBs war vergleichbar mit einer linear-konjugierten Modellverbindungen. Die Absorption wurde primär vom linearen π -System bestimmt, während zusätzliche Substituenten über ortho-Konjugation Beiträge zur Emission lieferten.

Zusammenfassend bestätigt die vorliegende Arbeit, dass schon ein zusätzliches Stickstoffatom, eine zusätzliche Methylen-Einheit oder eine minimale Seitenkettenverzweigung ausreichen, um den gesamten Selbstorganisationsprozess eines Materials grundlegend zu verändern. Wasserstoffbrücken erwiesen sich dabei als effizientes Mittel um Materialeigenschaften zu modulieren. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern somit eine solide Grundlage für die Entwicklung adaptiver Funktionsmaterialien und eröffnen eine Vielzahl weiterführender Forschungsansätze. So könnten gezielte Homolog- und Isomerreihen mit feiner Abstufung von Kettenlänge, Substitutionsmuster und Verzweigung weitere Einblicke in die Balance der intermolekularen Wechselwirkungen liefern. Auch die Einführung kompetitiver Additive zur Steuerung der Wasserstoffbrückenstärke bietet Potenzial für adaptive Materialkonzepte. Ergänzend dazu erscheinen theoretische Berechnungen sinnvoll, um die experimentell beobachteten, hochsensitiven Struktur-Eigenschafts-Beziehungen quantitativ zu beschreiben.

Diese Arbeit konnte zeigen, wie durch rationales molekulares Design funktionelle Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften erzeugt werden können, insbesondere, wenn supramolekulare Wechselwirkungen gezielt genutzt werden, um die Parameter eines Systems zu manipulieren.

8 Literatur

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh Chem* **1888**, 9, 421–441.
- [2] O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, 4U, 462–472.
- [3] Friedel, G., *AnPh* **1922**, 9, 273–474.
- [4] D. Vorländer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1923**, 105U, 211–254.
- [5] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, *Appl Phys Lett* **1968**, 13, 91–92.
- [6] S. Kobayashi, T. Miyama, H. Akiyama, A. Ikemura, M. Kitamura, *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci* **2022**, 98, 493.
- [7] H. W. Chen, J. H. Lee, B. Y. Lin, S. Chen, S. T. Wu, *Light: Science & Applications* 2018 7:3 **2017**, 7, 17168–17168.
- [8] S. Kobayashi, T. Miyama, H. Akiyama, A. Ikemura, M. Kitamura, *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci* **2022**, 98, 493.
- [9] J. Stasiek, M. Jewartowski, T. A. Kowalewski, J. Stasiek, M. Jewartowski, T. A. Kowalewski, *Journal of Crystallization Process and Technology* **2014**, 4, 46–59.
- [10] S. Bono, S. Konishi, *Sci Rep* **2022**, 12, 1–9.
- [11] J. C. Torres, B. García-Cámara, I. Pérez, V. Urruchi, J. M. Sánchez-Pena, *Sensors* 2018, Vol. 18, Page 3436 **2018**, 18, 3436.
- [12] V. Miskovic, E. Malafrente, C. Minetti, H. Machrafi, C. Varon, C. S. Iorio, *Front Bioeng Biotechnol* **2022**, 10, 806362.
- [13] P. G. Grodzka, B. R. Facemire, *Letters in Heat and Mass Transfer* **1975**, 2, 169–178.
- [14] D. Wang, G. Chen, J. Fu, *J Mater Chem A Mater* **2024**, 12, 12960–12982.
- [15] S. Halder, Y. Shin, Z. Zhou, X. Zhang, L. Hu, D.-K. Yang, *Frontiers in Soft Matter* **2022**, 2, 1021077.
- [16] C. H. Han, J. H. Lee, C. H. An, S. W. Oh, *Appl Mater Today* **2023**, 35, 101923.
- [17] S. Lim, H. S. Ahn, E. J. Jang, S. Y. Boo, A. Gasonoo, J. S. Gwag, J. H. Lee, Y. Choi, *Molecules* 2024, Vol. 29, Page 73 **2023**, 29, 73.
- [18] G. Wu, *Polymers* 2024, Vol. 16, Page 1358 **2024**, 16, 1358.
- [19] M. Kumar, S. Kumar, *Polymer Journal* 2017 49:1 **2016**, 49, 85–111.
- [20] T. Kato, J. Uchida, T. Ichikawa, B. Soberats, *Polymer Journal* 2018 50:1 **2017**, 50, 149–166.
- [21] S. J. D. Lugger, S. J. A. Houben, Y. Foelen, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning, D. J. Mulder, *Chem Rev* **2022**, 122, 4946–4975.

- [22] M. Chountoulesi, S. Pispas, I. K. Tseti, C. Demetzos, *Pharmaceuticals* **2022**, *15*, DOI 10.3390/PH15040429,.
- [23] P. Luo, L. Shu, Z. Huang, Y. Huang, C. Wu, X. Pan, P. Hu, *Gels* **2023**, *Vol. 9*, Page 738 **2023**, *9*, 738.
- [24] V. P. Chavda, S. Dyawanapelly, S. Dawre, I. Ferreira-Faria, R. Bezbaruah, N. Rani Gogoi, P. Kolimi, D. J. Dave, A. C. Paiva-Santos, L. K. Vora, *Int J Pharm* **2023**, *647*, DOI 10.1016/j.ijpharm.2023.123546.
- [25] K. Liu, L. Li, Y. Li, Y. Luo, Z. Zhang, W. Wen, S. Ding, Y. Huang, M. Liu, C. Zhou, B. Luo, *Bioact Mater* **2024**, *40*, 244–260.
- [26] H. Jiang, C. Chung, M. L. Dunn, K. Yu, *Nat Commun* **2024**, *15*, 8491.
- [27] S. Mohanty, *Resonance 2003 8:11* **2003**, *8*, 52–70.
- [28] Z. Jamain, A. N. A. Azman, N. A. Razali, M. Z. H. Makmud, *Crystals* **2022**, *Vol. 12*, Page 1174 **2022**, *12*, 1174.
- [29] D. Andrienko, *J Mol Liq* **2018**, *267*, 520–541.
- [30] B. I. Ostrovskii, S. N. Sulyanov, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Liq Cryst* **1998**, *25*, 153–163.
- [31] N. Khatun, A. C. Nkele, K. Bagchi, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2025**, *27*, 6408–6424.
- [32] C.-H. Chen, I. Dierking, *Frontiers in Soft Matter* **2025**, *4*, 1518796.
- [33] M. Ryu, Y. Cang, Z. Wang, G. Fytas, J. Morikawa, *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 17148–17154.
- [34] M. Ryu, S. H. Kurose, K. Yoshida, H. Uchiyama, J. Morikawa, *Phys Rev E* **2025**, *111*, 015432.
- [35] A. Ranjkesh, S. Kiani, O. Strzeżysz, M. S. Zakerhamidi, T. H. Yoon, *J Mol Liq* **2018**, *268*, 536–544.
- [36] M. Ryu, Y. Cang, Z. Wang, G. Fytas, J. Morikawa, *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 17148–17154.
- [37] G. H. Brown, *JOSA*, *Vol. 63*, *Issue 12*, pp. 1505-1514 **1973**, *63*, 1505–1514.
- [38] J. Guardià, J. A. Reina, M. Giamberini, X. Montané, *Polymers (Basel)* **2024**, *16*, 2293.
- [39] S. Dasgupta, S. Shabnam, S. Pramanick, N. Ghoshal, A. Dasgupta, S. Kumar Roy, *Phys Rev E* **2018**, *98*, 022701.
- [40] T. Zhao, X. Wang, *Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, DOI 10.1063/1.4774372,.
- [41] Y. H. Hung, C. Y. Liu, W. C. Chen, J. H. Liu, *Liq Cryst* **2021**, *48*, 542–554.

- [42] J. Szydłowska, A. Krówczyński, E. Górecka, D. Pociecha, *Soft Matter* **2019**, *15*, 7195–7202.
- [43] T. Komori, S. Shinkai, *Chem Lett* **1993**, *22*, 1455–1458.
- [44] A. Adam, K. Müllen, A. Mater Rev, A. Dolbecq, K. Boubekour, P. Batail, P. Auban-Senzier, C. Coulon, K. Lerstrup, K. Bechgaard, T. Li, P. C. Stein, J. Becher, D. Jensen, P. Mürk, V. Enkelmann, H. J. Räder, J. Röhrich, A. Chem Int Ed Engl, C. Lenoir, R. Carlier, A. Tallec, M. P. Le Paillard, D. Lorcy, A. Robert, A. Chem Int Ed, C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K Howard, C. Eur, K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, G. J. Kristensen, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1363–1366.
- [45] R. Subert, G. Campos-Villalobos, M. Dijkstra, *Nat Commun* **2024**, *15*, 1–11.
- [46] Y. Matsuo, A. Muramatsu, R. Hamasaki, N. Mizoshita, T. Kato, E. Nakamura, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 432–433.
- [47] S. K. D, A. Shetty, R. B. S, V. M, S. G, M. Alaasar, G. Hegde, *Heliyon* **2024**, *10*, e37455.
- [48] R. Karyappa, J. L. J. Cheng, C. L. Ho, S. Wang, W. Thitsartarn, J. Kong, D. Kai, B. H. Tan, P. Wang, Z. Qu, X. J. Loh, J. Xu, Q. Zhu, *Energy Mater.* **2025**, *5*, 500037. **2025**, *5*, N/A–N/A.
- [49] W. Kim, D. S. Kim, D. K. Yoon, *Giant* **2024**, *19*, 100324.
- [50] E. Stachura, **2024**, 33–60.
- [51] B. Martínez-Haya, A. Cuetos, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 8150–8157.
- [52] B. R. Kaafarani, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 378–396.
- [53] R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr Opin Colloid Interface Sci* **2002**, *7*, 343–354.
- [54] A. Jákli, O. D. Lavrentovich, J. V. Selinger, *Rev Mod Phys* **2018**, *90*, 045004.
- [55] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 4832–4887.
- [56] S. Kumar, S. K. Varshney, D. Chauhan, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2003**, *396*, 241–250.
- [57] M. H. Kishor, M. L. N. Madhu Mohan, *J Mol Liq* **2019**, *273*, 504–524.
- [58] H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chem Soc Rev* **2009**, *39*, 264–285.
- [59] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem Rev* **2016**, *116*, 1139–1241.

- [60] G. Ungar, C. Tschierske, V. Abetz, R. Holyst, M. A. Bates, F. Liu, M. Prehm, R. Kieffer, X. Zeng, M. Walker, B. Glettner, A. Zywockinski, *Adv Funct Mater* **2011**, *21*, 1296–1323.
- [61] A. Gainar, M. C. Tzeng, B. Heinrich, B. Donnio, D. W. Bruce, *Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121*, 8817–8828.
- [62] C. Keith, R. A. Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 3051–3066.
- [63] H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chem Soc Rev* **2010**, *40*, 306–319.
- [64] C. Tschierske, *Isr J Chem* **2012**, *52*, 935–959.
- [65] M. Lehmann, M. Dechant, M. Lambov, T. Ghosh, *Acc Chem Res* **2019**, *52*, 1653–1664.
- [66] R. J. Bushby, *Liquid Crystals Today* **2014**, *23*, 14–17.
- [67] S. K. Pal, S. Setia, B. S. Avinash, S. Kumar, *Liq Cryst* **2013**, *40*, 1769–1816.
- [68] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471–480.
- [69] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, *46*, 4832–4887.
- [70] M. Lambov, N. Hensiek, A. C. Pöppler, M. Lehmann, *Chempluschem* **2020**, *85*, 2219–2229.
- [71] W. Pisula, K. Müllen, *Handbook of Liquid Crystals* **2014**, 1–47.
- [72] J. W. / C. P. J. / K. T. / T. C. / G. H. Goodby, *Wiley-VCH - Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [73] S. Kumar, *Chemistry of Discotic Liquid Crystals* **2016**, DOI 10.1201/B10457.
- [74] N. Tober, T. Rieth, M. Lehmann, H. Detert, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 15295–15304.
- [75] A. Shah, D. P. Singh, B. Duponchel, F. Krasinski, A. Daoudi, S. Kumar, R. Douali, *J Mol Liq* **2021**, *342*, 117353.
- [76] W. Wang, X. Liu, J. Pu, *Molecules* **2011**, *16*, 9101.
- [77] S. Yu, C. J. Kousseff, C. B. Nielsen, *Synth Met* **2023**, *293*, 117295.
- [78] S. Griggs, A. Marks, H. Bristow, I. McCulloch, *J Mater Chem C Mater* **2021**, *9*, 8099–8128.
- [79] P. Roy, S. Biswas, A. Pramanik, P. Sarkar, *Chem Phys Lett* **2018**, *708*, 87–93.
- [80] Y. Yamashita, *Sci Technol Adv Mater* **2009**, *10*, 024313.
- [81] S. Yu, C. J. Kousseff, C. B. Nielsen, *Synth Met* **2023**, *293*, 117295.
- [82] Y. C. Lu, H. F. Hsu, L. L. Lai, *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2112.

- [83] J. Li, L. Tao, Y. Wang, Y. Yao, Q. Guo, *Front Chem* **2021**, *9*, 717569.
- [84] S. Mir Sayed, L. L. Deng, B. P. Lin, H. Yang, *Liq Cryst* **2017**, *44*, 2175–2183.
- [85] R. Cristiano, J. Eccher, I. H. Bechtold, C. N. Tironi, A. A. Vieira, F. Molin, H. Gallardo, *Langmuir* **2012**, *28*, 11590–11598.
- [86] P. Audebert, G. Clavier, C. Allain, *Progress in Heterocyclic Chemistry* **2016**, *28*, 493–521.
- [87] P. Bhagavath, R. Shetty, D. Sunil, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2020**, *45*, 378–409.
- [88] A. Sethiya, D. K. Jangid, J. Pradhan, S. Agarwal, *J Heterocycl Chem* **2023**, *60*, 1495–1516.
- [89] G. Blotny, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9507–9522.
- [90] J. M. E. Quirke, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* **1984**, *3–7*, 457–530.
- [91] A. Sharma, A. El-Faham, B. G. de la Torre, F. Albericio, *Front Chem* **2018**, *6*, 413621.
- [92] B. da S. Marques, K. N. de Andrade, B. P. Peixoto, F. M. dos Santos, L. F. Pedrosa, R. G. Fiorot, M. Costa de Souza, *Org Biomol Chem* **2024**, *22*, 5987–5998.
- [93] B. Feringán, J. Cerdá, B. Diosdado, J. Aragón, E. Ortí, R. Giménez, T. Sierra, *Chemistry - A European Journal* **2020**, *26*, 15313–15322.
- [94] E. Beltrán, J. L. Serrano, T. Sierra, R. Giménez, *J Mater Chem* **2012**, *22*, 7797–7805.
- [95] P. Audebert, E. Kroke, C. Posern, S. H. Lee, *Chem Rev* **2021**, *121*, 2515–2544.
- [96] A. Schwarzer, T. Saplinova, E. Kroke, *Coord Chem Rev* **2013**, *257*, 2032–2062.
- [97] I. Bala, H. Singh, V. R. Battula, S. P. Gupta, J. De, S. Kumar, K. Kailasam, S. K. Pal, *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*, 14718–14722.
- [98] C. E. Redemann, H. J. Lucas, *J Am Chem Soc* **1940**, *62*, 842–846.
- [99] H. Schroeder, E. Kober, *Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 4262–4266.
- [100] K. A. Hofmann, O. Ehrhart, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1912**, *45*, 2731–2740.
- [101] D. W. Kaiser, G. A. Peters, V. P. Wystrach, *Journal of Organic Chemistry* **1953**, *18*, 1610–1615.
- [102] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem Ber* **1961**, *94*, 2503–2509.
- [103] R. Cristiano, H. Gallardo, A. J. Bortoluzzi, I. H. Bechtold, C. E. M. Campos, R. L. Longo, *Chemical Communications* **2008**, 5134–5136.
- [104] T. Rieth, N. Tober, D. Limbach, T. Haspel, M. Sperner, N. Schupp, P. Wicker, S. Glang, M. Lehmann, H. Detert, *Molecules* **2020**, *Vol. 25*, Page 5761 **2020**, *25*, 5761.

- [105] S. Glang, T. Rieth, D. Borchmann, I. Fortunati, R. Signorini, H. Detert, *European J Org Chem* **2014**, 2014, 3116–3126.
- [106] M. Sperner, N. Tober, H. Detert, *European J Org Chem* **2019**, 2019, 4688–4693.
- [107] E. Westphal, A. C. Windisch, D. Zambelli Mezalira, H. Gallardo, *European J Org Chem* **2022**, 2022, DOI 10.1002/EJOC.202200378.
- [108] M. Jochem, D. Limbach, S. Glang, T. Haspel, H. Detert, *J Phys Org Chem* **2022**, 35, e4346.
- [109] S. Roth, M. Lehmann, *Liq Cryst* **2017**, 44, 1830–1851.
- [110] H. H. Chen, H. A. Lin, Y. H. Lai, S. Y. Lin, C. H. Chiang, H. F. Hsu, T. L. Shih, J. J. Lee, C. C. Lai, T. S. Kuo, *Chemistry - A European Journal* **2012**, 18, 9543–9551.
- [111] D. Devadiga, T. N. Ahipa, V. Bhat S, S. Kumar, *Dyes and Pigments* **2023**, 220, 111695.
- [112] R. Nithya, K. Senthilkumar, *Org Electron* **2014**, 15, 1607–1623.
- [113] J. Lim, K. Osowska, J. A. Armitage, B. R. Martin, O. Š. Miljanić, *CrystEngComm* **2012**, 14, 6152–6162.
- [114] B. Kim, S. Kim, S. P.-T. letters, undefined 2001, *Elsevier* **n.d.**
- [115] J. Tant, Y. H. Geerts, M. Lehmann, V. De Cupere, G. Zucchi, B. W. Laursen, T. Bjørnholm, V. Lemaure, V. Marcq, A. Burquel, E. Hennebicq, F. Gardebien, P. Viville, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J. Cornil, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 20315–20323.
- [116] H. C. Holst, T. Pakula, H. Meier, *Tetrahedron* **2004**, 60, 6765–6775.
- [117] C. T. Imrie, P. A. Henderson, G. Y. Yeap, *Liq Cryst* **2009**, 36, 755–777.
- [118] B. Y. Zhang, D. S. Yao, F. B. Meng, Y. H. Li, *J Mol Struct* **2005**, 741, 135–140.
- [119] D. Xu, J. Hao, H. Gao, Y. Wang, Y. Wang, X. Liu, A. Han, C. Zhang, *Dyes and Pigments* **2018**, 150, 293–300.
- [120] P. Meti, J. W. Yang, Y. D. Gong, *Dyes and Pigments* **2021**, 192, 109419.
- [121] N. Röder, T. Marszalek, D. Limbach, W. Pisula, H. Detert, *ChemPhysChem* **2019**, 20, 463–469.
- [122] B. Roy, N. De, K. C. Majumdar, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 14560–14588.
- [123] U. H. F. Bunz, J. Freudenberg, *Acc Chem Res* **2019**, 52, 1575–1587.
- [124] D. Braun, M. Reubold, L. Schneider, M. Wegmann, J. H. Wendorff, *Liq Cryst* **1994**, 16, 429–443.
- [125] Y. Yao, A. Vyas, R. R. Koshti, C. B. Sangani, Y. T. Duan, P. S. Shrivastav, A. K. Prajapati, R. L. Vekariya, H. N. Patel, *J Mol Liq* **2022**, 363, 119893.

- [126] V. V. Zuev, *Russ J Gen Chem* **2007**, *77*, 1346–1349.
- [127] B. Schartel, V. Stümpflen, J. Wendling, J. H. Wendorff, *Polym Adv Technol* **1996**, *7*, 160–167.
- [128] O. A. Alhaddad, M. S. Khushaim, S. M. Gomha, H. A. Ahmed, M. M. Naoum, *Liq Cryst* **2022**, *49*, 1395–1402.
- [129] M. Chaudhary, D. Ghildyal, *Int J Mod Phys B* **2024**, *38*, DOI 10.1142/S0217979224500061/ASSET/IMAGES/LARGE/S0217979224500061FIGF11.JPEG.
- [130] A. Ghanadzadeh Gilani, N. Khoshroo, M. Mohammadi, P. Kula, N. Rychłowicz, *J Mol Liq* **2023**, *369*, 120925.
- [131] S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Reports on Progress in Physics* **1990**, *53*, 57.
- [132] R. Chen, L. Zhao, Y. Li, J. Li, P. Chen, X. Chen, Z. An, *Mater Adv* **2023**, *4*, 2119–2126.
- [133] H. Chen, M. Hu, F. Peng, J. Li, Z. An, S.-T. Wu, *Opt Mater Express* **2015**, *5*, 655.
- [134] M. Klasen-Memmer, H. Hirschmann, *Handbook of Visual Display Technology* **2014**, 1–21.
- [135] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* **2006**, 1–271.
- [136] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society; (USA)* **1989**, *111:22*, 8533–8534.
- [137] G. Mamardashvili, N. Mamardashvili, O. Koifman, *Molecules* **2021**, *26*, 5292.
- [138] J. Shang, Y. Liu, T. Pan, *Front Chem* **2021**, *9*, 635315.
- [139] M. Zhang, X. Yan, F. Huang, Z. Niu, H. W. Gibson, *Acc Chem Res* **2014**, *47*, 1995–2005.
- [140] I. Hussain, N. Muhammad, Q. Subhani, D. Shou, M. Jin, L. Yu, G. Lu, X. Wen, A. Intisar, Z. Yan, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2022**, *157*, 116810.
- [141] V. F. Yusuf, N. I. Malek, S. K. Kailasa, *ACS Omega* **2022**, *7*, 44507–44531.
- [142] K. Bacha, C. Chemotti, J. P. Mbakidi, M. Deleu, S. Bouquillon, *Macromol* **2023**, *Vol. 3, Pages 343-370* **2023**, *3*, 343–370.
- [143] M. T. Khulood, U. S. Jijith, P. P. Naseef, S. M. Kallungal, V. S. Geetha, K. Pramod, *Int J Pharm* **2025**, *673*, 125380.
- [144] H. Li, L. Li, R. B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *EnergyChem* **2019**, *1*, DOI 10.1016/J.ENCHEM.2019.100006.
- [145] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry: Second Edition* **2009**, 1–970.
- [146] A. C. de Kock, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1904**, *48U*, 129–176.
- [147] D. Vorländer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1908**, *41*, 2033–2052.
- [148] C. R. Noller, W. C. Rockwell, *J Am Chem Soc* **1938**, *60*, 2076–2077.

- [149] E. Fischer, B. Helferich, *Justus Liebigs Ann Chem* **1911**, 383, 68–91.
- [150] M. J. Brienne, J. Gabard, J. M. Lehn, I. Stibor, *J Chem Soc Chem Commun* **1989**, 0, 1868–1870.
- [151] H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, 28, 914–918.
- [152] H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J Am Chem Soc* **2004**, 126, 16–17.
- [153] Y. Kobayashi, Y. Matsunaga, *Bull Chem Soc Jpn* **1987**, 60, 3515–3518.
- [154] Y. Harada, Y. Matsunaga, N. Miyajima, S. Sakamoto, *J Mater Chem* **1995**, 5, 2305–2308.
- [155] J. J. Van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J Am Chem Soc* **2002**, 124, 14759–14769.
- [156] U. Beginn, G. Lattermann, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, 241, 215–219.
- [157] G. Ungar, D. Abramic, V. Percec, J. A. Heck, *Liq Cryst* **1996**, 21, 73–86.
- [158] G. A. Jeffrey, **1998**, 120, 975613.
- [159] M. G. Northolt, J. J. VAN Aartsen, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, 11, 333–337.
- [160] K. Yabuuchi, E. Marfo-Owusu, T. Kato, *Org Biomol Chem* **2003**, 1, 3464–3469.
- [161] K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, 35, 1949–1951.
- [162] C. Tschierske, H. Zschke, *J Chem Soc Chem Commun* **1990**, 0, 1013–1014.
- [163] P. Fuchs, C. Tschierske, K. Raith, K. Das, S. Diele, D. A. Evans, M. C. Kozlowski, J. A. Murry, C. S. Burgey, K. R. Campos, B. T. Connell, R. J. Staples, J. Am, A. S. Jepsen, *Angewandte Chemie* **2002**, 114, 650–653.
- [164] X. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Langmuir* **2002**, 18, 6521–6529.
- [165] H. Bernhardt, H. Kresse, W. Weissflog, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1997**, 301, 25–30.
- [166] A. A. Vieira, H. Gallardo, J. Barberá, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra, *J Mater Chem* **2011**, 21, 5916–5922.
- [167] F. Vera, R. M. Tejedor, P. Romero, J. Barberá, M. B. Ros, J. L. Serrano, T. Sierra, *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, 46, 1873–1877.
- [168] M. Xu, L. Chen, Y. Zhou, T. Yi, F. Li, C. Huang, *J Colloid Interface Sci* **2008**, 326, 496–502.

- [169] M. Maity, I. Bala, M. B. Kanakala, S. P. Gupta, C. V. Yelamaggad, S. K. Pal, *Chem Asian J* **2024**, *19*, e202300936.
- [170] I. Bala, S. P. Gupta, S. Kumar, H. Singh, J. De, N. Sharma, K. Kailasam, S. K. Pal, *Soft Matter* **2018**, *14*, 6342–6352.
- [171] I. Bala, J. De, S. P. Gupta, U. K. Pandey, S. K. Pal, *J Mater Chem C Mater* **2021**, *9*, 8552–8561.
- [172] W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S.-T. Sun, B. J. Swetlin, W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S.-T. Sun, B. J. Swetlin, *Natur* **1991**, *351*, 49.
- [173] P. F. Teixeira, S. N. Fernandes, J. Canejo, M. H. Godinho, J. A. Covas, C. Leal, L. Hilliou, *Polymer (Guildf)* **2015**, *71*, 102–112.
- [174] S. Kumar, *Molecules* **2001**, *6*, 1055–1056.
- [175] W. Pisula, Ž. Tomović, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Müllen, *Adv Funct Mater* **2005**, *15*, 893–904.
- [176] D. G. Weldon, *Journal of Protective Coatings and Linings* **2014**, *31*, 21–23.
- [177] “Wiley-VCH - Physikalische Chemie,” can be found under https://www.wiley-vch.de/de?option=com_eshop&view=product&isbn=3-527-33247-2, **n.d.**
- [178] S. Krishna Prasad, D. S. Shankar Rao, S. Chandrasekhar, S. Kumar, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2003**, *396*, 121–139.
- [179] S. Krishna Prasad, D. S. Shankar Rao, S. Chandrasekhar, S. Kumar, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2003**, *396*, 121–139.
- [180] C. Reichardt, *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* **1997**, *45*, 759–763.
- [181] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry: Fourth Edition* **2010**, DOI 10.1002/9783527632220.
- [182] M. Kasha, *Discuss Faraday Soc* **1950**, *9*, 14–19.
- [183] C. Reichardt, **2002**, DOI 10.1002/3527601791.
- [184] J. Franck, E. G. Dymond, *Transactions of the Faraday Society* **1926**, *21*, 536–542.
- [185] E. Condon, *Physical Review* **1926**, *28*, 1182.
- [186] K. Kuroiwa, N. Oda, N. Kimizuka, *Sci Technol Adv Mater* **2006**, *7*, 629–634.
- [187] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* **2006**, 1–954.
- [188] F. K. Kessler, W. Schnick, *Z Anorg Allg Chem* **2019**, *645*, 857–862.
- [189] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New Journal of Chemistry* **2002**, *26*, 508–512.
- [190] M. Yoshioka, K. Ohta, M. Yasutake, *RSC Adv* **2015**, *5*, 13828–13839.

- [191] P. Bhagavath, S. Mahabaleshwara, S. G. Bhat, D. M. Potukuchi, P. V. Chalapathi, M. Srinivasulu, *J Mol Liq* **2013**, *186*, 56–62.
- [192] M. Lehmann, *Frontiers in Soft Matter* **2023**, *3*, 1089726.
- [193] S. Buathong, L. Gehringer, B. Donnio, D. Guillon, *Comptes Rendus Chimie* **2009**, *12*, 138–162.
- [194] F. Hundemer, E. Crovini, Y. Wada, H. Kaji, S. Bräse, E. Zysman-Colman, *Mater Adv* **2020**, *1*, 2862–2871.
- [195] D. Cantillo, B. Gutmann, C. O. Kappe, *Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 10882–10890.
- [196] A. Drzewicz, E. Juszyńska-Gałązka, A. Deptuch, P. Kula, *Crystals 2022, Vol. 12, Page 1401* **2022**, *12*, 1401.
- [197] T. T. Blair, M. E. Neubert, M. Tsai, C. C. Tsai, *J Phys Chem Ref Data* **1991**, *20*, 189–204.
- [198] E. Cruickshank, G. J. Strachan, M. M. Majewska, D. Pocięcha, E. Gorecka, J. M. D. Storey, C. T. Imrie, *New Journal of Chemistry* **2023**, *47*, 7356–7368.
- [199] J. W. Goodby, R. J. Mandle, E. J. Davis, T. Zhong, S. J. Cowling, *Liq Cryst* **2015**, *42*, 593–622.
- [200] K. A. Salmeia, A. Neels, D. Parida, S. Lehner, D. Rentsch, S. Gaan, *Molecules 2019, Vol. 24, Page 2672* **2019**, *24*, 2672.
- [201] N. Mishra, D. Vasava, *J Fire Sci* **2020**, *38*, 552–573.
- [202] G. J. Strachan, W. T. A. Harrison, J. M. D. Storey, C. T. Imrie, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 12600–12611.
- [203] B. Pradhan, S. K. Pathak, R. K. Gupta, M. Gupta, S. K. Pal, A. S. Achalkumar, *J Mater Chem C Mater* **2016**, *4*, 6117–6130.
- [204] R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm, J. H. Markgraf, *Chem Ber* **1960**, *93*, 2106–2124.
- [205] H. Detert, E. Sugiono, G. Kruse, *J Phys Org Chem* **2002**, *15*, 638–641.
- [206] Q. Wang, K. C. Mgimpatsang, M. Konstantinidou, S. V. Shishkina, A. Dömling, *Org Lett* **2019**, *21*, 7320–7323.
- [207] A. M. Seldes, N. D'Accorso, M. F. Souto, M. Martins Alho, C. G. Arabeheity, *Journal of Mass Spectrometry* **2001**, *36*, 1069–1073.
- [208] M. Dürr, J. Klein, A. Kahnt, S. Becker, R. Puchta, B. Sarkar, I. Ivanović-Burmazović, *Inorg Chem* **2017**, *56*, 14912–14925.
- [209] H. T. Srinivasa, A. K. T. Mohammad, *Phase Transitions* **2021**, *94*, 256–269.
- [210] N. J. Hestand, F. C. Spano, *Chem Rev* **2018**, *118*, 7069–7163.

- [211] H. Nie, K. Hu, Y. Cai, Q. Peng, Z. Zhao, R. Hu, J. Chen, S. J. Su, A. Qin, B. Z. Tang, *Mater Chem Front* **2017**, *1*, 1125–1129.
- [212] X. Ma, R. Sun, J. Cheng, J. Liu, F. Gou, H. Xiang, X. Zhou, X. Ma, R. Sun, J. Cheng, J. Liu, F. Gou, H. Xiang, X. Zhou, *JChEd* **2016**, *93*, 345–350.
- [213] U. Heidelberg, von Theodor Curtius, *Journal für Praktische Chemie* **1901**, *64*, 419–438.
- [214] C. C. Paraschivescu, N. D. Hədəde, A. G. Coman, A. Gautier, F. Cisnetti, M. Matache, *Tetrahedron Lett* **2015**, *56*, 3961–3964.
- [215] J. Tang, R. Huang, H. Gao, X. Cheng, M. Prehm, C. Tschierske, *RSC Adv* **2012**, *2*, 2842–2847.
- [216] E. Giroto, J. Eccher, A. A. Vieira, I. H. Bechtold, H. Gallardo, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3355–3360.
- [217] K. Pieterse, **2001**, DOI 10.6100/IR547120.

9 Experimental

General Information: ^1H and ^{13}C NMR spectra: Bruker AC 300 (300 MHz), Bruker AV 400 (400 MHz), and Bruker ARX 400 (400 MHz), solvents were CDCl_3 , DMSO-d_6 , THF-d_8 . Chemical shifts are expressed as δ values in ppm, coupling constants are given in Hz. Melting points: Büchi HWS SG 200, Stuart Scientific SMP3. DSC: TA Instruments DSC250, IR: JASCO 4100 FT-IR (ATR), FD-MS: Mat 95 (Finnigan); HR-ESI: Agilent 6545 QTOF-HRAM-MS. UV-vis: Perkin-Elmer Lambda 16. Fluorescence: Perkin-Elmer LS 50B. Polarized optical microscopy: Olympus BX51, ColorView Olympus camera, heatable Linkam LTS 350 for temperature regulation. The temperature-dependent middle angle X-ray scattering MAXS (sample-detector distance 28 cm; $2\theta_{\text{max}} = 11.5^\circ$) and wide angle X-ray scattering WAXS (sample-detector distance 13 cm; $2\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ or with by 14° tilted detector, sample-detector distance 21 cm, $2\theta_{\text{max}} = 28.5^\circ$) investigations were performed on a Bruker Nanostar (Detector Vantec2000, Microfocus copper anode X-ray tube Incoatec). The samples were prepared by fibre extrusion using a mini-extruder. The mini-extruder consisted of a cylindrical stainless steel container of 2 mm diameter with a nozzle of 0.7 mm diameter. The container was heated to the temperature range of the liquid crystal and the fibre was extruded manually via the nozzle with a cylindrical steel pistil. The measurements were carried out in Mark capillaries (Hilgenberg) positioned perpendicular to the incident X-ray beam. All X-ray data was processed and evaluated with the program datasqueeze (<http://www.datasqueezesoftware.com/>) Silver behenate was used as calibration standard for MAXS and WAXS studies.

9.1 General procedure A: Alkylation of hydroxy benzoic acids

Methyl or ethyl hydroxybenzoate was (1.0 eq.) was dissolved in ACN and 3.0 eq. of K_2CO_3 and 2.1 eq. of the corresponding alkyl bromide or alkyl mesylate were added under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was stirred for 2 hours at room temperature and then stirred at 80°C overnight. The reaction progress was monitored by thin layer chromatography. If necessary, further alkyl bromide or alkyl mesylate was added and stirring continued. After the reaction was complete, 2 N HCl was added, and the precipitated solid was filtered by suction. The crude product was suspended in a 3:1 mixture of ethanol / water and 2.0 eq. of potassium hydroxide were added. The reaction mixture was heated to reflux for 4 hours. The solution was acidified using 2 N HCl and the

precipitated solid was filtered by suction. If necessary, the product was recrystallized from ethanol or acetonitrile.

9.1.1 General Procedure B: Synthesis of alkoxy benzamides

Alkoxy benzoic acid (1 eq.) was dissolved in 2 mL of thionyl chloride and a few drops of dimethyl formamide were added. The mixture was heated to reflux for 4 hours. The excess of thionyl chloride was removed by addition of 10 mL of dry toluene and subsequent distillation.

The crude acid chloride was dissolved in 10 mL 1,4-Dioxane and treated with aq. Ammonia. The solution was diluted with water and the solid was filtered by suction. The crude product was purified by recrystallization from ethanol.

9.1.2 General procedure C: Alkylation of Hydroxy

benzonitriles/aldehydes

Hydroxy benzonitrile or aldehyde was dissolved in ACN and 2.0 eq. of K_2CO_3 and 1.1 eq. (per hydroxyl group) of the corresponding alkyl bromide or alkyl mesylate were added under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was stirred for 2 hours at room temperature and then stirred at 80 °C overnight. The reaction progress was monitored by thin layer chromatography. If necessary, further alkyl bromide or alkyl mesylate was added and stirring continued. After the reaction was complete, 2 N HCl was added and the precipitated solid was filtered by suction, or in case the crude product didn't crystallize, the aqueous layer was extracted three times with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with brine and dried over $MgSO_4$ and concentrated in vacuo. The crude product was purified by recrystallization from petroleum ether. If the product didn't crystallize, it was purified by column chromatography (SiO_2) using petroleum ether/ethyl acetate (20/1) as eluent.

9.1.3 General procedure D: Benzonitriles from Alkoxy benzaldehydes

The respective alkoxybenzaldehyde (1.0 equiv.) was dissolved in tetrahydrofuran (approximately 12 mL per 3 mmol aldehyde), followed by the addition of ammonia

solution (25%, approximately 10 mL). The reaction mixture was cooled to 0 °C, and iodine (1.1 equiv.) was added portion-wise. The mixture was stirred for 8 hours at 0 °C, then allowed to warm to room temperature, and stirring was continued at room temperature with periodic monitoring by TLC until completion of the reaction (typically over 100 hours). Upon completion, the reaction mixture was washed sequentially with aqueous sodium bisulfite solution and saturated aqueous sodium chloride solution. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The obtained solid was recrystallized from petroleum ether and purified via column chromatography (eluent: petroleum ether/ethyl acetate 20:1).

9.1.4 General procedure E: Tetrazoles from nitriles^[198]

3,4-Di(alkyloxy)benzotrile (1.0 eq.), sodium azide (1.0 eq.) and AlCl₃ (0.1 eq.) were added to 5 mL of NMP and stirred at 170 °C overnight. The reaction progress was monitored by thin layer chromatography every 2 hours and, if needed, more NaN₃ and AlCl₃ were added. 50 mL of 2 N HCl was added to the cooled solution and the precipitated solid was filtrated by suction. The crude product was recrystallized from acetonitrile or ethanol and filtrated by suction.

9.1.5 General procedure F1: Synthesis of Nitrobenzoyl esters/amides from Nitrobenzoyl chlorides

Nitrobenzoylchlorid (1 eq.) was dissolved in 10 mL abs. pyridine and the corresponding Alkoxyphenol or -aniline (1.1 eq) was added. The mixture was heated under reflux overnight. The reaction mixture was cooled and 20 mL 2 M HCl was added. The resulting solution was filtrated with suction. The crude solid was recrystallized from ethanol.

9.1.6 General procedure F2: Synthesis of Nitrobenzoyl esters/amides from Alkoxybenzoicacids

Alkoxybenzoic acid was dissolved in 2 mL of thionyl chloride and a few drops of dimethyl formamide were added. The mixture was heated to reflux for 4 hours. The excess of

thionyl chloride was removed by addition of 10 mL of dry toluene and subsequent distillation.

The crude acid chloride was dissolved in 10 mL abs. pyridine and the corresponding Nitrophenol or Nitroaniline (1.1 eq) was added. The mixture was heated under reflux overnight. The reaction mixture was cooled and 20 mL 2 M HCl was added. The resulting solution was filtrated with suction. The crude solid was recrystallized from ethanol.

9.1.7 General procedure G: Synthesis of Aminobenzoyl esters/amides

The carbonyl-bridged nitrobenzene was dissolved in dichloromethane in a round-bottom flask, followed by the addition of palladium on activated charcoal (5 wt%). The reaction vessel was first purged with nitrogen, evacuated, and then saturated with hydrogen gas using a hydrogen-filled balloon as a reservoir. Reaction progress was monitored by thin-layer chromatography (TLC), with the hydrogen balloon replenished as required. Upon complete conversion, confirmed by TLC, the system was re-purged with nitrogen, and the mixture was filtered through Celite to remove the catalyst. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the crude product was utilized immediately without further purification, owing to the product's instability under ambient conditions.

9.1.8 General procedure H: Curtius Rearrangement for alkoxy benzoic acids^[220]

Alkoxy benzoic acid (1 equiv.) was dissolved in 2 mL of thionyl chloride, and several drops of dimethylformamide were added. The mixture was refluxed for 4 hours. Excess thionyl chloride was subsequently removed by adding 10 mL of dry toluene followed by distillation. The resulting crude acid chloride was dissolved in 10 mL of tetrahydrofuran (THF) and cooled in an ice-water bath. Under continuous stirring, a solution of sodium azide (1.5 equiv., approximately 4 mol/L) in water was slowly added. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for an additional 2 hours. After dilution to approximately 100 mL with water, the mixture was extracted three times with 50 mL of diethyl ether each. The combined organic layers were dried over magnesium sulfate (MgSO₄), filtered, and evaporated to dryness. The obtained alkoxy benzoyl azide was used immediately in the next step without further purification.

The alkoxy benzoyl azide was dissolved in 50 mL of dioxane and heated under reflux conditions for 30 minutes. This heated solution was then gradually introduced into a preheated solution of tetrabutylammonium hydroxide (40 wt% aqueous solution, 3 mL) in 7 mL dioxane at 90 °C via a dropping funnel. The reaction mixture was stirred at 90 °C for an additional hour, subsequently cooled to ambient temperature, and evaporated to dryness. The resulting residue was partitioned between 50 mL of water and 50 mL of diethyl ether. The aqueous layer was further extracted twice with 50 mL diethyl ether each time. The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and evaporated to dryness.

The isolated anilines exhibited significant susceptibility to oxidation. Consequently, attempts at isolation via column chromatography resulted in decomposition, preventing effective isolation. However, NMR analyses of the crude material indicated sufficient purity for subsequent reactions. Therefore, immediate use of the anilines was recommended. If short-term storage was necessary, samples were protected under a nitrogen atmosphere and refrigerated for a maximum period of one day.

9.1.9 General procedure I: Trisarylaminohaptazines

Trichloroheptazine (1 eq.) was suspended in abs. toluene under nitrogen and was treated with the appropriate Aniline (3 eq.) and pyridine (5 eq.). The resulting mixture was heated under reflux for 4 h. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in dichloromethane. The resulting solution was filtrated with suction over basic aluminiumoxide and eluted using toluene/ethanol (2/1). The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was further purified by column chromatography (SiO_2) using toluene/ethanol (20/1) as the eluent.

9.1.10 General procedure J: Tristriazolotriazines

Tetrazole (3.1 eq.) and Cyanurchloride (1 eq.) were dissolved in dry toluene under nitrogen atmosphere. 2,4,6-Collidin (5 eq.) were added, and the mixture was stirred at 130 °C for 18 h. The crude product was filtered over basic aluminium oxide using ethyl acetate as the eluent. The solvent was removed under reduced pressure and the crude

product was further purified by column chromatography (SiO_2) using toluene/ethylacetate (9/1) as the eluent.

9.1.11 General procedure K: TOBEs and TOPYs

Pyromellitic dianhydride or pyrazine tetracarboxylic acid (1 eq.) was dissolved in 2 mL of thionyl chloride and a few drops of dimethyl formamide were added. The mixture was heated to reflux for 4 hours. The excess of thionyl chloride was removed by addition of 10 mL of dry toluene and subsequent distillation.

The crude acid chloride was dissolved in abs. toluene under nitrogen and was treated with the appropriate alkoxyaryl-tetrazole (4 eq.) and DIPEA (5 eq.). The resulting mixture was heated to reflux for 48 h. The crude reaction mixture was filtered through silica and eluted using toluene/ethylacetate (9/1). The solvent was removed under reduced pressure and the residue was recrystallized from ethyl acetate. The resulting solid was filtrated with suction and washed with cold ethyl acetate.

9.1.12 General procedure L: λ -TOBs

Trimellitic anhydride (1 eq.) was dissolved in 2 mL of thionylchloride and a few drops of dimethylformamide were added. The mixture was heated under reflux for 4 hours. The excess of thionylchloride was removed by the addition of 10 mL of dry toluene and subsequent distillation.

The crude acid chloride was dissolved in abs. toluene under nitrogen and was treated with the appropriate alkoxyaryl-tetrazole (3 eq.) and DIPEA (5 eq.). The resulting mixture was heated under reflux for 48 h. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was recrystallized from ethyl acetate. The resulting solid was filtrated with suction and washed with cold ethyl acetate, toluene and then methanol to yield the corresponding TOB.

9.1.13 General procedure M: Aggregation of Hybrid materials

Core component (1 eq.) and Ligand (3 eq.) were dissolved in 10 mL DCM and stirred for at least 4 hours. The solvent was evaporated to isolate the final material.

9.2 Compounds

9.2.1 Alkoxy benzoic acids

4-Decyloxybenzoic acid (1a)

According to general procedure A: 9 g (65 mmol, 1.0 eq) methyl 4-dihydroxybenzoate, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K_2CO_3 and 9.3 g (42 mmol, 1.1 eq.) decylbromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 2.2 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 15.9 g (57 mmol; 88 %) colorless solid. **1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** δ [ppm] = 8.07 – 8.01 (m, 2H), 6.97 – 6.89 (m, 2H), 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.87 – 1.74 (m, 2H), 1.53 – 1.40 (m, 2H), 1.39 – 1.19 (m, 13H), 0.91 – 0.85 (m, 3H).

3-Decyloxybenzoic acid (1b)

According to general procedure A: 7.6 g (20 mmol, 1.0 eq) methyl 4-dihydroxybenzoate, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K_2CO_3 and 9.3 g (42 mmol, 1.1 eq.) decylbromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 2.2 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 12.9 g (15.6 mmol; 78 %) colorless solid. **1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** δ [ppm] = 7.70 (dt, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.61 (dd, J = 2.6, 1.5 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.15 (ddd, J = 8.3, 2.7, 1.0 Hz, 1H), 4.01 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.87 – 1.74 (m, 2H), 1.52 – 1.41 (m, 2H), 1.40 – 1.20 (m, 12H), 0.93 – 0.83 (m, 3H).

3,4-Bis(decyloxy)benzoic acid (1c)

According to general procedure A: 3.6 g (20 mmol, 1.0 eq) ethyl 3,4-dihydroxybenzoate, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K_2CO_3 and 9.3 g (42 mmol, 2.1 eq.) decylbromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 2.2 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 6.8 g (15.6 mmol; 78 %) colorless solid. **1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** δ [ppm] = 7.75 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.12 – 4.03 (m, 4H), 1.93 – 1.79 (m, 4H), 1.56 – 1.22 (m, 29H), 0.96 – 0.85 (m, 6H).

3,5-Bis(decyloxy)benzoic acid (1d)

According to general procedure A: 3.6 g (20 mmol, 1.0 eq) ethyl 3,5-dihydroxybenzoate, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 9.3 g (42 mmol, 2.1 eq.) decylbromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 2.2 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 7 g (16.1 mmol; 80 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.21 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 6.67 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 3.97 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 1.84 – 1.71 (m, 4H), 1.57 – 1.14 (m, 33H), 0.93 – 0.83 (m, 6H).

3,4,5-Tris(decyloxy)benzoic acid (1e)

According to general procedure A: 3.6 g (20 mmol, 1.0 eq) methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 11 g (63 mmol, 3.1 eq.) decylbromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 2.2 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 11.3 g (18.75 mmol; 94 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.33 (s, 2H), 4.11 – 3.94 (m, 6H), 1.91 – 1.69 (m, 6H), 1.54 – 1.18 (m, 44H), 0.96 – 0.79 (m, 9H).

3,4-Bis(3,7-dimethyloctyl) benzoic acid (1f)

According to general procedure A: 1.8 g (10 mmol, 1.0 eq) ethyl 3,4-dihydroxybenzoate, 4.2 g (30 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 5 g (21 mmol, 2.1 eq.) 3,7-dimethyloctyl mesylate were suspended in 25 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 1 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 2.28 g (5.9 mmol; 59 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.75 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.19 – 4.04 (m, 4H), 1.98 – 1.85 (m, 2H), 1.78 – 1.61 (m, 4H), 1.60 – 1.47 (m, 2H), 1.41 – 1.26 (m, 6H), 1.22 – 1.13 (m, 5H), 0.98 (d, J = 6.2 Hz, 6H), 0.89 (d, J = 6.6 Hz, 12H).

3,4-Bis(((S)-3,7-dimethyloct-6-en-1-yl)oxy)benzoic acid (1g)

According to general procedure A: 1.36 g (7.5 mmol, 1.0 eq) ethyl 3,4-dihydroxybenzoate, 3 g (22 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 3.77 g (16 mmol, 2.1 eq.) (S)-3,7-dimethyloct-6-en mesylate were suspended in 25 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 1 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 1.42 g (3.3 mmol; 44 %) colorless solid. **¹H**

NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.74 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.16 – 5.05 (m, 2H), 4.19 – 4.01 (m, 4H), 2.12 – 1.84 (m, 6H), 1.77 – 1.57 (m, 16H), 1.77 – 1.63 (m, 10H), 1.49 – 1.34 (m, 2H), 1.30 – 1.15 (m, 2H), 1.01 – 0.94 (m, 6H).

3,4-Bis(dodecyloxy)benzoic acid (1h)

According to general procedure A: 3.6 g (20 mmol, 1.0 eq) ethyl 3,4-dihydroxybenzoate, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 10.5 g (42 mmol, 2.1 eq.) dodecylbromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 2.2 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 6.8 g (15.6 mmol; 78 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.74 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.14 – 4.02 (m, 4H), 1.93 – 1.78 (m, 4H), 1.56 – 1.42 (m, 5H), 0.94 – 0.82 (m, 6H).

3,4-Bis(tetradecyloxy)benzoic acid (1j)

According to general procedure A: 3.6 g (20 mmol, 1.0 eq) ethyl 3,4-dihydroxybenzoate, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 11.7 g (42 mmol, 2.1 eq.) tetradecylbromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and cleavage of the ester using 2.2 g of potassium hydroxide. After aqueous work-up the acid was recrystallized from acetonitrile. **Yield:** 6.8 g (15.6 mmol; 78 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.66 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.07 – 3.99 (m, 4H), 1.89 – 1.75 (m, 4H), 1.51 – 1.38 (m, 5H), 0.93 – 0.82 (m, 6H).

9.2.2 Alkoxy benzamides

4-(Decyloxy)benzamide (2a)

According to general procedure B: 1 g (3.6 mmol, 1.0 eq) of 4-decyloxy benzoic acid was converted into the corresponding chloride, dissolved in 10 mL 1,4-dioxane and treated with 2 mL aq. ammonia. After aqueous work-up the amide was recrystallized from ethanol. **Yield:** 720 mg (2.6 mmol; 72 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.82 – 7.71 (m, 2H), 6.96 – 6.88 (m, 2H), 5.82 (s, 2H), 3.99 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.87 – 1.72 (m, 2H), 1.51 – 1.22 (m, 16H), 0.92 – 0.82 (m, 3H).

3,4-Bis(decyloxy)benzamide (2b)

According to general procedure B: 2.5 g (5.8 mmol, 1.0 eq) of 3,4-decyloxy benzoic acid was converted into the corresponding chloride, dissolved in 10 mL 1,4-dioxane and treated with 2 mL aq. ammonia. After aqueous work-up the amide was recrystallized from ethanol. **Yield:** 1.9 g (4.4 mmol; 76 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.39 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 6.80 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.63 – 5.55 (m, 2H), 4.03 – 3.92 (m, 4H), 1.84 – 1.70 (m, 4H), 1.48 – 1.17 (m, 32H), 0.89 – 0.76 (m, 6H).

3,4,5-Tris(decyloxy)benzamide (2c)

According to general procedure B: 2.5 g (4.2 mmol, 1.0 eq) of 3,4,5-decyloxy benzoic acid was converted into the corresponding chloride, dissolved in 10 mL 1,4-dioxane and treated with 2 mL aq. ammonia. After aqueous work-up the amide was recrystallized from ethanol. **Yield:** 1.7 g (2.9 mmol; 69 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.00 (s, 2H), 6.07 – 5.36 (m, 2H), 4.06 – 3.95 (m, 6H), 1.91 – 1.69 (m, 7H), 1.54 – 1.18 (m, 53H), 0.94 – 0.82 (m, 10H).

3,4-Bis(dodecyloxy)benzamide (2d)

According to general procedure B: 400 mg (0.8 mmol, 1.0 eq) of 3,4-dodecyloxy benzoic acid was converted into the corresponding chloride, dissolved in 10 mL 1,4-dioxane and treated with 2 mL aq. ammonia. After aqueous work-up the amide was recrystallized from ethanol. **Yield:** 250 mg (0.5 mmol; 63 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.45 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.34 – 7.29 (m, 1H), 6.88 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 4.11 – 4.02 (m, 4H), 1.85 (qq, J = 6.6, 2.7 Hz, 4H), 1.48 (d, J = 7.8 Hz, 5H), 1.43 – 1.22 (m, 34H), 0.94 – 0.86 (m, 6H).

9.2.3 Benzonitriles

3,4-Di(octyloxy)benzonitrile (3a)^[104]

According to general procedure C: 2.7 g (20 mmol, 1.0 eq) 3,4-dihydroxybenzonitrile, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 7.3 mL (42 mmol, 2.1 eq.) octyl bromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and recrystallization from petroleum ether. **Yield:** 5.1 g (14.2 mmol; 71 %) colorless solid. **T_m:** 73 – 74 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):**

δ [ppm] = 7.23 (dd, J = 8.3, 1.9 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 4.06 – 3.99 (m, 4H), 1.88 – 1.77 (m, 4H), 1.51 – 1.22 (m, 20H), 0.91 – 0.86 (m, 6H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952, 2917, 2871, 2849, 2219, 1595, 1579, 1517, 1468, 1421, 1395, 1335, 1274, 1243, 1168, 1137, 1058, 1012, 997, 984, 957, 943, 914, 855, 836, 810, 805, 753, 736, 722, 695, 653.

3,4-Di(decyloxy)benzotrile (3b) [104]

According to general procedure C: 3.4 g (25 mmol, 1.0 eq) 3,4-dihydroxybenzotrile, 10.4 g (75 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 11 g (50 mmol, 2 eq.) decyl bromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and recrystallization from petroleum ether. **Yield:** 7.9 g (19 mmol; 76 %) colorless solid. **T_m:** 78 – 79 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.23 (dd, J = 8.4, 1.9 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 4.04 – 3.97 (m, 4H), 1.87 – 1.78 (m, 4H), 1.50 – 1.27 (m, 28H), 0.90 – 0.86 (m, 6H).

3,4-Di(dodecyloxy)benzotrile (3c) [104]

According to general procedure C: 2.7 g (20 mmol, 1.0 eq) 3,4-dihydroxybenzotrile, 8.3 g (60 mmol, 3 eq.) K₂CO₃ and 10.1 mL (42 mmol, 2.1 eq.) dodecyl bromide were suspended in 50 mL ACN. Aqueous work-up and recrystallization from petroleum ether. **Yield:** 3.9 g (19 mmol; 42 %) colorless solid. **T_m:** 83 – 84 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.23 (dd, J = 8.4, 1.9 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 4.04 – 3.97 (m, 4H), 1.87 – 1.78 (m, 4H), 1.50 – 1.27 (m, 28H), 0.90 – 0.86 (m, 6H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953, 2915, 2872, 2848, 2220, 1596, 1580, 1519, 1468, 1422, 1396, 1336, 1277, 1242, 1169, 1138, 1069, 1030, 992, 955, 905, 854, 810, 721, 664, 658.

3,4-Di((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzotrile (3d) [104]

According to general procedure C: 1.2 g (9 mmol, 1.0 eq) 3,4-dihydroxybenzotrile, 5 g (36 mmol, 4 eq.) K₂CO₃ and 5.2 g (20 mmol, 2.1 eq.) 3,7-dimethyloctyl mesylate were suspended in 25 mL ACN. Aqueous work-up and column chromatography. **Yield:** 2.13 g (4.65 mmol; 52 %) beige solid. **T_m:** 94 – 95 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.71 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.02 – 6.96 (m, 1H), 4.09 (tt, J = 6.4, 3.1 Hz, 4H), 1.87 (h, J = 7.4 Hz, 2H), 1.75 – 1.43 (m, 6H), 1.40 – 1.04 (m, 12H), 0.95 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 0.91 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 12H).

3,5-Bis(decyloxy)benzotrile (3e)^[104]

According to general procedure D: 6.13 g (14.6 mmol, 1.0 eq.) 3,5-bis(decyloxy)benzaldehyde, 102 mL THF, 73 mL aqueous ammonia solution (25%), and 1.84 g (14.0 mmol, 1.1 eq.) iodine. Reaction time: 4 h at 0 °C, then 184 h at room temperature. Aqueous work-up and recrystallization from petroleum ether. Yield: 4.3 g (10.2 mmol; 70 %) yellow solid. **T_m**: 37 – 40 °C (petroleum ether). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: 6.73 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.63 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H), 3.93 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 1.83 – 1.70 (m, 5H), 1.50 – 1.19 (m, 41H), 0.92 – 0.83 (m, 8H). **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919, 2852, 1588, 1469, 1325, 1056, 839, 717, 676.

4-Decyloxybenzotrile (3f)^[104]

According to general procedure D: 9.15 g (34.9 mmol, 1.0 eq.) 4-decyloxybenzaldehyde, 120 mL THF, 100 mL aqueous ammonia solution (25%), and 2.6 g (20.9 mmol, 1.1 eq.) iodine. Reaction time: 8 h at 0 °C, then 103 h at room temperature. Aqueous work-up, recrystallization from petroleum ether, and purification via column chromatography (eluent: petroleum ether/ethyl acetate 20:1). Yield: 2.41 g (8.4 mmol; 24 %) pale beige solid. **T_m**: 81 °C (petroleum ether). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 8.74 – 8.64 (m, 2H), 7.10 – 6.97 (m, 2H), 4.07 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.93 – 1.75 (m, 2H), 1.54 – 1.19 (m, 15H), 0.99 – 0.81 (m, 3H). **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2918, 2853, 1604, 1583, 1518, 1473, 1419, 1368, 1300, 1170, 1048, 1027, 1010, 857, 827, 805, 719, 619.

9.2.4 Tetrazoles

5-(3,4-Di(octyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4a)^[104]

According to general procedure E: 5.08 g 3,4-Di(octyloxy)benzotrile (**3a**) (14 mmol, 1 eq.) 0.19 g AlCl₃ (1.4 mmol, 0.1 eq.) and 0.91 g NaN₃ (14 mmol, 1 eq.) were suspended in 15 mL NMP. Aqueous work-up and recrystallization from acetonitrile. **Yield**: 4.75 g (11.8 mmol; 84 %) beige solid. **T_m**: 164 – 168 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 7.62 – 7.47 (m, 1H), 6.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 4.03 – 3.93 (m, 1H), 1.77 (m, 1H), 1.50 – 1.15 (m, 20H), 0.89 – 0.77 (m, 6H). **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2850, 1606, 1510, 1464, 1269, 1233, 1135, 1067, 1038, 873, 810, 759, 745, 724, 659.

5-(3,4-Di(decyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4b)^[104]

According to general procedure E: 16 g 3,4-Di(decyloxy)benzotrile (**3b**) (35 mmol, 1 eq.) 0.46 g AlCl₃ (3.5 mmol, 0.1 eq.) and 2.3 g NaN₃ (35 mmol, 1 eq.) were suspended in 15 mL NMP. Aqueous work-up and recrystallization from acetonitrile. **Yield:** 13.76 g (30 mmol; 85 %) beige solid. **T_m:** 158 – 159 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.64 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.07 – 3.95 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.52 – 1.18 (m, 28H), 0.91 – 0.80 (m, 6H).

5-(3,4-Di(dodecyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4c)^[104]

According to general procedure E: 3.93 g 3,4-Di(dodecyloxy)benzotrile (**3c**) (8.3 mmol, 1 eq.) 0.11 g AlCl₃ (0.8 mmol, 0.1 eq.) and 1.35 g NaN₃ (8.3 mmol, 1 eq.) were suspended in 15 mL NMP. Aqueous work-up and recrystallization from acetonitrile. **Yield:** 13.76 g (30 mmol; 85 %) brown solid. **T_m:** 153 – 157 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.53 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.49 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 3.93 (m, 4H), 1.71 (m, 4H), 1.43 – 1.05 (m, 36H), 0.80 – 0.70 (m, 6H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2849, 1606, 1510, 1465, 1270, 1235, 1131, 1038, 875, 810, 745, 723, 715, 682, 669.

5-(3,4-Di((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1H-tetrazole (4d)^[104]

According to general procedure E: 3.0 g 3,4-Di((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzotrile (**3d**) (6.54 mmol, 1 eq.) 0.09 g AlCl₃ (0.65 mmol, 0.1 eq.) and 0.43 g NaN₃ (6.54 mmol, 1 eq.) were suspended in 10 mL NMP. Aqueous work-up and recrystallization from acetonitrile. **Yield:** 2.13 g (4.65 mmol; 65 %) beige solid. **T_m:** 94 – 95 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.71 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.02 – 6.96 (m, 1H), 4.09 (m, 4H), 1.87 (m, 2H), 1.75 – 1.43 (m, 6H), 1.40 – 1.04 (m, 12H), 0.95 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 0.91 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 0.86 (t, *J* = 6.6 Hz, 12H).

5-(3,5-Di(decyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4e)^[104]

According to general procedure E: 4.3 g 3,5-Di(decyloxy)benzotrile (**3e**) (10.3 mmol, 1 eq.) 0.11 g AlCl₃ (1.0 mmol, 0.1 eq.) and 0.75 g NaN₃ (11.56 mmol, 3 eq.) were suspended in 15 mL NMP. Aqueous work-up and recrystallization from acetonitrile. **Yield:** 2.94 g (6.4 mmol; 62 %) white solid. **T_m:** 145 – 147 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.01 – 7.90 (m, 2H), 7.19 – 7.08 (m, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 1.80 – 1.65 (m, 2H), 1.41 (s, 1H), 1.47 – 1.31 (m, 1H), 1.35 – 1.20 (m, 13H), 0.90 – 0.79 (m, 3H) **IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2933, 2914, 2850, 1612, 1506, 1500, 1476, 1496, 1445, 1411, 1296, 1257, 1051, 1035, 1020, 986, 832, 752.

5-(4-Decyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4f)^[104]

According to general procedure E: 1 g 4-decyloxybenzotrile (**3f**) (3.85 mmol, 1 eq.) 5 mg AlCl_3 (0.39 mmol, 0.1 eq.) and 0.75 g NaN_3 (11.56 mmol, 3 eq.) were suspended in 15 mL NMP. Aqueous work-up and recrystallization from acetonitrile. **Yield:** 2.94 g (6.4 mmol; 62 %) white solid. **T_m:** 77 – 83 °C (2:1 ethanol/water). **¹H NMR (300 MHz, CDCl_3):** δ [ppm] = 7.20 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.59 (t, J = 2.2 Hz, 1H), 3.97 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 1.76 (p, J = 6.7 Hz, 4H), 1.41 (tt, J = 14.6, 7.8 Hz, 5H), 1.35 – 1.20 (m, 34H), 0.93 – 0.82 (m, 7H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2918, 2850, 1603, 1567, 1455, 1390, 1291, 1168, 1053, 866, 849, 825, 754, 720, 682.

9.2.5 Nitrobenzoyl esters/amides

4-Nitrophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (5a)

According to general procedure F2: 1300 mg 3,4-bis(decyloxy)benzoic acid (**1c**) (3 mmol, 1 eq.) was first converted into its corresponding acid chloride. Then, 420 mg (3.3 mmol, 1.1 eq.) of 4-nitrophenol was added and the mixture was dissolved in 10 mL abs. pyridine. After heating the solution under reflux overnight, the product was precipitated by the addition of 20 mL of 2 M HCl. The crude product was collected by suction filtration and subsequently recrystallized from ethanol. The crude product was filtered by suction and recrystallized from ethanol. **Yield:** 760 mg (1.37 mmol; 46 %) colorless solid. **T_m:** 91 – 96 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl_3):** δ [ppm] = 8.38 – 8.29 (m, 2H), 7.84 (dd, J = 8.5, 2.1 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.46 – 7.37 (m, 2H), 6.97 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.15 – 4.05 (m, 4H), 1.96 – 1.81 (m, 4H), 1.58 – 1.45 (m, 4H), 1.43 – 1.25 (m, 29H), 0.96 – 0.84 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3):** δ [ppm] = 164.13, 156.02, 154.40, 148.80, 145.28, 125.25, 124.73, 122.73, 120.38, 114.56, 111.92, 69.41, 69.13, 31.94, 29.64, 29.60, 29.41, 29.37, 29.16, 29.02, 26.02, 25.98, 22.71, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922, 2853, 1726, 1656, 1650, 1643, 1600, 1562, 1547, 1537, 1510, 1468, 1421, 1377, 1345, 1266, 1167, 1132, 1078, 1016, 802, 736, 704, 669. **ESI-MS:** calculated for $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{NO}_6$: 555.36, found: 556.3635.

4-Nitrophenyl 3,4-bis(dodecyloxy)benzoate (5b)

According to general procedure F2: 980 mg 3,4-bis(dodecyloxy)benzoic acid (**1h**) (2 mmol, 1 eq.) was first converted into its corresponding acid chloride. Then, 278 mg (2 mmol, 1 eq.) of 4-nitrophenol was added and the mixture was dissolved in 10 mL abs. pyridine. After heating the solution under reflux overnight, the product was precipitated by the addition of 20 mL of 2 M HCl. The crude product was collected by suction filtration and subsequently recrystallized from ethanol. The crude product was filtered by suction and recrystallized from ethanol. **Yield:** 760 mg (1.24 mmol; 62 %) colorless solid. **T_m:** 96 – 98 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.36 – 8.29 (m, 2H), 7.81 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.44 – 7.36 (m, 2H), 6.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.13 – 4.03 (m, 4H), 1.93 – 1.79 (m, 4H), 1.56 – 1.43 (m, 4H), 1.43 – 1.19 (m, 33H), 0.93 – 0.83 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 164.13, 156.02, 154.40, 148.80, 145.27, 125.25, 124.73, 122.73, 120.38, 114.56, 111.92, 69.41, 69.13, 31.95, 29.72, 29.69, 29.64, 29.43, 29.39, 29.16, 29.03, 26.02, 25.98, 22.72, 14.15. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2916, 2848, 1722, 1617, 1594, 1586, 1517, 1495, 1467, 1429, 1401, 1351, 1282, 1252, 1219, 1206, 1163, 1145, 1081, 1014, 994, 961, 935, 903, 886, 878, 811, 740, 725, 690, 661. **ESI-MS:** calculated for C₃₇H₅₇NO₆: 611.42, found: 612.4256.

4-Nitrophenyl 3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate (5c)

According to general procedure F2: 1093 mg 3,4-bis(tetradecyloxy)benzoic acid (**1j**) (2 mmol, 1 eq.) was first converted into its corresponding acid chloride. Then, 278 mg (2 mmol, 1 eq.) of 4-nitrophenol was added and the mixture was dissolved in 10 mL abs. pyridine. After heating the solution under reflux overnight, the product was precipitated by the addition of 20 mL of 2 M HCl. The crude product was collected by suction filtration and subsequently recrystallized from ethanol. The crude product was filtered by suction and recrystallized from ethanol. **Yield:** 700 mg (1.05 mmol; 52 %) colorless solid. **T_m:** 92 – 102 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.36 – 8.28 (m, 2H), 7.81 (dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.44 – 7.36 (m, 2H), 6.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.13 – 4.03 (m, 4H), 1.93 – 1.79 (m, 4H), 1.53 – 1.42 (m, 4H), 1.42 – 1.19 (m, 41H), 0.92 – 0.83 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 164.12, 156.02, 154.40, 148.80, 125.24, 124.73, 122.73, 120.37, 114.56, 111.91, 69.41, 69.13, 31.95, 29.74, 29.69, 29.65, 29.40, 29.16, 29.03, 26.03, 25.98, 22.72, 14.15. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2915, 2848, 2359, 1723, 1594, 1559, 1517, 1471, 1429, 1354, 1286, 1254, 1221, 1206, 1145, 1081, 974, 741, 669, 655. **ESI-MS:** calculated for C₄₁H₆₅NO₆: 667.48, found: 668.4892.

4-Nitrophenyl 3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate (5d)

According to general procedure F2: 652 mg 3,4-bis(3,7-dimethyloctyl) benzoic acid (**1f**) (1.5 mmol, 1 eq.) was first converted into its corresponding acid chloride. Then, 280 mg (2 mmol, 1 eq.) of 4-nitrophenol was added and the mixture was dissolved in 20 mL abs. pyridine. After heating the solution under reflux overnight, the product was precipitated by the addition of 20 mL of 2 M HCl. The crude product was collected by suction filtration and subsequently recrystallized from ethanol. The crude product was filtered by suction and recrystallized from ethanol. **Yield:** 723 mg (1.38 mmol; 92 %) colorless solid. **T_m:** 64 – 68 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.36 – 8.28 (m, 2H), 7.82 (dd, J = 8.5, 2.1 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.44 – 7.37 (m, 2H), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.19 – 4.03 (m, 4H), 1.99 – 1.84 (m, 2H), 1.78 – 1.60 (m, 4H), 1.60 – 1.45 (m, 3H), 1.40 – 1.11 (m, 13H), 0.97 (dd, J = 6.4, 1.9 Hz, 6H), 0.87 (dd, J = 6.6, 2.8 Hz, 12H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 164.14, 156.02, 154.36, 148.80, 145.28, 125.25, 124.71, 122.74, 120.37, 114.37, 111.82, 67.73, 67.53, 39.25, 37.34, 36.08, 35.92, 29.96, 28.01, 24.74, 22.72, 22.63, 19.73. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2921, 2870, 1733, 1616, 1594, 1522, 1491, 1465, 1429, 1383, 1348, 1295, 1280, 1252, 1209, 1142, 1081, 1012, 975, 933, 882, 753, 741, 668. **ESI-MS:** calculated for C₃₃H₄₉NO₆: 555.36, found: 556.3626.

4-Nitrophenyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (5e)

According to general procedure F2: 2363 mg 3,4,5-tris(decyloxy)benzoic acid (**1e**) (4 mmol, 1 eq.) was first converted into its corresponding acid chloride. Then, 556 mg (4 mmol, 1 eq.) of 4-nitrophenol was added and the mixture was dissolved in 20 mL abs. pyridine. After heating the solution under reflux overnight, the product was precipitated by the addition of 20 mL of 2 M HCl. The crude product was collected by suction filtration and subsequently recrystallized from ethanol. The crude product was filtered by suction and recrystallized from ethanol. **Yield:** 2275 mg (3.2 mmol; 80 %) colorless oil. **T_m:** 56 – 59 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.37 – 8.27 (m, 2H), 7.45 – 7.33 (m, 4H), 4.13 – 3.98 (m, 6H), 1.91 – 1.69 (m, 6H), 1.56 – 1.43 (m, 6H), 1.43 – 1.17 (m, 37H), 0.98 – 0.81 (m, 9H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 164.15, 155.90, 153.09, 145.38, 143.60, 125.27, 122.75, 108.71, 73.67, 69.34, 31.96, 31.93, 30.37, 29.75, 29.70, 29.65, 29.61, 29.58, 29.41, 29.37, 29.30, 26.10, 26.06, 22.71, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2854, 1740, 1615, 1592, 1526, 1492, 1467, 1430, 1379, 1335, 1182, 1161, 1113, 1013, 987, 939, 875, 860, 784, 733, 724, 682. **ESI-MS:** calculated for C₄₁H₆₅NO₆: 711.51, found: 712.5125.

3,4-Bis(decyloxy)-N-(4-nitrophenyl)benzamide (5f)

According to general procedure F2: 869 mg 3,4-bis(decyloxy)benzoic acid (**1c**) (2 mmol, 1 eq.) was first converted into its corresponding acid chloride. Then, 276 mg (2 mmol, 1 eq.) of 4-nitroaniline was added and the mixture was dissolved in 10 mL abs. pyridine. After heating the solution under reflux overnight, the product was precipitated by the addition of 20 mL of 2 M HCl. The crude product was collected by suction filtration and subsequently recrystallized from ethanol. The crude product was filtered by suction and recrystallized from ethanol. **Yield:** 900 mg (1.62 mmol; 81 %) colorless solid. **T_m:** 142 – 146 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] 8.30 – 8.23 (m, 2H), 8.01 (s, 1H), 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.47 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.38 (dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.12 – 4.01 (m, 4H), 1.94 – 1.78 (m, 4H), 1.54 – 1.20 (m, 29H), 0.95 – 0.83 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.42, 153.01, 149.31, 144.04, 143.50, 126.09, 125.19, 119.81, 119.27, 112.83, 112.13, 69.50, 69.20, 31.93, 29.64, 29.60, 29.42, 29.37, 29.18, 29.08, 26.01, 22.71, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2916, 2850, 1645, 1611, 1594, 1582, 1559, 1539, 1522, 1507, 1496, 1466, 1457, 1430, 1399, 1348, 1284, 1252, 1219, 1157, 1110, 876, 748, 725, 720, 686, 677, 673, 668, 662, 658. **ESI-MS:** calculated for C₃₃H₅₀N₂O₅: 554.37, found: 555.3775.

3,4-Bis(decyloxy)phenyl 4-nitrobenzoate (5g)

According to general procedure F1: Nitrobenzoylchlorid 456 mg (2.46 mmol, 1 eq.) was dissolved in 10 mL abs. pyridine and 1000 mg (2.46 mmol, 2 eq.) 3,4-bis(decyloxy)phenole were added. After heating the solution under reflux overnight, the product was precipitated by the addition of 20 mL of 2 M HCl. The crude product was collected by suction filtration and subsequently recrystallized from ethanol. The crude product was filtered by suction and recrystallized from ethanol. **Yield:** 842 mg (1.51 mmol; 62 %) yellowish solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.40 – 8.33 (m, 4H), 6.93 – 6.88 (m, 1H), 6.78 – 6.72 (m, 2H), 4.04 – 3.94 (m, 4H), 1.86 – 1.77 (m, 4H), 1.51 – 1.43 (m, 4H), 1.37 – 1.24 (m, 25H), 0.92 – 0.84 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 163.77, 150.99, 150.00, 147.46, 144.31, 135.27, 131.39, 123.85, 114.22, 112.87, 107.52, 77.48, 77.36, 77.16, 76.84, 69.96, 69.46, 32.07, 32.06, 29.79, 29.77, 29.74, 29.73, 29.58, 29.54, 29.51, 29.50, 29.46, 29.29, 26.18, 26.15, 22.84, 14.27. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2918, 2872, 2848, 1733, 1607, 1528, 1469, 1429, 1394, 1349, 1323, 1264, 1221, 1162, 1125, 1085, 1048, 1015, 993, 967, 882, 876, 855, 832, 792, 716, 712, 668. **ESI-MS:** calculated for C₃₃H₄₉NO₆: 555.36, found: 574.3931 (M+NH₄)⁺.

3-Nitrophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (5h)

According to general procedure F2: 1738 mg 3,4-bis(decyloxy)benzoic acid (**1c**) (4 mmol, 2 eq.) was first converted into its corresponding acid chloride. Then, 556 mg (4 mmol, 1 eq.) of 3-nitrophenol was added and the mixture was dissolved in 10 mL abs. pyridine. After heating the solution under reflux overnight, the product was precipitated by the addition of 20 mL of 2 M HCl. The crude product was collected by suction filtration and subsequently recrystallized from ethanol. The crude product was filtered by suction and recrystallized from ethanol. **Yield:** 1330 mg (2.4 mmol; 60 %) colorless solid. **T_m:** 66 – 69 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.18 – 8.09 (m, 2H), 7.82 (dd, J = 8.4, 2.1 Hz, 1H), 7.67 – 7.54 (m, 3H), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.15 – 4.02 (m, 4H), 1.94 – 1.80 (m, 4H), 1.54 – 1.44 (m, 4H), 1.44 – 1.20 (m, 24H), 0.95 – 0.82 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 164.44, 154.34, 151.48, 148.85, 148.78, 130.01, 128.43, 124.69, 120.67, 120.41, 117.68, 114.54, 111.93, 69.40, 69.12, 31.94, 29.64, 29.59, 29.42, 29.37, 29.16, 29.03, 26.02, 25.98, 22.71, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953, 2916, 2872, 2849, 1719, 1597, 1534, 1514, 1467, 1430, 1349, 1280, 1271, 1249, 1200, 1141, 1089, 1077, 1022, 989, 955, 872, 826, 754, 728, 669. **ESI-MS:** calculated for C₃₃H₄₉NO₆: 555.36, found: 556.3630.

9.2.6 Aminobenzoyl esters/amides

4-Aminophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (6a)

According to general procedure G: 722 mg 4-nitrophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (**5a**) (1.3 mmol, 1 eq.) was dissolved in 15 mL DCM and 5 wt% of Pd/C was added. After workup the crude product was used without further purification. **Yield:** 580 mg (1.1 mmol; 85 %) colorless solid. **T_m:** 70 – 73 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.79 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.01 – 6.95 (m, 2H), 6.91 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.75 – 6.68 (m, 2H), 4.15 – 3.99 (m, 4H), 1.92 – 1.78 (m, 4H), 1.55 – 1.41 (m, 5H), 1.41 – 1.20 (m, 26H), 0.92 – 0.84 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.62, 148.59, 144.04, 143.29, 124.23, 122.40, 121.88, 115.73, 114.55, 111.91, 69.33, 69.06, 31.94, 29.60, 29.38, 29.19, 29.07, 26.02, 22.71, 14.15. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955, 2919, 2850, 1718, 1596, 1511, 1468, 1424, 1345, 1275, 1209, 1186, 1162, 1136, 1079, 1013, 864, 830, 800, 794, 758, 724, 685, 679, 669, 659. **ESI-MS:** calculated for C₃₃H₅₁NO₄: 525.38, found: 526.3898.

4-Aminophenyl 3,4-bis(dodecyloxy)benzoate (6b)

According to general procedure G: 244 mg 4-nitrophenyl 3,4-bis(dodecyloxy)benzoate (**5b**) (0.4 mmol, 1 eq.) was dissolved in 15 mL DCM and 5 wt% of Pd/C was added. After workup the crude product was used without further purification. **Yield:** 210 mg (0.36 mmol; 90 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.10 – 7.33 (m, 4H), 7.22 – 6.71 (m, 2H), 4.18 – 3.92 (m, 4H), 1.95 – 1.72 (m, 4H), 1.41 – 1.16 (m, 31H), 0.95 – 0.78 (m, 6H).

4-Aminophenyl 3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate (6c)

According to general procedure G: 600 mg 4-nitrophenyl 3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate (**5c**) (0.9 mmol, 1 eq.) was dissolved in 15 mL DCM and 5 wt% of Pd/C was added. After workup the crude product was used without further purification. **Yield:** 420 mg (0.66 mmol; 74 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.79 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.01 – 6.94 (m, 2H), 6.91 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.75 – 6.67 (m, 2H), 4.06 (td, J = 6.6, 4.6 Hz, 4H), 1.92 – 1.76 (m, 4H), 1.54 – 1.42 (m, 4H), 1.42 – 1.16 (m, 41H), 0.93 – 0.82 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.63, 153.62, 148.59, 143.99, 143.31, 124.24, 122.41, 121.88, 115.77, 114.56, 111.91, 69.33, 69.06, 31.96, 29.74, 29.70, 29.65, 29.42, 29.19, 29.07, 26.03, 25.99, 22.72, 14.15. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2917, 2849, 1718, 1596, 1511, 1469, 1345, 1298, 1277, 1271, 1208, 1185, 1137, 1080, 862. **ESI-MS:** calculated for C₄₁H₆₇NO₄: 637.51, found: 638.5146.

4-Aminophenyl 3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate (6d)

According to general procedure G: 700 mg 4-nitrophenyl 3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate (**5d**) (1.26 mmol, 1 eq.) was dissolved in 15 mL DCM and 5 wt% of Pd/C was added. After workup the crude product was used without further purification. **Yield:** 666 mg (1.26 mmol; 99 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.80 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.02 – 6.95 (m, 2H), 6.92 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.76 – 6.68 (m, 2H), 4.19 – 4.02 (m, 4H), 3.72 (s, 1H), 1.96 – 1.83 (m, 2H), 1.76 – 1.59 (m, 4H), 1.59 – 1.45 (m, 2H), 1.40 – 1.09 (m, 14H), 0.96 (dd, J = 6.4, 2.2 Hz, 6H), 0.87 (dd, J = 6.6, 2.5 Hz, 12H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.64, 153.58, 148.60, 143.95, 143.34, 124.21, 122.41, 121.86, 115.79, 114.37, 111.81, 67.65, 67.45, 39.26, 37.35, 36.12, 35.97, 29.96, 29.74, 28.01, 24.75, 22.73, 22.63, 19.74. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953, 2926, 2869, 1729, 1600, 1511, 1465, 1429, 1272, 1196, 1132, 765, 757, 739, 677, 668, 658, 652. **ESI-MS:** calculated for C₃₃H₄₉NO₆: 525.38, found: 526.3887.

4-Aminophenyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (6e)

According to general procedure G: 1500 mg 4-nitrophenyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (**5e**) (2.1 mmol, 1 eq.) was dissolved in 25 mL DCM and 5 wt% of Pd/C was added. After workup the crude product was used without further purification. **Yield:** 1430 mg (2.1 mmol; 99 %) yellowish oil. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.44 – 7.38 (m, 1H), 7.04 – 6.96 (m, 1H), 6.78 – 6.70 (m, 1H), 4.11 – 4.01 (m, 4H), 3.73 (s, 1H), 1.91 – 1.72 (m, 4H), 1.59 – 1.44 (m, 4H), 1.44 – 1.21 (m, 24H), 0.98 – 0.84 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.60, 152.92, 144.15, 143.20, 142.76, 124.22, 122.36, 115.75, 108.45, 73.57, 69.23, 31.97, 31.94, 30.36, 29.76, 29.70, 29.66, 29.61, 29.42, 29.38, 29.32, 26.10, 22.72, 14.15. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2854, 1718, 1623, 1586, 1510, 1467, 1430, 1387, 1335, 1116, 1011, 960, 948, 857, 844, 801, 793, 759, 755, 737, 725, 669, 656. **ESI-MS:** calculated for C₄₁H₆₇NO₄: 681.53, found: 682.5405

***N*-(4-Aminophenyl)-3,4-bis(decyloxy)benzamide (6f)**

According to general procedure G: 800 mg 3,4-bis(decyloxy)-*N*-(4-nitrophenyl)benzamide (**5f**) (1.4 mmol, 1 eq.) was dissolved in 15 mL DCM and 5 wt% of Pd/C was added. After workup the crude product was used without further purification. **Yield:** 541 mg (1.03 mmol; 74 %) colorless solid. **T_m:** 124 – 127 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.65 – 7.56 (m, 1H), 7.48 – 7.28 (m, 4H), 6.93 – 6.84 (m, 1H), 6.73 – 6.63 (m, 2H), 4.13 – 3.96 (m, 4H), 3.63 (s, 1H), 1.99 – 1.74 (m, 4H), 1.57 – 1.17 (m, 29H), 0.98 – 0.78 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.22, 152.04, 149.08, 143.33, 129.52, 127.56, 122.19, 119.38, 115.50, 112.81, 112.28, 69.37, 69.17, 31.94, 29.64, 29.60, 29.43, 29.37, 29.21, 29.14, 26.01, 22.71, 14.15. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2851, 1684, 1653, 1646, 1635, 1617, 1577, 1559, 1539, 1517, 1507, 1490, 1472, 1457, 1430, 1324, 1270, 1239, 1212, 668, 662, 658. **ESI-MS:** calculated for C₃₃H₅₂N₂O₃: 524.40, found: 525.4074.

3,4-Bis(decyloxy)phenyl 4-aminobenzoate (6g)

According to general procedure G: 800 mg 3,4-bis(decyloxy)phenyl 4-nitrobenzoate benzoate (**5g**) (1.4 mmol, 1 eq.) was dissolved in 15 mL DCM and 5 wt% of Pd/C was added. After workup the crude product was used without further purification. **Yield:** 360 mg (0.69 mmol; 48 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.03 – 7.96 (m, 2H), 6.88 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.75 – 6.65 (m, 4H), 4.14 (s, 2H), 4.03 – 3.92 (m, 4H), 1.88 – 1.74 (m, 4H), 1.50 – 1.40 (m, 4H), 1.37 – 1.22 (m, 26H), 0.93 – 0.81 (m, 7H). **¹³C NMR**

(75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.78, 146.66, 132.30, 114.38, 113.92, 113.18, 107.93, 69.94, 69.18, 31.93, 29.63, 29.46, 29.38, 29.18, 26.05, 22.71, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3412, 3334, 3235, 2919, 2850, 1705, 1642, 1595, 1576, 1514, 1467, 1442, 1426, 1390, 1310, 1283, 1265, 1222, 1173, 1158, 1130, 1067, 1024, 878, 844, 795, 698, 684, 668, 654. **ESI-MS:** calculated for C₃₃H₅₁N₈O₈ 526.3891, found: 526.3892.

3-Aminophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (6h)

According to general procedure G: 1330 mg 3-nitrophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (**5h**) (2.4 mmol, 1 eq.) was dissolved in 15 mL DCM and 5 wt% of Pd/C was added. After workup the crude product was used without further purification. **Yield:** 1300 mg (2.4 mmol; 99 %) colorless solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.79 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.21 – 7.12 (m, 1H), 6.92 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.62 – 6.51 (m, 3H), 4.11 – 4.02 (m, 4H), 1.92 – 1.73 (m, 4H), 1.57 – 1.18 (m, 30H), 0.93 – 0.83 (m, 6H).

9.2.7 Triarylaminohaptazines

*N*²,*N*⁵,*N*⁸-Tris(4-(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H2)

(Aniline according to general procedure H. Used without further purification or analysis.) According to general procedure I: 393 mg (1.42 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 1.17 g (4.7 mmol, 3.3 eq.) 4-(decyloxy)aniline as well as 0.56 mL pyridine were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 516 mg (0.56 mmol; 40 %) beige solid. **T_m:** 233 – 262 °C. **¹H NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.73 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 7.51 – 7.37 (m, 4H), 6.88 – 6.65 (m, 4H), 3.90 – 3.80 (m, 4H), 2.43 (s, 3H), 1.70 (p, J = 6.7 Hz, 4H), 1.38 (p, J = 7.1 Hz, 4H), 1.34 – 1.16 (m, 25H), 0.84 (t, J = 6.9 Hz, 6H). **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 161.99, 156.54, 156.44, 156.33, 155.36, 130.00, 129.77, 129.66, 123.69, 123.55, 123.30, 123.18, 114.68, 114.59, 114.46, 68.23, 31.90, 29.60, 29.57, 29.46, 29.44, 29.33, 29.29, 29.26, 26.05, 26.03, 22.69, 14.15. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1634, 1593, 1539, 1501, 1456, 1420, 1369, 1301, 1241, 824, 801. **FD-MS:** calculated for C₅₄H₇₈N₁₀O₃: 914.63, found: 915.40.

***N*²,*N*⁵,*N*⁸-tris(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H2)**

(Aniline according to general procedure H. Used without further purification or analysis.) According to general procedure I: 207 mg (0.75 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 1.0 g (2.5 mmol, 3.2 eq.) 3,4-bis(decyloxy)aniline as well as 0.3 mL pyridine were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 423 mg (0.31 mmol; 41 %) yellowish solid. **T_m:** 185 – 192 °C. **¹H NMR (600 MHz, CDCl₃):** 8.77 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.21 – 7.09 (m, 3H), 7.09 – 7.01 (m, 1H), 6.78 – 6.72 (m, 2H), 3.99 – 3.85 (m, 8H), 2.47 – 2.27 (m, 5H), 1.81 – 1.67 (m, 8H), 1.48 – 1.34 (m, 9H), 1.35 – 1.13 (m, 49H), 0.91 – 0.77 (m, 12H). **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 162.07, 155.30, 153.95, 149.69, 149.20, 149.15, 149.04, 146.84, 146.63, 146.53, 144.78, 133.06, 130.50, 130.17, 115.09, 114.66, 114.55, 114.20, 114.14, 114.01, 113.87, 109.53, 108.97, 70.09, 69.67, 69.64, 69.60, 69.50, 69.28, 69.21, 69.04, 31.93, 31.91, 29.67, 29.65, 29.62, 29.60, 29.54, 29.52, 29.50, 29.47, 29.43, 29.39, 29.36, 29.32, 29.30, 29.27, 26.12, 26.09, 26.06, 26.03, 22.69, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1645, 1599, 1544, 1502, 1464, 1424, 1256, 1227, 1127, 1017, 801, 615. **FD-MS:** calculated for C₈₄H₁₃₈N₁₀O₆: 1383.08, found: 1384.59.

***N*²,*N*⁵,*N*⁸-Tris(3,5-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H3)**

(Aniline according to general procedure H. Used without further purification or analysis.) According to general procedure I: 345 mg (1.25 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 1.7 g (4.2 mmol, 3.2 eq.) 3,5-bis(decyloxy)aniline as well as 0.79 mL pyridine were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 802 mg (0.58 mmol; 46 %) yellowish solid. **T_m:** 150 – 169 °C. **¹H NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.18 (s, 1H), 6.87 (s, 2H), 6.10 (s, 2H), 3.86 – 3.77 (m, 8H), 2.36 (s, 7H), 1.74 – 1.58 (m, 10H), 1.33 (p, *J* = 7.4 Hz, 12H), 1.29 – 1.11 (m, 68H), 0.82 (t, *J* = 6.9 Hz, 17H). **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 162.39, 160.48, 160.27, 155.42, 139.48, 107.74, 100.07, 96.18, 67.98, 31.89, 29.61, 29.59, 29.54, 29.51, 29.47, 29.40, 29.36, 29.33, 29.31, 29.26, 29.17, 26.07, 26.03, 25.99, 22.67, 14.13. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1645, 1600, 1544, 1511, 1429, 1342, 1285, 1163, 1058, 804. **FD-MS:** calculated for C₈₄H₁₃₈N₁₀O₆: 1383.08, found: 1384.28.

***N*²,*N*⁵,*N*⁸-Tris(3,4,5-tris(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H4)**

(Aniline according to general procedure H. Used without further purification or analysis.) According to general procedure I: 88 mg (0.36 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 650 mg (1.2 mmol, 3.2 eq.) 3,4,5-tris(decyloxy)aniline as well as 0.4 mL pyridine were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 398 mg (0.25 mmol; 70 %) yellowish solid. **T_m:** ca. 90 °C. **¹H NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.62 – 8.40 (m, 1H), 6.87 – 6.82 (m, 1H), 6.78 (s, 2H), 3.94 – 3.81 (m, 9H), 2.43 – 2.17 (m, 6H), 1.77 – 1.62 (m, 9H), 1.44 – 1.34 (m, 9H), 1.34 – 1.12 (m, 57H), 0.87 – 0.77 (m, 14H). **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 153.00, 152.94, 135.69, 132.49, 102.21, 101.65, 101.40, 100.99, 73.51, 69.26, 31.93, 31.90, 30.29, 29.75, 29.67, 29.63, 29.61, 29.53, 29.51, 29.48, 29.43, 29.41, 29.39, 29.36, 26.15, 26.13, 26.10, 22.69, 22.68, 14.13. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2852, 1644, 1597, 1523, 1496, 1467, 1436, 1371, 1347, 1113, 801. **FD-MS:** calculated for C₁₁₄H₁₃₉₈N₁₀O₆: 1851.53, found: 1851.76.

(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(decyloxy)benzoate) (Hpz_{3,4}Est_{C10})

According to general procedure I: 91 mg (0.33 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 580 mg (1.1 mmol, 3 eq.) 4-aminophenyl-3,4-bis(decyloxy)benzoate (**6a**) as well as 0.13 mL pyridine were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 310 mg (0.18 mmol; 55 %) beige solid. **T_m:** 190 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.88 – 8.70 (m, 2H), 8.50 – 8.33 (m, 1H), 7.83 – 7.59 (m, 11H), 7.19 – 7.08 (m, 5H), 6.96 – 6.85 (m, 3H), 4.15 – 3.93 (m, 12H), 2.24 – 2.09 (m, 17H), 1.89 – 1.74 (m, 12H), 1.54 – 1.40 (m, 13H), 1.40 – 1.14 (m, 79H), 0.92 – 0.79 (m, 19H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.07, 162.53, 155.80, 153.83, 148.62, 147.65, 135.06, 124.38, 122.90, 122.46, 122.13, 121.39, 114.56, 111.90, 69.34, 69.04, 40.49, 40.28, 40.07, 39.86, 39.66, 31.89, 29.67, 29.60, 29.59, 29.55, 29.47, 29.40, 29.37, 29.33, 29.17, 29.03, 26.00, 25.95, 22.67, 14.11. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922, 2853, 1726, 1656, 1650, 1643, 1600, 1562, 1547, 1537, 1510, 1502, 1468, 1421, 1377, 1345, 1266, 1191, 1167, 1132, 1078, 1016, 802, 736, 704, 669. **FD-MS:** calculated for C₁₀₅H₁₅₀N₁₀O₁₂: 1743.14, found: 1742.78.

(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediy))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(dodecyloxy)benzoate) Hpz_{3,4}Est_{C12}

According to general procedure I: 33 mg (0.12 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 210 mg (0.36 mmol, 3 eq.) 4-aminophenyl-3,4-bis(dodecyloxy)benzoate (**6b**) as well as 0.1 mL pyridine were dissolved in 10 mL abs. toluene **Yield:** 85 mg (0.04 mmol; 37 %) beige solid. **T_m:** 190 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.07 – 8.91 (m, 2H), 7.78 – 7.49 (m, 11H), 7.16 – 7.04 (m, 5H), 6.92 – 6.79 (m, 3H), 4.07 – 3.93 (m, 12H), 2.23 (s, 10H), 1.85 – 1.72 (m, 12H), 1.48 – 1.36 (m, 12H), 1.36 – 1.07 (m, 101H), 0.86 – 0.76 (m, 18H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.08, 162.48, 155.74, 153.78, 148.57, 147.52, 135.20, 124.36, 122.38, 122.19, 122.06, 121.33, 114.44, 111.81, 69.30, 69.00, 40.48, 40.34, 40.20, 40.06, 39.92, 39.78, 39.65, 31.90, 29.68, 29.64, 29.61, 29.60, 29.40, 29.38, 29.35, 29.15, 29.02, 26.00, 25.95, 22.68, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2850, 1733, 1645, 1601, 1550, 1503, 1467, 1422, 1389, 1345, 1288, 1270, 1194, 1168, 1134, 1082, 1016, 800, 753, 722, 669. **FD-MS:** calculated for C₁₁₇H₁₇₄N₁₀O₁₂: 1911.33, found: 1910.26.

(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediy))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate) Hpz_{3,4}Est_{C14}

According to general procedure I: 69 mg (0.25 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 420 mg (0.76 mmol, 3 eq.) 4-aminophenyl-3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate (**6c**) as well as 0.2 mL pyridine were dissolved in 15 mL abs. toluene **Yield:** 340 mg (0.16 mmol; 65 %) beige solid. **T_m:** 190 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.05 – 8.45 (m, 1H), 7.82 – 7.56 (m, 11H), 7.17 – 7.07 (m, 5H), 6.94 – 6.82 (m, 3H), 4.11 – 3.94 (m, 12H), 2.33 – 2.14 (m, 8H), 1.89 – 1.74 (m, 12H), 1.52 – 1.40 (m, 13H), 1.39 – 1.15 (m, 133H), 0.90 – 0.80 (m, 19H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.06, 162.70, 162.49, 155.75, 153.81, 148.61, 147.61, 135.11, 124.37, 122.95, 122.43, 122.08, 121.39, 114.53, 111.87, 69.33, 69.02, 31.91, 29.70, 29.65, 29.62, 29.42, 29.40, 29.35, 29.19, 29.05, 26.02, 25.97, 22.67, 14.12. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919, 2850, 1726, 1657, 1650, 1644, 1631, 1619, 1601, 1572, 1563, 1552, 1548, 1536, 1530, 1514, 1503, 1484, 1468, 1454, 1426, 1389, 1384, 1371, 1345, 1271, 1198, 1168, 1136, 801. **FD-MS:** calculated for C₁₂₉H₁₉₈N₁₀O₁₂: 2079.52, found: 2080.12.

(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediy))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate) (Hpz_{3,4}Est_{8.1.1})

According to general procedure I: 113 mg (0.4 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 666 mg (1.27 mmol, 3.1 eq.) 4-aminophenyl 3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate (**6d**) as well as 0.2 mL pyridine were dissolved in 15 mL abs. toluene **Yield:** 276 mg (0.1 mmol; 25 %) beige solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.84 – 7.76 (m, 3H), 7.71 – 7.61 (m, 7H), 7.22 – 7.15 (m, 5H), 6.95 – 6.88 (m, 3H), 4.16 – 4.03 (m, 12H), 1.95 – 1.84 (m, 6H), 1.78 – 1.59 (m, 19H), 1.57 – 1.45 (m, 9H), 1.39 – 1.07 (m, 74H), 1.01 – 0.91 (m, 21H), 0.91 – 0.77 (m, 51H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.06, 162.49, 155.90, 153.81, 148.67, 148.06, 134.38, 124.39, 122.46, 121.39, 114.39, 111.80, 67.67, 67.46, 39.25, 37.41, 37.38, 37.36, 37.34, 36.12, 35.96, 29.95, 29.73, 28.00, 24.74, 22.73, 22.63, 19.74, 19.72. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2925, 2869, 1734, 1653, 1603, 1559, 1540, 1507, 1473, 1424, 1375, 1273, 1196, 1168, 1142, 1051, 1025, 766, 756, 751, 677, 668. **FD-MS:** calculated for C₁₀₅H₁₅₀N₁₀O₁₂: 1743.14, found: 1744.89.

(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediy))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4,5-tris(decyloxy)benzoate) (Hpz_{3,4,5}Est₁₀)

According to general procedure I: 170 mg (0.61 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 1300 mg (1.84 mmol, 3 eq.) 4-aminophenyl-3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (**6e**) as well as 0.5 mL pyridine were dissolved in 20 mL abs. toluene **Yield:** 812 mg (0.37 mmol; 60 %) beige solid. **T_m:** 90 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.06 – 8.94 (m, 2H), 7.72 – 7.62 (m, 5H), 7.37 – 7.30 (m, 6H), 7.15 – 7.04 (m, 6H), 4.05 – 3.93 (m, 18H), 2.26 (s, 4H), 1.82 – 1.64 (m, 18H), 1.49 – 1.37 (m, 18H), 1.36 – 1.07 (m, 114H), 0.83 (td, J = 6.9, 3.4 Hz, 28H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.08, 162.52, 155.77, 152.92, 147.46, 142.87, 135.29, 123.74, 122.84, 122.43, 122.19, 122.05, 108.40, 73.54, 69.19, 40.32, 40.19, 40.05, 39.91, 39.77, 31.92, 31.89, 30.32, 29.71, 29.68, 29.66, 29.62, 29.56, 29.55, 29.38, 29.34, 29.27, 26.07, 26.03, 22.69, 22.67, 14.13. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1733, 1653, 1603, 1586, 1540, 1500, 1467, 1423, 1378, 1335, 1186, 1165, 1115, 1017, 960, 862, 798, 753, 721, 703, 677, 669. **FD-MS:** calculated for C₁₃₅H₂₁₀N₁₀O₁₅: 2211.60, found: 2211.84.

***N,N',N''*-((1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl))tris(3,4-bis(decyloxy)benzamide) (Hpz_{3,4}Amd_{C10})**

According to general procedure I: 91 mg (0.33 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 540 mg (1.0 mmol, 3 eq.) *N*-(4-aminophenyl)-3,4-bis(decyloxy)benzamide (**6f**) as well as 0.2 mL pyridine were dissolved in 10 mL abs. toluene **Yield**: 326 mg (0.19 mmol; 57 %) beige solid. **T_m**: 100 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 8.48 – 8.34 (m, 2H), 7.66 – 7.32 (m, 12H), 6.87 – 6.76 (m, 3H), 6.65 – 6.57 (m, 3H), 4.08 – 3.83 (m, 12H), 2.49 – 2.31 (m, 12H), 1.84 – 1.63 (m, 12H), 1.47 – 1.03 (m, 94H), 0.89 – 0.67 (m, 18H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 165.08, 162.52, 155.77, 152.92, 147.46, 142.87, 135.29, 123.74, 122.84, 122.43, 122.19, 122.05, 108.40, 73.54, 69.19, 40.32, 40.19, 40.05, 39.91, 39.77, 31.92, 31.89, 30.32, 29.71, 29.68, 29.66, 29.62, 29.56, 29.55, 29.38, 29.34, 29.27, 26.07, 26.03, 22.69, 22.67, 14.13. **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1733, 1653, 1603, 1586, 1540, 1500, 1467, 1423, 1378, 1335, 1186, 1165, 1115, 1017, 960, 862, 798, 753, 721, 703, 677, 669. **FD-MS**: calculated for C₁₃₅H₂₁₀N₁₀O₁₅: 2211.60, found: 2211.84.

Tris(3,4-bis(decyloxy)phenyl) 4,4',4''-(1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tribenzoate (HAZ_{3,4}Est_{inv})

According to general procedure I: 213 mg (0.7 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine and 1220 mg (2.3 mmol, 3 eq.) 3,4-bis(decyloxy)phenyl 4-aminobenzoate (**6g**) as well as 0.5 mL pyridine were dissolved in 20 mL abs. toluene **Yield**: 215 mg (0.12 mmol; 17 %) beige solid. **T_m**: 205 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 9.30 (s, 2H), 8.17 – 7.98 (m, 5H), 7.90 – 7.74 (m, 6H), 6.88 – 6.82 (m, 3H), 6.76 – 6.65 (m, 6H), 3.98 – 3.87 (m, 12H), 1.95 (s, 7H), 1.81 – 1.73 (m, 12H), 1.47 – 1.37 (m, 13H), 1.37 – 1.18 (m, 87H), 0.90 – 0.80 (m, 21H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 164.89, 162.71, 155.93, 149.73, 146.86, 144.62, 142.16, 131.01, 125.03, 120.54, 114.04, 113.02, 107.69, 77.30, 77.09, 76.87, 69.80, 69.18, 40.49, 40.35, 40.21, 40.07, 39.93, 39.80, 39.66, 31.94, 29.70, 29.68, 29.66, 29.63, 29.61, 29.54, 29.49, 29.45, 29.39, 29.26, 29.18, 26.06, 26.05, 22.71, 14.16. **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2854, 1730, 1653, 1596, 1559, 1501, 1466, 1420, 1387, 1259, 1223, 1177, 1154, 1072, 1019, 803, 759, 668. **FD-MS**: calculated for C₁₀₅H₁₅₀N₁₀O₁₂: 1743.14, found: 1743.11.

(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediy))tris(benzene-3,1-diyl) tris(3,4-bis(decyloxy)benzoate) (HAZ_{3,4}Est_{meta})

According to general procedure I: 213 mg (0.7 mmol, 1 eq.) of trichloroheptazine (**9**) and 1220 mg (2.3 mmol, 3 eq.) 3-aminophenyl-3,4-bis(decyloxy)benzoate (**6h**) as well as 0.5 mL pyridine were dissolved in 20 mL abs. toluene **Yield:** 215 mg (0.12 mmol; 17 %) beige solid. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.30 – 9.19 (m, 2H), 7.77 – 7.64 (m, 5H), 7.64 – 7.50 (m, 4H), 7.46 – 7.36 (m, 3H), 6.94 – 6.79 (m, 6H), 4.08 – 3.92 (m, 12H), 2.27 – 2.08 (m, 7H), 1.87 – 1.72 (m, 12H), 1.49 – 1.08 (m, 97H), 0.86 – 0.80 (m, 20H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 164.94, 162.51, 155.72, 153.87, 151.19, 148.64, 139.01, 129.40, 124.38, 121.25, 118.49, 117.81, 114.69, 114.41, 111.81, 69.35, 69.05, 40.47, 40.33, 40.19, 40.05, 39.91, 39.77, 39.64, 31.90, 29.62, 29.61, 29.57, 29.42, 29.39, 29.35, 29.16, 29.02, 26.01, 25.96, 22.68, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2925, 2853, 1729, 1645, 1597, 1545, 1511, 1488, 1437, 1373, 1290, 1270, 1244, 1203, 1174, 1143, 1077, 1011, 809. **FD-MS:** calculated for C₁₀₅H₁₅₀N₁₀O₁₂: 1743.14, found: 1743.11.

9.2.8 Tristriazolotriazines

3,7,11-Tris(4-decyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine (4-TTT)^[104]

According to general procedure J: 72.7 mg (0.24 mmol, 3 eq.) 5-(4-decyloxyphenyl)tetrazole (**4f**), 14 mg (0.08 mmol, 1 eq.) cyanuric chloride, and 0.04 mL collidine in 4 mL dry toluene. Reaction time: 3 h at 80 °C, then 12 h at 110 °C. Work-up: filtration over basic aluminum oxide, solvent removal under reduced pressure. **Yield:** 31.5 mg (0.04 mmol; 40 %) beige solid. **T_m:** 76 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.13 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 4.08 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.90 – 1.78 (m, 2H), 1.63 – 1.45 (m, 16H), 1.45 – 1.20 (m, 12H), 0.96 – 0.84 (m, 3H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1609, 1592, 1484, 1468, 1427, 1294, 1252, 1178, 1006, 831, 729, 669, 663.

3,7,11-Tris(3,4-Bis(decyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin (3,4-TTT)^[104]

According to general procedure J: 459 mg (1 mmol, 3 eq.) 5-(3,4-Bis(decyloxy)phenyl)tetrazol (**4b**), 61 mg (0.33 mmol, 1 eq.) cyanuric chloride, and 0.06 mL collidine in 8 mL dry toluene. Reaction time: 3 h at 80 °C, then 12 h at 110 °C.

Work-up: filtration over basic aluminum oxide, solvent removal under reduced pressure.

Yield: 410 mg (0.3 mmol; 91 %) beige solid **T_m:** 89 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.85 – 7.78 (m, 1H), 7.72 – 7.67 (m, 1H), 7.06 – 6.99 (m, 1H), 4.16 – 4.05 (m, 4H), 1.93 – 1.79 (m, 4H), 1.53 – 1.23 (m, 28H), 0.94 – 0.82 (m, 6H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1595, 1574, 1524, 1490, 1466, 1437, 1369, 1329, 1260, 1006, 881, 805, 713, 698.

3,7,11-Tris(3,5-Bis(decyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine (3,5-TTT)^[104]

According to general procedure J: 459 mg (1 mmol, 3 eq.) 5-(3,5-Bis(decyloxy)phenyl)tetrazol (**4e**), 61 mg (0.33 mmol, 1 eq.) cyanuric chloride, and 0.06 mL collidine in 8 mL dry toluene. Reaction time: 3 h at 80 °C, then 12 h at 110 °C. Work-up: filtration over basic aluminum oxide, solvent removal under reduced pressure. **Yield:** 235 mg (0.17 mmol; 52 %) beige solid **T_m:** 115 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.25 – 7.23 (m, 2H), 6.73 – 6.66 (m, 1H), 4.01 (t, 4H), 1.80 (p, 4H), 1.51 – 1.40 (m, 4H), 1.38 – 1.22 (m, 24H), 0.87 (t, 6H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2852, 1594, 1569, 1464, 1437, 1391, 1336, 1167, 1056, 1011, 854, 717, 686.

3,7,11-Tris(3,4,5-Tris(decyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine (3,4,5-TTT)^[104]

According to general procedure J: 320 mg (0.51 mmol, 3 eq.) 5-(3,4,5-Tris(decyloxy)phenyl)tetrazol, 32 mg (0.17 mmol, 1 eq.) cyanuric chloride, and 0.04 mL collidine in 5 mL dry toluene. Reaction time: 3 h at 80 °C, then 12 h at 110 °C. Work-up: filtration over basic aluminum oxide, solvent removal under reduced pressure. **Yield:** 150 mg (0.08 mmol; 47 %) beige solid **T_m:** 126 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.43 (s, 2H), 4.07 (t, 6H), 1.88 – 1.74 (m, 6H), 1.54 – 1.42 (m, 6H), 1.39 – 1.22 (m, 36H), 0.91 – 0.84 (m, 9H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 153.02, 151.23, 141.28, 140.61, 118.23, 108.75, 77.35, 77.24, 77.04, 76.72, 73.67, 69.33, 31.97, 31.93, 31.90, 30.39, 29.79, 29.77, 29.74, 29.72, 29.68, 29.64, 29.62, 29.59, 29.56, 29.54, 29.53, 29.51, 29.47, 29.43, 29.41, 29.38, 29.36, 29.33, 26.15, 26.12, 22.75, 22.73, 22.71, 14.15, 14.13.

9.2.9 TOBEs and TOPYs

1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE₈)

According to general procedure K: 44 mg (0.2 mmol, 1 eq.) of pyromellitic dianhydride and 322 mg (0.8 mmol, 4 eq.) (3,4-Di(octyloxy)phenyl)-tetrazole (**4a**) as well as 0.25 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 168 mg (0.1 mmol; 53 %) yellowish solid. **T_m:** 127 – 136 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.89 (s, 2H), 7.53 – 7.45 (m, 8H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 4.00 (dt, *J* = 15.7, 6.6 Hz, 16H), 1.88 – 1.75 (m, 16H), 1.52 – 1.43 (m, 16H), 1.40 – 1.20 (m, 64H), 0.93 – 0.84 (m, 24H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 166.04, 161.26, 152.67, 149.37, 132.78, 126.07, 120.78, 115.14, 112.78, 111.30, 69.29, 69.11, 31.85, 31.83, 29.73, 29.42, 29.37, 29.30, 29.28, 29.18, 29.08, 26.05, 25.99, 22.70, 22.69, 14.12. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2851, 1605, 1510, 1500, 1475, 1466, 1453, 1389, 1270, 1220, 1135, 1066, 1041, 1017, 964, 809. **FD-MS:** calculated for C₁₀₂H₁₄₈N₈O₁₂: 1677.12, found: 1677.90.

1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE₁₀)

According to general procedure K: 44 mg (0.2 mmol, 1 eq.) of pyromellitic dianhydride and 389 mg (0.8 mmol, 4 eq.) (3,4-Di(decyloxy)phenyl)-tetrazole (**4b**) as well as 0.25 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 72 mg (0.06 mmol; 19 %) yellowish solid. **T_m:** 135 – 148 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.89 (s, 2H), 7.53 – 7.44 (m, 8H), 6.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 4.00 (dt, *J* = 11.7, 6.6 Hz, 16H), 1.91 – 1.74 (m, 16H), 1.57 – 1.41 (m, 16H), 1.28 (q, *J* = 6.9 Hz, 196H), 0.94 – 0.82 (m, 24H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 166.04, 161.26, 152.67, 149.37, 132.78, 126.06, 120.79, 115.13, 112.77, 111.29, 69.29, 69.10, 31.95, 29.68, 29.64, 29.60, 29.48, 29.43, 29.40, 29.37, 29.18, 29.07, 26.07, 26.00, 22.71, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1604, 1510, 1500, 1467, 1410, 1389, 1270, 1219, 1136, 1074, 1020, 809. **FD-MS:** calculated for C₁₁₈H₁₈₀N₈O₁₂: 1902.78, found: 1903.05.

1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE₁₂)

According to general procedure K: 44 mg (0.2 mmol, 1 eq.) of pyromellitic dianhydride and 412 mg (0.8 mmol, 4 eq.) (3,4-Di(dodecyloxy)phenyl)-tetrazole (**4c**) as well as 0.25 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 69 mg (0.03 mmol; 16 %) yellowish solid. **T_m:** 122 – 143 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.92 (s, 2H), 7.54 – 7.47 (m, 8H), 6.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 4.02 (dt, *J* = 15.7, 6.6), 1.91 – 1.79 (m, 19H), 1.48 (s, 22H), 1.29 (d, *J* = 6.3 Hz, 190H), 0.94 – 0.86 (m, 36H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 166.04, 161.26, 152.68, 149.38, 132.79, 126.07, 120.78, 115.14, 112.78, 111.30, 69.29, 69.11, 31.95, 29.76, 29.73, 29.71, 29.69, 29.65, 29.49, 29.44, 29.40, 29.19, 29.09, 26.07, 26.01, 22.72, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2850, 1603, 1559, 1509, 1499, 1466, 1388, 1270, 1219, 1137, 1076, 1011, 809. **FD-MS:** calculated for C₁₃₄H₂₁₂N₈O₁₂: 2125.62, found: 2125.47.

1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE_{8.1.1})

According to general procedure K: 44 mg (0.2 mmol, 1 eq.) of pyromellitic dianhydride and 389 mg (0.8 mmol, 4 eq.) 5-(3,4-Di((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1H-tetrazole (**4d**) as well as 0.25 mL DIPEA were dissolved in 10 mL of abs. toluene. **Yield:** 162 mg (0.08 mmol; 43 %) yellowish solid. **T_m:** 93 – 106 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.90 (s, 2H), 7.55 – 7.49 (m, 8H), 6.88 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 4.07 (dt, *J* = 13.9, 6.3 Hz, 16H), 1.97 – 1.84 (m, 8H), 1.75 – 1.58 (m, 29H), 1.55 (dtd, *J* = 13.3, 6.7, 1.8 Hz, 9H), 1.41 – 1.24 (m, 36H), 1.24 – 1.13 (m, 24H), 0.97 (dd, *J* = 6.4, 3.9 Hz, 24H), 0.89 (dd, *J* = 6.6, 2.1 Hz, 48H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 166.05, 161.24, 152.66, 149.38, 132.75, 126.11, 120.75, 115.13, 112.66, 111.19, 67.63, 67.49, 39.25, 37.41, 37.38, 37.35, 36.11, 35.99, 35.98, 29.96, 28.00, 24.75, 24.73, 22.72, 22.63, 19.70. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2926, 2871, 1607, 1506, 1472, 1385, 1268, 1215, 1139, 1019, 741, 708, 676. **FD-MS:** calculated for C₁₁₈H₁₈₀N₈O₁₂: 1901.37, found: 1903.00.

2,3,5,6-Tetrakis(5-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY₈)

According to general procedure K: 102 mg (0.4 mmol, 1 eq.) of pyrazine tetracarboxylic acid and 644 mg (1.6 mmol, 4 eq.) (3,4-Di(octyloxy)phenyl)-tetrazole (**4a**) as well as 0.5 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 512 mg (0.3 mmol; 76 %)

yellowish solid. **T_m**: 95 – 118 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 7.74 – 7.62 (m, 8H), 6.96 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 4.08 (td, *J* = 6.6, 2.8 Hz, 16H), 1.95 – 1.79 (m, 16H), 1.57 – 1.43 (m, 16H), 1.44 – 1.23 (m, 64H), 0.91 (q, *J* = 3.8 Hz, 24H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 166.65, 159.20, 153.01, 149.40, 139.08, 121.35, 115.01, 112.79, 111.76, 69.38, 69.14, 31.84, 31.82, 29.39, 29.36, 29.28, 29.16, 29.07, 26.03, 25.99, 22.69, 14.12, 14.10. **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2854, 1604, 1559, 1506, 1491, 1466, 1448, 1395, 1261, 1221, 1141, 1074, 1023, 969, 740, 722, 657. **FD-MS**: calculated for C₁₀₀H₁₄₈N₁₀O₁₂: 1681.13, found: 1680.21.

1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY₁₀)

According to general procedure K: 51 mg (0.2 mmol, 1 eq.) of pyrazine tetracarboxylic acid and 389 mg (0.8 mmol, 4 eq.) (3,4-Di(decyloxy)phenyl)-tetrazole (**4b**) as well as 0.25 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield**: 241 mg (0.12 mmol; 63 %) yellowish solid. **T_m**: 90 – 111 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 7.70 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 4H), 7.65 (d, *J* = 2.0 Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 4.12 – 4.04 (m, 16H), 1.94 – 1.81 (m, 16H), 1.56 – 1.45 (m, 17H), 1.44 – 1.22 (m, 100H), 0.96 – 0.86 (m, 24H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 166.65, 159.20, 153.02, 149.40, 139.08, 121.35, 115.01, 112.79, 111.76, 69.38, 69.14, 31.94, 29.65, 29.63, 29.61, 29.59, 29.45, 29.41, 29.38, 29.17, 29.08, 26.04, 26.00, 22.71, 14.14, 14.13. **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2852, 1604, 1559, 1540, 1506, 1496, 1467, 1448, 1437, 1395, 1271, 1221, 1170, 1141, 1075, 1025, 988, 738, 723. **FD-MS**: calculated for C₁₁₆H₁₈₀N₁₀O₁₂: 1903.40, found: 1903.05.

1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY₁₂)

According to general procedure K: 51 mg (0.2 mmol, 1 eq.) of pyrazine tetracarboxylic acid and 412 mg (0.8 mmol, 4 eq.) (3,4-Di(dodecyloxy)phenyl)-tetrazole (**4c**) as well as 0.25 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield**: 311 mg (0.16 mmol; 82 %) yellowish solid. **T_m**: 83 – 100 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 7.70 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 4H), 7.65 (d, *J* = 2.0 Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 4.12 – 4.04 (m, 16H), 1.93 – 1.81 (m, 17H), 1.55 – 1.45 (m, 17H), 1.44 – 1.22 (m, 135H), 0.94 – 0.86 (m, 24H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 166.65, 159.20, 153.02, 149.40, 139.07, 121.35, 115.01, 112.79, 111.76, 69.39, 69.14, 31.95, 29.74, 29.72, 29.69, 29.66, 29.65, 29.46, 29.43, 29.40, 29.18, 29.08, 26.05, 26.00, 22.71, 14.14. **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2850, 1603, 1559,

1509, 1499, 1466, 1388, 1270, 1219, 1137, 1076, 1011, 809. **FD-MS:** calculated for $C_{132}H_{212}N_{10}O_{12}$: 2129.63, found: 2128.23.

1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY_{8.1.1})

According to general procedure K: 52 mg (0.2 mmol, 1 eq.) of pyrazine tetracarboxylic acid and 389 mg (0.8 mmol, 4 eq.) 5-(3,4-Di((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1H-tetrazole (**4d**) as well as 0.25 mL DIPEA were dissolved in 10 mL of abs. toluene. **Yield:** 131 mg (0.07 mmol; 34 %) yellowish solid. **T_m:** 93 – 109 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.73 – 7.64 (m, 8H), 6.97 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 4.17 – 4.06 (m, 16H), 1.98 – 1.87 (m, 8H), 1.77 – 1.49 (m, 40H), 1.41 – 1.31 (m, 26H), 1.24 – 1.12 (m, 30H), 1.0 – 0.94 (m, 27H), 0.91 – 0.86 (m, 62H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 166.67, 159.21, 152.99, 149.40, 139.12, 121.32, 115.00, 112.67, 111.63, 67.72, 67.53, 39.25, 37.38, 37.36, 37.34, 36.10, 35.98, 35.97, 29.96, 29.72, 28.00, 24.74, 22.72, 22.63, 19.71. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952, 2925, 2869, 1507, 1496, 1472, 1457, 1261, 668. **FD-MS:** calculated for $C_{118}H_{180}N_8O_{12}$: 1901.37, found: 1904.03.

9.2.10 λ -TOBs

1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₈)

According to general procedure L: 63 mg (0.33 mmol, 1 eq.) of trimellitic anhydride and 400 mg (1 mmol, 3 eq.) (3,4-bis(octyloxy)phenyl)-tetrazole (**4a**) as well as 0.13 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 123 mg (0.1 mmol; 29 %) brown solid. **T_m:** 120 – 134 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.81 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 8.51 (dd, J = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 8.36 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.72 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.52 – 7.38 (m, 4H), 6.99 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.81 (t, J = 8.5 Hz, 2H), 4.16 – 4.06 (m, 4H), 4.04 – 3.91 (m, 8H), 1.95 – 1.73 (m, 12H), 1.64 – 1.18 (m, 62H), 0.94 – 0.83 (m, 18H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.96, 165.82, 162.53, 162.33, 152.62, 149.57, 149.44, 131.47, 129.02, 127.25, 124.57, 120.99, 120.73, 115.71, 115.47, 115.40, 112.98, 112.87, 111.75, 111.35, 77.58, 77.16, 76.73, 69.63, 69.38, 69.20, 31.97, 29.55, 29.50, 29.41, 29.30, 29.20, 26.18, 26.11, 22.82, 14.25. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3014, 2926, 2855, 2365, 2357, 1719, 1605, 1558, 1496, 1466, 1391, 1267, 1214, 1139, 1022, 910, 867, 807, 752, 680, 666, 653. **FD-MS:** calculated for $C_{78}H_{114}N_6O_9$: 1278.86, found: 1279.00.

1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₁₀)

According to general procedure L: 50 mg (0.26 mmol, 1 eq.) of trimellitic anhydride and 350 mg (0.76 mmol, 3 eq.) (3,4-bis(decyloxy)phenyl)-tetrazole (**4b**) as well as 0.13 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 86 mg (0.06 mmol; 23 %) yellow solid. **T_m:** 122 – 136 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.81 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 8.51 (dd, J = 8.2, 1.8 Hz, 1H), 8.36 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.76 – 7.64 (m, 2H), 7.50 – 7.38 (m, 4H), 6.99 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.81 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 4.11 (m, 4H), 4.04 – 3.90 (m, 8H), 1.95 – 1.72 (m, 12H), 1.57 – 1.15 (m, 87H), 0.96 – 0.80 (m, 18H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.83, 162.20, 152.50, 149.32, 125.77, 124.44, 120.60, 115.26, 112.86, 112.76, 111.24, 77.46, 77.04, 76.61, 69.51, 69.25, 69.08, 31.94, 29.68, 29.64, 29.60, 29.48, 29.43, 29.37, 29.18, 29.08, 26.07, 26.00, 22.71, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919, 2850, 1717, 1606, 1561, 1507, 1496, 1464, 1409, 1391, 1332, 1265, 1218, 1136, 1054, 1019, 985, 940, 863, 846, 806, 771, 747, 735, 722, 697, 681, 673, 656. **FD-MS:** calculated for C₉₀H₁₃₈N₆O₉: 1447.05, found: 1447.31.

1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₁₂)

According to general procedure L: 63 mg (0.33 mmol, 1 eq.) of trimellitic anhydride and 510 mg (1 mmol, 3 eq.) (3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-tetrazole (**4c**) as well as 0.13 mL DIPEA were dissolved in 10 mL abs. toluene. **Yield:** 142 mg (0.09 mmol; 27 %) brown solid. **T_m:** 123 – 135 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.81 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 8.51 (dd, J = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 8.36 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.78 – 7.62 (m, 2H), 7.51 – 7.38 (m, 4H), 6.99 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.81 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 4.16 – 4.05 (m, 4H), 4.04 – 3.90 (m, 8H), 1.84 (m, 12H), 1.65 – 1.20 (m, 114H), 0.93 – 0.82 (m, 18H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 196.06, 170.83, 165.70, 162.21, 152.50, 149.33, 130.54, 120.87, 115.35, 112.82, 111.23, 77.46, 77.04, 76.61, 69.26, 69.08, 31.96, 29.74, 29.70, 29.65, 29.49, 29.45, 29.40, 29.19, 29.08, 26.07, 26.01, 22.72, 14.15. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2918, 2849, 2365, 2359, 1740, 1606, 1561, 1508, 1496, 1465, 1391, 1332, 1264, 1218, 1136, 1067, 1055, 1012, 969, 916, 886, 865, 807, 771, 747, 735, 722, 699, 688, 674, 657. **FD-MS:** calculated for C₁₀₂H₁₆₂N₆O₉: 1615.25, found: 1615.89.

1,2,4-Tris(2-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB_{8.1.1})

According to general procedure L: 63 mg (0.33 mmol, 1 eq.) of trimellitic anhydride and 460 mg (1 mmol, 3 eq.) 5-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1H-tetrazole (**4d**) as

well as 0.13 mL DIPEA were dissolved in 10 mL of abs. toluene. **Yield:** 112 mg (0.08 mmol; 24 %) brown solid. **T_m:** 66 – 87 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.80 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.51 (dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 8.35 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.77 – 7.64 (m, 2H), 7.52 – 7.38 (m, 4H), 7.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.83 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H), 4.21 – 4.09 (m, 4H), 4.08 – 3.94 (m, 8H), 1.91 (m, 6H), 1.78 – 1.45 (m, 24H), 1.41 – 1.08 (m, 36H), 0.96 (m, 18H), 0.87 (m, 36H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.84, 165.71, 162.42, 152.49, 149.33, 129.45, 125.83, 124.51, 120.58, 112.65, 111.12, 77.46, 77.03, 76.61, 67.84, 67.46, 39.26, 37.39, 36.13, 35.99, 29.96, 28.01, 24.75, 22.73, 22.63, 19.77, 19.69. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952, 2926, 2868, 1719, 1605, 1558, 1496, 1466, 1383, 1365, 1325, 1266, 1217, 1139, 1114, 1047, 1018, 977, 905, 861, 809, 770, 736, 700, 694, 673, 668, 655. **FD-MS:** calculated for C₉₀H₁₃₈N₆O₉: 1447.05, found: 1447.05.

9.2.11 Hybrid Materials

H1 x 4-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m:** 15 – 36 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.92 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.86 – 7.46 (m, 3H), 7.00 – 6.70 (m, 5H), 4.02 – 3.82 (m, 5H), 1.87 – 1.63 (m, 5H), 1.53 – 0.97 (m, 38H), 0.95 – 0.76 (m, 9H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2851, 1683, 1653, 1605, 1525, 1504, 1468, 1424, 1389, 1300, 1274, 1245, 1167, 1019, 826, 799, 791, 771.

H1 x 3,4-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m:** 77 – 95 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.23 (s, 1H), 7.88 – 7.49 (m, 4H), 6.98 – 6.74 (m, 3H), 4.11 – 3.82 (m, 6H), 1.92 – 1.67 (m, 6H), 1.57 – 0.98 (m, 46H), 0.98 – 0.80 (m, 10H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2917, 2848, 1683, 1612, 1531, 1506, 1468, 1429, 1390, 1268, 1221, 1213, 1133, 828, 794, 764.

H1 x 3,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m:** 3 – 21 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.01 (s, 1H), 8.60 – 8.44 (m, 1H), 7.73 – 7.48 (m, 5H), 6.92 – 6.83 (m, 5H), 6.69 – 6.64 (m, 2H), 4.03 – 3.85 (m, 14H), 1.89 – 1.67 (m, 15H), 1.56 – 1.02 (m, 105H), 0.95 – 0.75 (m, 23H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2852, 1610, 1527, 1506, 1467, 1426, 1389, 1344, 1296, 1233, 1164, 1053, 826, 768, 720.

H1 x 3,4,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 53 – 75 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.28 – 8.54 (m, 1H), 7.72 – 7.50 (m, 2H), 7.34 (s, 2H), 6.93 – 6.82 (m, 2H), 4.10 – 3.97 (m, 6H), 3.97 – 3.87 (m, 2H), 1.90 – 1.67 (m, 9H), 1.58 – 1.16 (m, 59H), 1.00 – 0.79 (m, 13H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2851, 1688, 1615, 1532, 1506, 1467, 1430, 1391, 1328, 1257, 1231, 1180, 1114, 822.

H1 x 3-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 88 – 100 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.21 – 8.83 (m, 1H), 8.63 – 8.42 (m, 0H), 7.79 – 7.48 (m, 4H), 7.37 – 7.27 (m, 1H), 7.14 – 7.01 (m, 1H), 6.95 – 6.72 (m, 3H), 4.05 – 3.82 (m, 4H), 1.91 – 1.66 (m, 5H), 1.58 – 1.00 (m, 35H), 1.00 – 0.77 (m, 8H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2852, 1610, 1527, 1505, 1468, 1425, 1388, 1271, 1233, 1177, 826, 797, 753.

H1 x 3,4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 131 – 151 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.13 – 7.84 (m, 1H), 7.52 – 7.39 (m, 3H), 7.30 (dd, *J* = 8.1, 2.1 Hz, 1H), 6.88 – 6.72 (m, 3H), 6.12 (s, 1H), 4.08 – 3.96 (m, 2H), 3.96 – 3.79 (m, 3H), 1.89 – 1.61 (m, 7H), 1.56 – 1.15 (m, 39H), 0.98 – 0.81 (m, 9H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2852, 1610, 1527, 1505, 1468, 1425, 1388, 1271, 1233, 1177, 826, 797, 753.

H1 x 3,4,5-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 95 – 122 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.28 (s, 0H), 7.97 (s, 1H), 7.54 – 7.41 (m, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.88 – 6.74 (m, 2H), 6.03 (s, 2H), 4.08 – 3.94 (m, 7H), 3.94 – 3.81 (m, 2H), 1.90 – 1.66 (m, 9H), 1.56 – 1.11 (m, 62H), 0.98 – 0.77 (m, 13H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3358, 3154, 2921, 2852, 1677, 1608, 1577, 1532, 1505, 1468, 1427, 1380, 1317, 1236, 1176, 1115, 1013, 827, 789, 719, 687, 668.

H1 x 4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 85 – 137 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.85 – 7.67 (m, 2H), 7.59 – 7.35 (m, 2H), 6.99 – 6.65 (m, 4H), 5.99 (s, 2H), 4.06 – 3.81 (m, 4H), 2.01 – 1.61 (m, 5H), 1.60 – 1.01 (m, 32H), 0.99 – 0.73 (m, 7H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3387, 3175, 2922, 2853, 1645, 1605, 1548, 1510, 1472, 1423, 1392, 1306, 1246, 1175, 1147, 1120, 1015, 843, 801, 660.

H1 x 3,4-Amid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: 92 – 120 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.18 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.59 – 7.41 (m, 4H), 7.38 – 7.30 (m, 1H), 6.95 – 6.74 (m, 4H), 6.02 (s, 1H), 4.16 – 3.99 (m, 3H), 3.99 – 3.83 (m, 3H), 2.15 – 1.66 (m, 9H), 1.59 – 1.02 (m, 55H), 1.02 – 0.78 (m, 10H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3357, 3174, 2921, 2851, 1643, 1596, 1547, 1506, 1466, 1422, 1376, 1301, 1235, 1175, 1151, 1121, 1031, 872, 826, 801, 720, 661.

H1 x 3,4-Acid_{8.1.1}

According to general procedure M. **T_m**: -13 – 30 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.28 – 9.06 (m, 1H), 7.79 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 2H), 7.74 – 7.52 (m, 5H), 6.98 – 6.80 (m, 5H), 4.18 – 4.03 (m, 8H), 4.02 – 3.88 (m, 3H), 1.98 – 1.44 (m, 23H), 1.44 – 1.24 (m, 35H), 1.24 – 1.10 (m, 12H), 1.05 – 0.83 (m, 41H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953, 2924, 2870, 1682, 1615, 1572, 1532, 1506, 1469, 1430, 1389, 1293, 1266, 1244, 1179, 1141, 1015, 826, 795.

H1 x 3,4-Acid₍₋₎8.1.1*

According to general procedure M. **T_m**: -26 – 18 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.27 – 9.05 (m, 1H), 8.87 – 8.69 (m, 1H), 7.86 – 7.74 (m, 2H), 7.74 – 7.52 (m, 5H), 7.04 – 6.77 (m, 6H), 5.19 – 5.08 (m, 3H), 4.23 – 4.04 (m, 8H), 4.00 – 3.89 (m, 3H), 2.18 – 1.86 (m, 11H), 1.86 – 1.60 (m, 31H), 1.54 – 1.17 (m, 40H), 1.10 – 0.83 (m, 19H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924, 2853, 1683, 1617, 1532, 1431, 1390, 1266, 1179, 825, 795, 767, 753, 668.

H1 x 3,4-Acid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: 73 – 111 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.93 – 7.43 (m, 8H), 7.05 – 6.76 (m, 5H), 4.33 – 3.76 (m, 13H), 2.05 – 1.66 (m, 18H), 1.69 – 1.01 (m, 127H), 1.01 – 0.69 (m, 21H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2917, 2847, 1681, 1612, 1573, 1530, 1505, 1467, 1428, 1389, 1341, 1293, 1268, 1216, 1179, 1134, 1072, 1045, 1027, 997, 873, 825, 795, 720.

H1 x 3,4-Acid₁₄

According to general procedure M. **T_m**: 72 – 93 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.43 – 8.18 (m, 1H), 7.83 – 7.69 (m, 1H), 7.66 – 7.46 (m, 2H), 6.94 – 6.77 (m, 3H), 4.17 – 3.99 (m, 2H), 4.00 – 3.80 (m, 3H), 1.93 – 1.66 (m, 5H), 1.56 – 1.08 (m, 39H), 0.96 – 0.78

(m, 7H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2 2919, 2849, 1681, 1652, 1613, 1599, 1531, 1506, 1468, 1427, 1390, 1294, 1269, 1239, 1177, 1135, 1074, 1048, 826, 800, 719.

H2 x 4-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 92 – 137 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.04 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.12 – 8.01 (m, 2H), 7.35 – 7.12 (m, 4H), 6.97 – 6.78 (m, 4H), 4.13 – 3.87 (m, 9H), 1.90 – 1.61 (m, 9H), 1.57 – 0.99 (m, 67H), 0.99 – 0.75 (m, 15H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2919, 2850, 1605, 1580, 1540, 1506, 1466, 1429, 1391, 1300, 1248, 1197, 1168, 1132, 1019, 844, 797, 770, 640.

H2 x 3,4-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 48 – 62 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.67 – 9.35 (m, 1H), 8.85 (s, 0H), 7.74 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.40 – 7.20 (m, 2H), 6.95 – 6.78 (m, 2H), 4.12 – 3.92 (m, 7H), 1.93 – 1.64 (m, 8H), 1.56 – 1.00 (m, 54H), 0.97 – 0.79 (m, 11H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2919, 2850, 1684, 1605, 1580, 1541, 1506, 1466, 1429, 1391, 1338, 1251, 1230, 1197, 1168, 1132, 1020, 844, 797, 769, 721, 641.

H2 x 3,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 71 – 86 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.90 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 7.31 – 7.17 (m, 6H), 6.91 – 6.80 (m, 1H), 6.67 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 4.06 – 3.91 (m, 10H), 1.90 – 1.64 (m, 10H), 1.55 – 1.01 (m, 75H), 0.96 – 0.78 (m, 16H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2919, 2850, 1608, 1539, 1506, 1466, 1424, 1387, 1346, 1293, 1257, 1168, 803, 726.

H2 x 3,4,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 38 – 51 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.41 (s, 1H), 8.84 (s, 1H), 7.38 – 7.16 (m, 10H), 6.91 – 6.80 (m, 2H), 4.11 – 3.90 (m, 22H), 1.90 – 1.61 (m, 23H), 1.56 – 1.02 (m, 161H), 0.97 – 0.79 (m, 34H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954, 2918, 2850, 1684, 1610, 1534, 1506, 1467, 1426, 1387, 1328, 1296, 1257, 1228, 1170, 1149, 1116, 1067, 1019, 851, 793, 764, 720.

H2 x 3-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 4 – 43 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.27 – 9.13 (m, 1H), 8.61 (s, 0H), 7.71 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.66 – 7.59 (m, 1H), 7.40 – 7.17 (m, 4H), 7.13 (dd, *J* = 8.1, 2.6 Hz, 1H), 6.93 – 6.79 (m, 1H), 4.08 – 3.91 (m, 7H), 1.91 – 1.64 (m, 8H), 1.58 – 1.01 (m, 53H), 0.98 – 0.76 (m, 11H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1608, 1539, 1506, 1467, 1452, 1424, 1388, 1256, 797, 754.

H2 x 3,4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 39 – 53 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.10 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.44 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.31 (dd, *J* = 8.1, 2.1 Hz, 2H), 7.24 – 7.03 (m, 6H), 6.91 – 6.75 (m, 5H), 6.06 (s, 3H), 4.11 – 3.88 (m, 19H), 1.92 – 1.69 (m, 23H), 1.57 – 1.14 (m, 142H), 0.94 – 0.74 (m, 32H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2921, 2851, 1646, 1602, 1543, 1504, 1467, 1428, 1378, 1259, 1230, 1150, 1128, 1018, 871, 801, 767, 723, 714.

H2 x 3,4,5-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 33 – 44 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.21 (s, 1H), 7.99 (s, 2H), 7.24 – 7.08 (m, 6H), 7.02 (s, 5H), 6.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 3H), 6.10 (s, 5H), 4.07 – 3.89 (m, 30H), 1.88 – 1.67 (m, 31H), 1.55 – 1.15 (m, 218H), 0.96 – 0.79 (m, 47H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3117, 2955, 2920, 2851, 1675, 1607, 1578, 1503, 1467, 1426, 1378, 1346, 1291, 1255, 1236, 1115, 1020, 855, 798, 768, 722, 687, 665.

H2 x 4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 59 – 135 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.36 – 8.09 (m, 1H), 7.86 – 7.74 (m, 2H), 7.23 – 7.09 (m, 2H), 6.97 – 6.88 (m, 2H), 6.85 – 6.74 (m, 1H), 6.18 (s, 2H), 4.18 – 3.84 (m, 7H), 2.10 – 1.66 (m, 9H), 1.57 – 1.06 (m, 51H), 1.01 – 0.81 (m, 11H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952, 2922, 2853, 1669, 1653, 1647, 1605, 1559, 1540, 1507, 1472, 1425, 1387, 1256.

H2 x 3,4-Amid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: 83 – 142 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.26 – 8.05 (m, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.52 – 7.42 (m, 1H), 7.42 – 7.31 (m, 1H), 7.28 – 7.03 (m, 5H), 6.91 – 6.77 (m, 3H), 6.17 (s, 1H), 4.14 – 3.88 (m, 13H), 2.04 – 1.63 (m, 16H), 1.57 – 1.02 (m, 105H), 0.99 – 0.78 (m, 21H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3375, 3358, 3162, 2953,

2918, 2849, 1640, 1600, 1577, 1558, 1542, 1506, 1465, 1429, 1381, 1264, 1234, 1152, 1127, 1070, 1057, 1032, 1018, 1006, 998, 872, 804.

H2 x 3,4-Acid_{8.1.1}

According to general procedure M. **T_m**: -21 – 9 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.28 – 9.16 (m, 1H), 8.67 (s, 1H), 7.75 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.67 – 7.53 (m, 1H), 7.34 – 7.19 (m, 4H), 6.94 – 6.78 (m, 3H), 4.17 – 3.90 (m, 13H), 2.02 – 1.58 (m, 16H), 1.58 – 1.02 (m, 73H), 1.02 – 0.76 (m, 38H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2923, 2853, 1680, 1619, 1536, 1506, 1469, 1431, 1387, 1347, 1263, 1134, 1024, 877, 849, 797, 764, 750, 723.

H2 x 3,4-Acid_{(-)8.1.1*}

According to general procedure M. **T_m**: -25 – 7 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.44 – 9.30 (m, 1H), 7.75 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.37 – 7.19 (m, 4H), 6.95 – 6.75 (m, 3H), 5.18 – 5.06 (m, 3H), 4.20 – 3.91 (m, 13H), 2.12 – 1.85 (m, 9H), 1.85 – 1.59 (m, 31H), 1.53 – 1.12 (m, 59H), 1.03 – 0.93 (m, 9H), 0.93 – 0.79 (m, 11H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2853, 1678, 1619, 1536, 1507, 1470, 1431, 1388, 1347, 1265, 1134, 1024, 855, 799, 768, 725.

H2 x 3,4-Acid₁₂

According to general procedure M. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.89 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.81 – 7.67 (m, 1H), 7.66 – 7.53 (m, 2H), 7.26 – 7.18 (m, 4H), 6.95 – 6.78 (m, 3H), 4.31 – 3.82 (m, 15H), 1.96 – 1.64 (m, 16H), 1.61 – 1.12 (m, 116H), 1.01 – 0.71 (m, 22H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922, 2852, 1682, 1621, 1541, 1509, 1468, 1433, 1389, 1345, 1267, 1135, 1021, 855, 800, 768, 723.

H2 x 3,4-Acid₁₄

According to general procedure M. **T_m**: 85 – 100 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.46 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.24 – 7.11 (m, 3H), 6.98 – 6.68 (m, 2H), 4.40 – 3.64 (m, 9H), 1.96 – 1.64 (m, 10H), 1.57 – 1.06 (m, 69H), 0.99 – 0.77 (m, 13H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922, 2853, 1604, 1507, 1468, 1434, 1387, 1290, 1269, 1231, 800.

H3 x 4-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 142 – 174 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.82 (s, 1H), 8.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.01 – 6.81 (m, 5H), 6.27 (s, 2H), 4.09 – 3.85 (m, 9H), 1.85 – 1.63 (m, 10H), 1.53 – 1.02 (m, 82H), 0.96 – 0.77 (m, 18H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2852, 1603, 1548, 1520, 1443, 1365, 1292, 1250, 1165, 1060, 803.

H3 x 3,4-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 42 – 49 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.35 (s, 1H), 8.55 (s, 0H), 7.73 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 6.99 – 6.82 (m, 6H), 6.32 – 6.20 (m, 2H), 4.10 – 4.00 (m, 10H), 3.99 – 3.89 (m, 7H), 1.92 – 1.59 (m, 21H), 1.54 – 0.99 (m, 157H), 0.97 – 0.77 (m, 36H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922, 2849, 1600, 1585, 1547, 1516, 1442, 1349, 1278, 1225, 1140, 1114, 769.

H3 x 3,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.88 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.34 – 7.19 (m, 4H), 7.04 – 6.75 (m, 4H), 6.71 – 6.62 (m, 1H), 6.37 – 6.15 (m, 2H), 4.12 – 3.65 (m, 15H), 1.88 – 1.57 (m, 15H), 1.57 – 0.98 (m, 110H), 0.98 – 0.76 (m, 24H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1739, 1601, 1513, 1441, 1365, 1293, 1229, 1217, 1160, 1056, 802.

H3 x 3,4,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 41 – 73 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.42 (s, 1H), 8.56 (s, 0H), 7.32 (s, 4H), 6.98 – 6.84 (m, 3H), 6.32 – 6.22 (m, 2H), 4.10 – 3.85 (m, 21H), 1.91 – 1.60 (m, 23H), 1.58 – 1.00 (m, 174H), 0.98 – 0.74 (m, 38H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1621, 1586, 1519, 1431, 1379, 1328, 1163, 1114.

H3 x 3-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 88 – 105 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.45 (s, 1H), 8.63 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.66 – 7.59 (m, 2H), 7.34 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.12 (dd, *J* = 8.1, 2.6 Hz, 2H), 7.01 – 6.83 (m, 3H), 6.32 – 6.17 (m, 2H), 4.08 – 3.82 (m, 12H), 1.89 – 1.57 (m, 13H), 1.57 – 0.97 (m, 93H), 0.97 – 0.76 (m, 20H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1684, 1623, 1602, 1584, 1521, 1465, 1451, 1384, 1293, 1274, 1159, 1059, 837, 800, 759, 680.

H3 x 3,4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 30 – 39 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.24 (s, 1H), 7.46 (s, 2H), 7.34 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.01 – 6.77 (m, 7H), 6.23 (s, 7H), 4.11 – 3.98 (m, 10H), 3.98 – 3.77 (m, 12H), 1.94 – 1.59 (m, 29H), 1.57 – 1.03 (m, 176H), 0.99 – 0.74 (m, 39H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3348, 3162, 2919, 2849, 1601, 1577, 1546, 1513, 1439, 1380, 1280, 1264, 1234, 1156, 1066, 1024, 990, 872, 804.

H3 x 3,4,5-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 15 – 28 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.22 (s, 1H), 7.03 (s, 5H), 6.95 – 6.77 (m, 4H), 6.29 – 5.99 (m, 7H), 4.15 – 3.68 (m, 29H), 2.10 – 1.57 (m, 36H), 1.56 – 1.00 (m, 218H), 1.00 – 0.72 (m, 48H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924, 2854, 1604, 1578, 1516, 1466, 1379, 1165, 1117, 1065, 805, 682.

H3 x 4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 81 – 100 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.77 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.84 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 4.11 – 3.88 (m, 6H), 1.84 – 1.55 (m, 21H), 1.49 – 1.17 (m, 42H), 0.93 – 0.78 (m, 10H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924, 2853, 1673, 1606, 1520, 1469, 1389, 1256, 1173, 1065, 839, 806, 768, 723, 714, 700, 680, 668, 655.

H3 x 3,4-Amid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: 19 – 32 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.00 (s, 1H), 7.53 – 7.45 (m, 2H), 7.42 – 7.32 (m, 2H), 6.95 – 6.70 (m, 7H), 6.39 – 6.14 (m, 6H), 4.38 – 3.38 (m, 27H), 1.92 – 1.59 (m, 28H), 1.54 – 1.03 (m, 198H), 0.98 – 0.76 (m, 42H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922, 2853, 1602, 1547, 1515, 1445, 1378, 1289, 1163, 1062, 804, 722, 673.

H3 x 3,4-Acid_{8.1.1}

According to general procedure M. **T_m**: -15 – 5 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.41 (s, 1H), 7.74 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 2H), 7.60 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.01 – 6.85 (m, 6H), 6.28 (s, 2H), 4.19 – 4.01 (m, 10H), 4.01 – 3.82 (m, 9H), 2.06 – 1.83 (m, 6H), 1.83 – 1.59 (m, 19H), 1.44 – 1.04 (m, 98H), 1.01 – 0.77 (m, 58H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953, 2923, 2854, 1684, 1653, 1623, 1602, 1559, 1522, 1468, 1386, 1295, 1268, 1221, 1163, 1138, 838.

H3 x 3,4-Acid₍₋₎8.1.1*

According to general procedure M. **T_m**: -15 – 5 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 9.32 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 7.74 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 6.99 – 6.82 (m, 5H), 6.32 – 6.22 (m, 2H), 5.16 – 5.05 (m, 3H), 4.17 – 4.02 (m, 9H), 4.02 – 3.86 (m, 7H), 2.11 – 1.84 (m, 12H), 1.84 – 1.53 (m, 37H), 1.49 – 1.14 (m, 73H), 1.06 – 0.92 (m, 13H), 0.92 – 0.80 (m, 14H). **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924, 2853, 1683, 1625, 1602, 1520, 1467, 1444, 1383, 1294, 1266, 1221, 1161, 1064, 839, 768.

H3 x 3,4-Acid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: ca. -7. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 9.10 (s, 1H), 7.73 (dd, *J* = 8.4, 1.9 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.99 – 6.84 (m, 5H), 6.27 (s, 2H), 4.10 – 3.99 (m, 6H), 3.99 – 3.88 (m, 7H), 1.97 – 1.59 (m, 15H), 1.58 – 0.99 (m, 123H), 0.96 – 0.73 (m, 24H). **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2922, 2849, 1674, 1600, 1547, 1514, 1442, 1390, 1271, 1225, 1163, 1066, 836, 803.

H3 x 3,4-Acid₁₄

According to general procedure M. **T_m**: ca. -4. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 8.59 (s, 1H), 7.74 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.64 – 7.55 (m, 1H), 6.96 – 6.79 (m, 5H), 6.26 (s, 2H), 4.22 – 3.55 (m, 16H), 1.93 – 1.61 (m, 15H), 1.55 – 1.02 (m, 126H), 1.01 – 0.70 (m, 26H). **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2923, 2853, 1601, 1547, 1516, 1441, 1362, 1295, 1270, 1162, 1067, 803.

H4 x 4-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 45 – 65 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 9.24 – 9.08 (m, 1H), 8.31 – 8.25 (m, 0H), 8.12 – 8.01 (m, 2H), 7.00 – 6.84 (m, 5H), 6.55 (s, 0H), 6.27 (s, 0H), 5.91 (s, 0H), 4.06 – 3.86 (m, 12H), 1.87 – 1.64 (m, 13H), 1.55 – 1.02 (m, 103H), 0.94 – 0.78 (m, 21H). **IR (ATR)**: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2852, 1600, 1524, 1497, 1468, 1436, 1378, 1347, 1250, 1115.

H4 x 3,4-Acid₁₀

According to general procedure M. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ [ppm] = 9.60 (s, 1H), 8.70 (s, 0H), 7.71 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.05 – 6.83 (m, 5H), 6.59 (s, 0H), 6.47 (s, 0H), 6.27 (s, 0H), 4.13 – 3.84 (m, 18H), 1.95 – 1.63 (m, 19H), 1.60 – 1.00

(m, 141H), 0.99 – 0.78 (m, 29H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2919, 2850, 1678, 1618, 1597, 1524, 1497, 1468, 1436, 1378, 1348, 1302, 1278, 1226, 1114, 801, 769.

H4 x 3,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.21 – 9.03 (m, 1H), 8.47 (s, 1H), 7.21 (d, J = 2.3 Hz, 3H), 7.03 – 6.84 (m, 3H), 6.67 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 4.14 – 3.79 (m, 15H), 1.95 – 1.56 (m, 16H), 1.57 – 0.98 (m, 113H), 0.98 – 0.70 (m, 24H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920, 2852, 1598, 1524, 1496, 1466, 1435, 1379, 1345, 1300, 1162, 1116, 799.

H4 x 3,4,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.69 (s, 1H), 8.83 (s, 0H), 7.31 (s, 4H), 7.01 – 6.90 (m, 3H), 4.09 – 3.85 (m, 25H), 1.89 – 1.60 (m, 26H), 1.55 – 1.13 (m, 187H), 0.97 – 0.76 (m, 39H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920, 2852, 1618, 1526, 1497, 1467, 1432, 1380, 1349, 1328, 1226, 1113.

H4 x 3-Acid₁₀

According to general procedure M. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 9.50 (d, J = 14.8 Hz, 1H), 8.59 (d, J = 7.1 Hz, 0H), 7.69 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.64 – 7.58 (m, 1H), 7.34 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.13 (dd, J = 8.1, 2.6 Hz, 1H), 6.97 (s, 2H), 6.91 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 6.56 (s, 0H), 5.96 (s, 0H), 4.11 – 3.80 (m, 13H), 1.86 – 1.61 (m, 13H), 1.54 – 1.16 (m, 93H), 0.93 – 0.81 (m, 19H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921, 2852, 1616, 1599, 1524, 1495, 1467, 1437, 1382, 1346, 1304, 1271, 1239, 1116, 800, 758.

3,4-TTT x 4-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m:** 130 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.03 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.82 (dd, J = 8.5, 2.1 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 4.10 (td, J = 6.6, 1.9 Hz, 4H), 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 1.84 (dq, J = 14.6, 7.3 Hz, 5H), 1.48 (s, 7H), 1.28 (s, 19H), 1.25 (d, J = 4.0 Hz, 4H), 0.88 (m, J = 3.5 Hz, 8H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953, 2918, 2850, 1683, 1598, 1576, 1542, 1524, 1491, 1467, 1431, 1394, 1170, 1022, 936, 881, 845, 790, 779, 770, 697, 649, 631, 618, 610, 602.

3,5-TTT x 3,5-Acid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 10 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.82 (d, *J* = 8.6 Hz, 0H), 7.61 (d, *J* = 8.6 Hz, 0H), 7.25 (s, 1H), 7.22 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.69 (dt, *J* = 4.6, 2.3 Hz, 2H), 4.00 (dt, *J* = 10.8, 6.5 Hz, 8H), 2.59 (s, 0H), 2.17 (s, 0H), 1.85 – 1.71 (m, 8H), 1.63 (s, 0H), 1.53 – 1.37 (m, 2H), 1.29 (dt, *J* = 11.7, 4.8 Hz, 32H), 1.27 (s, 23H), 0.88 (h, *J* = 2.6 Hz, 13H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919, 2851, 1691, 1595, 1691, 1595, 1466, 1442, 1393, 1317, 1269, 1164, 1058, 859, 736, 719.

3,4-TTT x 4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 130 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.85 – 7.81 (m, 1H), 7.81 – 7.75 (m, 2H), 7.72 – 7.69 (m, 1H), 7.09 – 7.02 (m, 1H), 6.97 – 6.91 (m, 2H), 5.95 – 5.45 (s, 2H), 4.16 – 4.07 (m, 4H), 4.02 (t, 2H), 1.95 – 1.76 (m, 6H), 1.46 (m, 6H), 1.43 – 1.22 (m, 36H), 0.89 (m, 9H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921, 2852, 1647, 1604, 1575, 1491, 1467, 1393, 1258, 1229, 1173, 1142, 1015, 842, 816, 802, 720, 709, 698, 679, 668, 662, 654.

3,4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 42 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.85 – 7.78 (m, 1H), 7.71 – 7.67 (m, 1H), 7.45 – 7.38 (m, 1H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.07 – 6.99 (m, 1H), 6.90 – 6.81 (m, 1H), 5.81 (s, 1H), 4.14 – 3.99 (m, 8H), 1.93 – 1.76 (m, 8H), 1.54 – 1.42 (m, 8H), 1.40 – 1.21 (m, 48H), 0.92 – 0.82 (m, 12H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2922, 2853, 1653, 1577, 1559, 1506, 1490, 1468, 1429, 1378, 1312, 1259, 1230, 1113, 732, 726, 720, 713, 699, 693, 687, 682, 676, 671.

3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 34 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.84 – 7.79 (m, 1H), 7.72 – 7.67 (m, 1H), 7.44 – 7.41 (m, 1H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 7.05 – 7.00 (m, 1H), 6.88 – 6.83 (m, 1H), 5.76 (s, 2H), 4.13 – 3.98 (m, 8H), 1.91 – 1.76 (m, 8H), 1.54 – 1.42 (m, 8H), 1.41 – 1.19 (m, 48H), 0.87 (m, 12H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3354, 3166, 2921, 2850, 1641, 1598, 1577, 1517, 1507, 1491, 1467, 1442, 1383, 1338, 1264, 1233, 1150, 1123, 1068, 1044, 1022, 872, 810, 720, 669.

3,4-TTT x 3,4-Amid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: 16 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.81 (dd, 3H), 7.69 (d, 3H), 7.42 (d, 3H), 7.31 – 7.27 (m, 3H), 7.03 (d, 3H), 6.86 (d, 3H), 5.80 (s, 3H), 5.30 (s, 1H), 4.14 – 4.00 (m, 24H), 1.91 – 1.79 (m, 24H), 1.53 – 1.42 (m, 24H), 1.40 – 1.22 (m, 174H), 0.92 – 0.83 (m, 36H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3166, 2955, 2917, 2849, 1653, 1641, 1617, 1598, 1577, 1517, 1490, 1467, 1443, 1383, 1280, 1265, 1236, 1151, 1121, 873, 805, 720, 668.

3,5-TTT x 4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 75 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.79 – 7.72 (m, 7H), 7.24 (d, 5H), 6.95 – 6.88 (m, 7H), 6.70 (t, 2H), 5.77 (s, 5H), 4.06 – 3.95 (m, 18H), 1.85 – 1.74 (m, 18H), 1.50 – 1.40 (m, 19H), 1.38 – 1.19 (m, 116H), 0.92 – 0.81 (m, 29H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3725, 2921, 2852, 1653, 1595, 1559, 1521, 1465, 1457, 1437, 1394, 1339, 1260, 1173, 1057, 843, 720, 712, 698, 684, 678, 661, 656.

3,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 44 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.25 (d, 6H), 7.00 (s, 6H), 6.70 (t, 3H), 4.06 – 3.95 (m, 30H), 1.86 – 1.69 (m, 31H), 1.52 – 1.39 (m, 32H), 1.39 – 1.22 (m, 187H), 0.91 – 0.83 (m, 45H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3629, 3365, 3195, 2922, 2852, 1669, 1653, 1647, 1595, 1576, 1559, 1465, 1457, 1429, 1379, 1339, 1232, 1169, 1119, 1059, 858, 684, 676, 669, 659.

3,5-TTT x 3,4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 33 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.42 (d, 3H), 7.29 (dd, 3H), 7.24 (d, 6H), 6.86 (d, 3H), 6.69 (t, 3H), 5.73 (s, 3H), 4.09 – 3.96 (m, 24H), 1.89 – 1.74 (m, 25H), 1.52 – 1.41 (m, 25H), 1.36 – 1.23 (m, 145H), 0.91 – 0.84 (m, 37H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3735, 3629, 3360, 3170, 2918, 2850, 1646, 1596, 1577, 1521, 1507, 1457, 1437, 1386, 1339, 1265, 1234, 1170, 1126, 1059, 814, 720, 716, 704, 697, 686, 679, 669, 663, 657.

3,5-TTT x 3,4-Amid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: 21 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.42 (d, 3H), 7.29 (dd, 3H), 7.25 (d, 6H), 6.86 (d, 3H), 6.70 (t, 3H), 5.78 (s, 3H), 4.07 – 3.98 (m, 24H), 1.88 – 1.75 (m, 25H), 1.52 – 1.41 (m, 27H), 1.39 – 1.20 (m, 185H), 0.92 – 0.83 (m,

40H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3629, 3360, 3163, 2919, 2850, 1596, 1577, 1517, 1458, 1444, 1383, 1339, 1266, 1237, 1170, 1127, 1057, 839, 813, 685, 678, 669, 663.

4-TTT x 4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 114 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.12 – 8.07 (m, 5H), 7.79 – 7.73 (m, 6H), 7.09 – 7.04 (m, 5H), 6.94 – 6.89 (m, 6H), 5.78 (s, 5H), 4.09 – 3.96 (m, 12H), 1.88 – 1.74 (m, 13H), 1.54 – 1.41 (m, 13H), 1.40 – 1.22 (m, 76H), 0.93 – 0.84 (m, 18H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3726, 3628, 3382, 3159, 2920, 2853, 1653, 1595, 1487, 1472, 1457, 1429, 1394, 1254, 1179, 842, 831, 697, 691, 685, 678, 661, 656.

4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 31 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.15 – 8.04 (m, 6H), 7.07 (d, 5H), 7.00 (s, 5H), 5.77 (d, 4H), 4.11 – 3.94 (m, 24H), 1.89 – 1.68 (m, 25H), 1.52 – 1.41 (m, 25H), 1.40 – 1.22 (m, 146H), 0.94 – 0.83 (m, 36H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3735, 3629, 3351, 3215, 2922, 2852, 1653, 1594, 1577, 1489, 1466, 1429, 1378, 1312, 1254, 1179, 1114, 1015, 832, 729, 720, 715, 708, 687, 682, 678, 674, 661, 657.

4-TTT x 3,4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 34 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.13 – 8.07 (m, 6H), 7.42 (d, 3H), 7.29 (dd, 3H), 7.10 – 7.04 (m, 6H), 6.86 (d, 3H), 5.74 (s, 5H), 4.10 – 3.98 (m, 18H), 1.88 – 1.77 (m, 18H), 1.52 – 1.41 (m, 19H), 1.39 – 1.22 (m, 109H), 0.95 – 0.81 (m, 27H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954, 2919, 2850, 1595, 1577, 1559, 1487, 1472, 1443, 1380, 1253, 1180, 1151, 1123, 1023, 988, 869, 832, 811, 786, 769, 748, 743, 727, 720, 709, 687, 682, 669, 664.

4-TTT x 3,4-Amid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: 19 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.15 – 8.10 (m, 6H), 7.45 (d, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.13 – 7.06 (m, 6H), 6.88 (d, 3H), 5.81 (s, 6H), 4.13 – 4.01 (m, 18H), 1.91 – 1.79 (m, 18H), 1.54 – 1.45 (m, 18H), 1.42 – 1.23 (m, 136H), 0.95 – 0.84 (m, 28H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3351, 3169, 2920, 2850, 1636, 1614, 1596, 1577, 1517, 1486, 1468, 1457, 1444, 1383, 1254, 1238, 1181, 832, 811, 731, 720, 714, 701, 687, 678, 668, 661.

3,4,5-TTT x 4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 119 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.80 – 7.74 (m, 5H), 7.42 (s, 4H), 6.95 – 6.90 (m, 5H), 4.10 – 4.03 (m, 14H), 4.00 (t, 6H), 1.89 – 1.73 (m, 21H), 1.54 – 1.40 (m, 21H), 1.39 – 1.22 (m, 119H), 0.92 – 0.82 (m, 30H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3853, 3735, 3726, 3711, 3675, 3629, 2921, 2852, 1653, 1576, 1559, 1507, 1489, 1466, 1457, 1436, 1340, 1115, 720, 686, 677, 657.

3,4,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 44 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.42 (s, 5H), 7.00 (s, 6H), 5.85 (s, 4H), 4.11 – 3.96 (m, 36H), 1.88 – 1.70 (m, 36H), 1.53 – 1.42 (m, 36H), 1.38 – 1.23 (m, 217H), 0.91 – 0.84 (m, 53H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3735, 3726, 3675, 3629, 3351, 3215, 2922, 2852, 1653, 1594, 1577, 1489, 1466, 1429, 1378, 1312, 1254, 1179, 1114, 1015, 832, 729, 720, 715, 708, 687, 682, 678, 674, 661, 657.

3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₀

According to general procedure M. **T_m**: 33 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.42 (s, 3H), 7.29 (dd, 1H), 6.86 (d, 1H), 5.73 (s, 1H), 4.16 – 3.94 (m, 10H), 1.89 – 1.75 (m, 10H), 1.54 – 1.42 (m, 11H), 1.40 – 1.24 (m, 62H), 0.91 – 0.84 (m, 15H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3363, 3167, 3160, 2955, 2920, 2851, 1645, 1616, 1577, 1517, 1488, 1468, 1436, 1382, 1341, 1279, 1265, 1234, 1151, 1115, 1072, 989, 869, 837, 812, 786, 755, 741, 732, 727, 720, 703, 695, 688, 668, 657, 651.

3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₂

According to general procedure M. **T_m**: 18 °C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7.42 (s, 3H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 6.86 (d, 1H), 5.98 – 5.53 (m, 1H), 4.11 – 4.00 (m, 10H), 1.88 – 1.74 (m, 10H), 1.54 – 1.42 (m, 11H), 1.39 – 1.21 (m, 72H), 0.94 – 0.83 (m, 15H). **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3735, 3357, 3170, 2920, 2850, 1646, 1617, 1577, 1517, 1489, 1467, 1457, 1444, 1384, 1341, 1280, 1266, 1235, 1151, 1116, 720, 668.

9.2.12 Miscellaneous**Melon (7)^[191]**

Melamine (37.82 g, 300 mmol) was ground with mortar and pestle and transferred into a porcelain crucible covered with a lid, which was subsequently placed in a muffle furnace

and heated to 550 °C with 10 K·min⁻¹. It was held at this temperature for 72 h and then cooled to room temperature at 10 K min⁻¹.

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 163.46, 161.48, 152.39, 149.41, 146.49. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1628, 1399, 1314, 1201, 804, 772, 759, 741, 733, 717, 702, 682, 675, 664.

Potassiumcyamelurate (8)^[191]

Melon (20 g, 1 eq.) and potassium hydroxide (20 g, 1 eq.) were combined and suspended in 250 mL of distilled water in an Erlenmeyer flask. The suspension was stirred and heated to 90 °C overnight. Afterward, the resulting solution was gradually cooled to room temperature and allowed to crystallize completely over approximately 24 hours. The precipitated solid (potassium cyamelurate) was isolated by filtration and washed briefly with cold water to remove impurities and stored in a desiccator over CaCl₂.

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 168.52, 158.09. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1607, 1505, 1306, 1205, 1088, 942, 825, 786, 741, 731, 722, 712, 692, 681, 671, 662.

Trichloroheptazine / Cyameluric chloride (9)^[192]

Potassium cyamelurate (3.3 g, 10 mmol, 1 equiv.) and phosphorus pentachloride (10.5 g, 50 mmol, 5 equiv.) were suspended in phosphoryl chloride (50 mL). The mixture was heated under reflux conditions for 8 hours. Following reflux, phosphoryl chloride was carefully (!) distilled off under reduced pressure. The solid residue was transferred into a Soxhlet extraction thimble and extracted dry toluene under an inert nitrogen atmosphere. The toluene was subsequently removed by rotary evaporation. Further purification was achieved via sublimation (250 °C, 0.1 mbar), yielding bright yellow needles. The purified product was stored in a desiccator over phosphorus pentoxide.

Identification and Stability Notes:

The product can be identified by its characteristic turquoise fluorescence. Upon prolonged storage (~16 months), noticeable degradation occurs, characterized by a color shift from bright yellow to pale beige and a noticeable change in the fluorescence.

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 168.52, 158.09. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1607, 1505, 1306, 1205, 1088, 942, 825, 786, 741, 731, 722, 712, 692, 681, 671, 662.

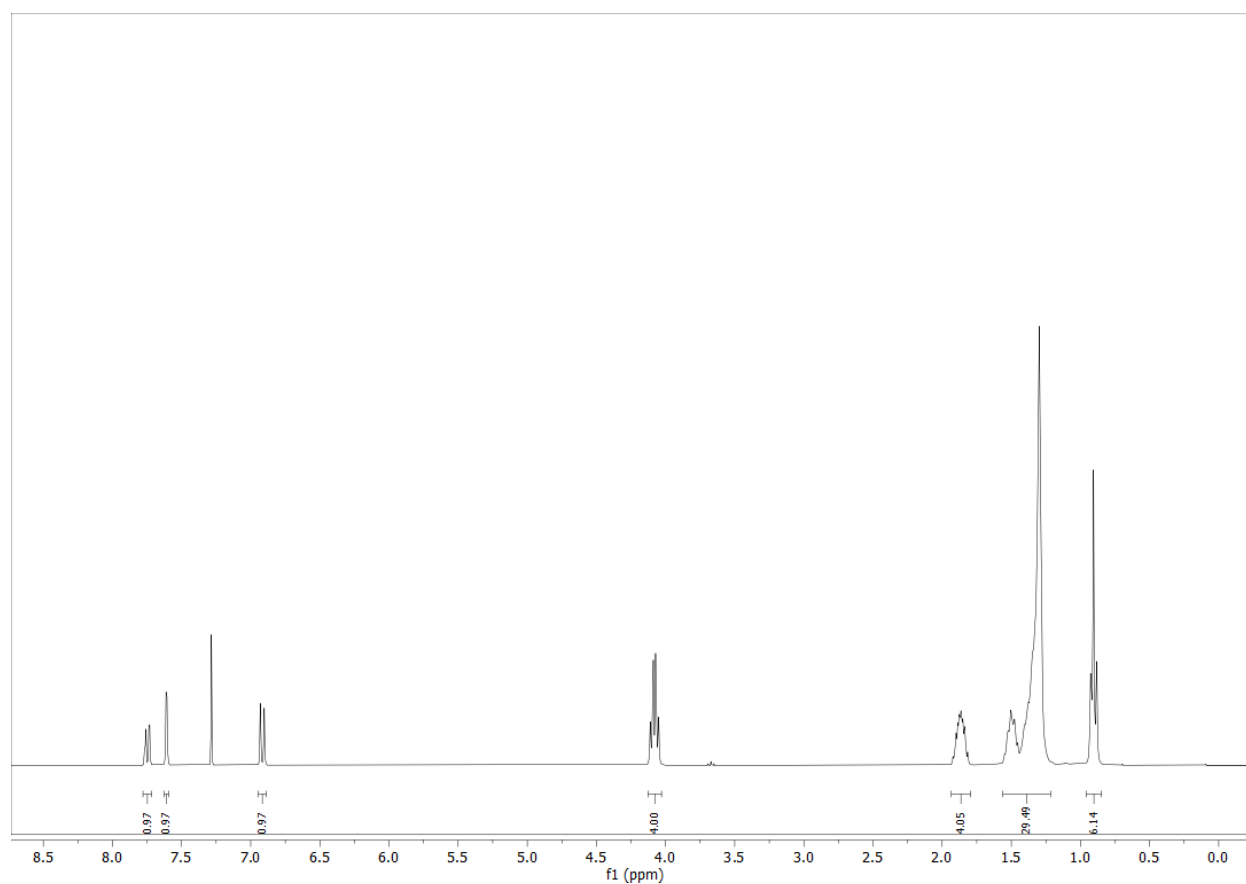
Pyrazine tetracarboxylic acid (10)^[211]

The synthesis was performed according to a procedure reported by Dürr et al. Tetramethylpyrazine (1.5 g, 11 mmol, 1 eq.), sodium carbonate (2.12 g, 20 mmol, 1.82 eq.), and Aliquat 336 (0.53 g, 1.31 mmol, 0.12 eq.) were dissolved in 40 mL of water. Potassium permanganate (23.3 g, 147 mmol, 13.36 eq.) was carefully added over one hour and the reaction mixture was heated to reflux until the potassium permanganate was fully consumed. The reaction mixture was filtered, and the solid residue was extracted with hot water. The combined filtrates were concentrated under reduced pressure and acidified with concentrated HCl. The precipitate (**Potassium-salt** of 10) was filtrated by suction, washed with cold water, and additional solid was recovered by further concentrating and cooling the mother liquor. The combined solids were redissolved in hot water and precipitated using a slight excess of CaCl₂. The resulting precipitate (**Ca-salt** of 10) was filtered by suction, resuspended in cold water, acidified with a small amount of concentrated sulfuric acid, and stirred for one hour. The suspension was filtered, and the solid (**CaSO₄**) was washed with cold water. The filtrate was concentrated, cooled, and filtered again to obtain pyrazine tetracarboxylic acid as a colorless solid. **Yield:** 1.82g (7.1 mmol; 65 %) colorless solid. **T_m:** 205 – 210 °C (decomposition). **¹³C NMR (75 MHz, D₂O):** δ [ppm] = 167.06, 145.36. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3396, 1682, 1618, 1102, 662, 646.

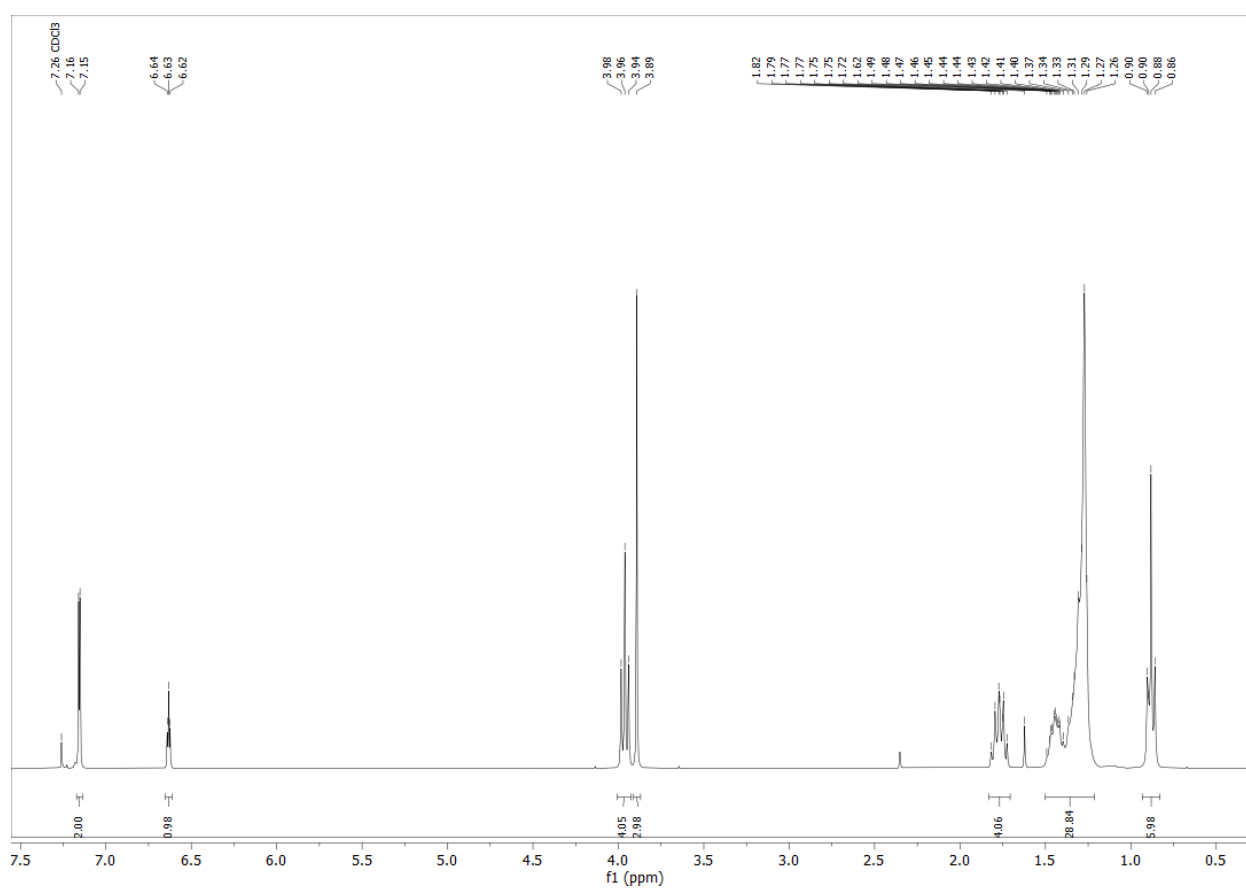
1,4-Di(5-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (11)

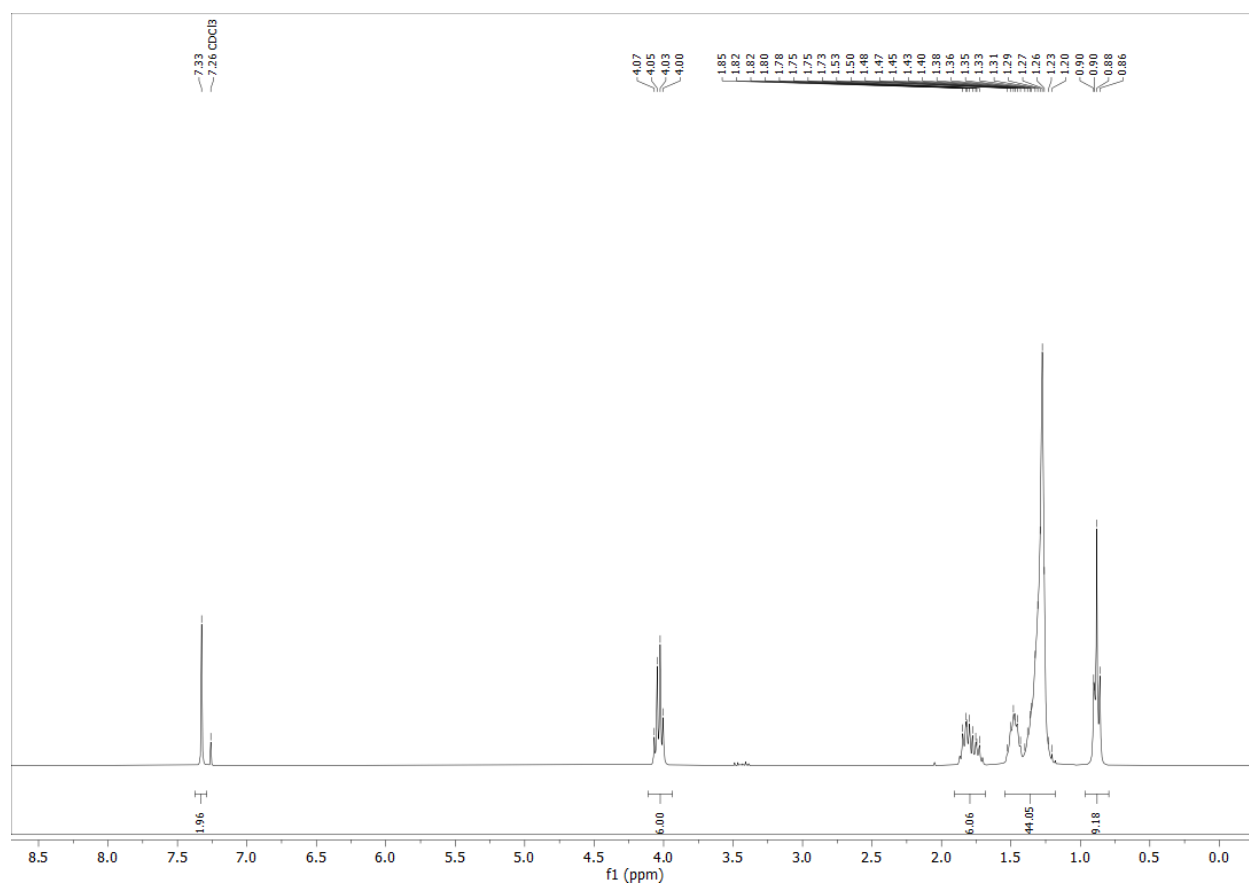
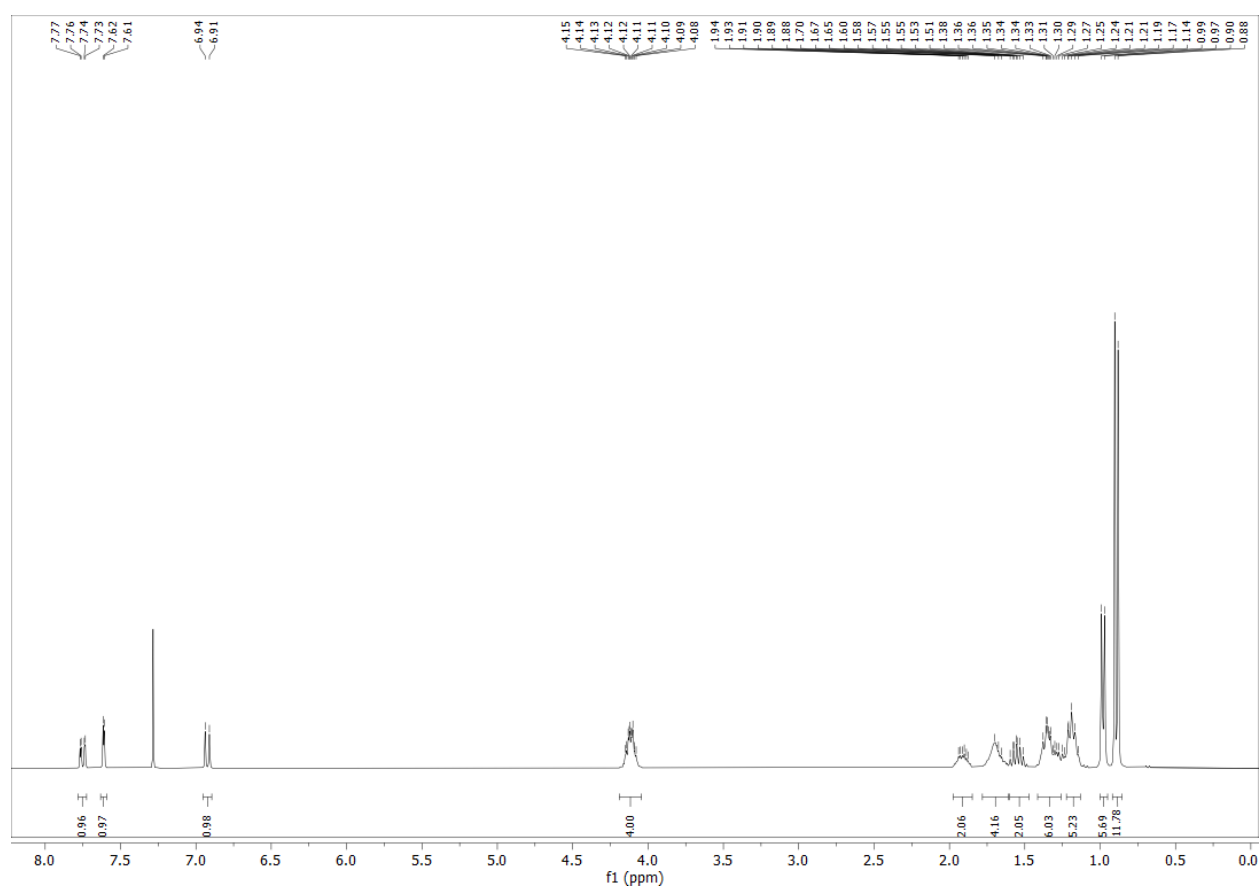
According to general procedure A: 51 mg (0.25 mmol, 1 eq.) of terephthalic acid and 243 mg (0.5 mmol, 3 eq.) (3,4-Di(decyloxy)phenyl)-tetrazole (**7b**) as well as 0.13 mL DIPEA were dissolved in 10 mL of abs. toluene. Isolation of target compound via column chromatography. **Yield:** 171 mg (0.17 mmol; 69 %) yellowish solid. **T_m:** ~136 °C (decomposition). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 8.29 (s, 2H), 7.71 – 7.65 (m, 2H), 6.99 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 4.10 (dt, J = 12.9, 6.6 Hz, 4H), 1.92 – 1.83 (m, 4H), 1.73 – 1.59 (m, 2H), 1.56 – 1.45 (m, 4H), 1.44 – 1.20 (m, 25H), 0.94 – 0.83 (m, 6H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 165.21, 163.36, 152.53, 149.39, 127.40, 126.61, 120.62, 115.91, 112.87, 111.69, 69.49, 69.16, 31.94, 29.66, 29.64, 29.61, 29.60, 29.45, 29.42, 29.38, 29.22, 29.11, 26.04, 26.01, 22.71, 14.14. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2918, 2848, 1603, 1509, 1466, 1271, 1220, 1139, 1045, 1014, 987, 856, 808, 723, 668, 657. **FD-MS:** calculated for C₆₂H₉₄N₄O₆: 990.72, found: 990.33.

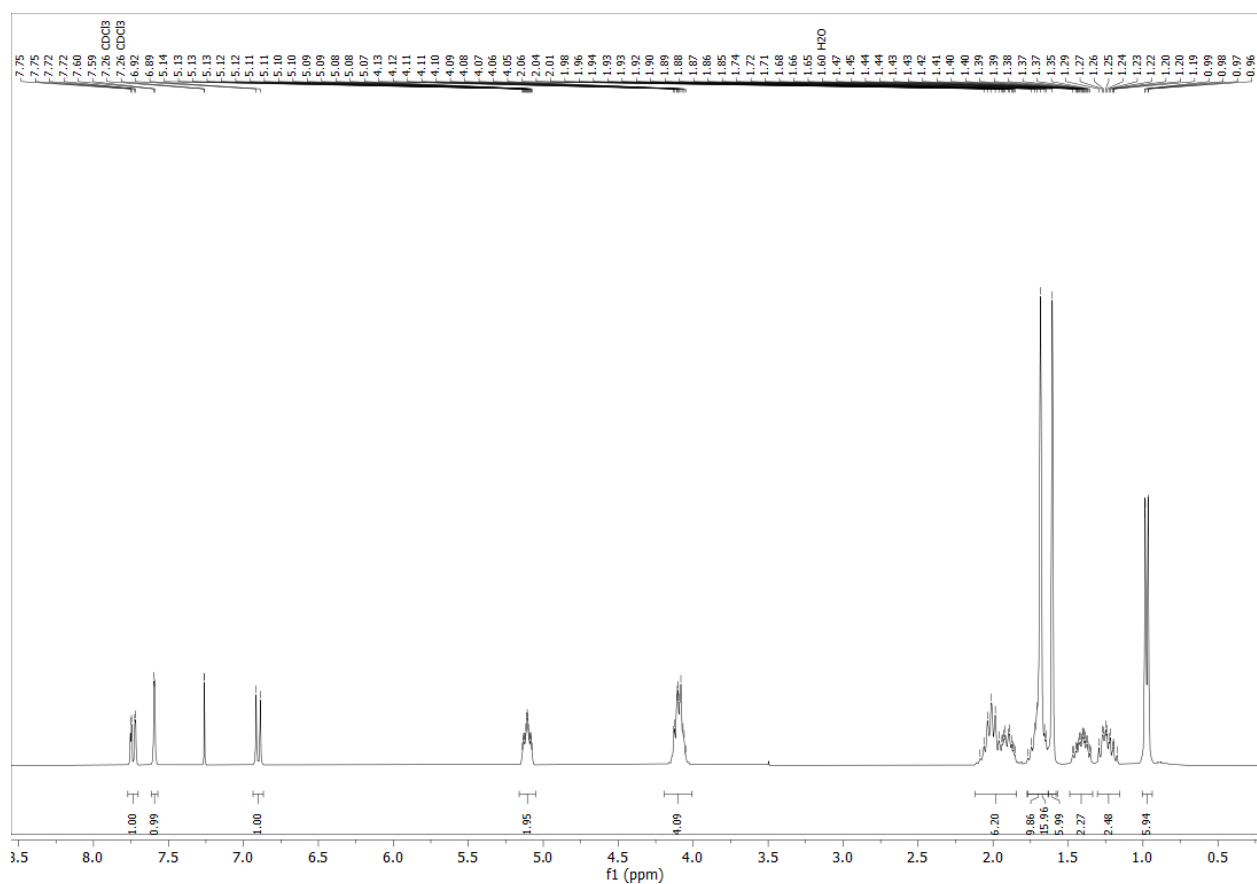
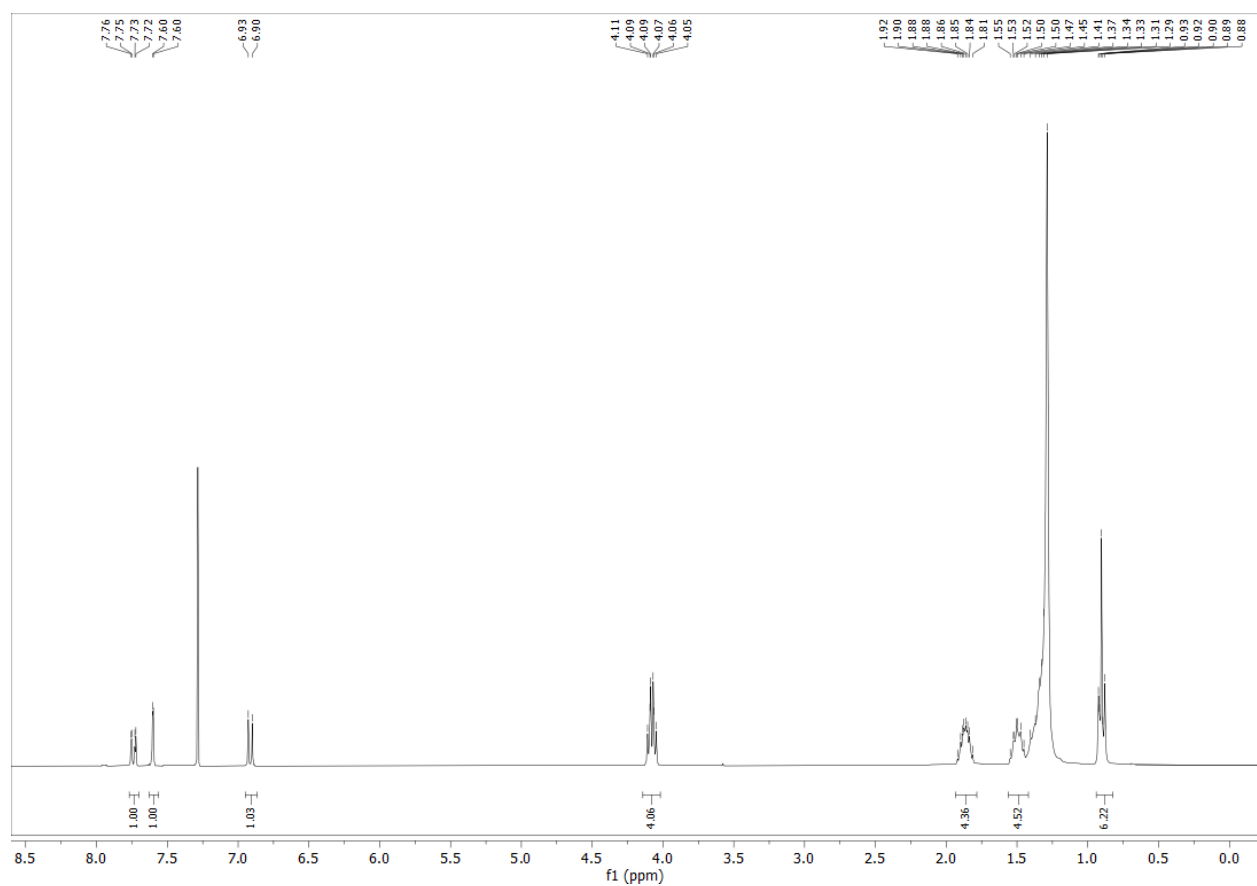
3,4-Bis(decyloxy)benzoic acid (1c)

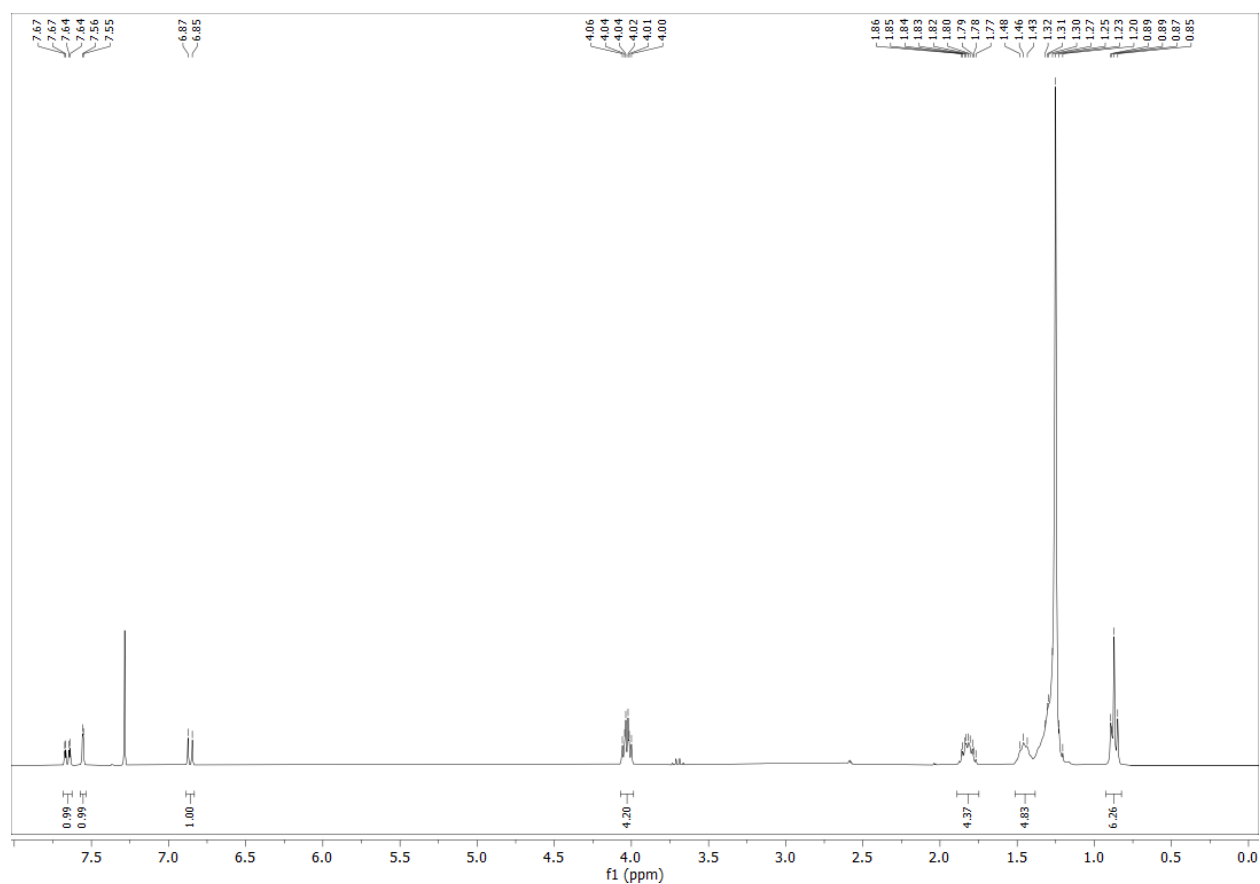
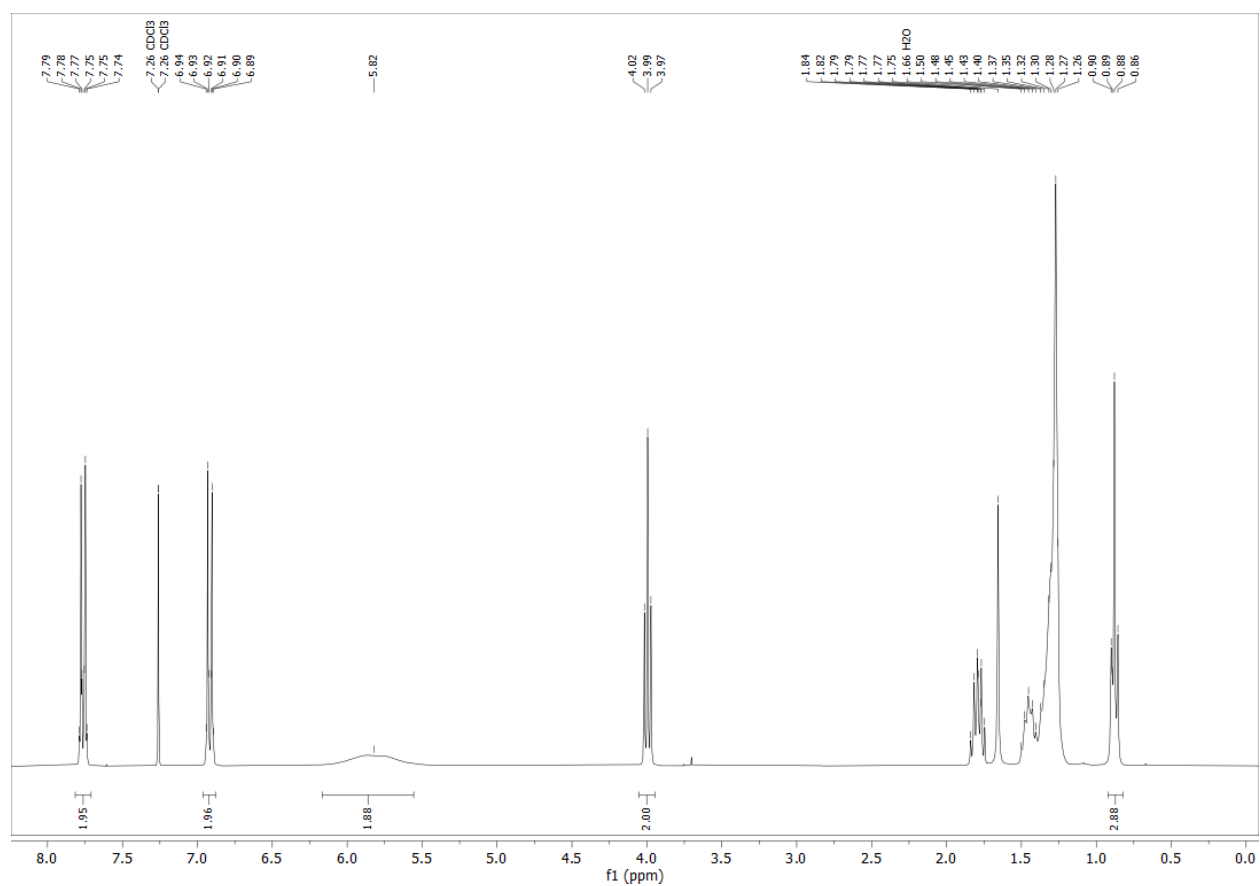


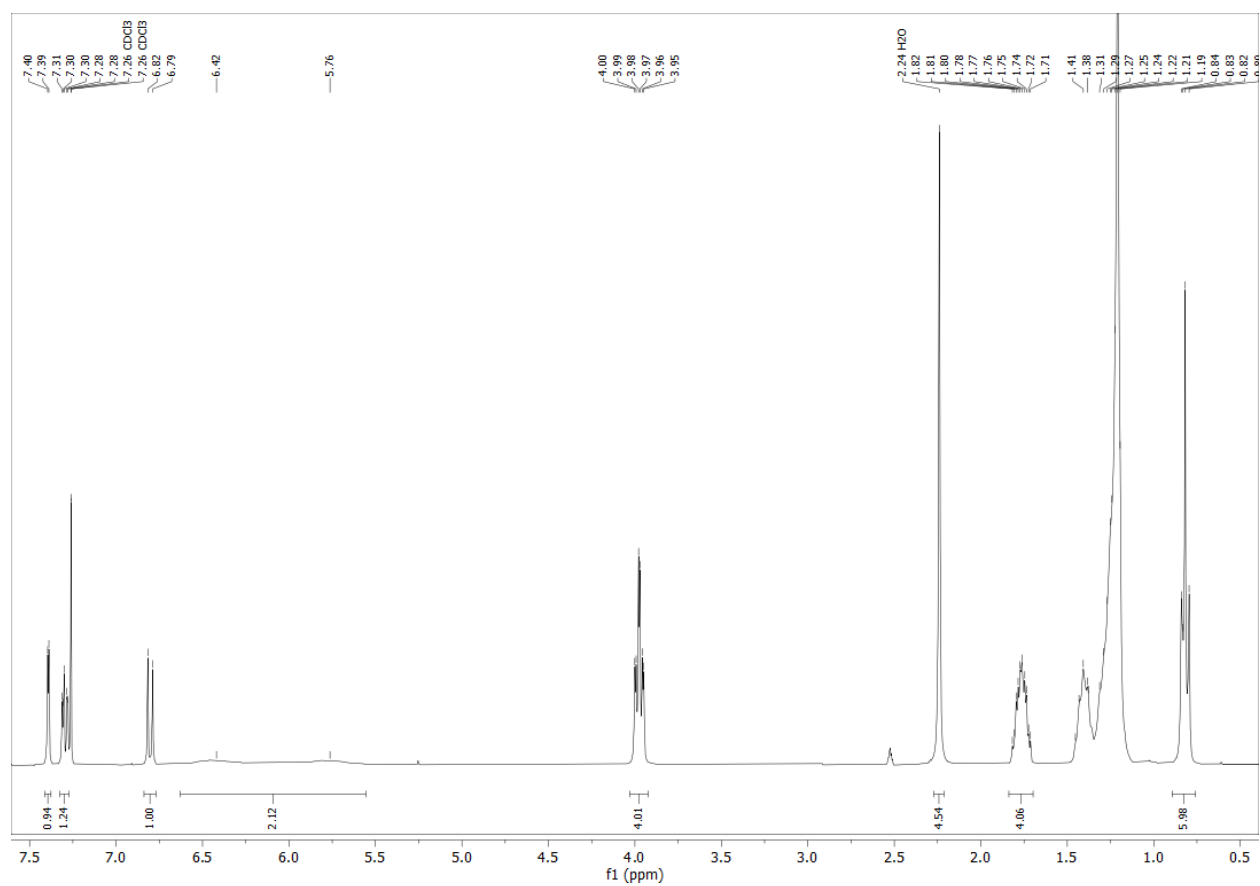
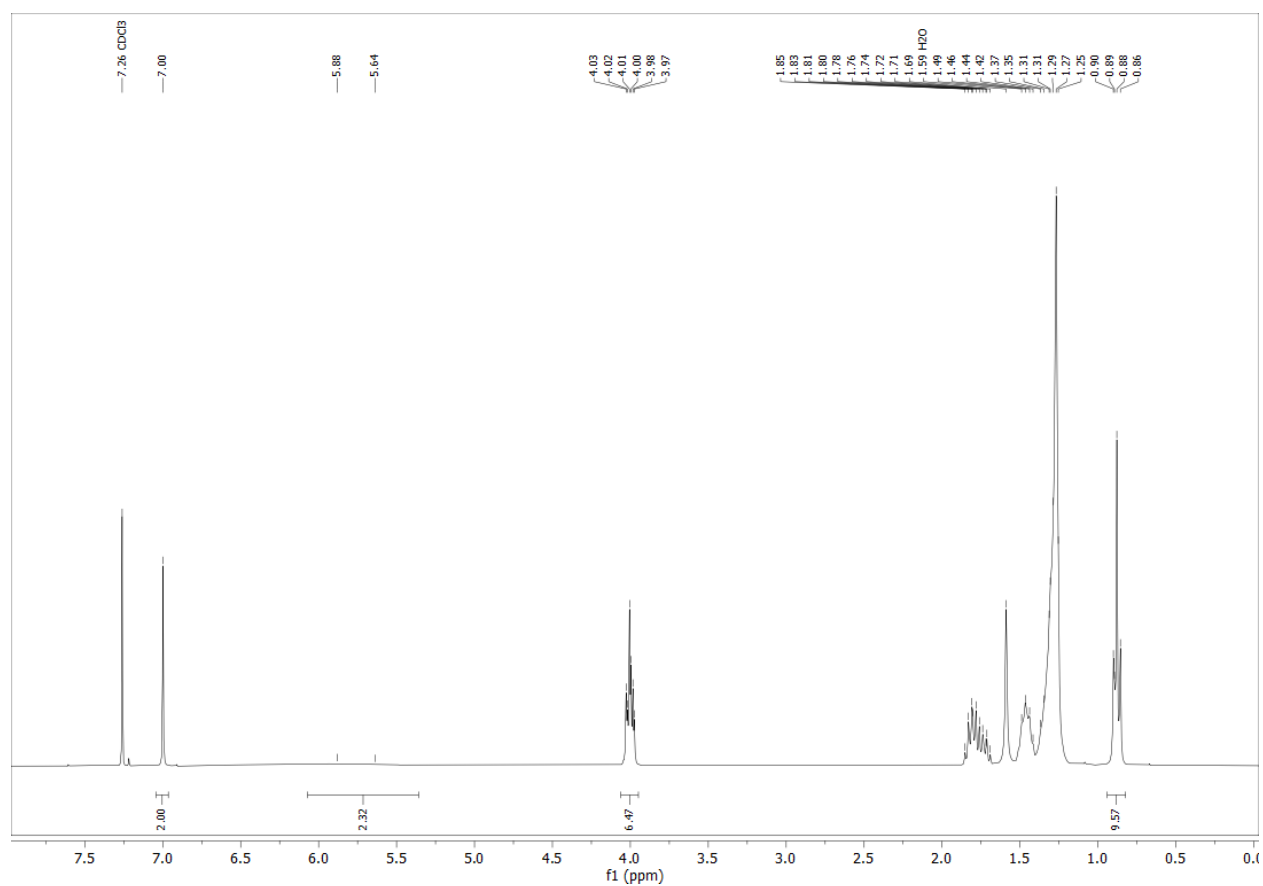
3,5-Bis(decyloxy)benzoic acid (1d)

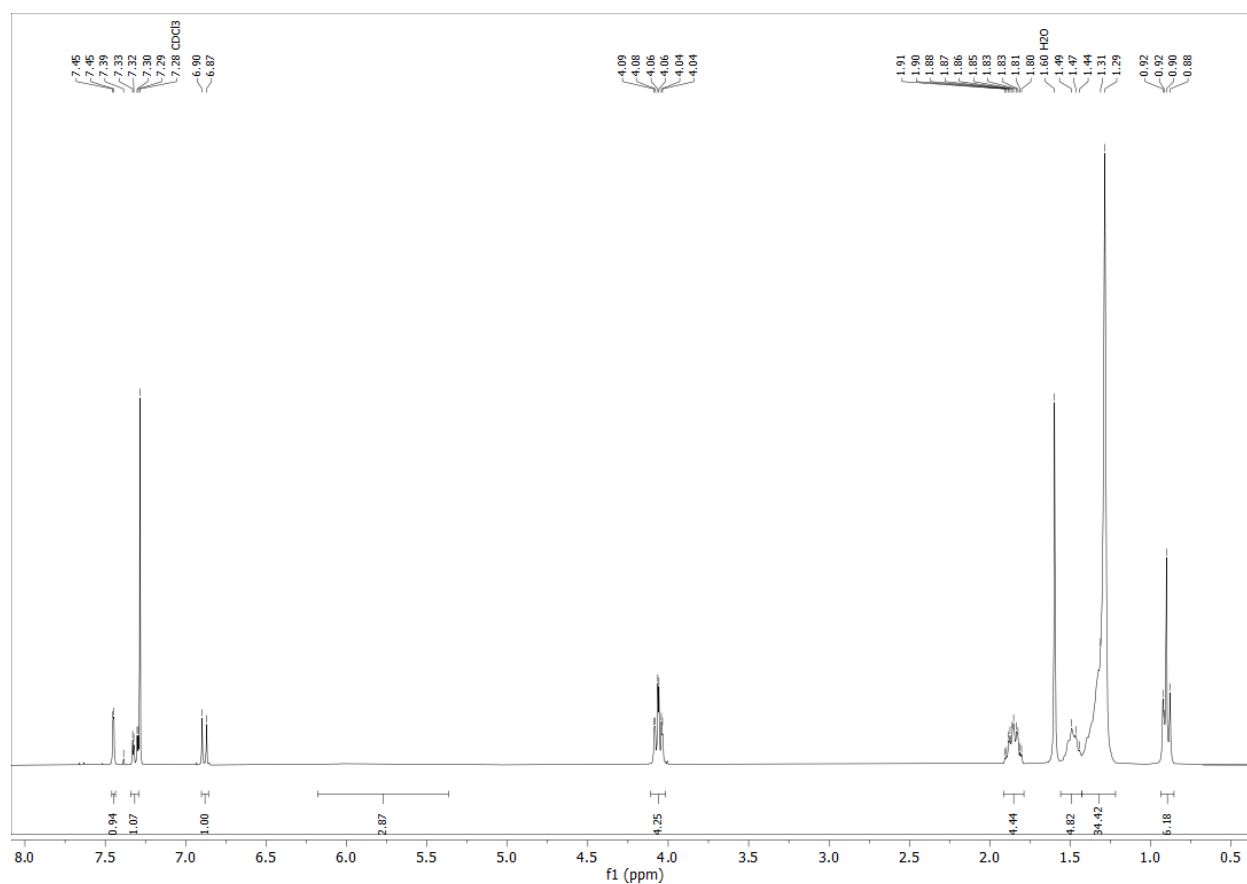
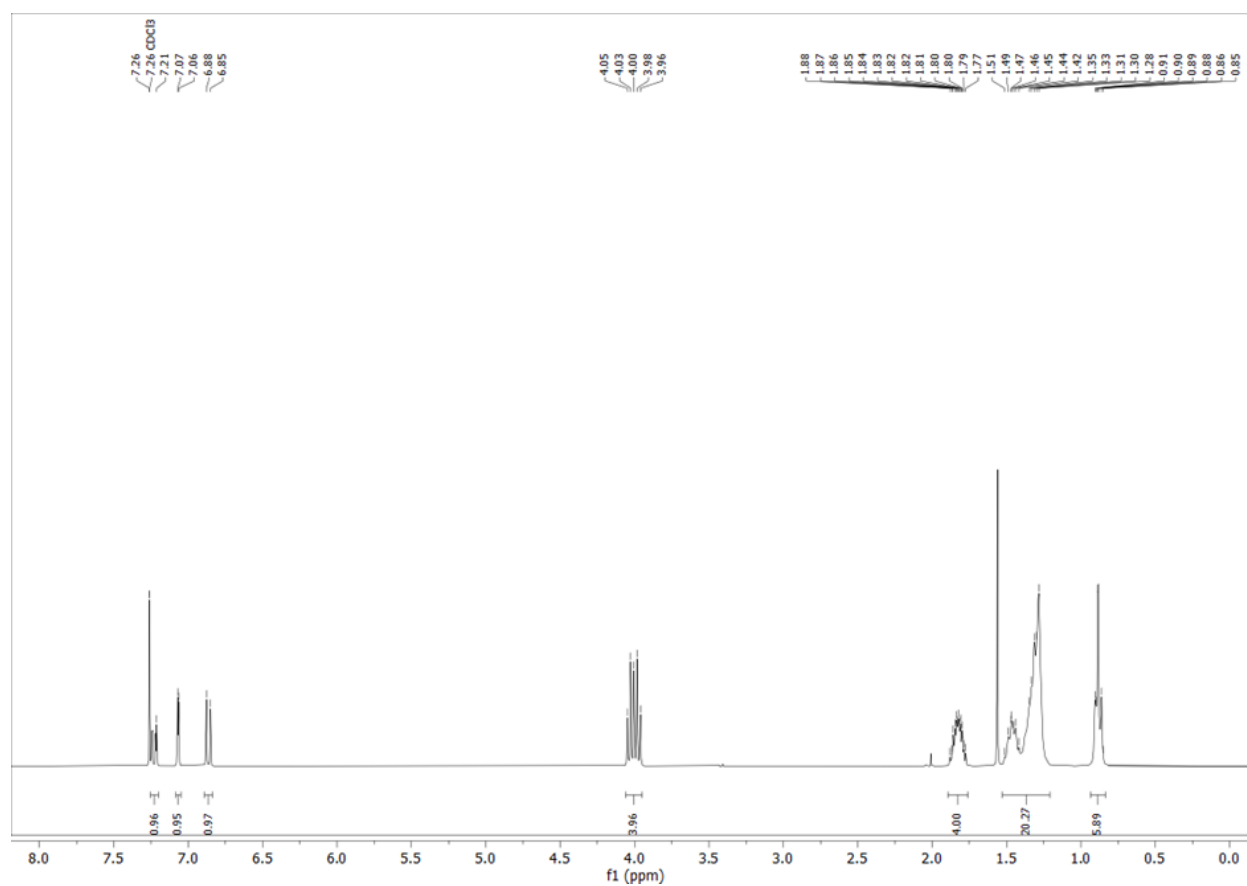


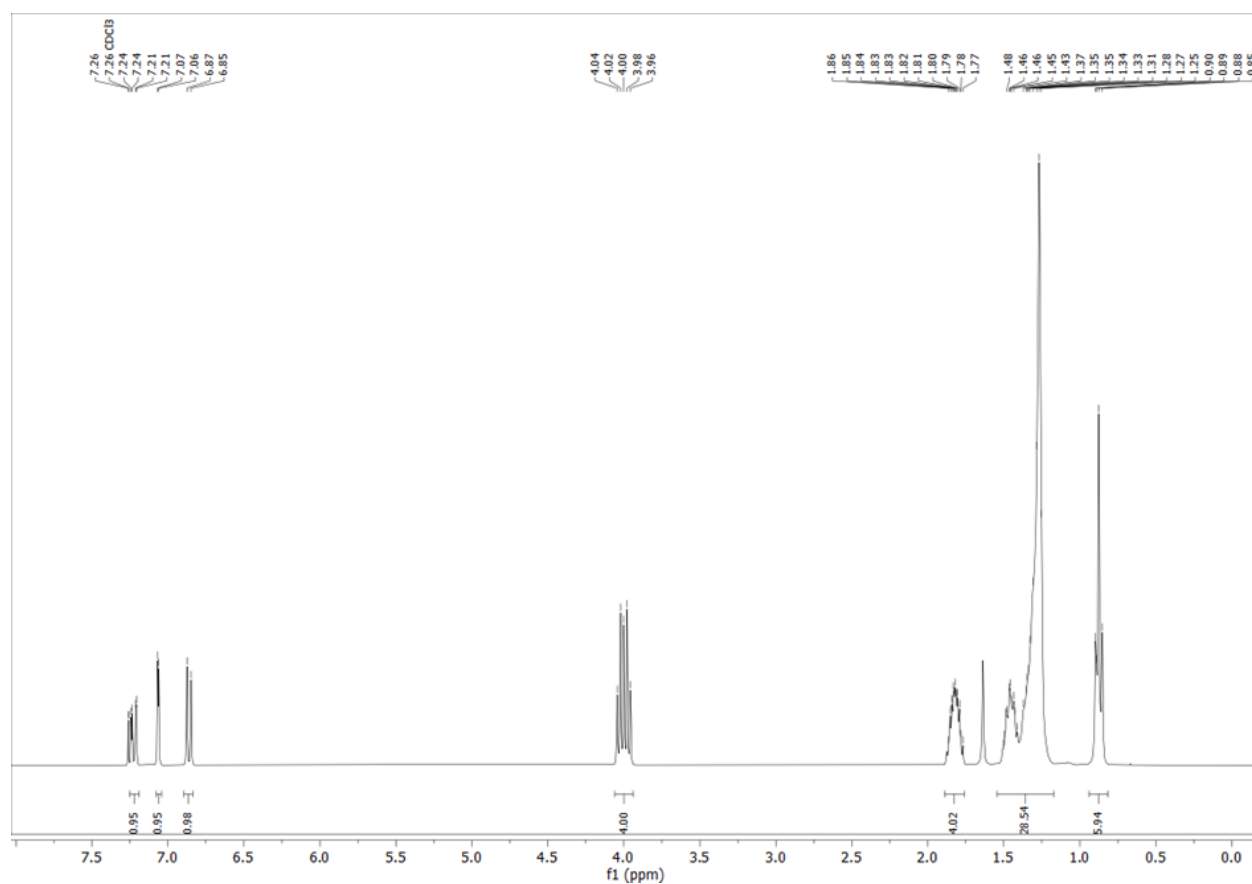
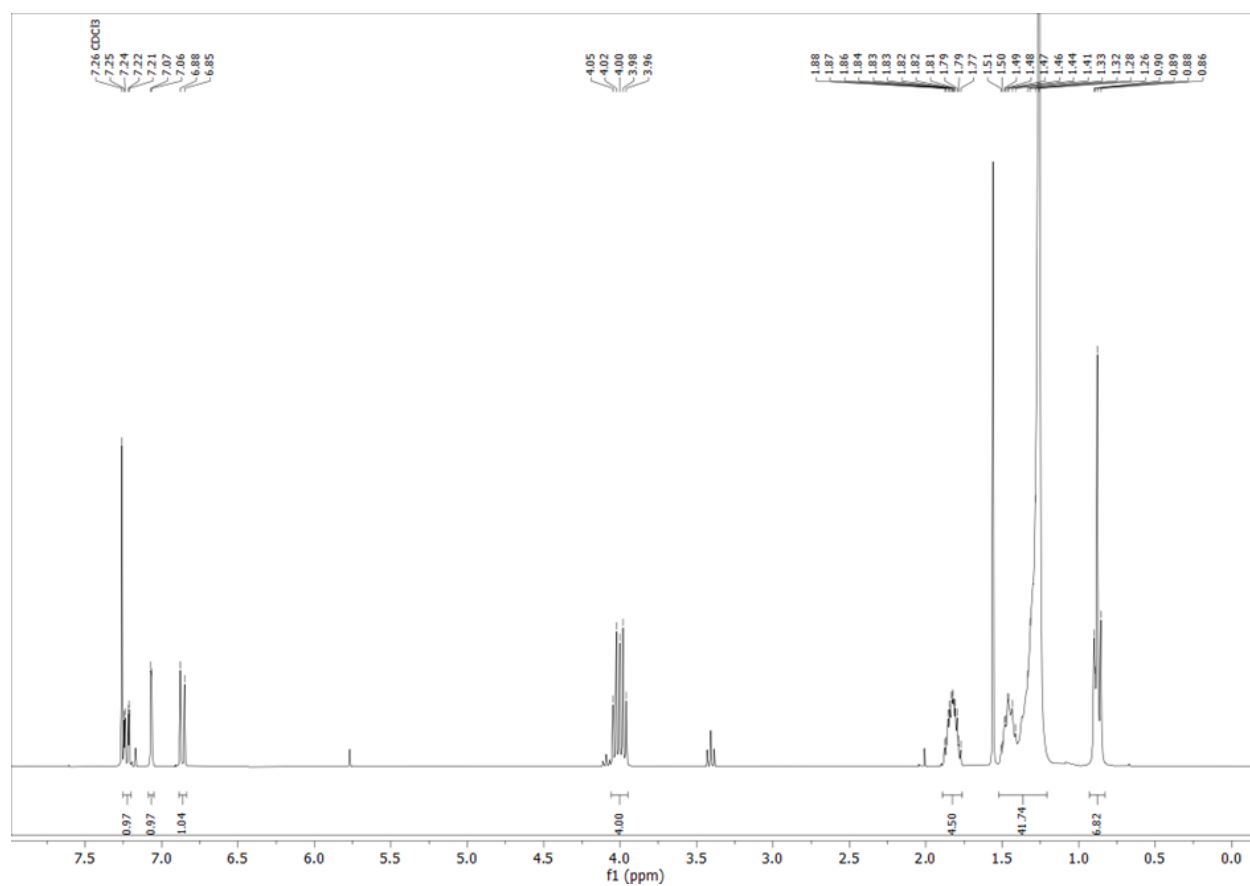
3,4,5-Tris(decyloxy)benzoic acid (1e)**3,4-Bis(3,7-dimethyloctyl) benzoic acid (1f)**

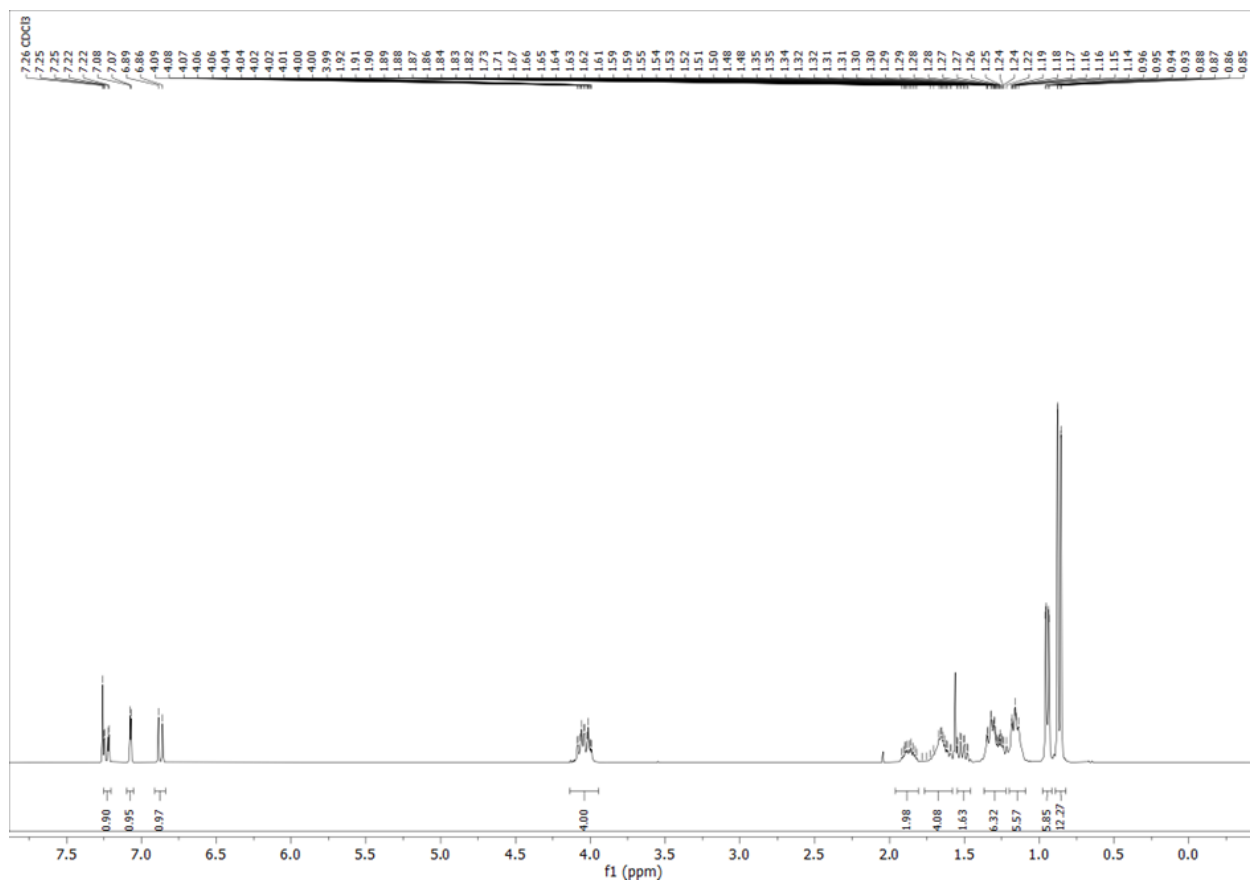
3,4-Bis(((S)-3,7-dimethyloct-6-en-1-yl)oxy)benzoic acid (1g)**3,4-Bis(dodecyloxy)benzoic acid (1h)**

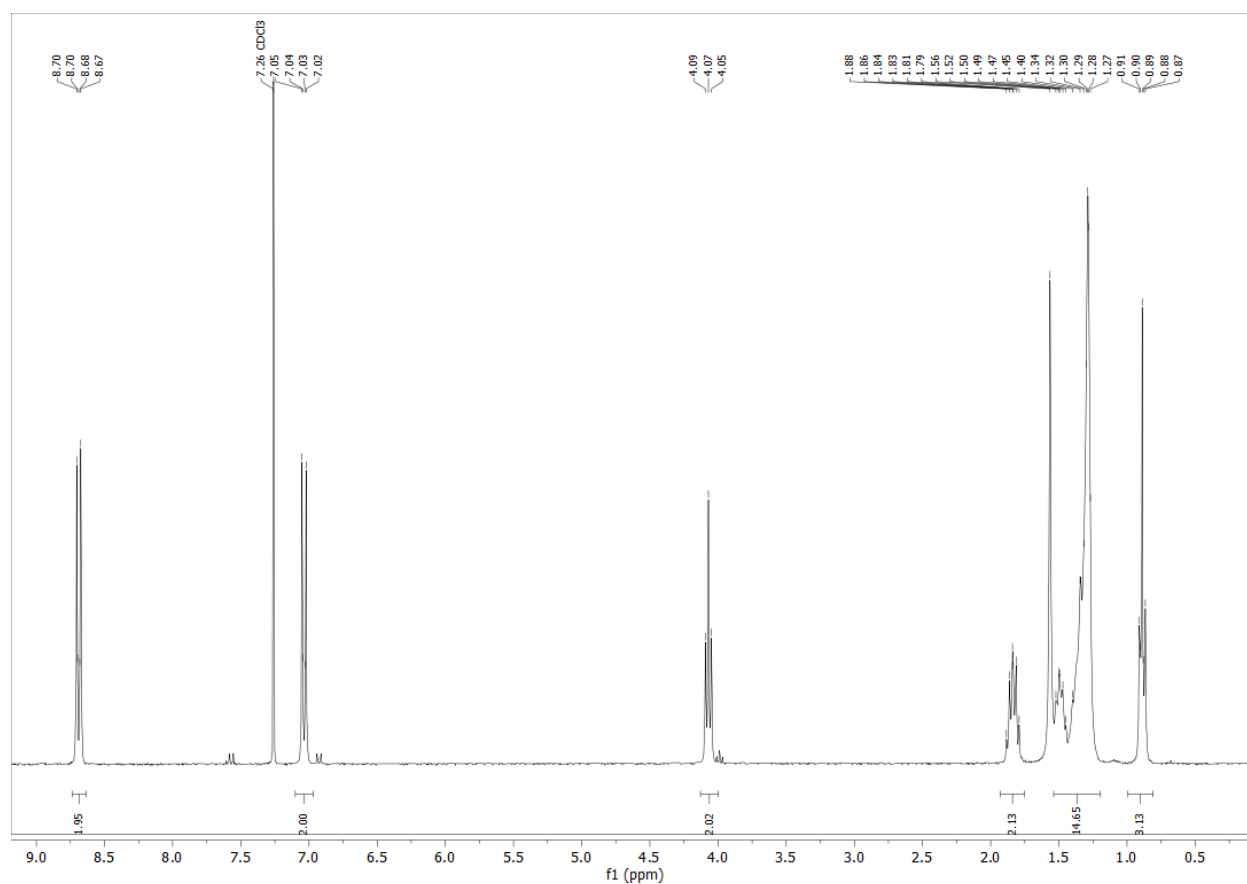
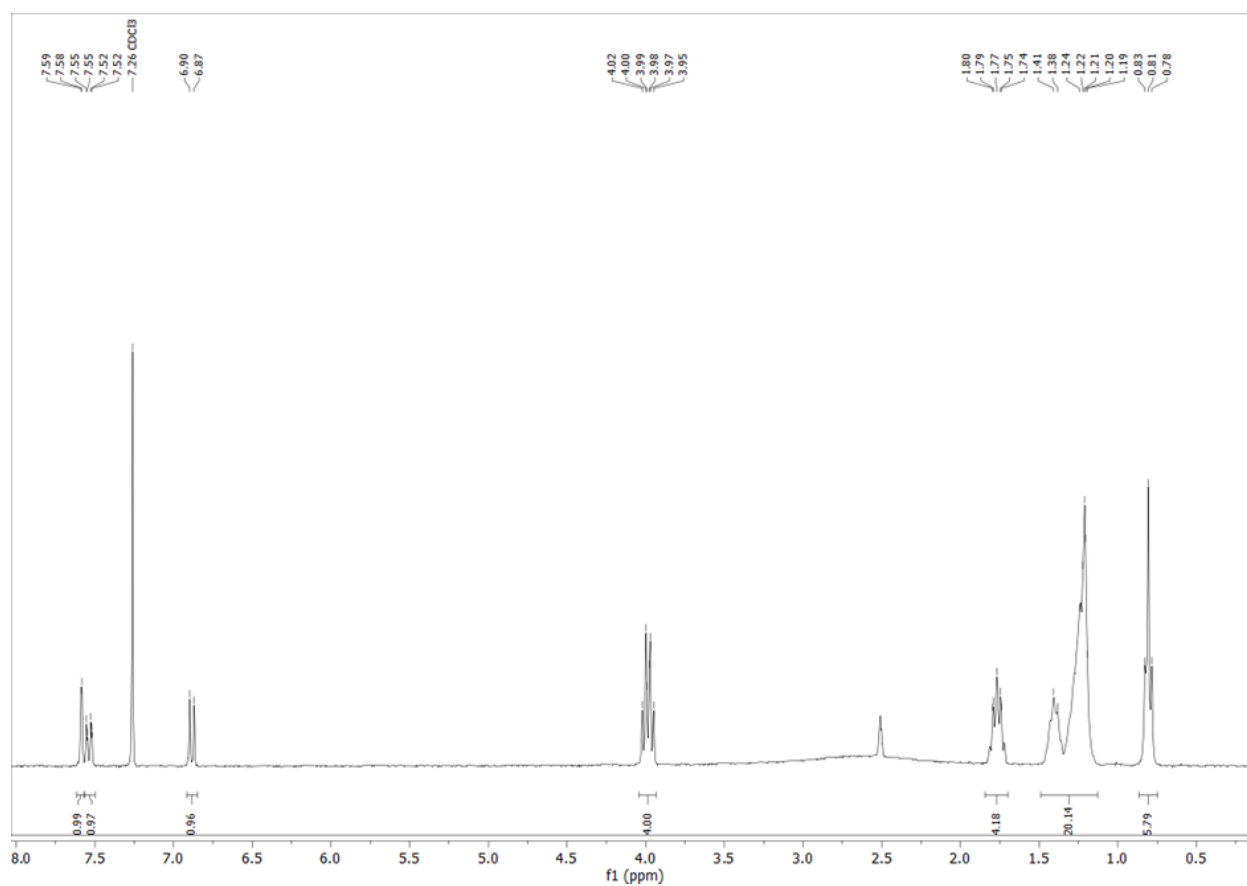
3,4-Bis(tetradecyloxy)benzoic acid (1j)**4-(Decyloxy)benzamide (2a)**

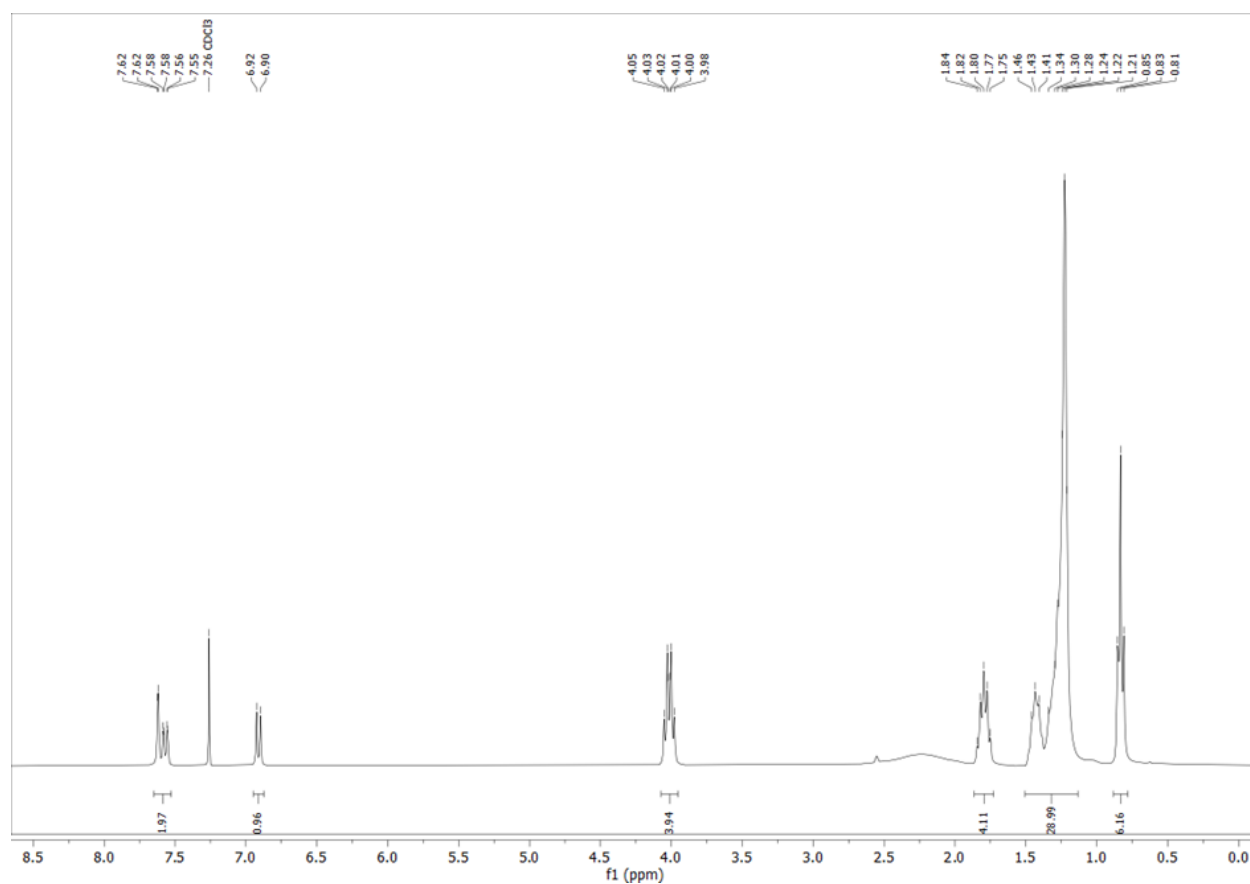
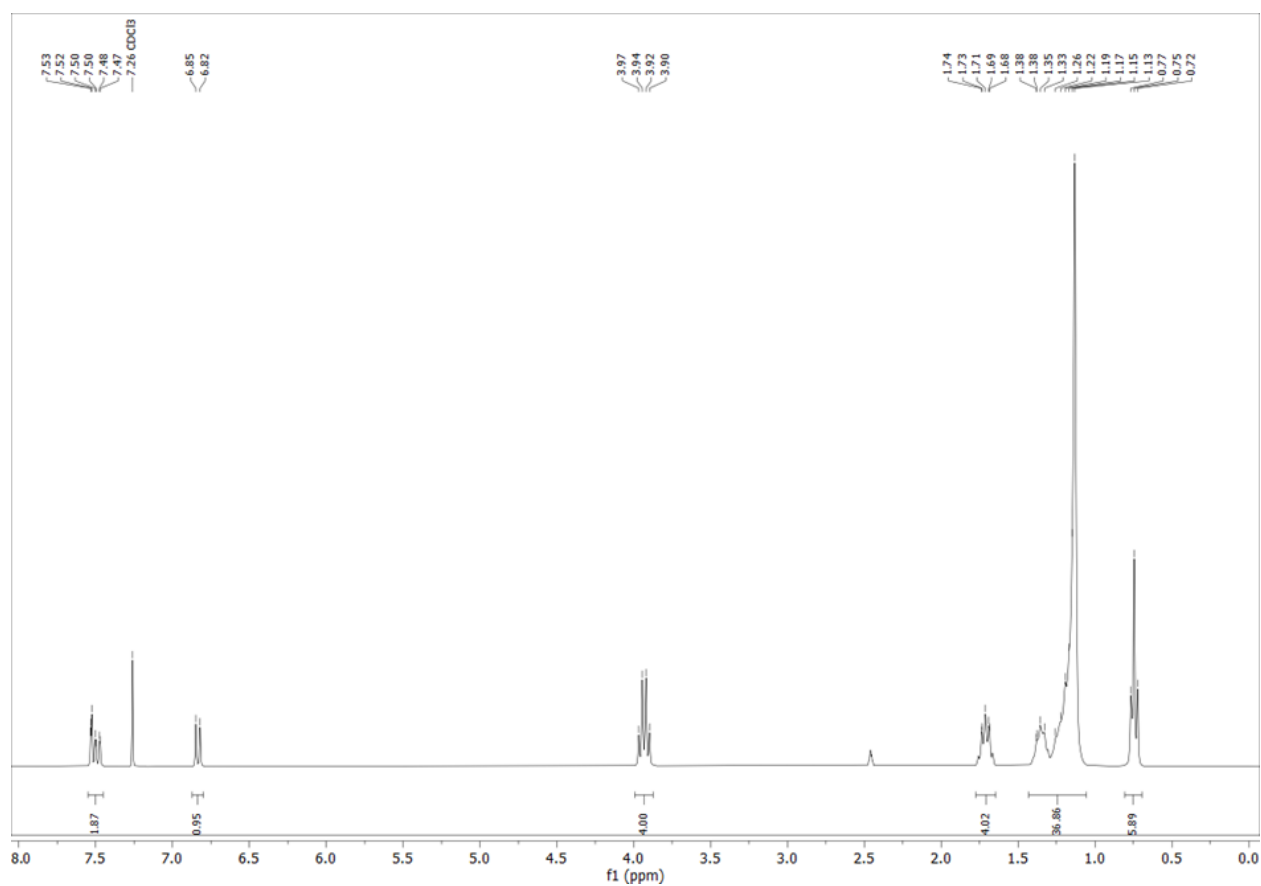
3,4-Bis(decyloxy)benzamide (2b)**3,4,5-Tris(decyloxy)benzamide (2c)**

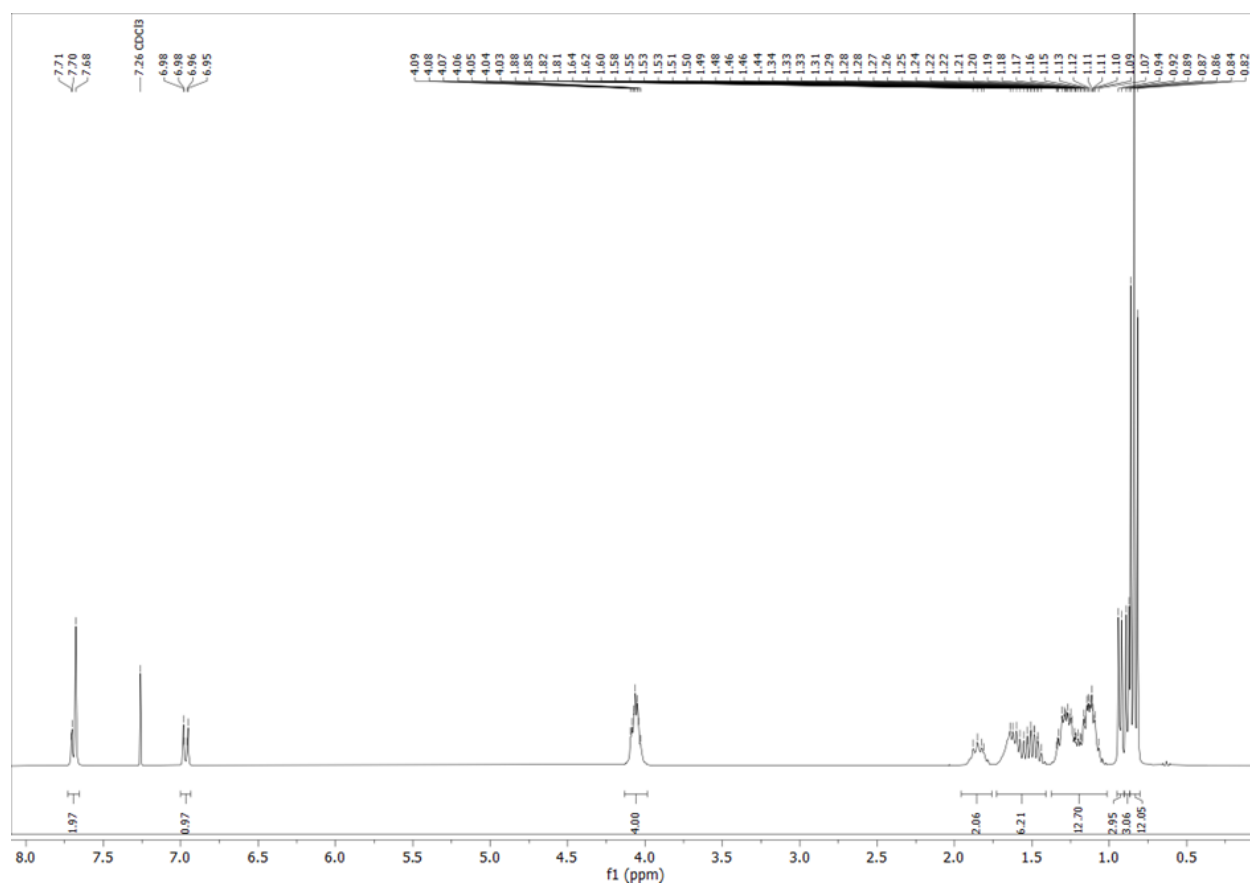
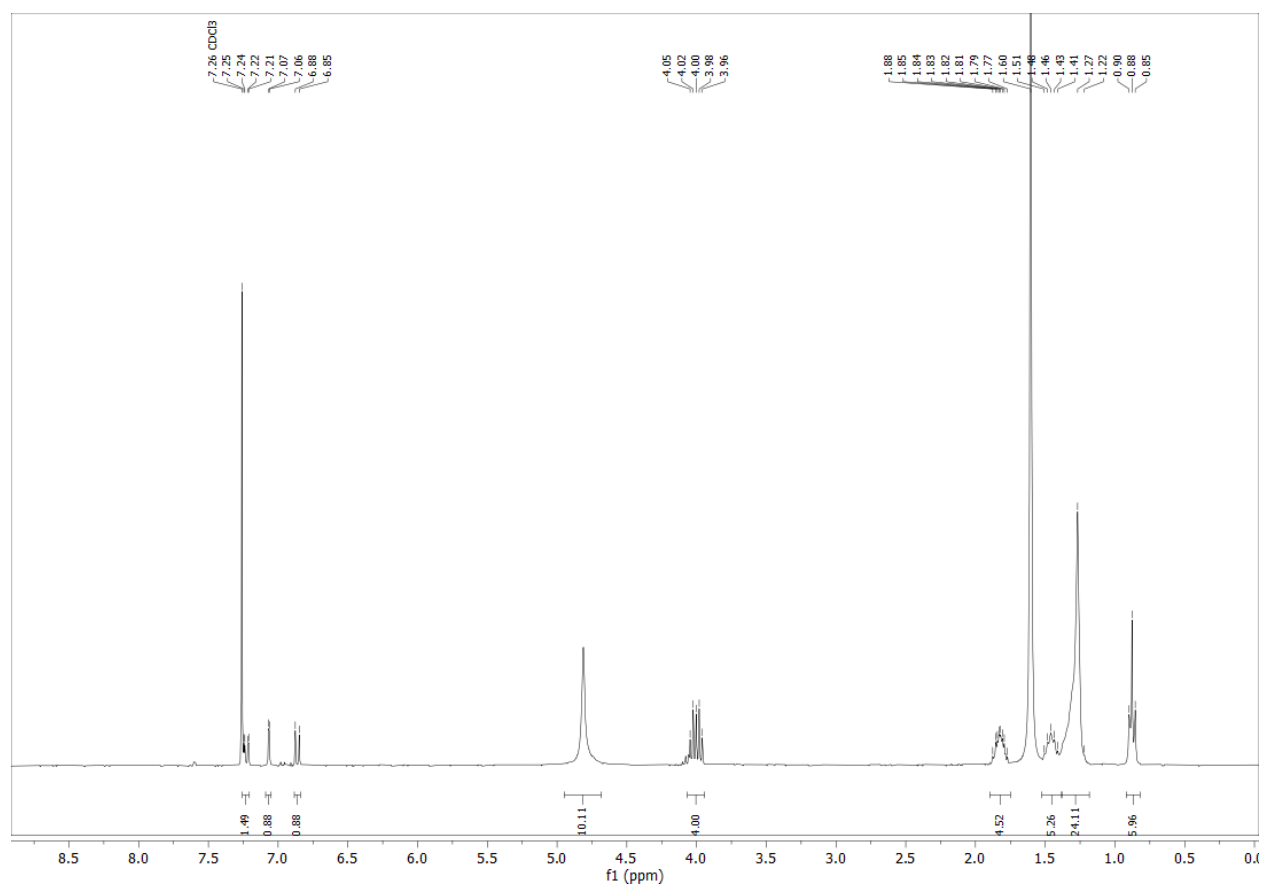
3,4-Bis(dodecyloxy)benzamide (2d)**3,4-Di(octyloxy)benzamide (3a)^[104]**

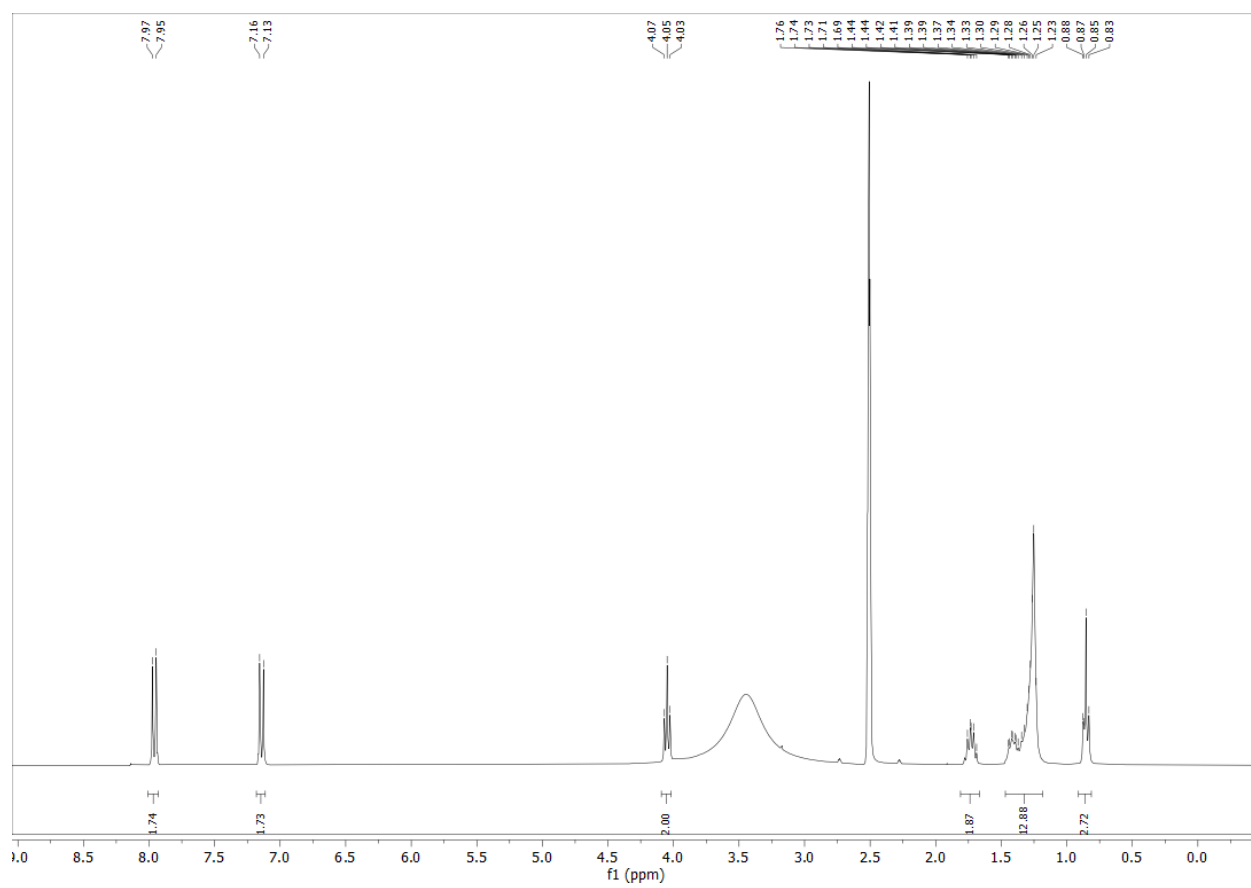
3,4-Di(decyloxy)benzotrile (3b) [104]**3,4-Di(dodecyloxy)benzotrile (3c)** [104]

3,4-Di((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzonitrile (3d)^[104]

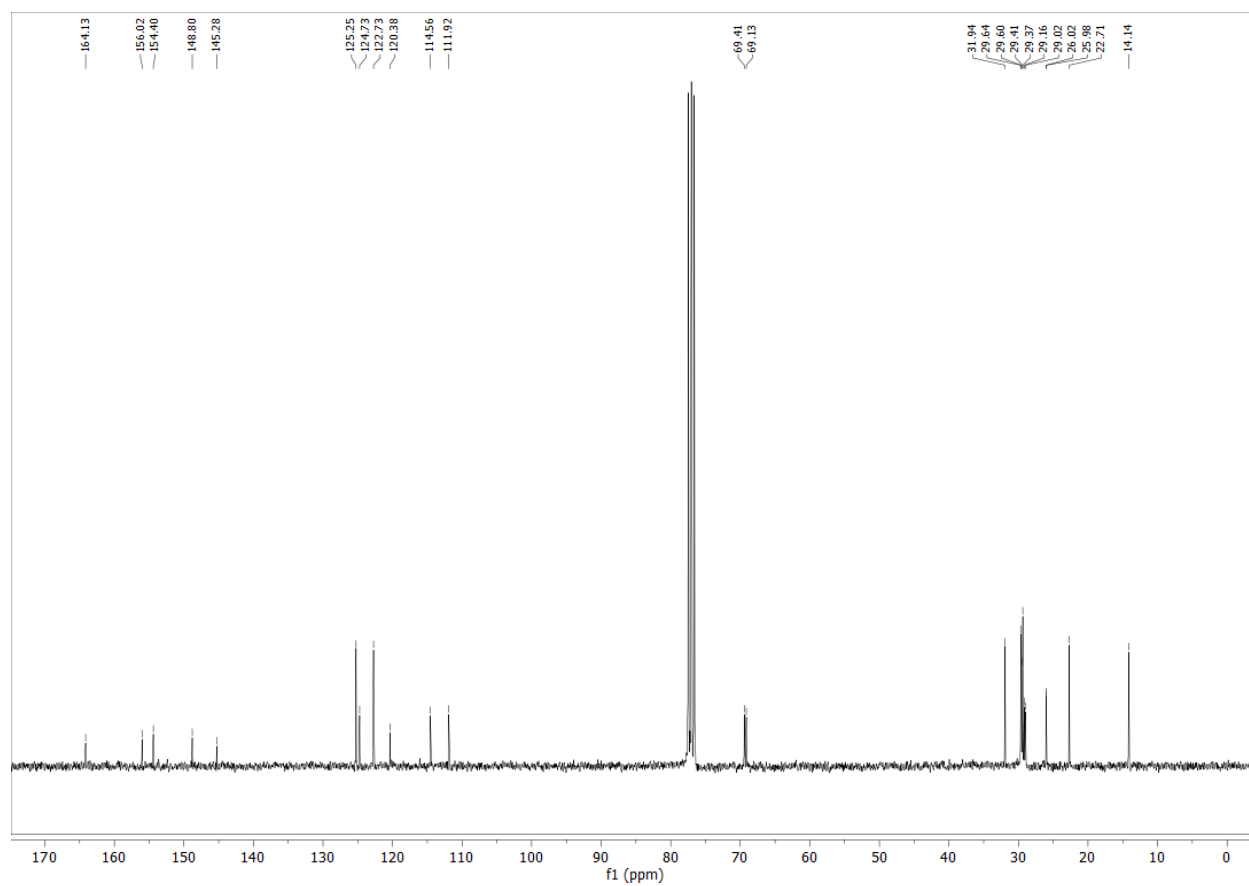
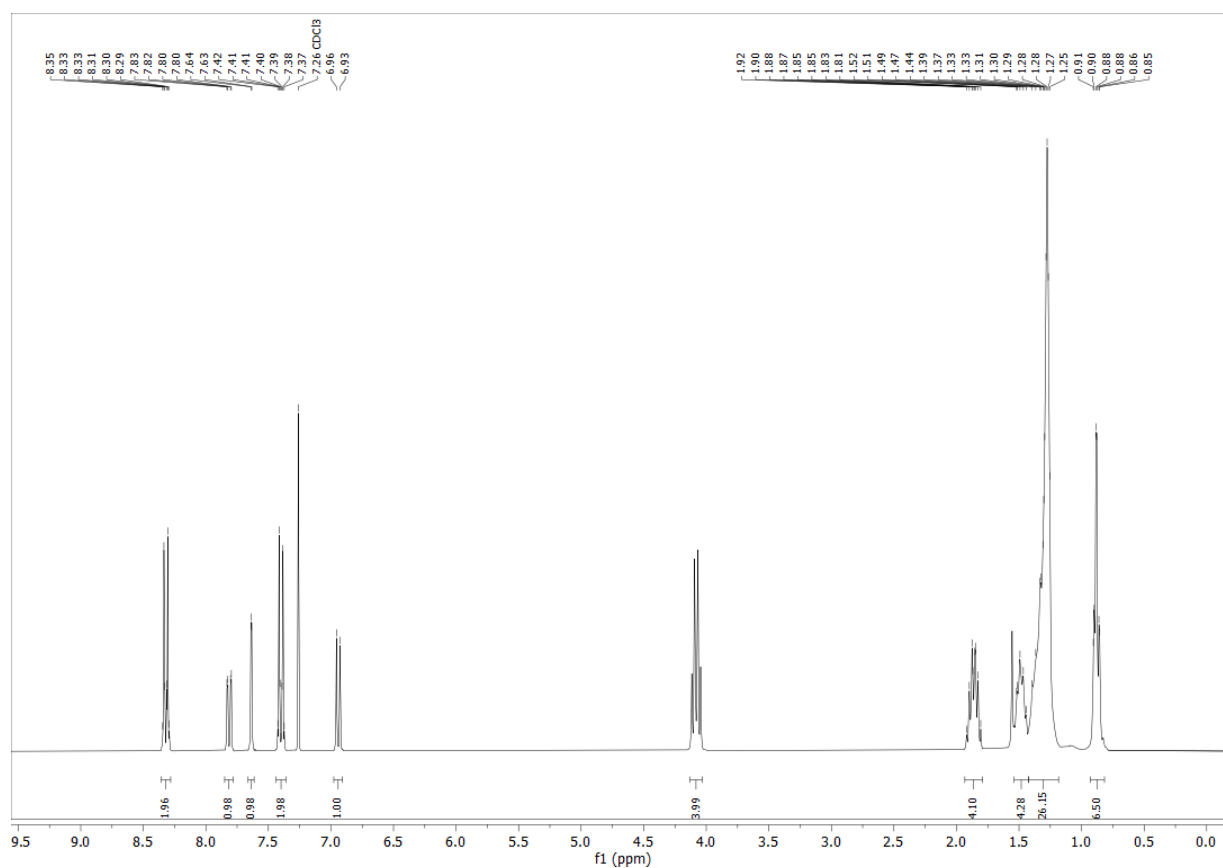
4-Decyloxybenzotrile (3f)**5-(3,4-Di(octyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4a)^[104]**

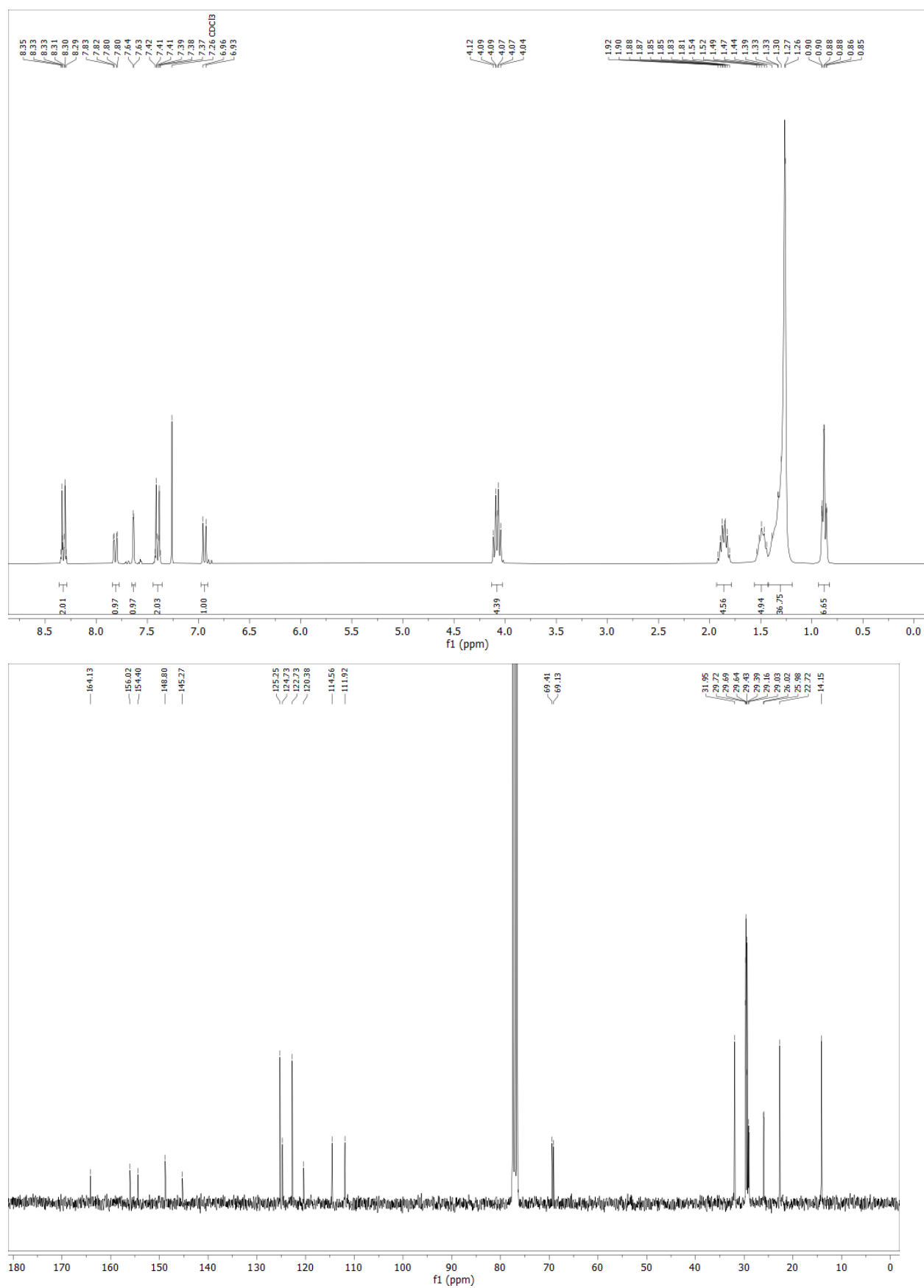
5-(3,4-Di(decyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4b)^[104]**5-(3,4-Di(dodecyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4c)^[104]**

5-(3,4-Di((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1H-tetrazole (4d)^[104]**5-(3,5-Di(decyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4e)**

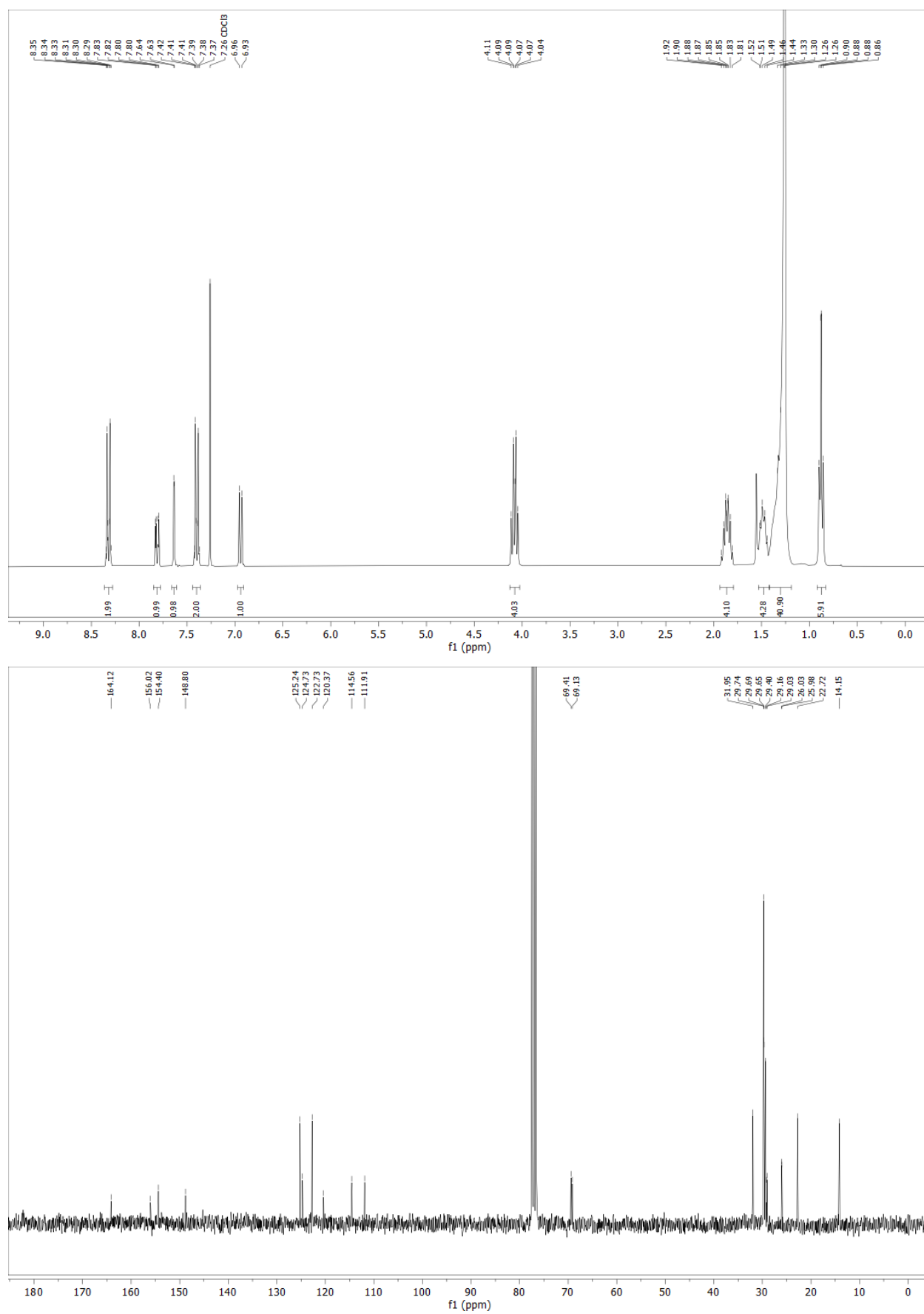
5-(4-Decyloxy)phenyl)-1H-tetrazol (4f)

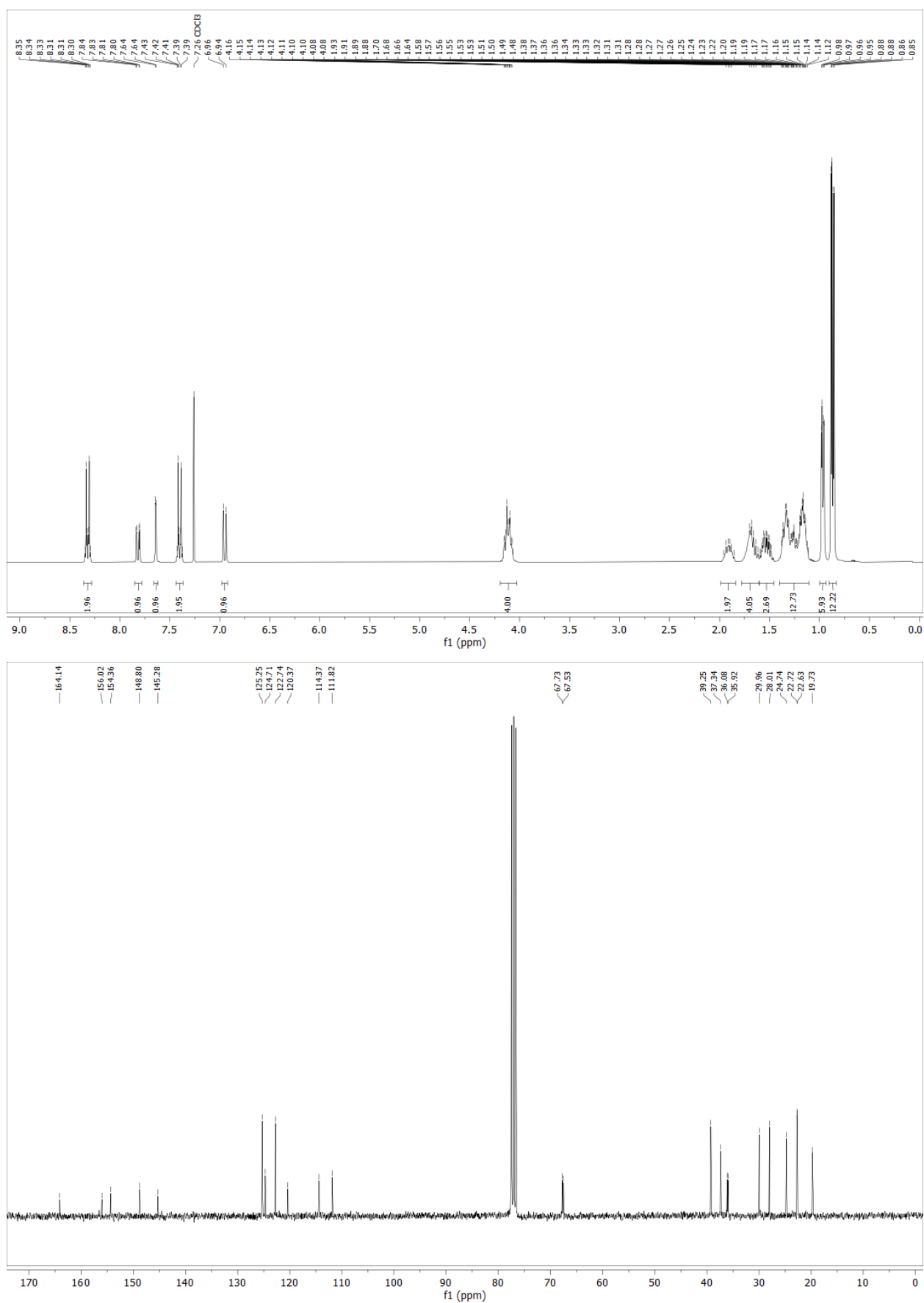
4-Nitrophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (5a)



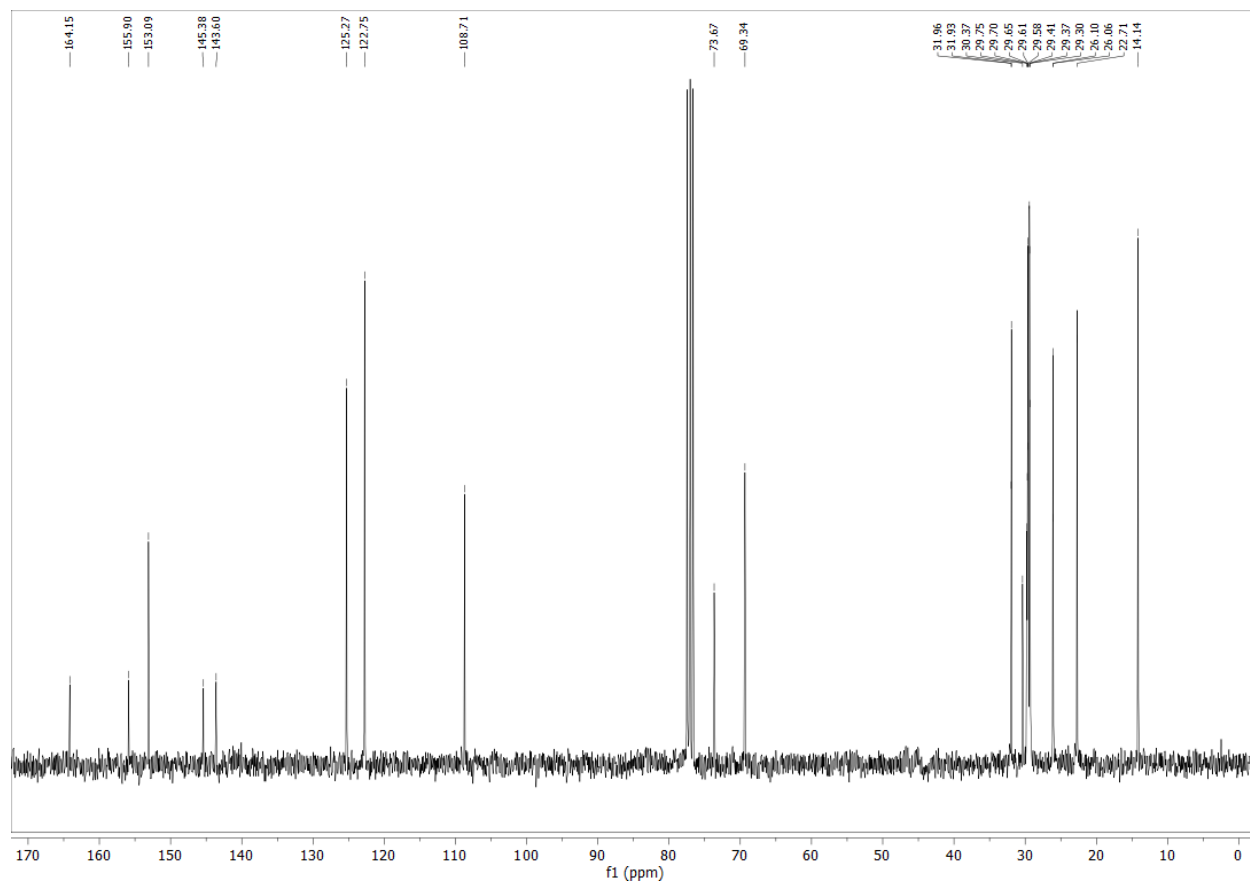
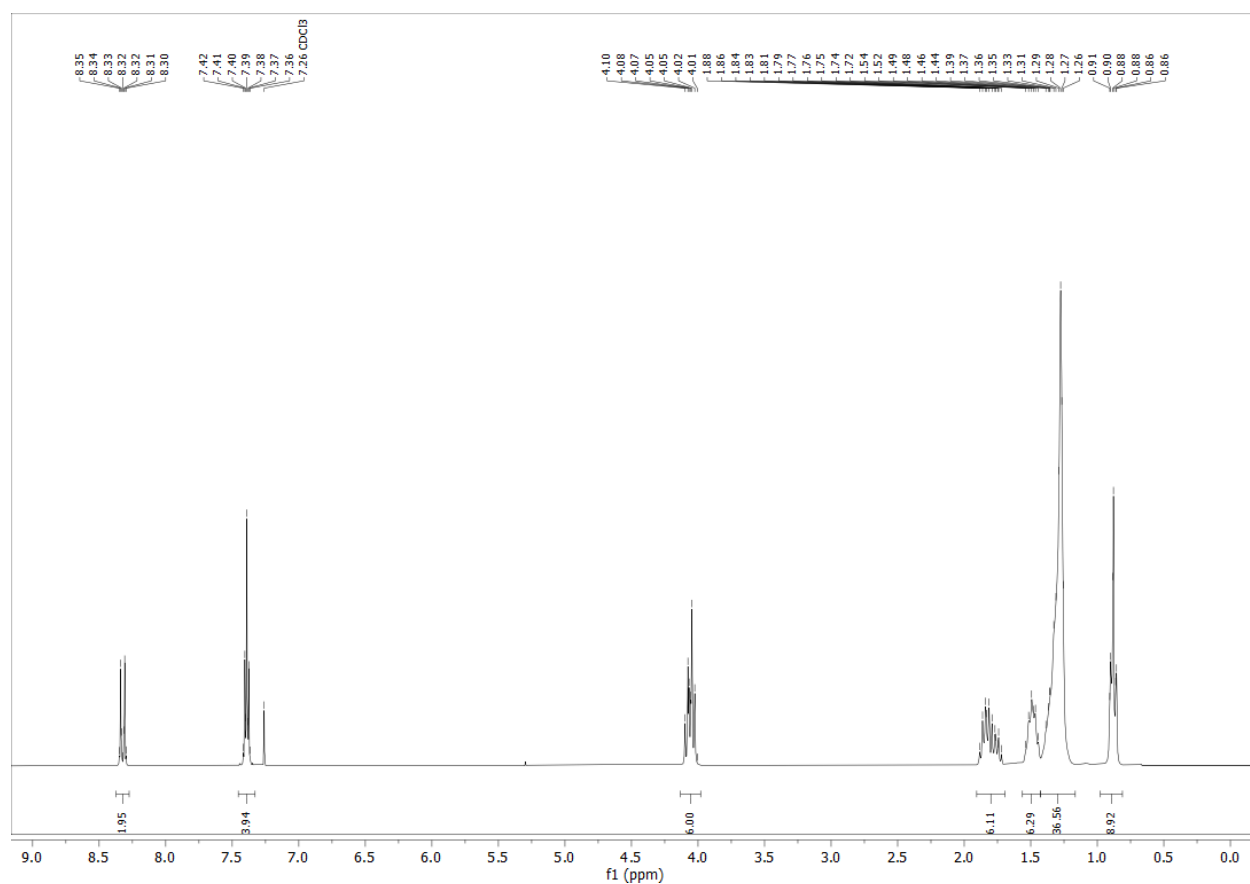
4-Nitrophenyl 3,4-bis(dodecyloxy)benzoate (5b)

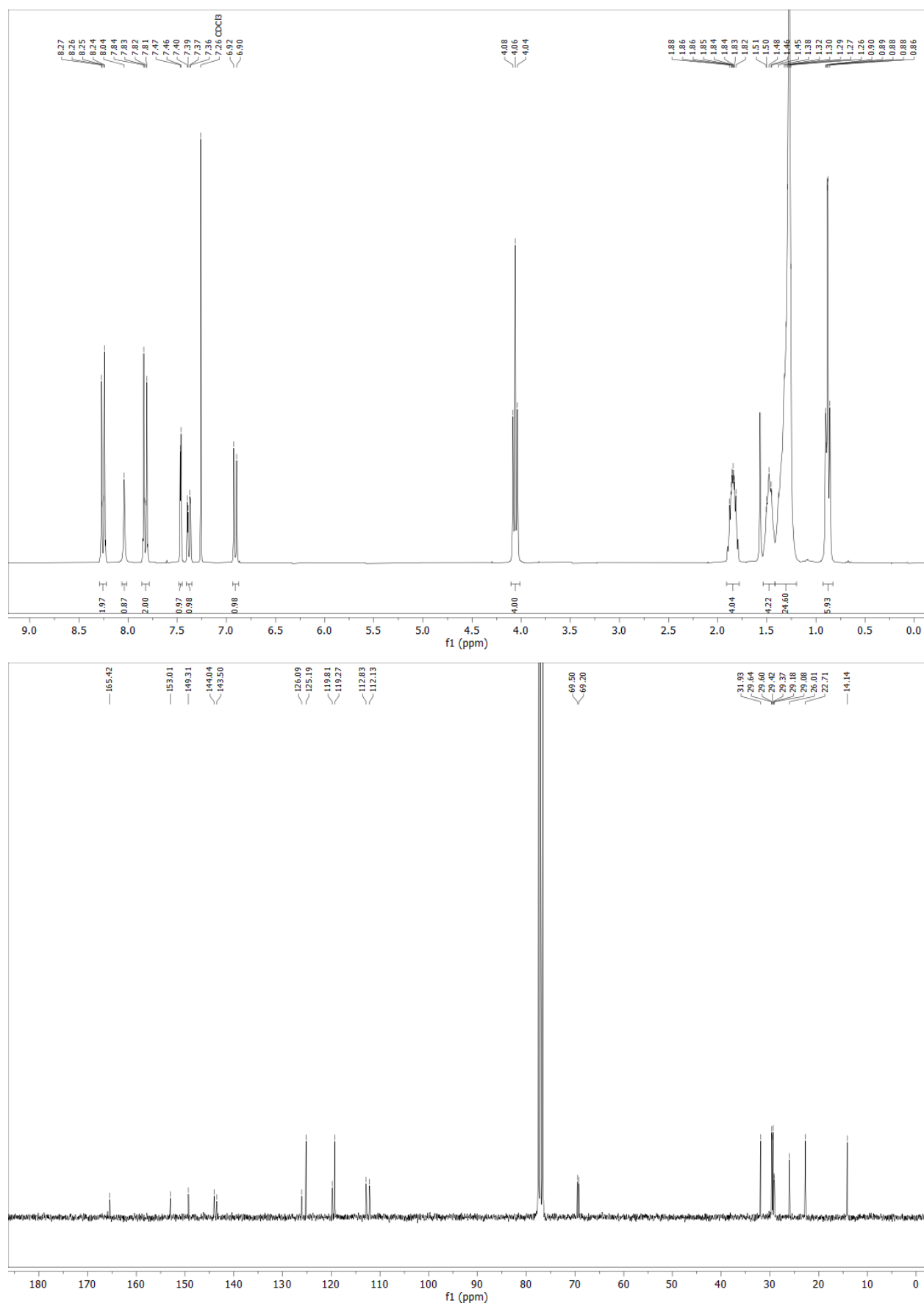
4-Nitrophenyl 3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate (5c)



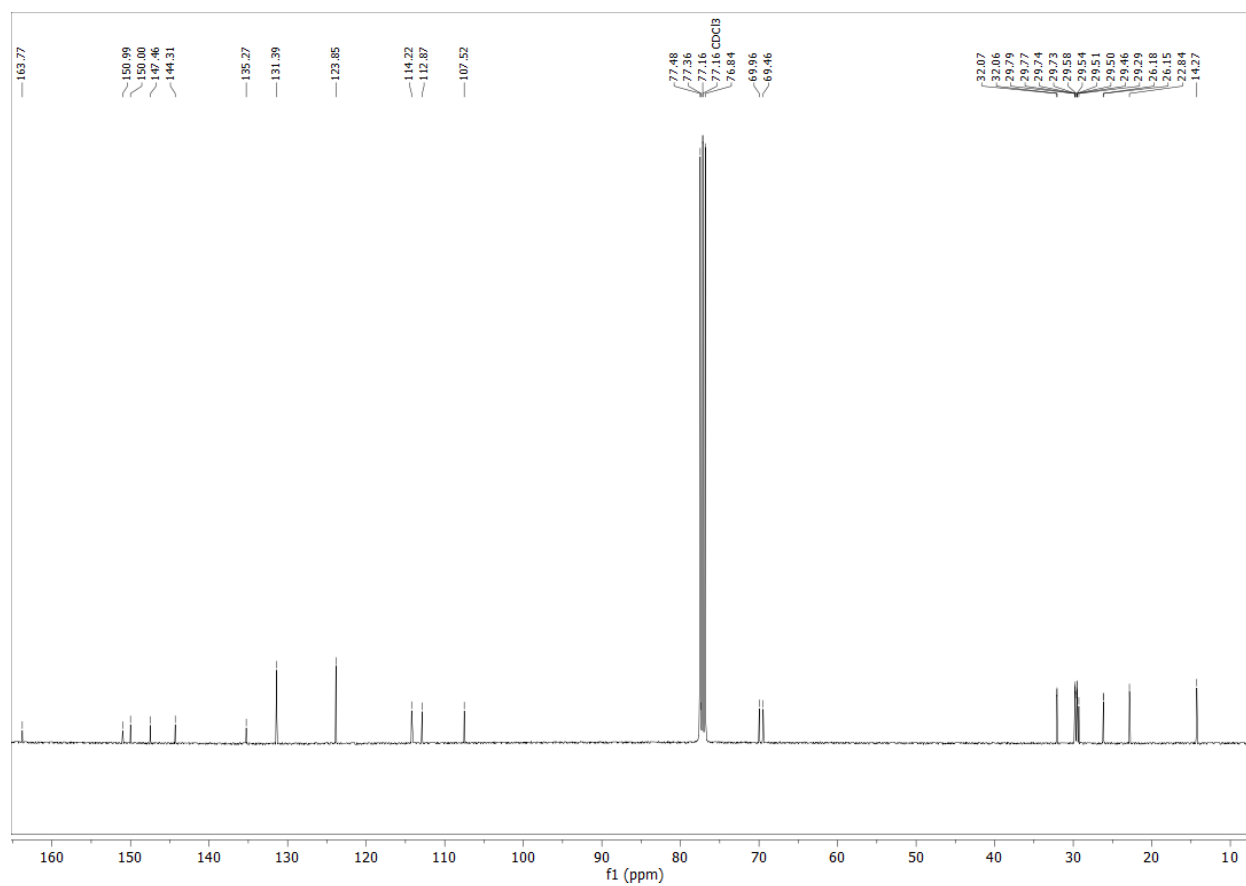
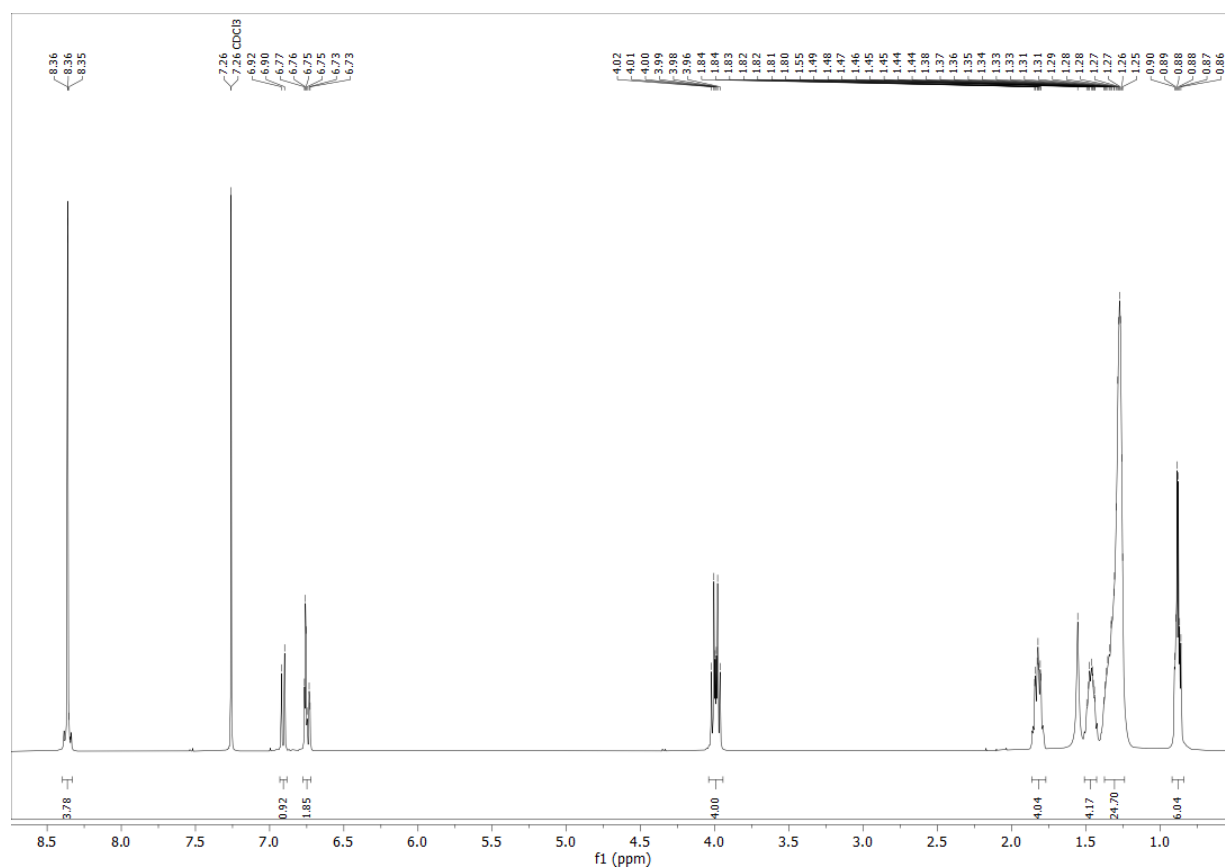
4-Nitrophenyl 3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate (5d)

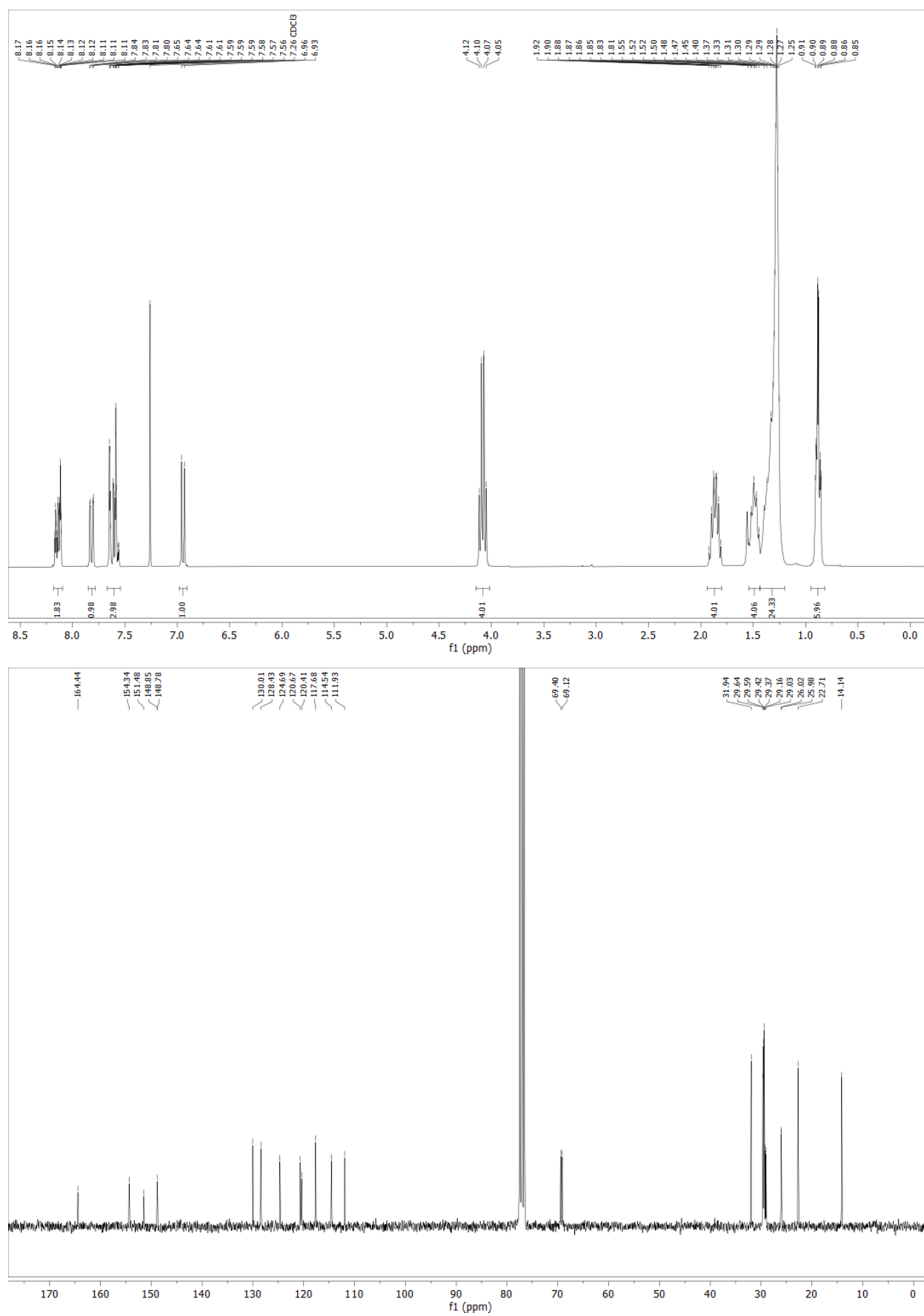
4-Nitrophenyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (5e)

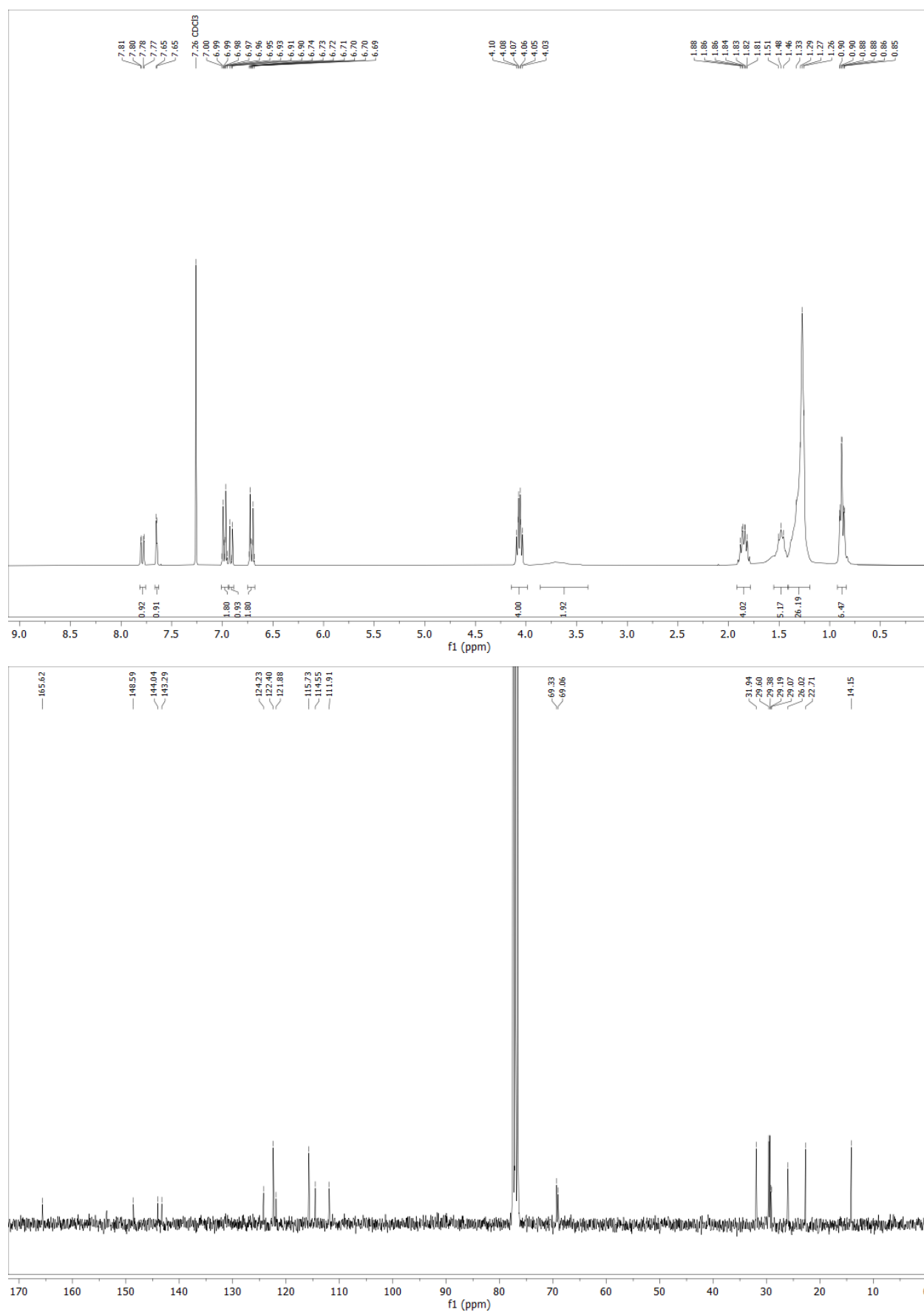


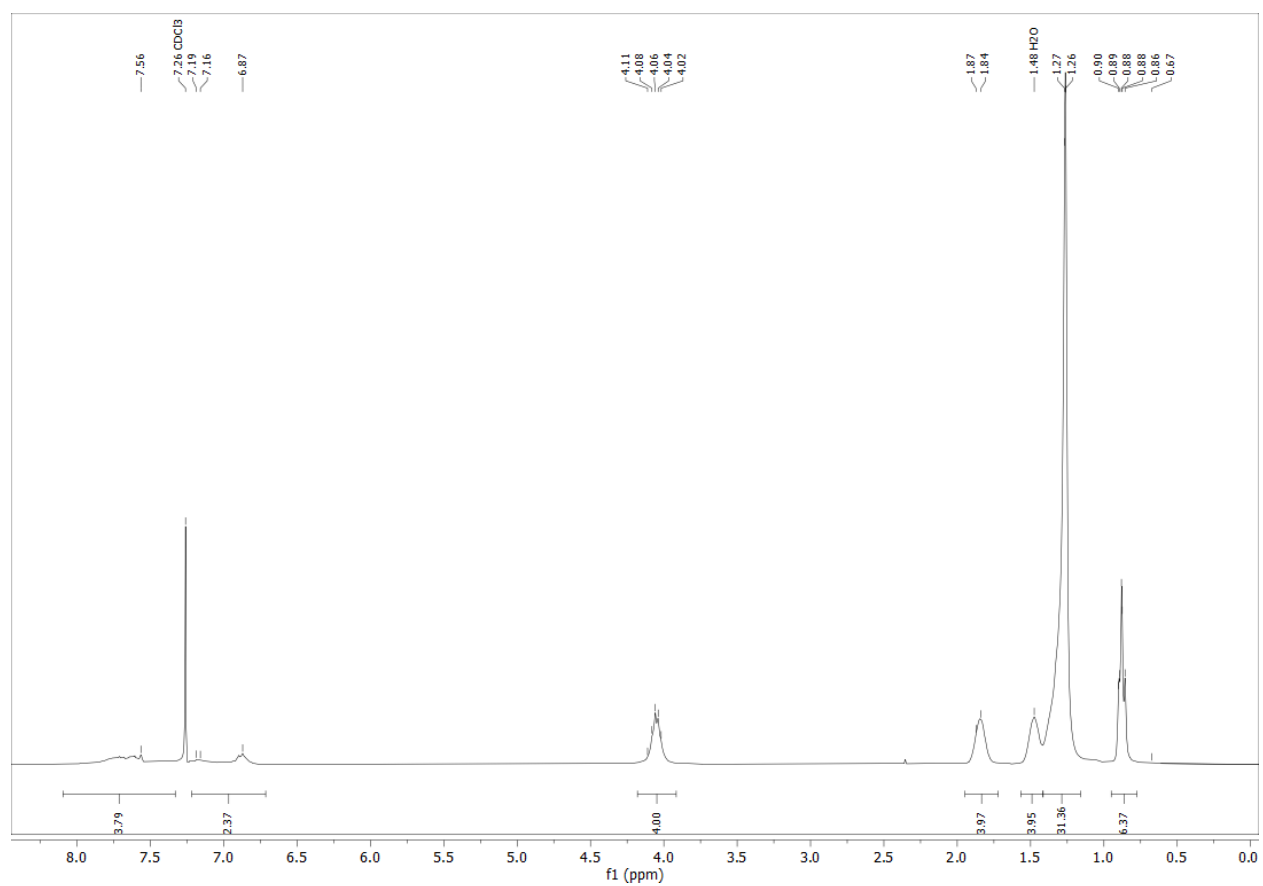
3,4-Bis(decyloxy)-*N*-(4-nitrophenyl)benzamide (5f)

3,4-Bis(decyloxy)phenyl 4-nitrobenzoate (5g)

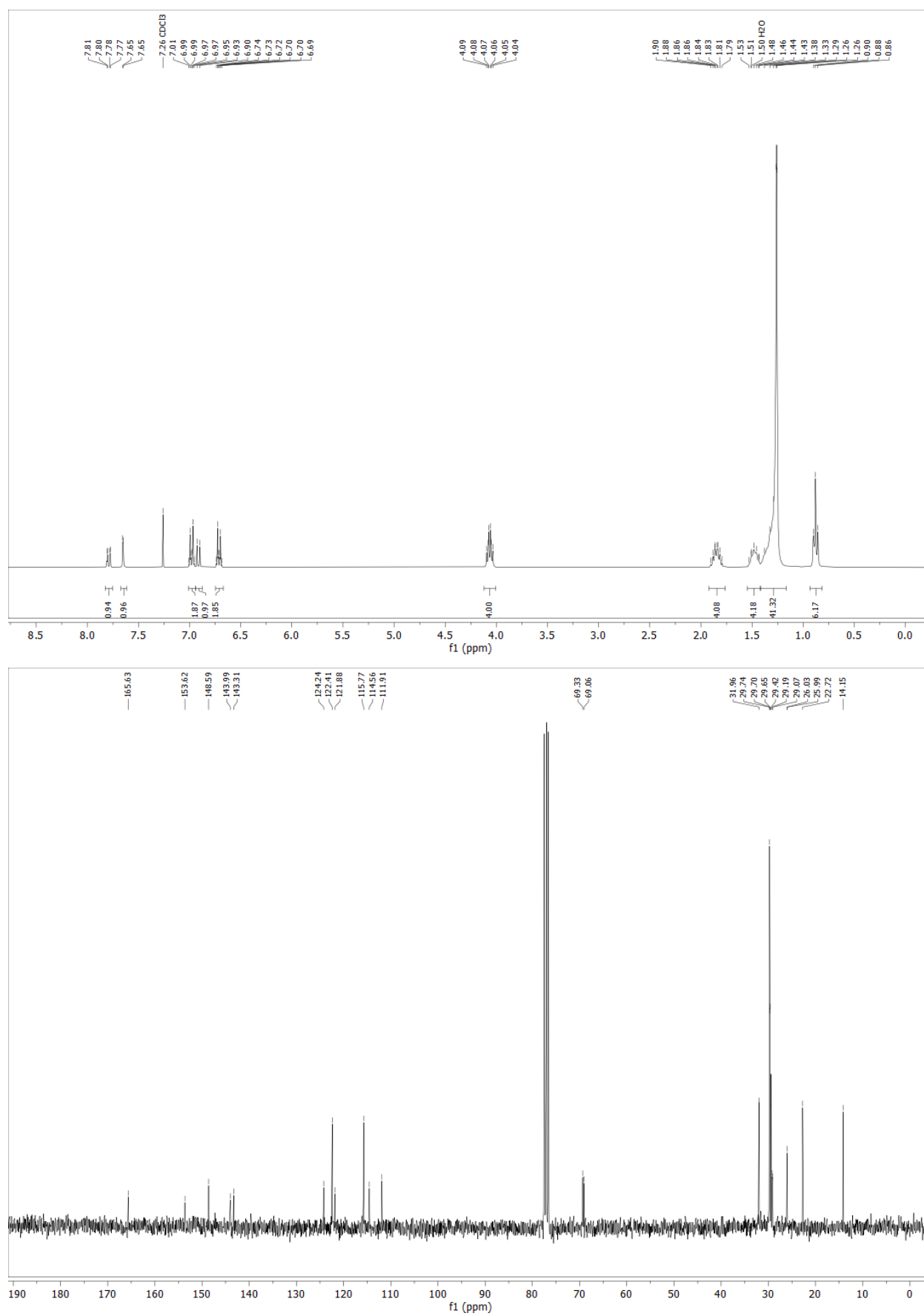


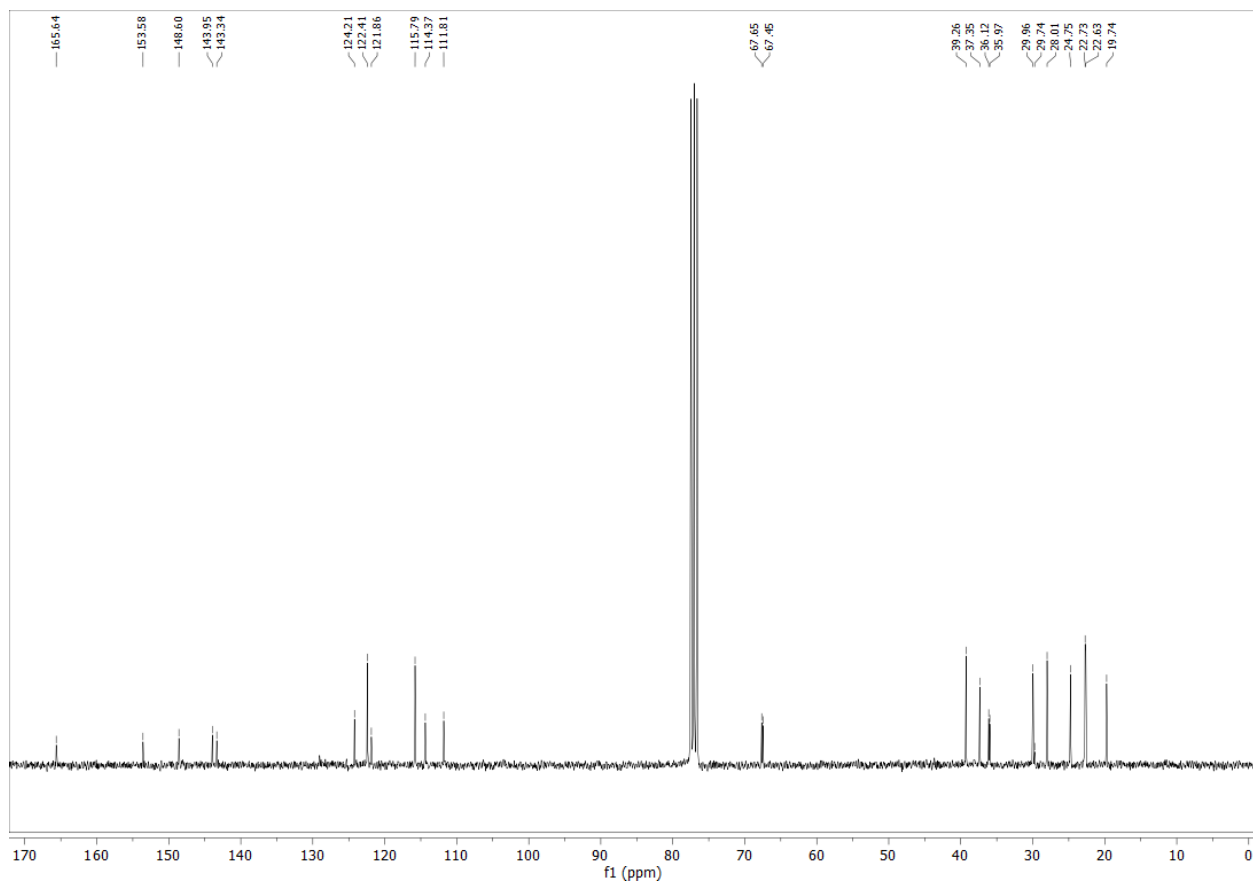
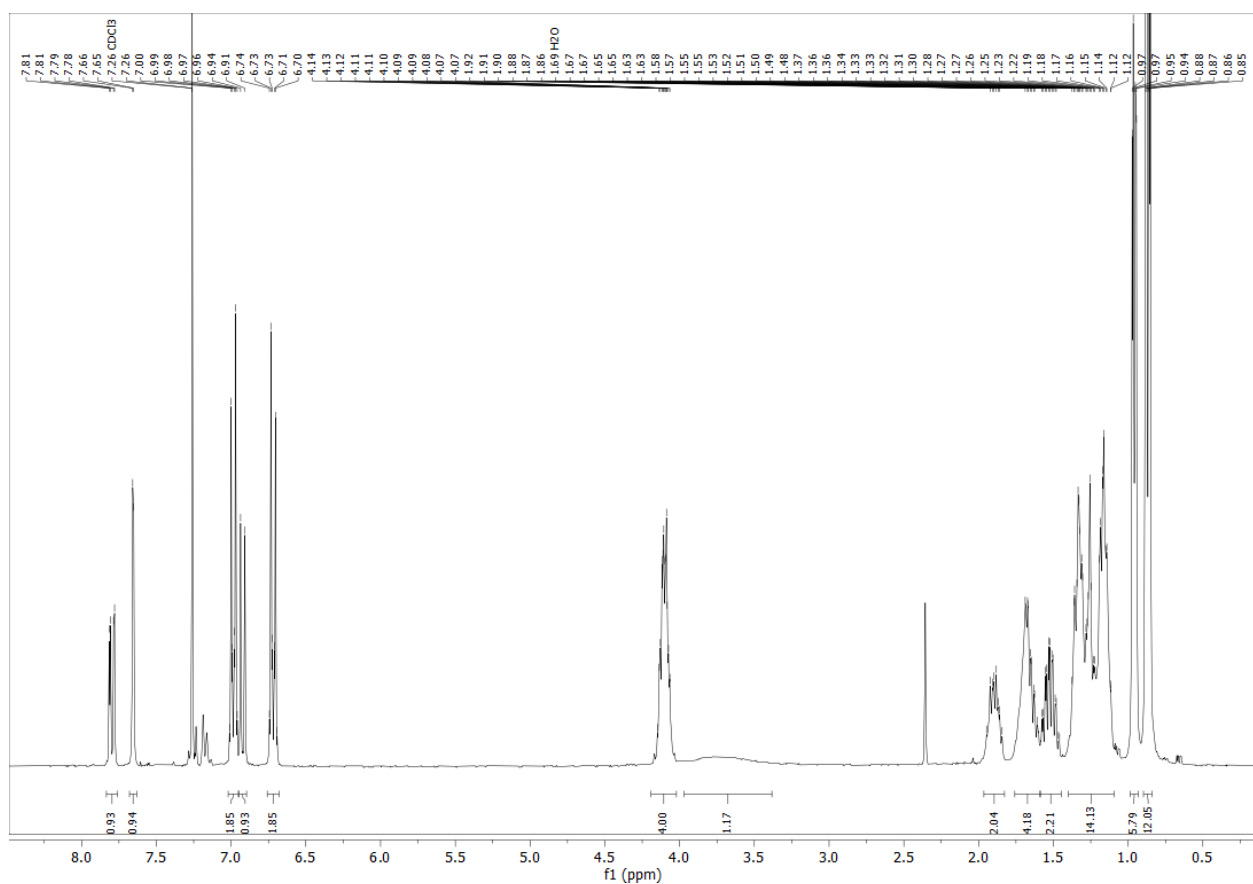
3-Nitrophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (5h)

4-Aminophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (6a)

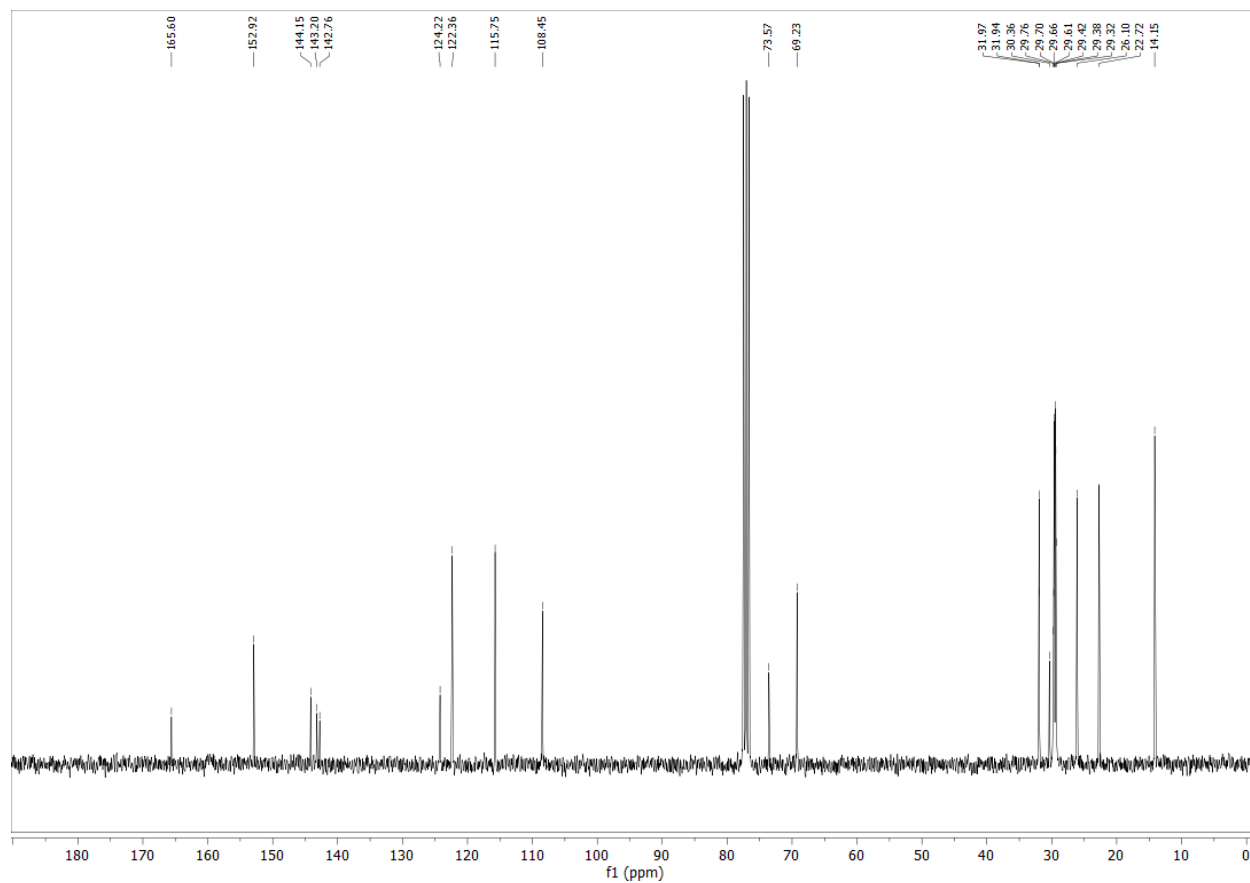
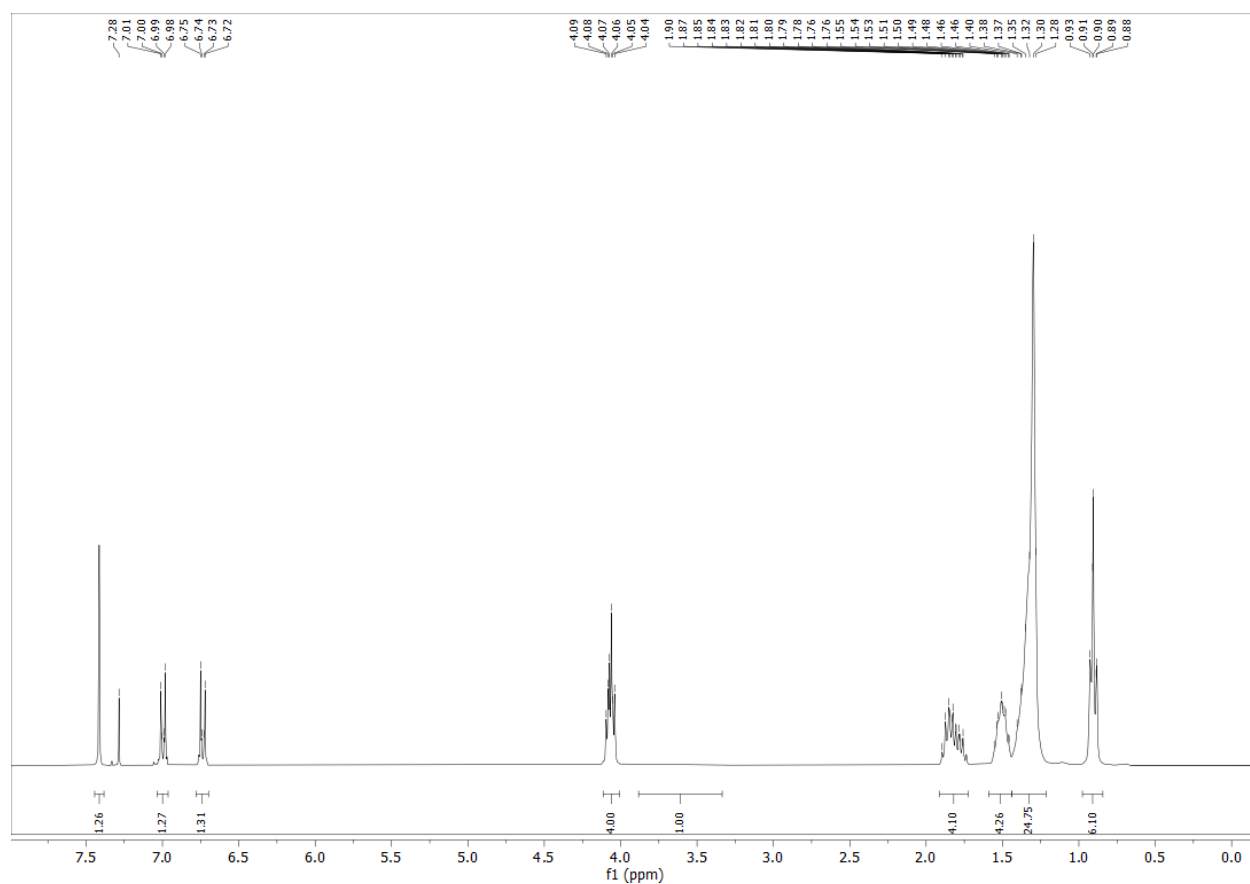
4-Aminophenyl 3,4-bis(dodecyloxy)benzoate (6b)

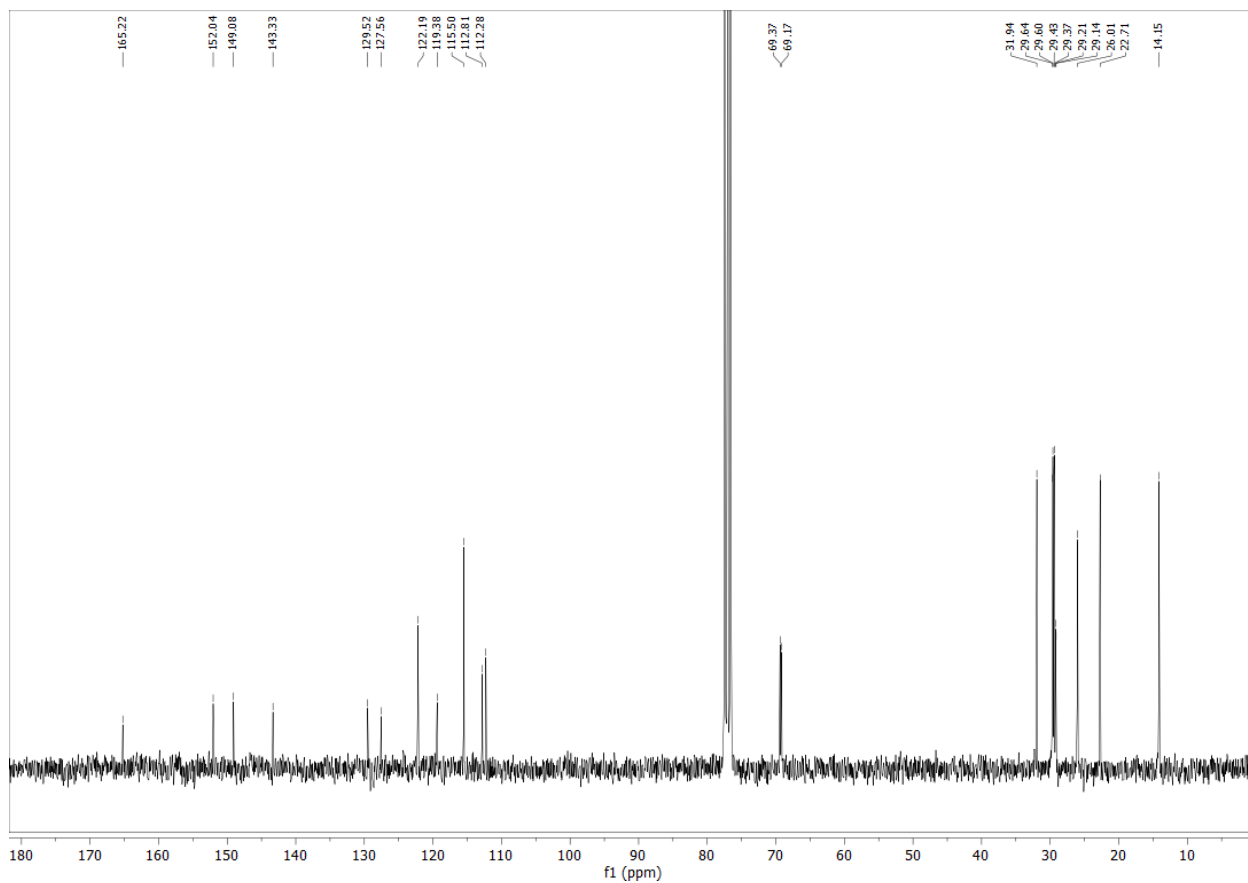
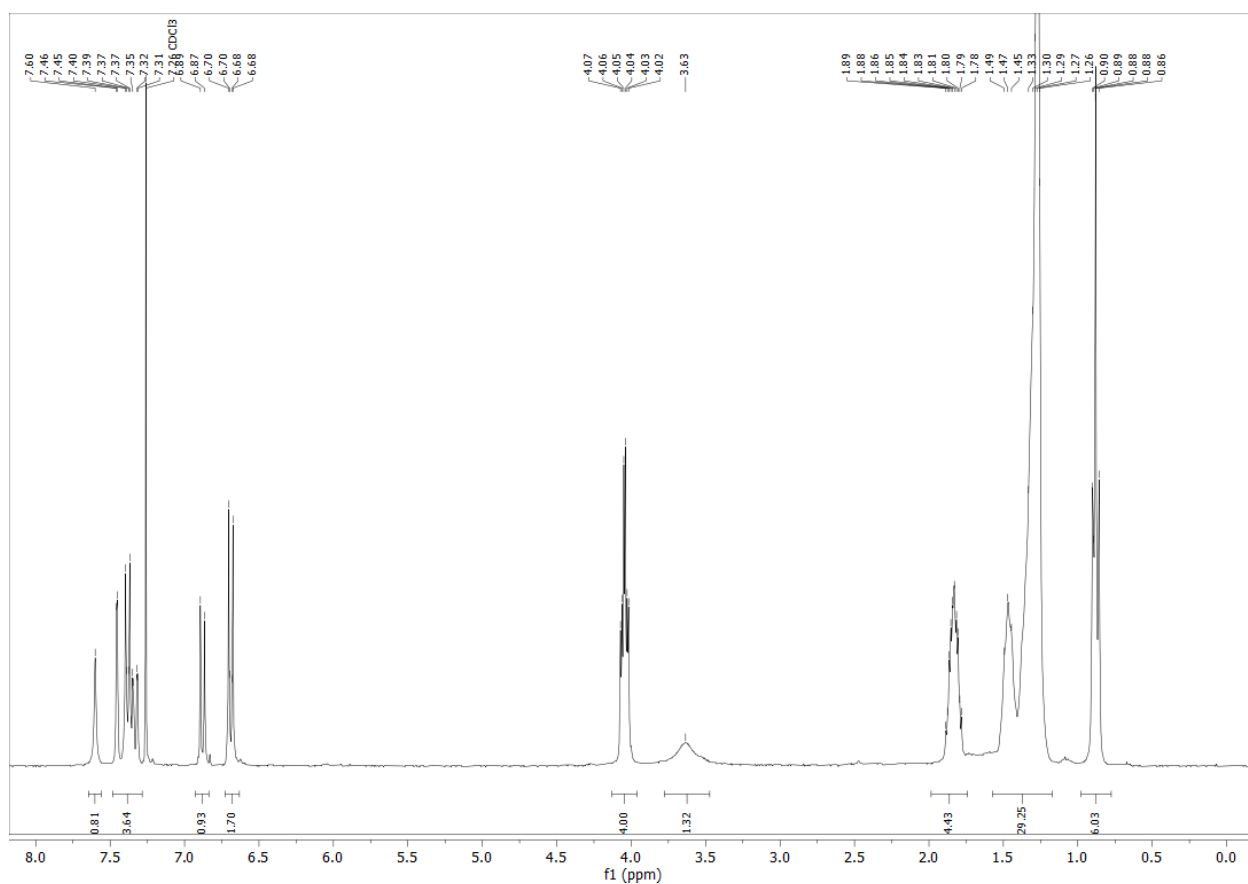
4-Aminophenyl 3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate (6c)

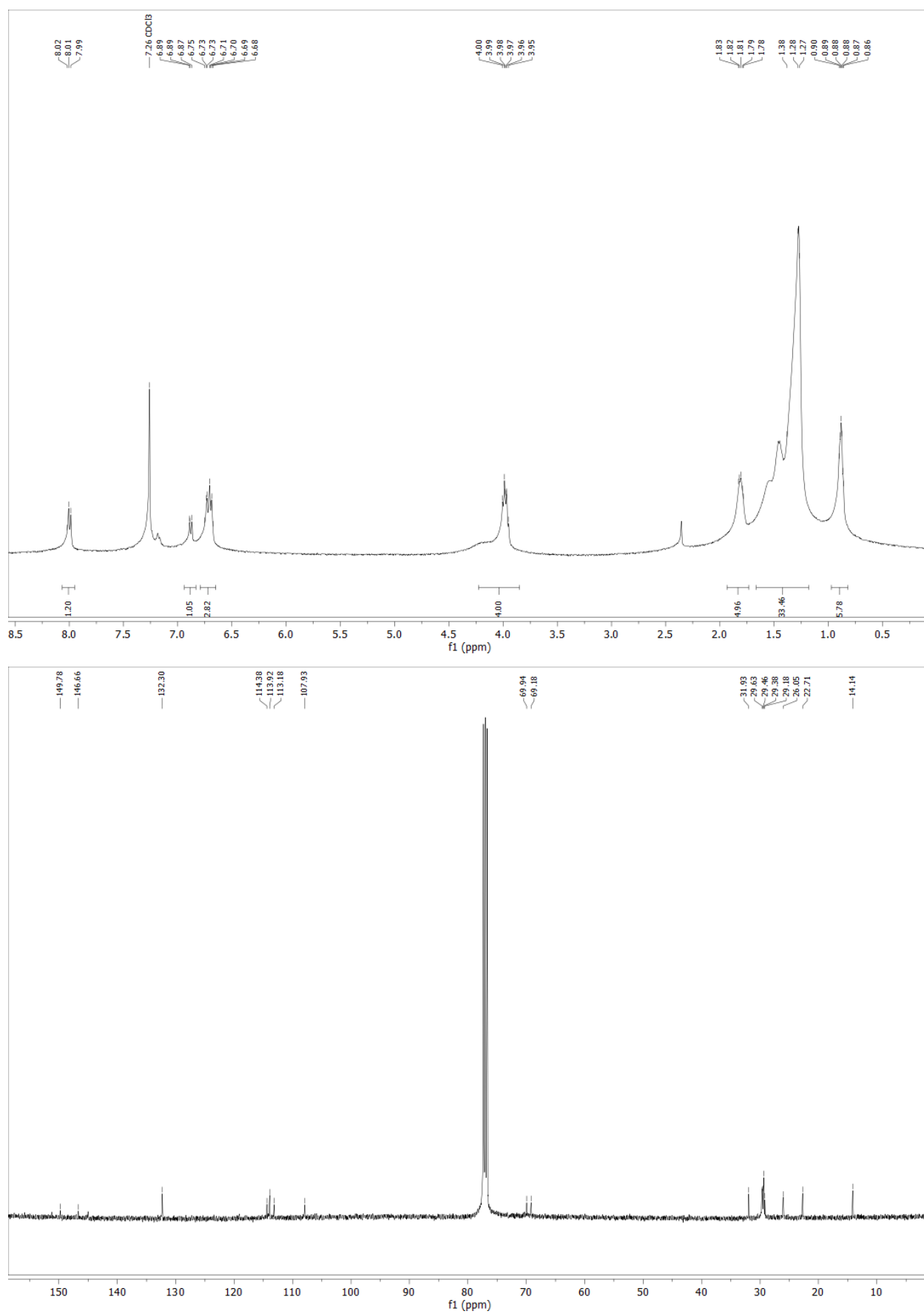


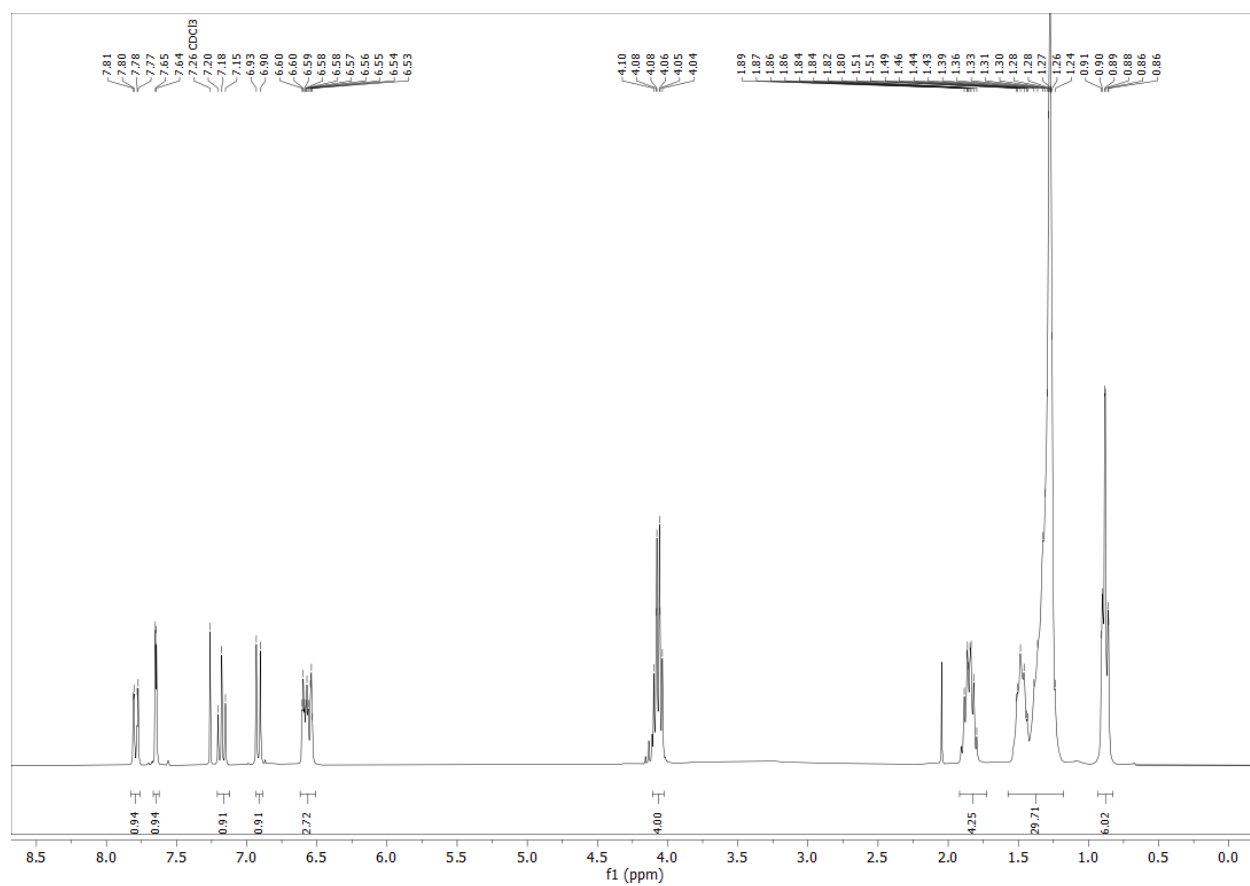
4-Aminophenyl 3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate (6d)

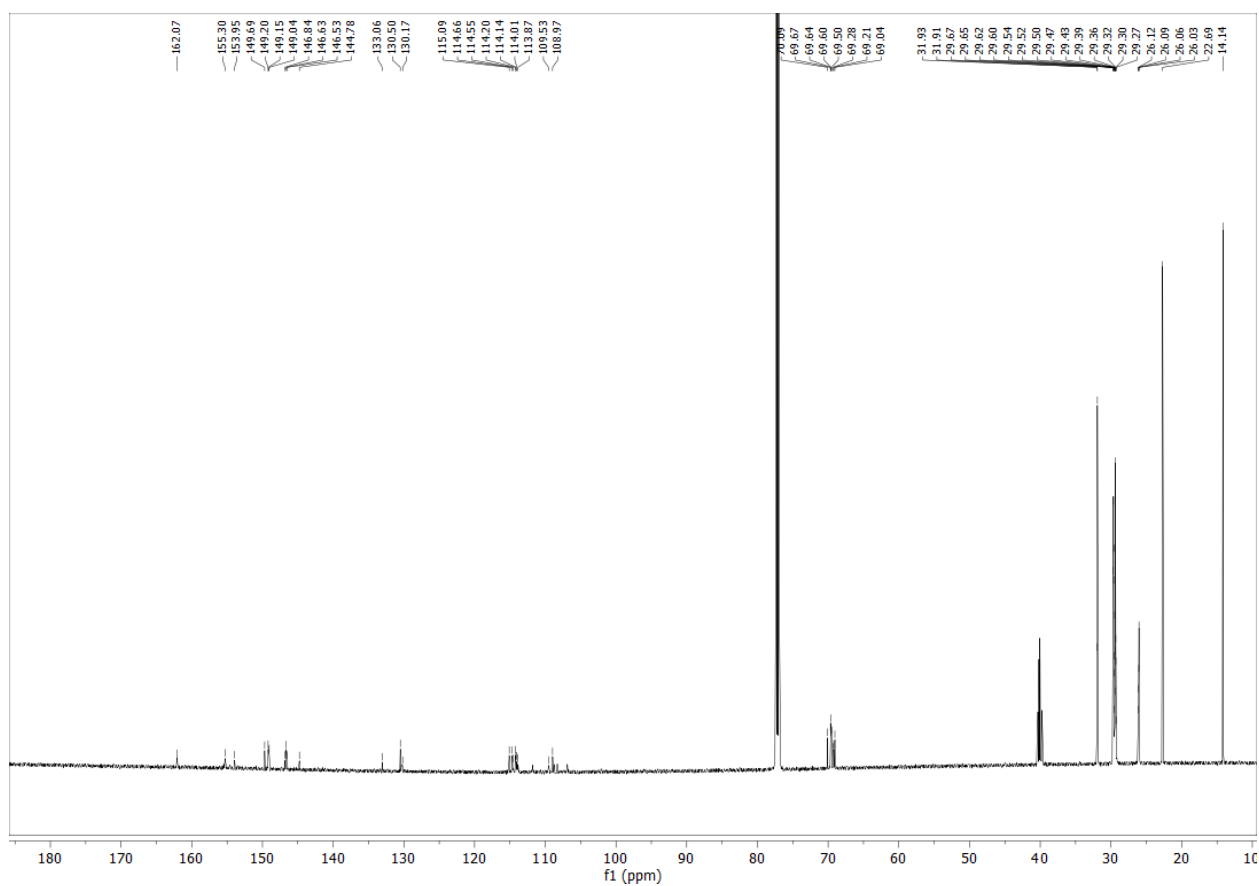
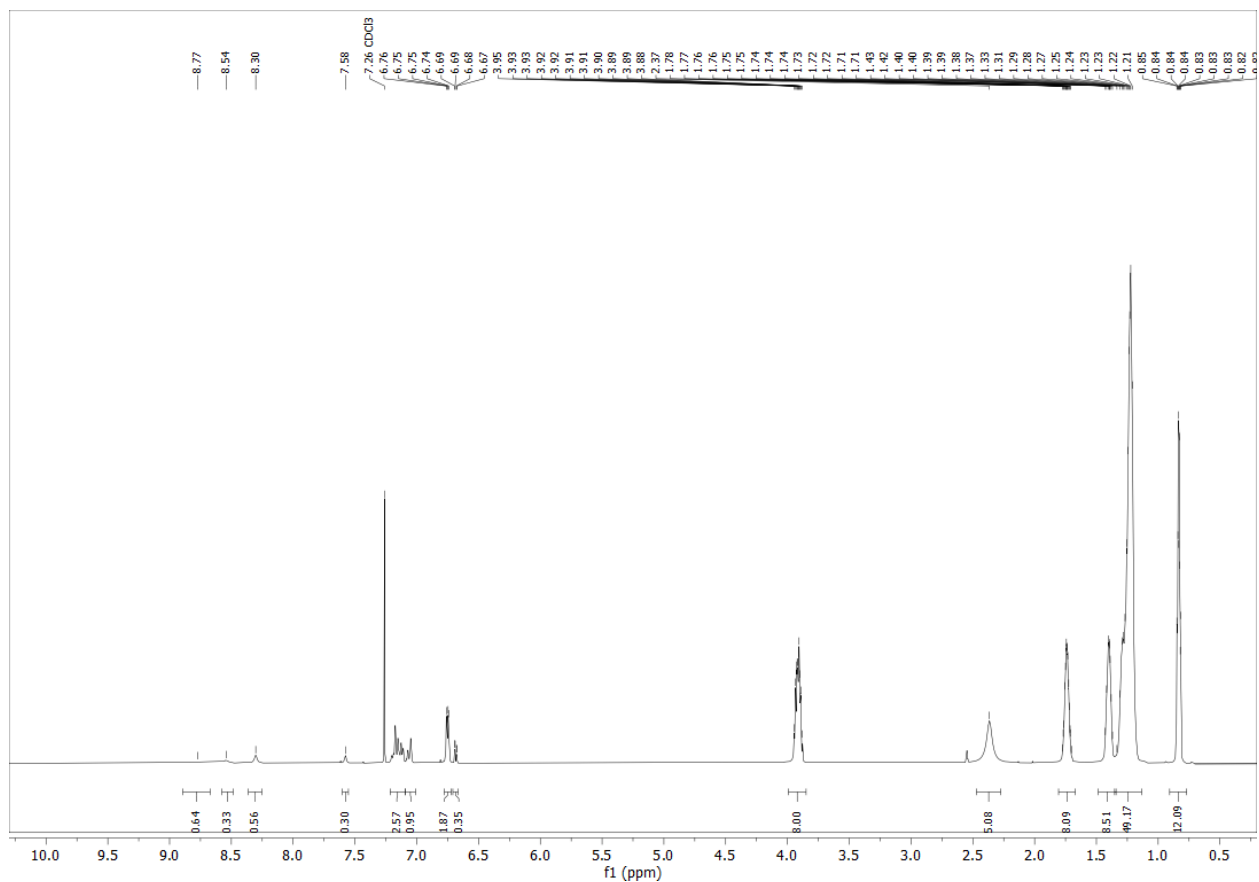
4-Aminophenyl 3,4,5-tris(decyloxy)benzoate (6e)

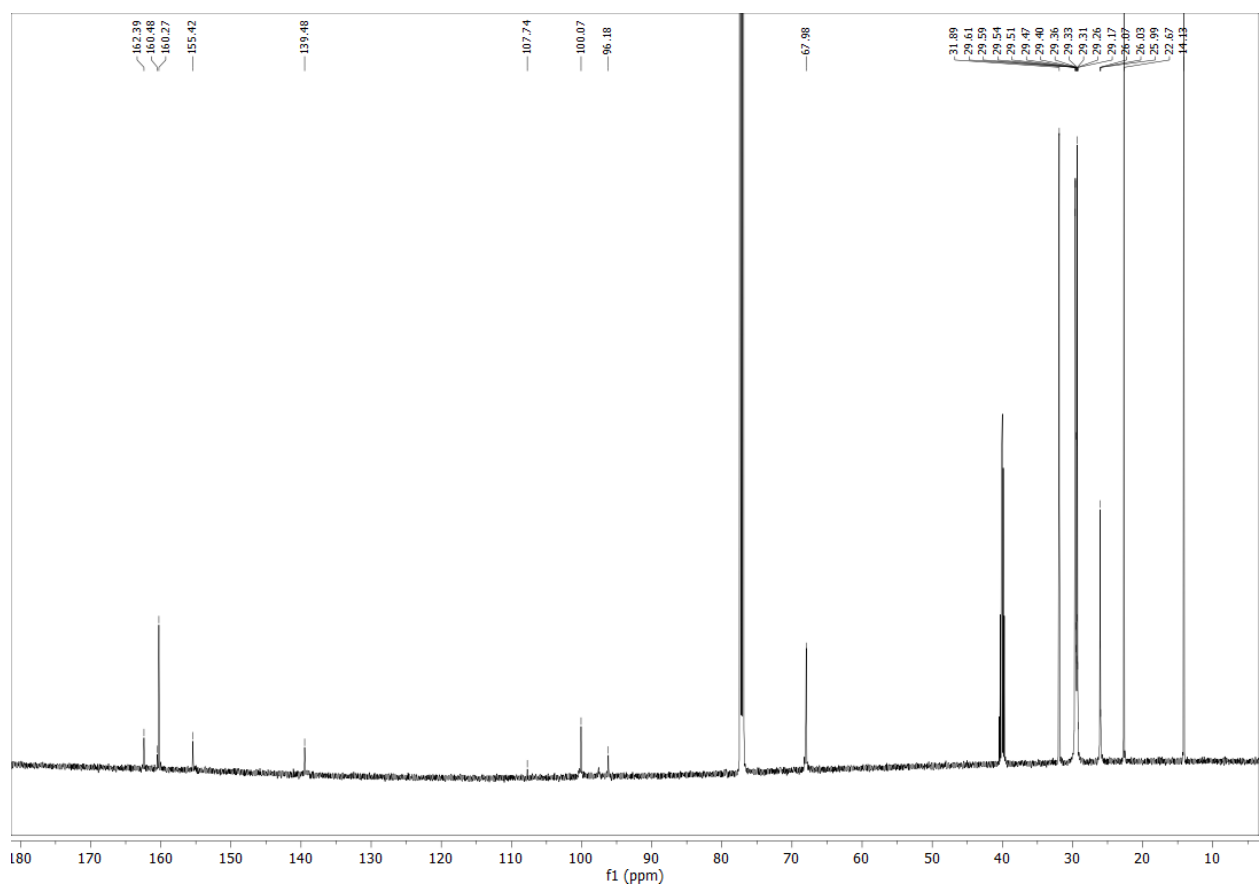
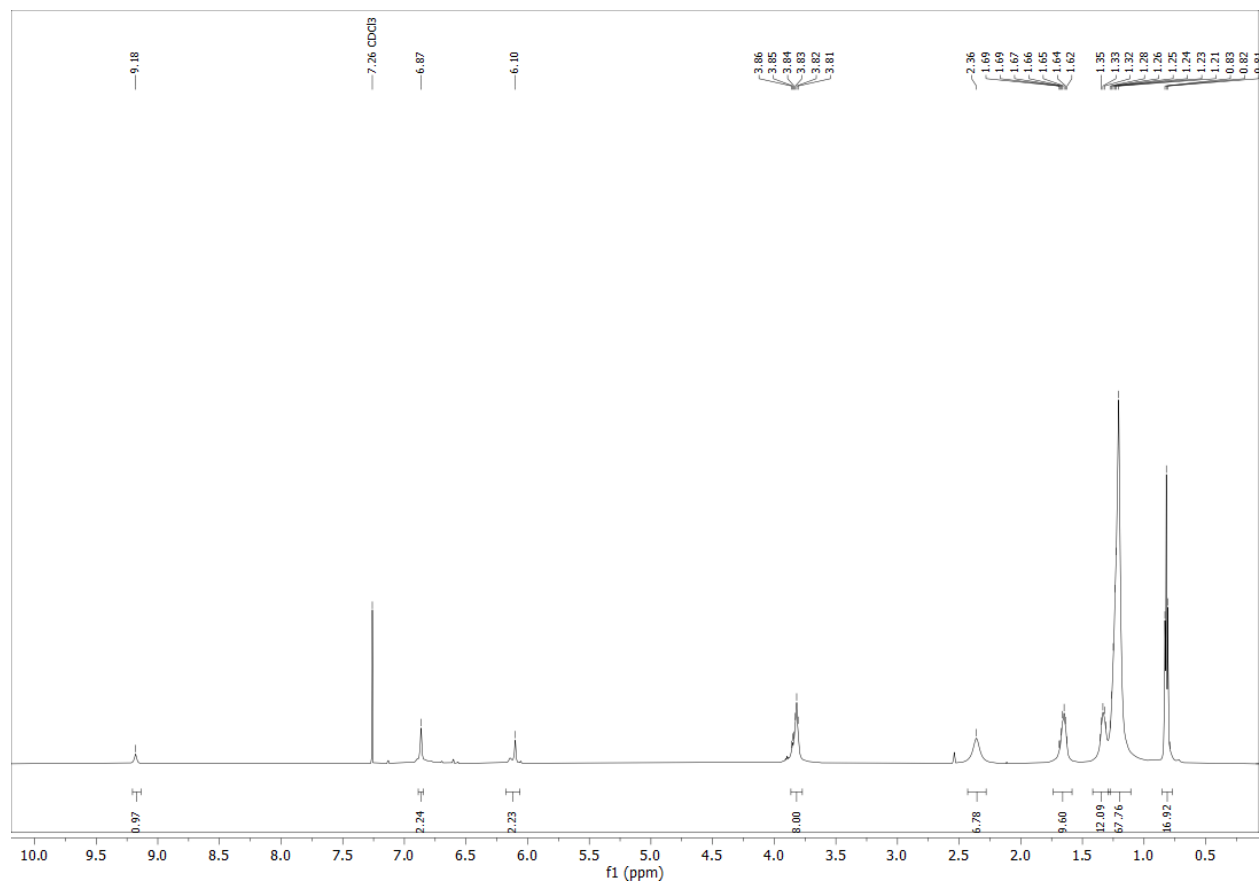


***N*-(4-Aminophenyl)-3,4-bis(decyloxy)benzamide (6f)**

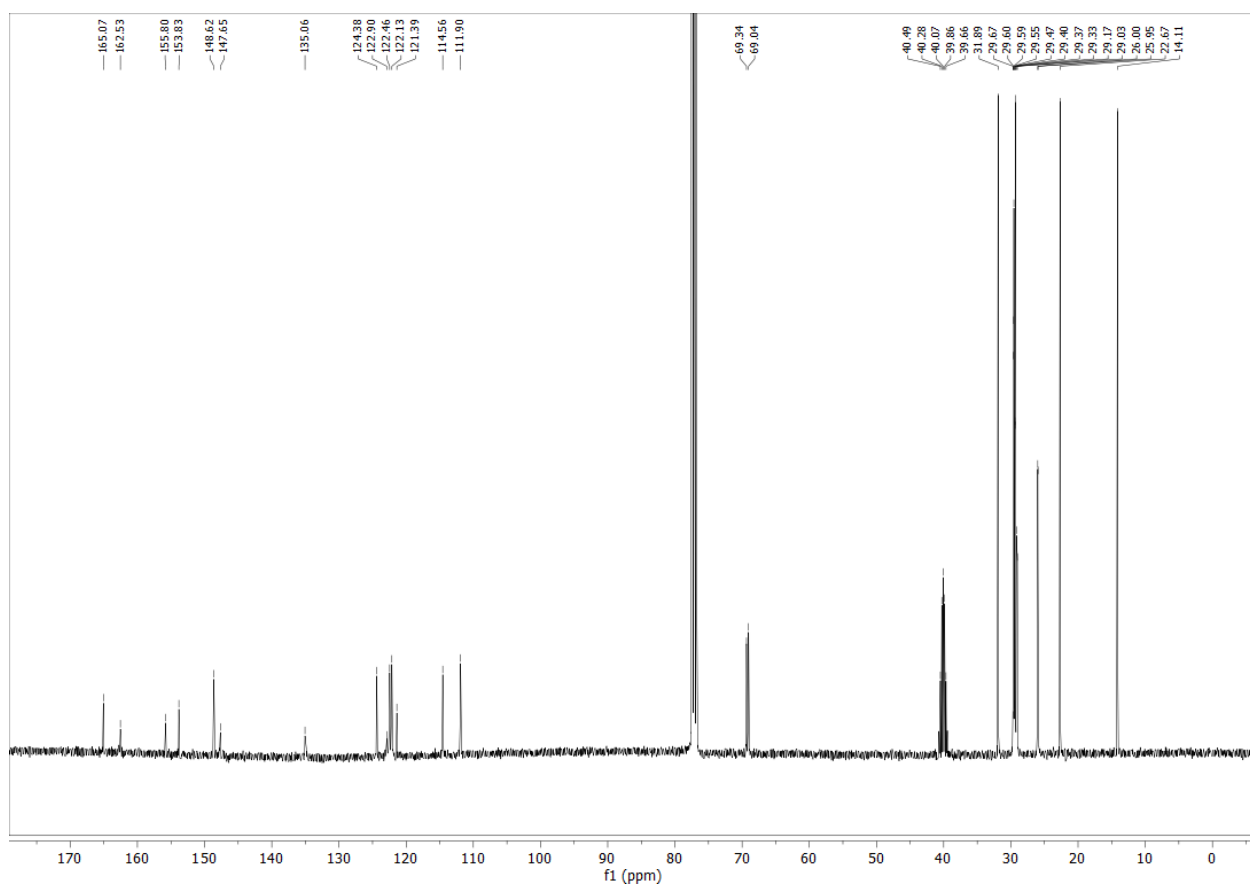
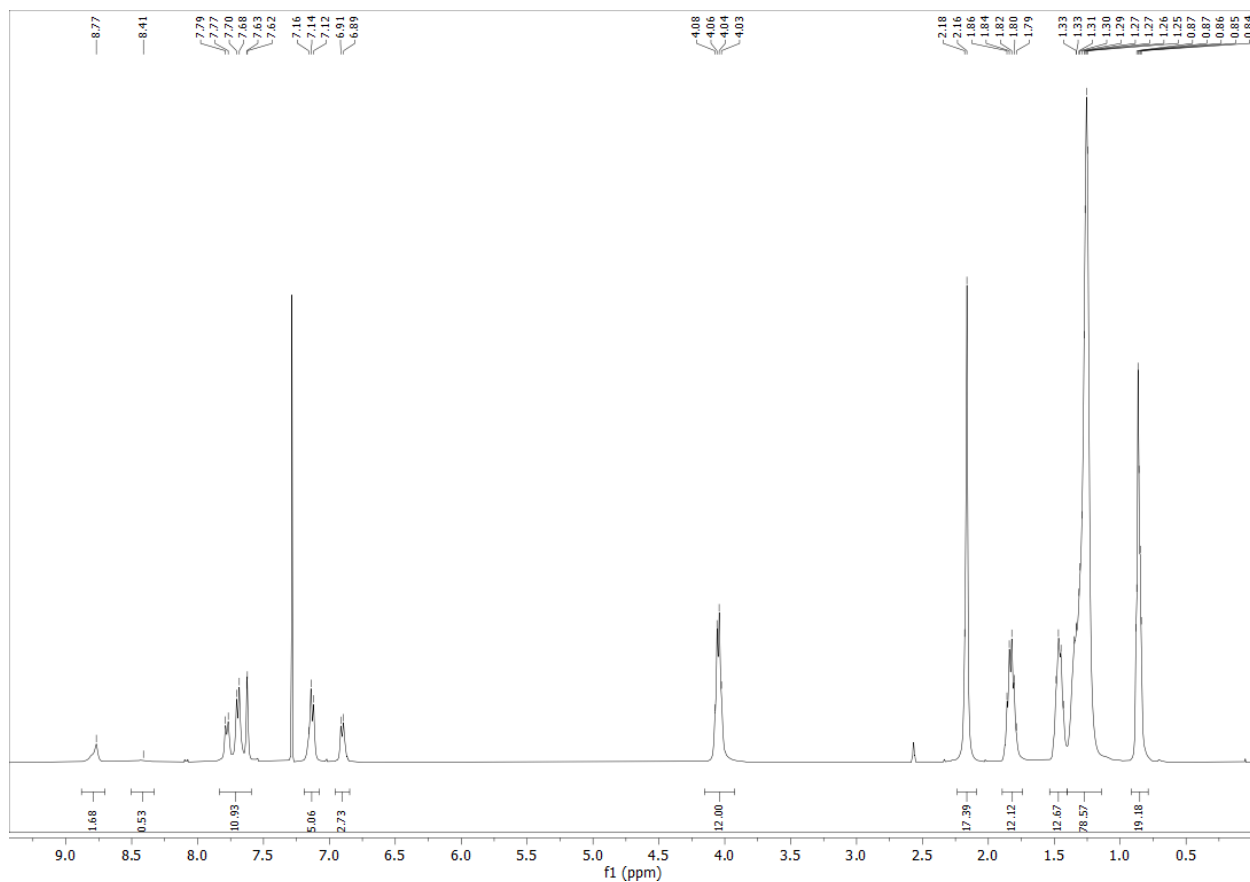
3,4-Bis(decyloxy)phenyl 4-aminobenzoate (6g)

3-Aminophenyl 3,4-bis(decyloxy)benzoate (6h)

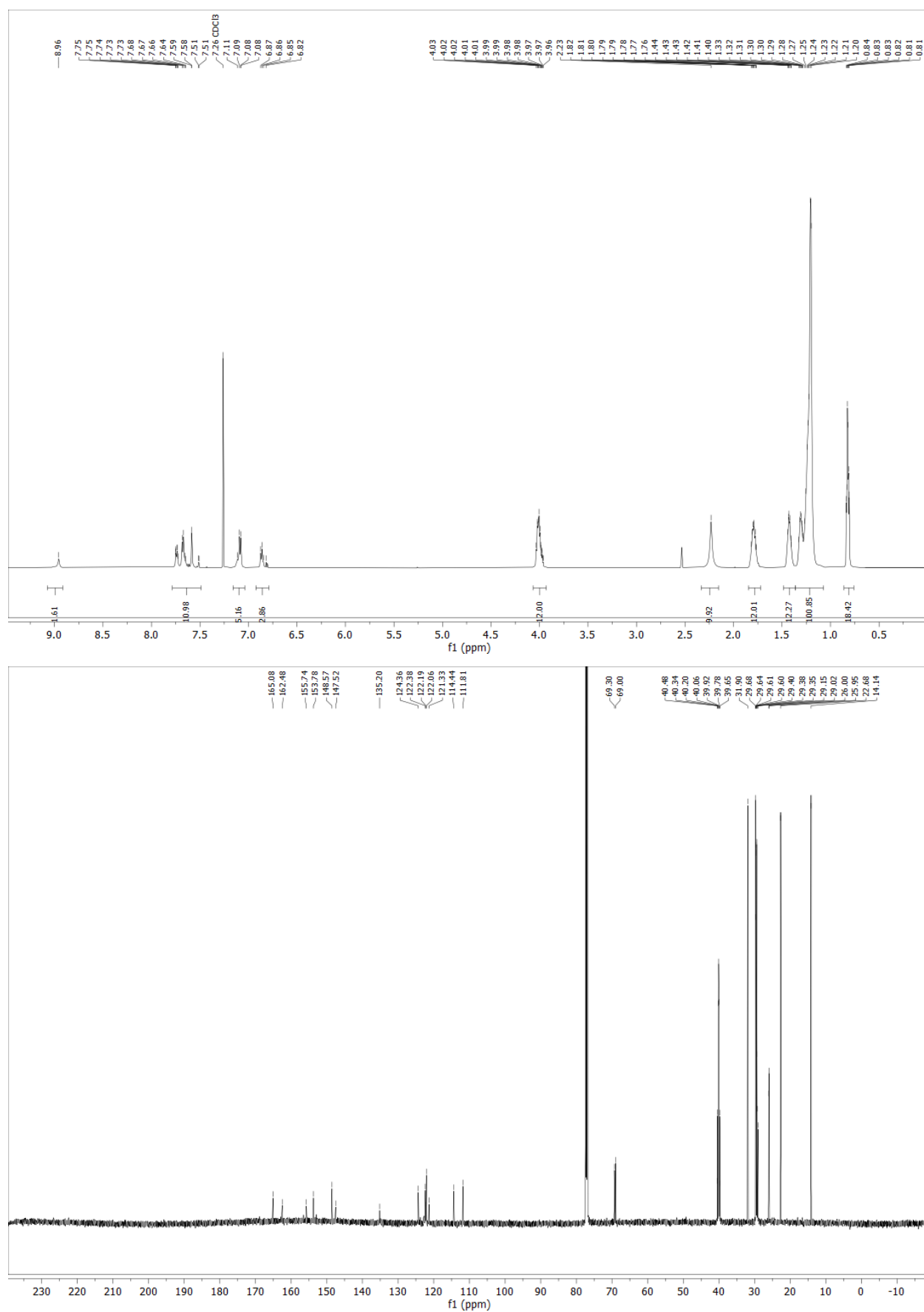
***N*²,*N*⁵,*N*⁸-tris(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H2)**

***N*²,*N*⁵,*N*⁸-Tris(3,5-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H3)**

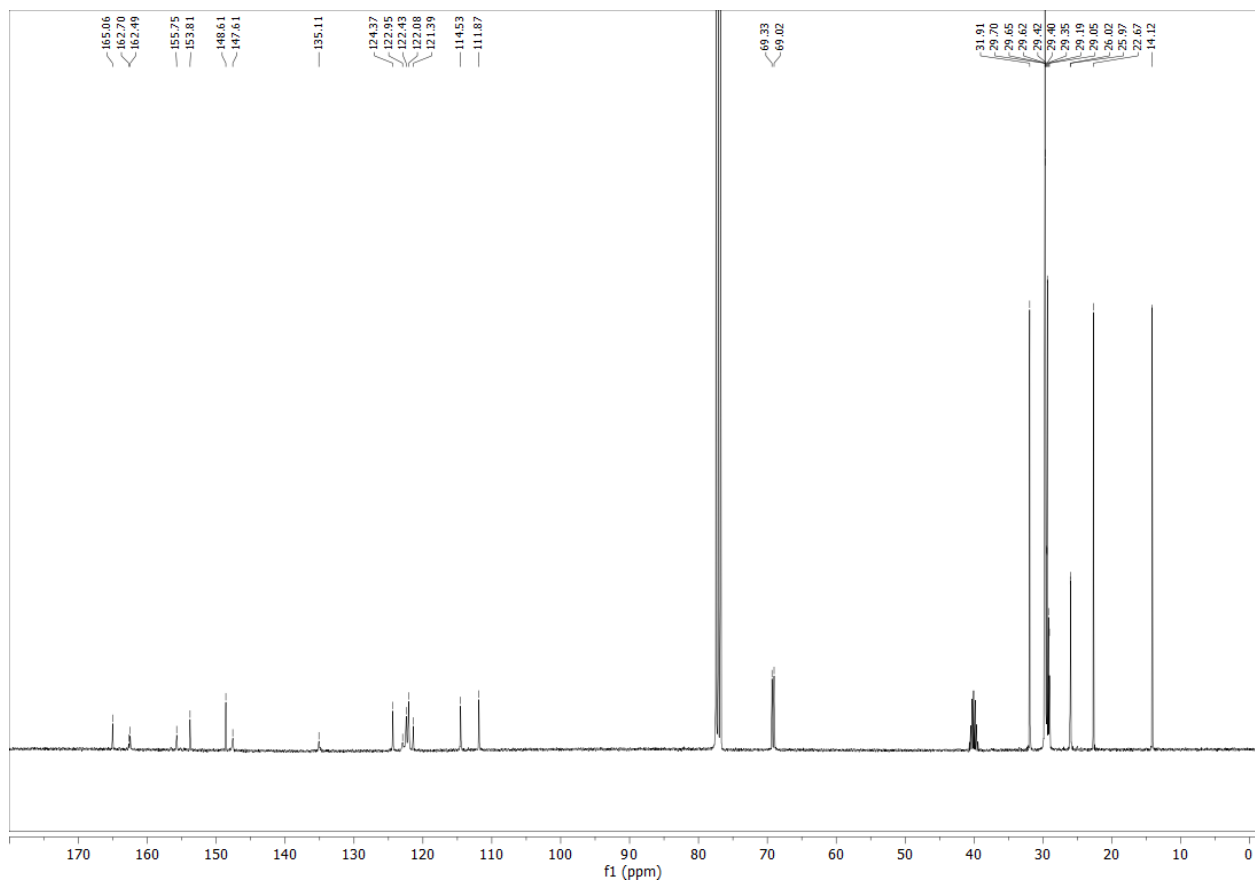
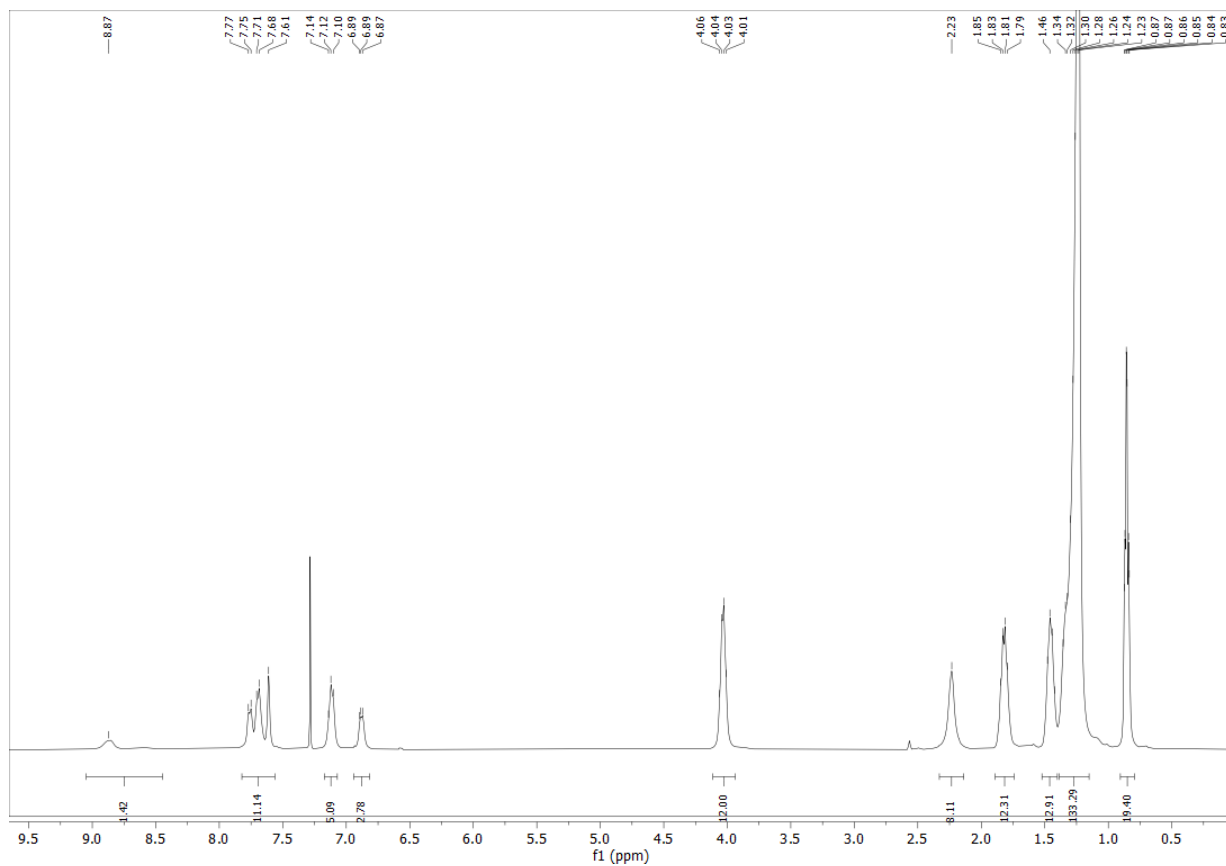
(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(decyloxy)benzoate) (Hpz_{3,4}Est_{C10})



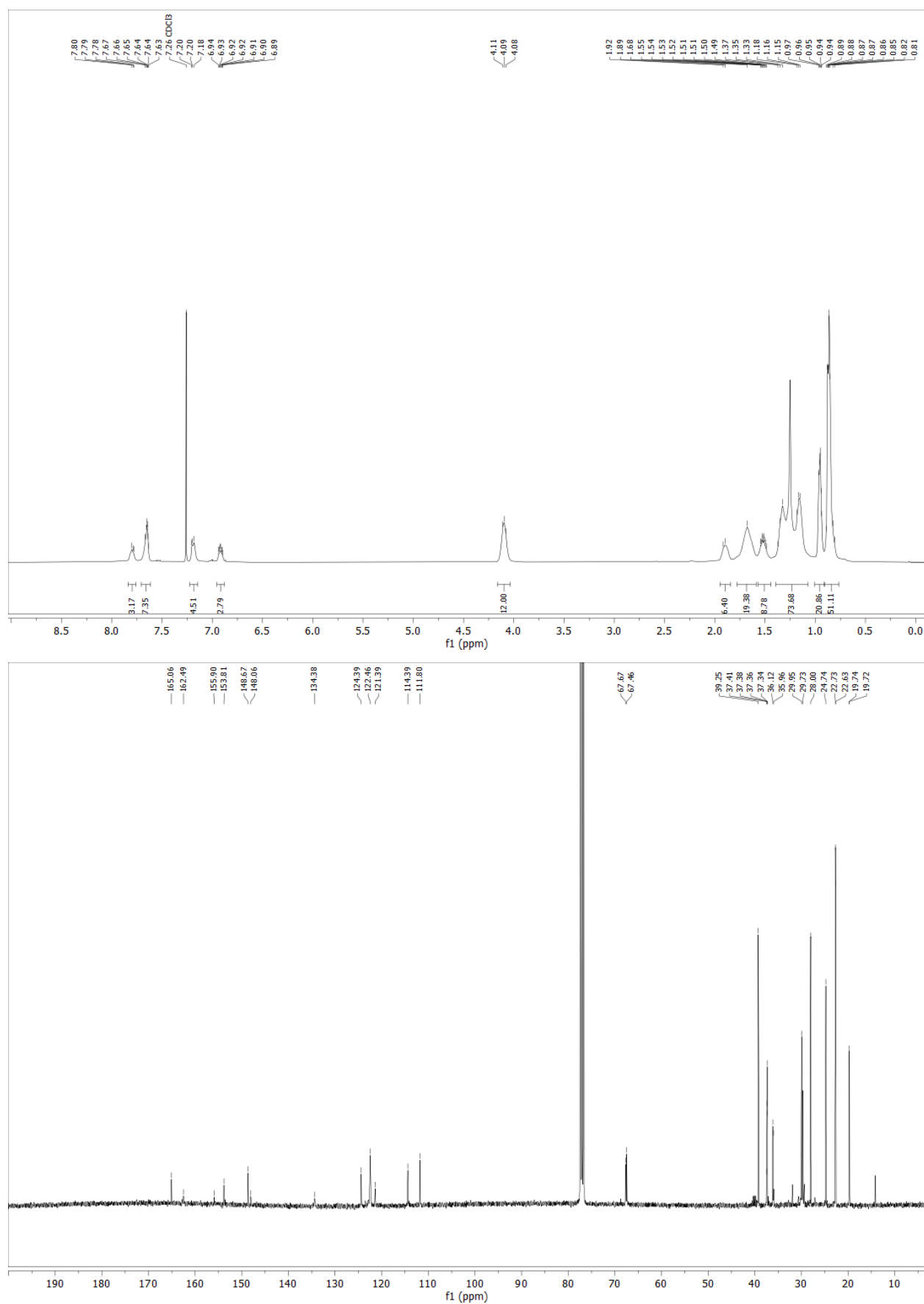
(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(dodecyloxy)benzoate) Hp₃,4Est₁₂



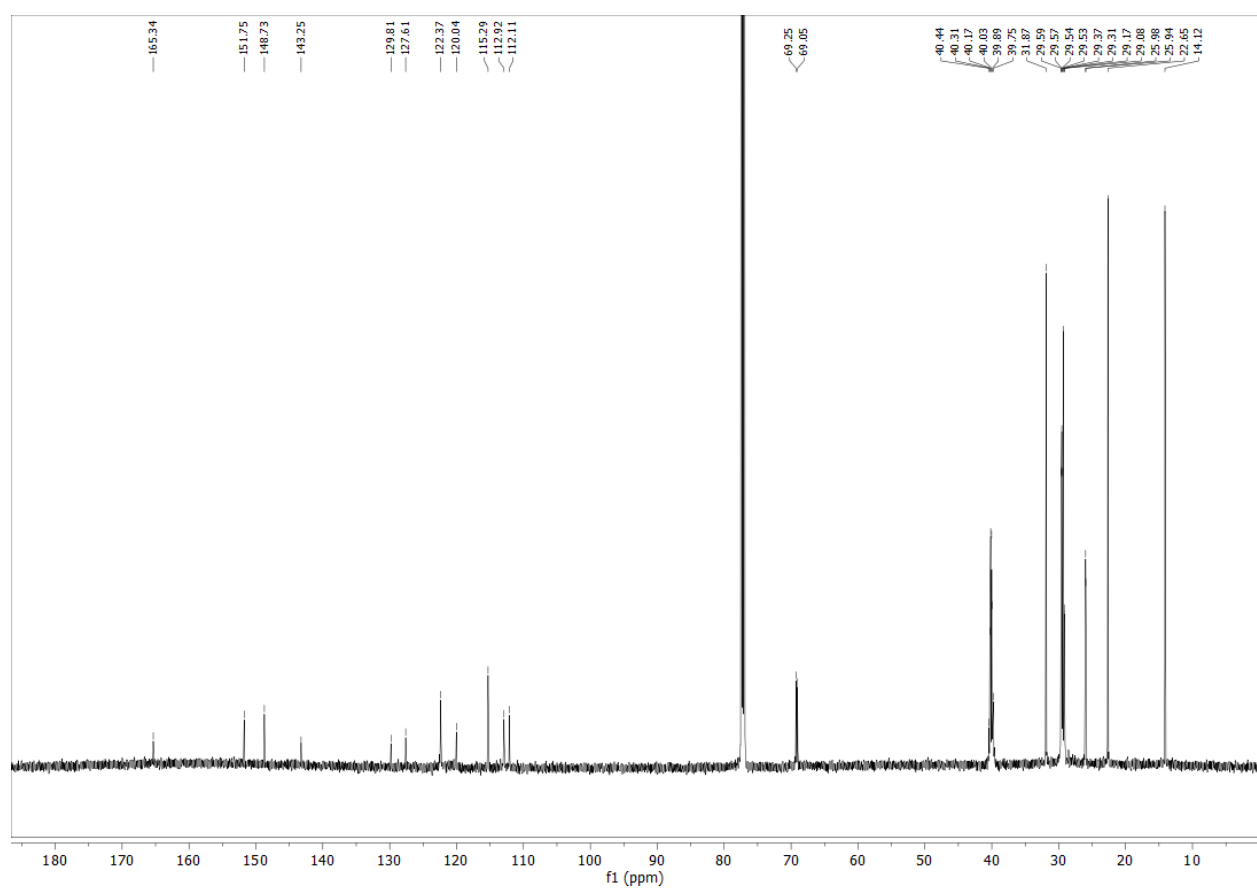
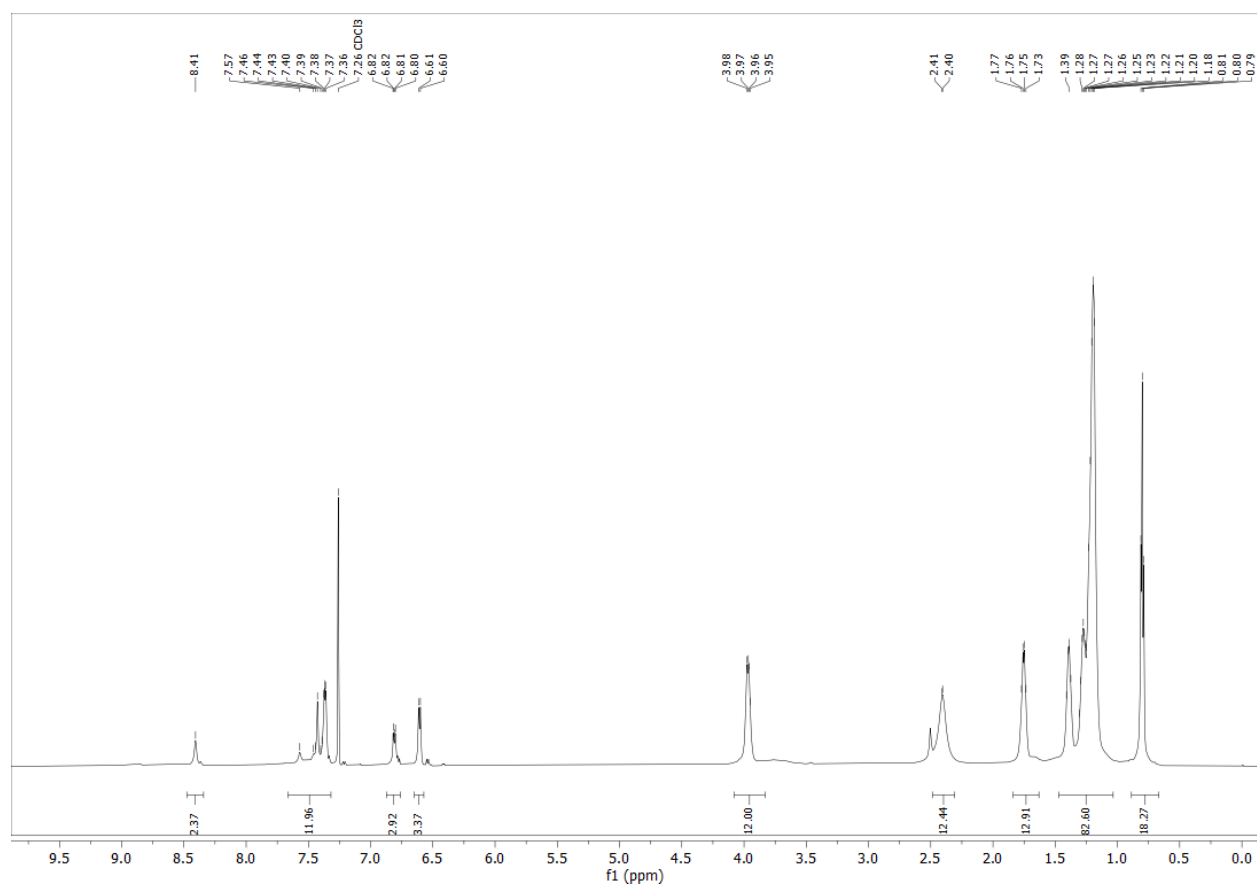
(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate) HpZ_{3,4}EstC₁₄

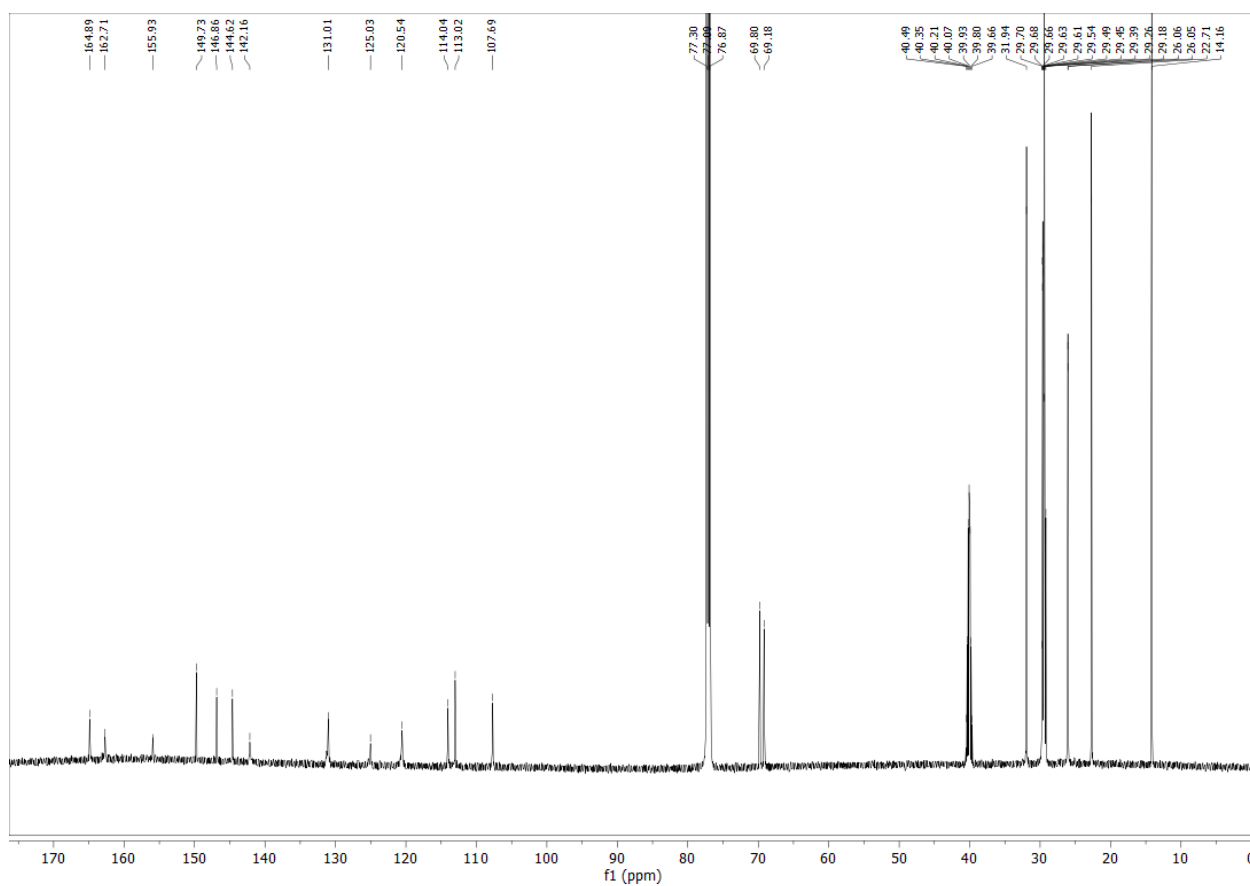
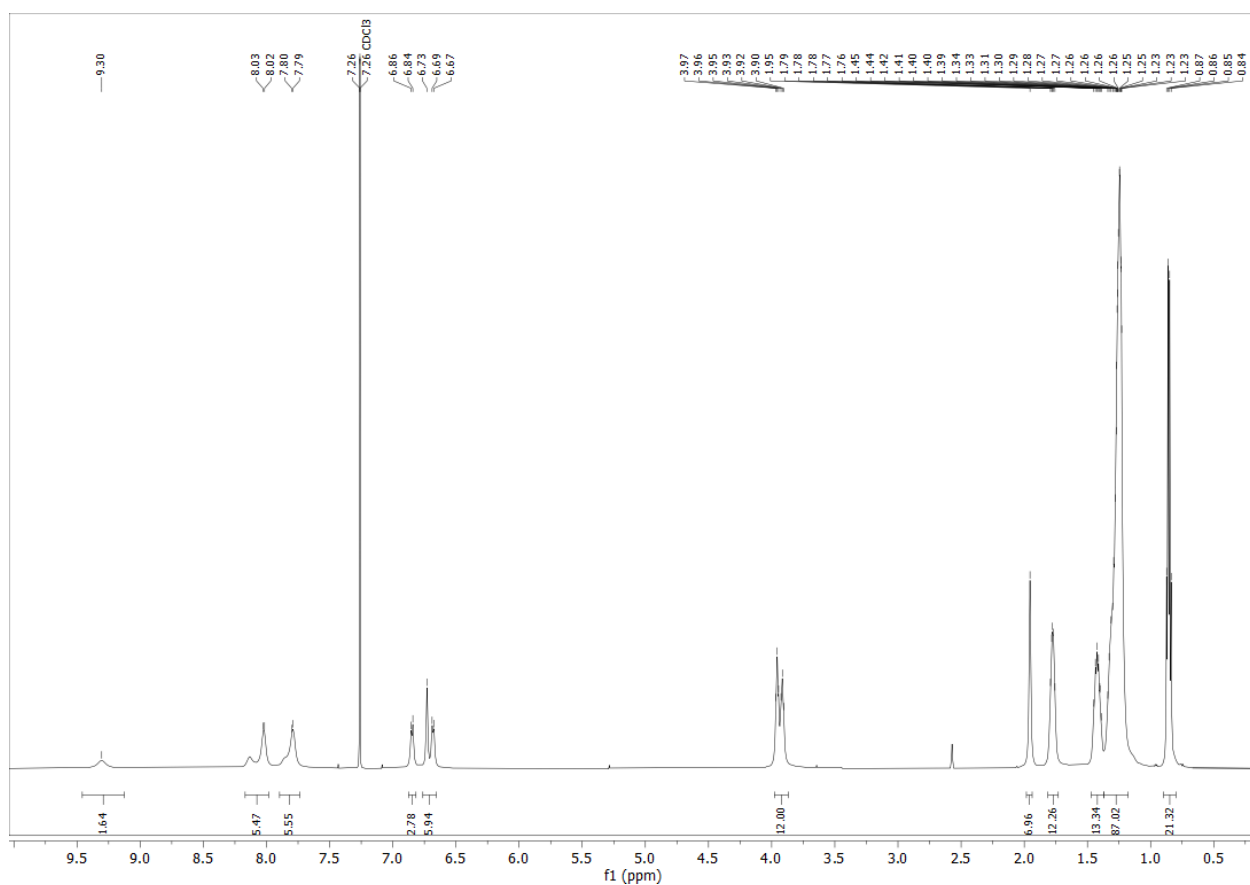


(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate) (Hpz_{3,4}Est8.1.1)

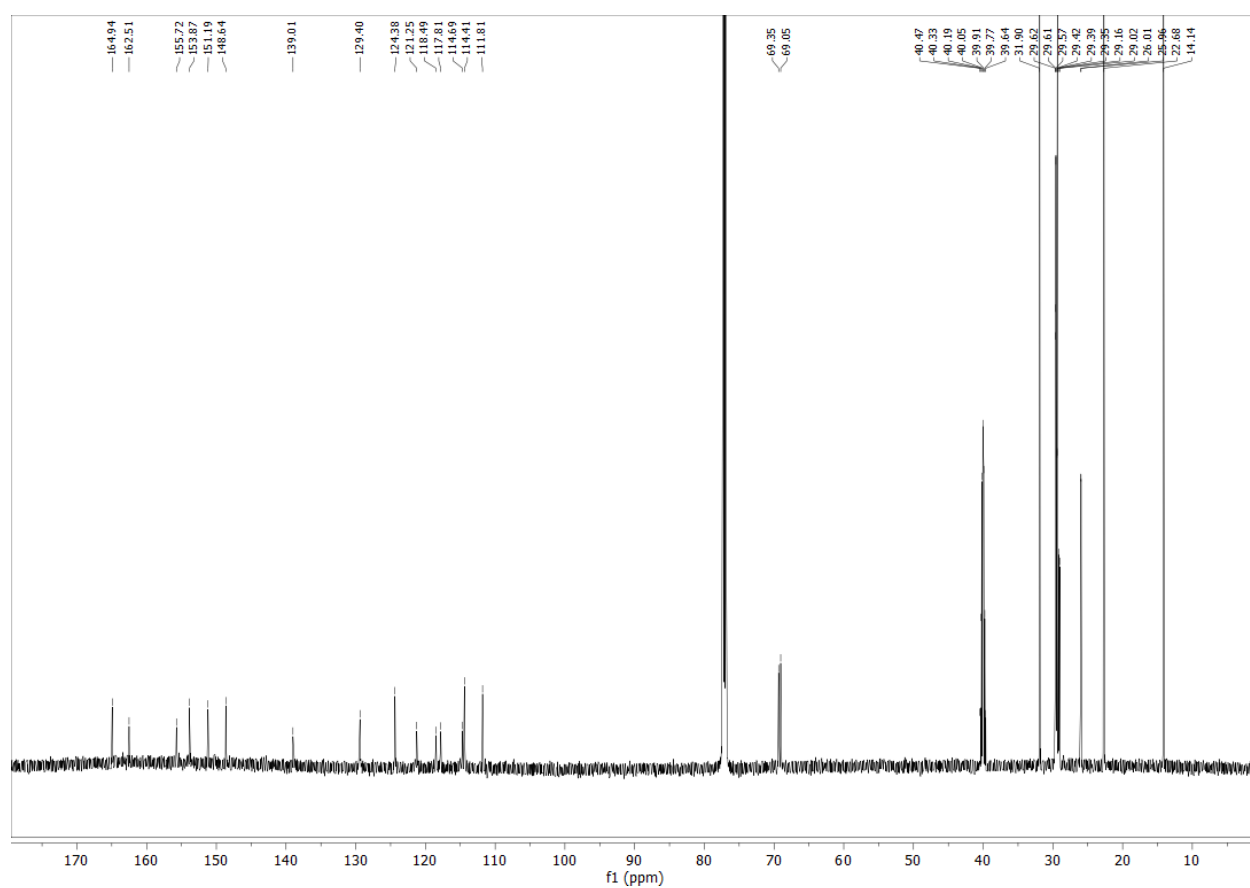
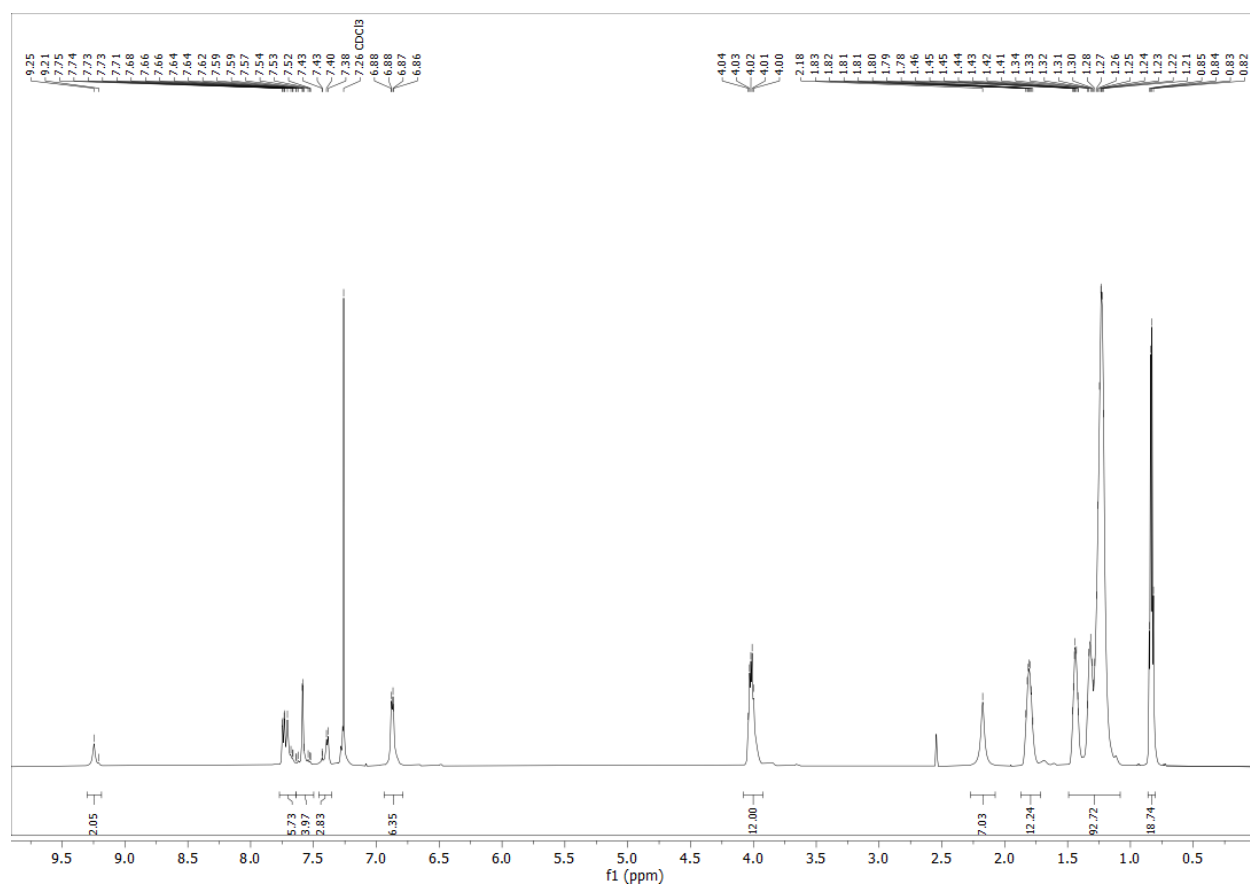


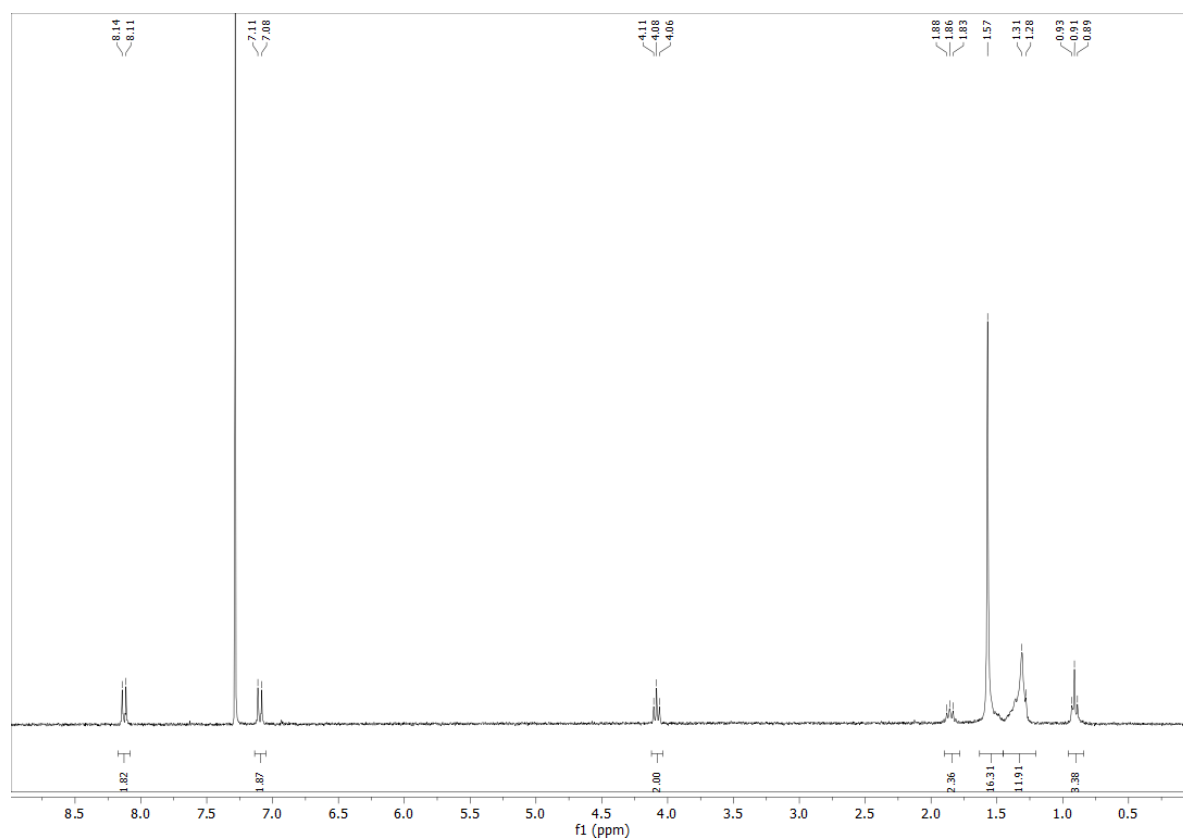
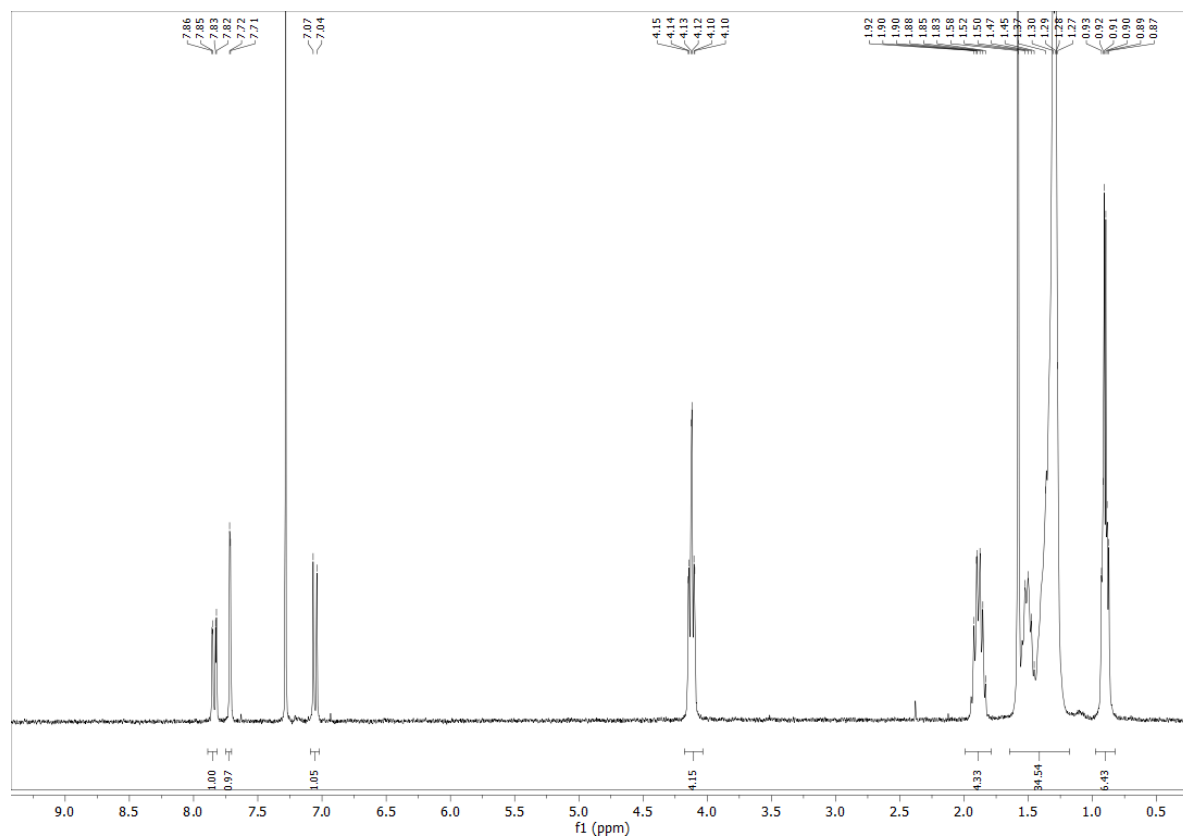
***N,N',N''*-((1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris
(benzene-4,1-diyl))tris(3,4-bis(decyloxy)benzamide) (Hpz_{3,4}Amd_{C10})**



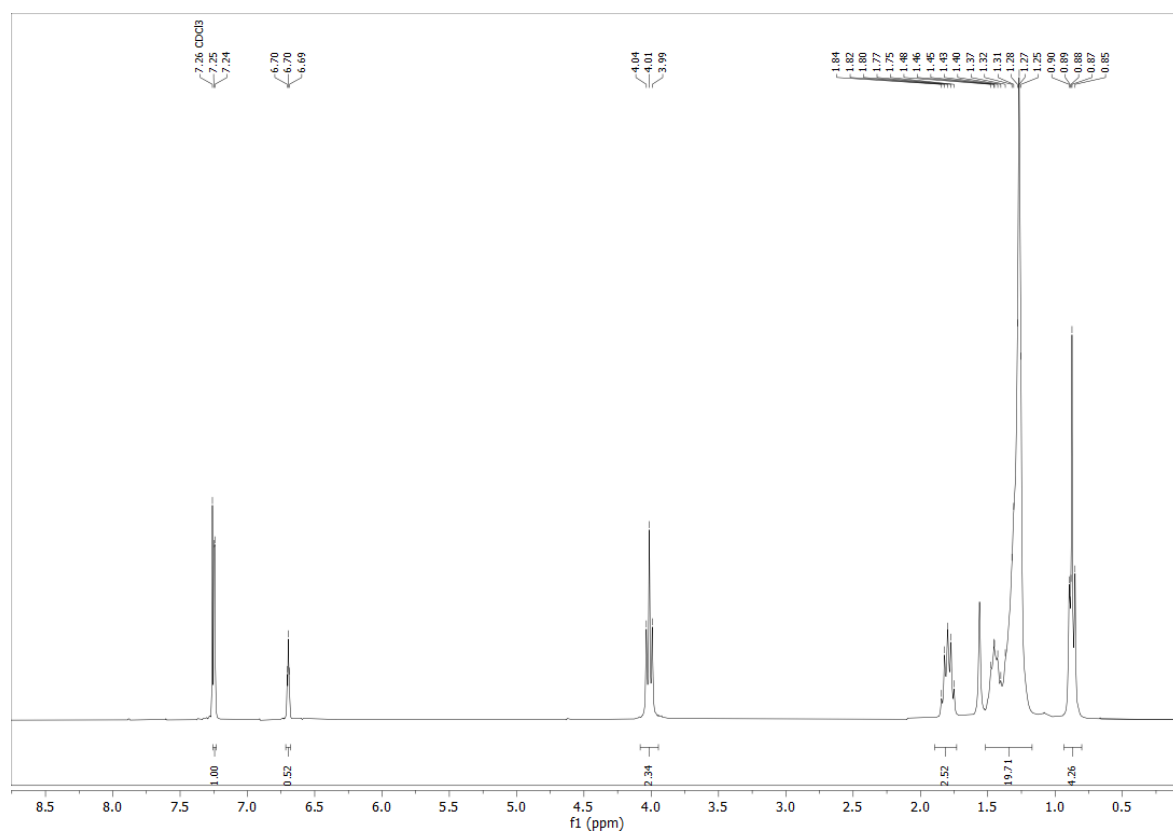
Tris(3,4-bis(decyloxy)phenyl) 4,4',4''-(1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tribenzoate (HAZ_{3,4}Est_{inv})

(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-3,1-diyl) tris(3,4-bis(decyloxy)benzoate) (HAZ_{3,4}Est_{meta})

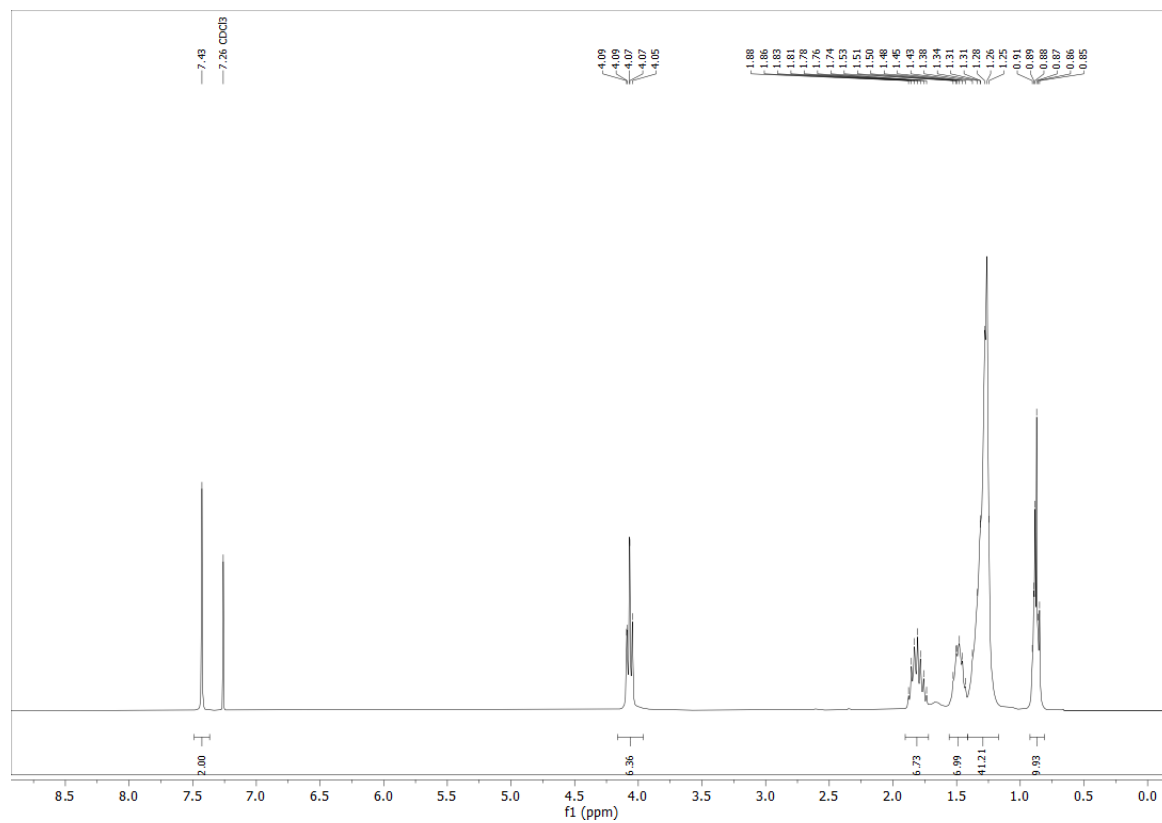


3,7,11-Tris(4-decyloxyphenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine (4-TTT)**3,7,11-Tris(3,4-Bis(decyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazin (3,4-TTT)**

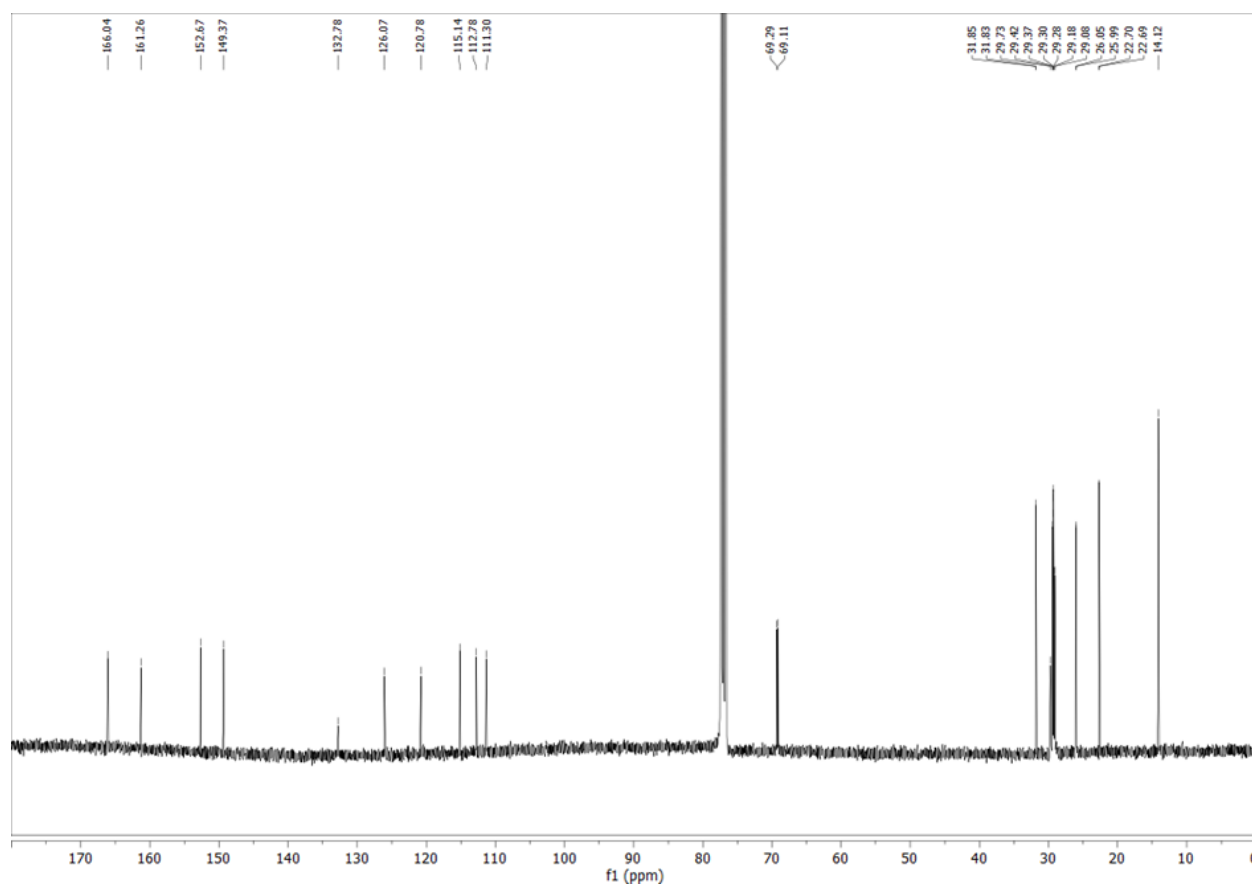
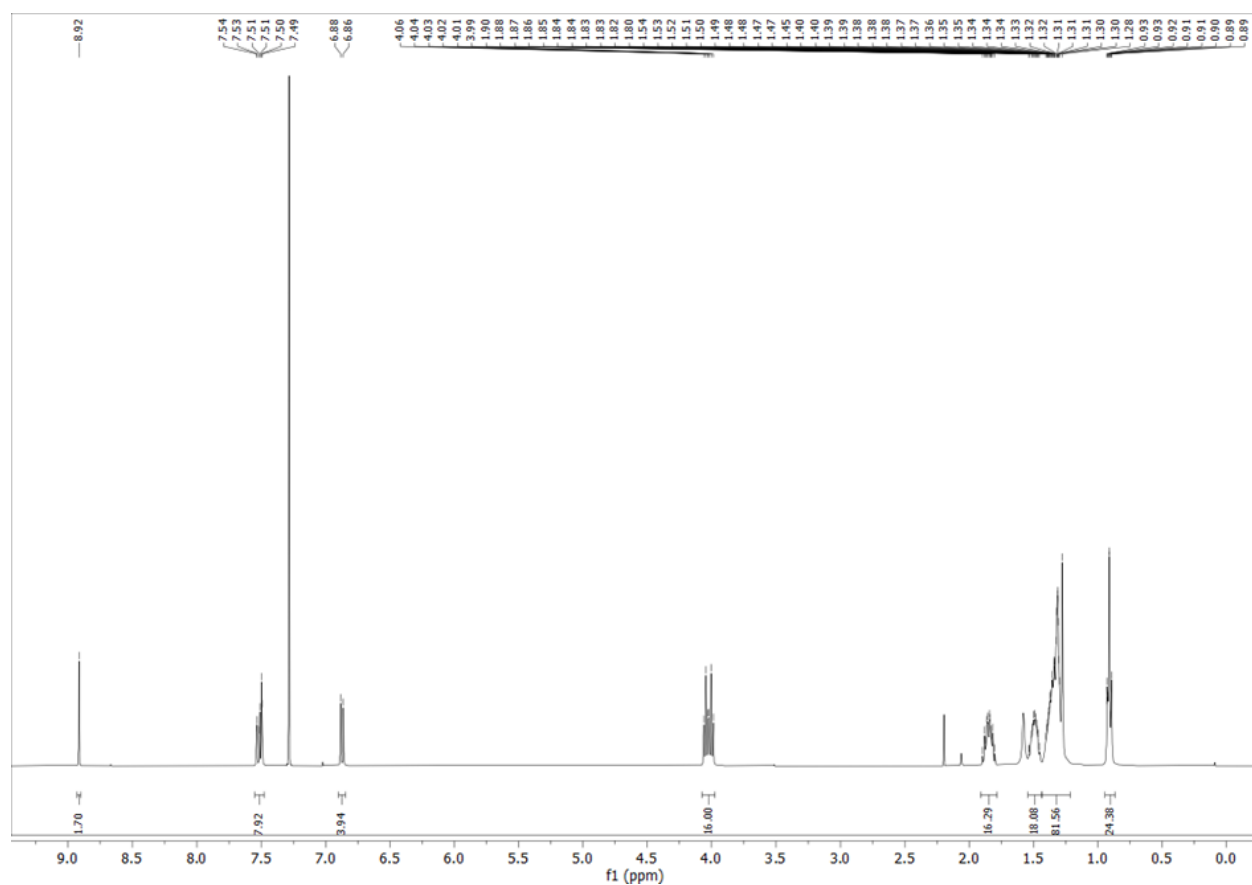
3,7,11-Tris(3,5-Bis(decyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine (3,5-TTT)



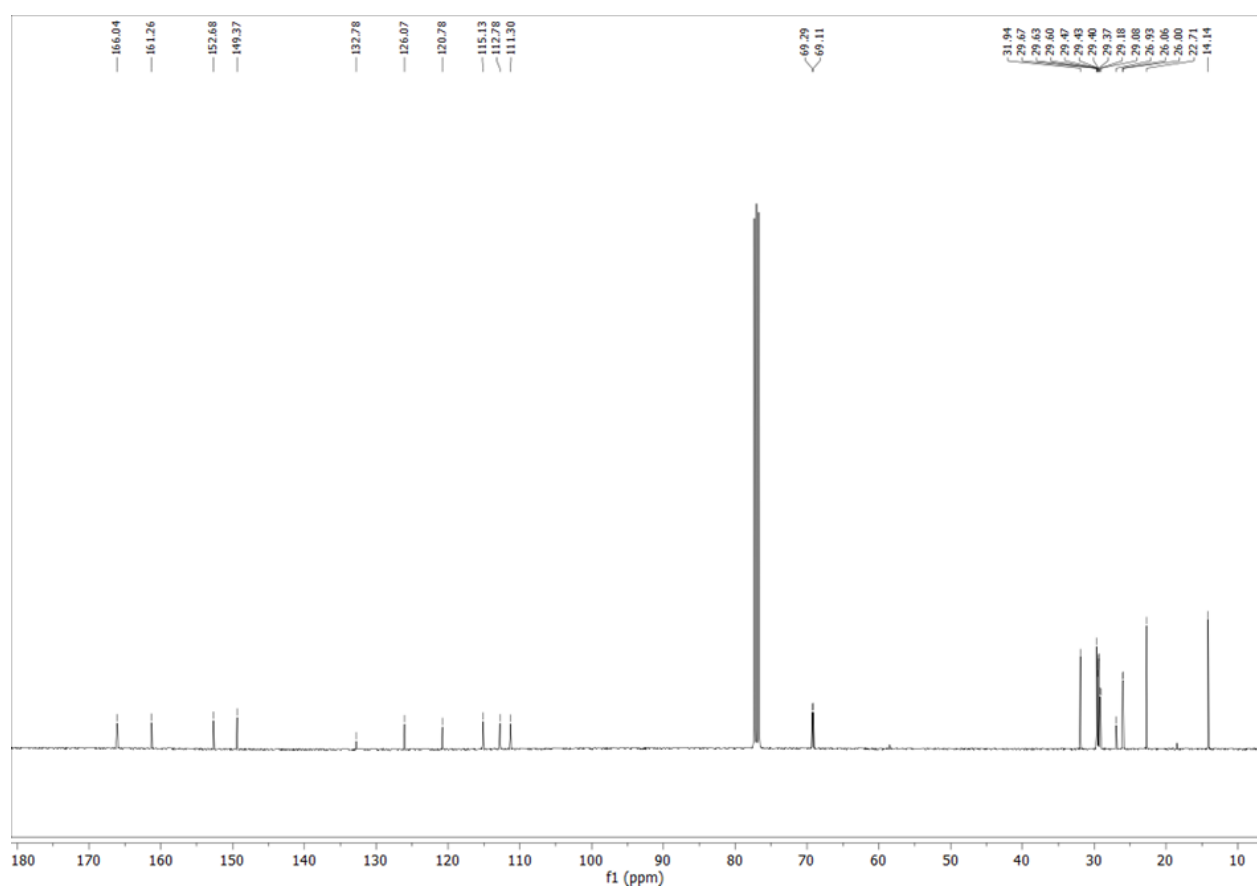
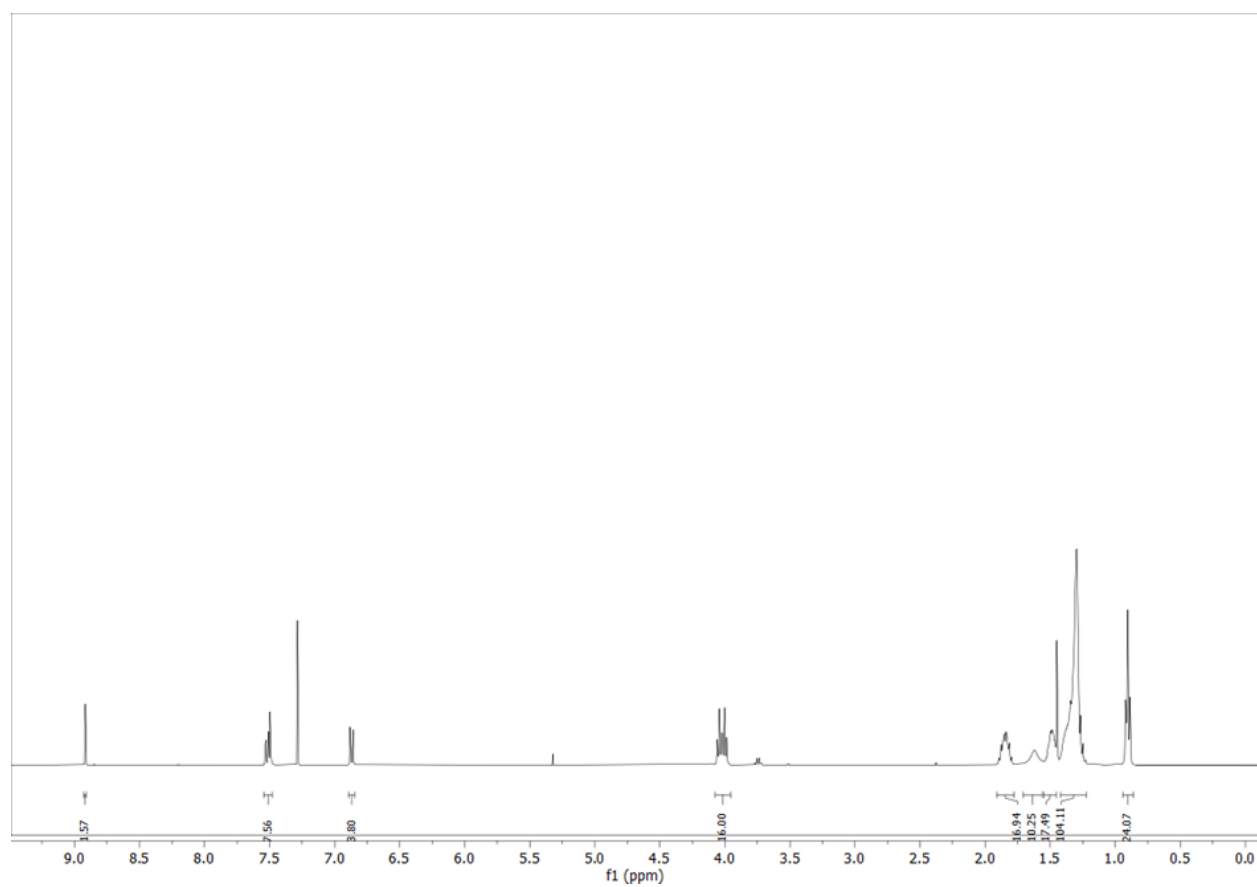
3,7,11-Tris(3,4,5-Tris(decyloxy)phenyl)tris([1,2,4]triazolo)[4,3-a:4',3'-c:4'',3''-e][1,3,5]triazine (3,4,5-TTT)

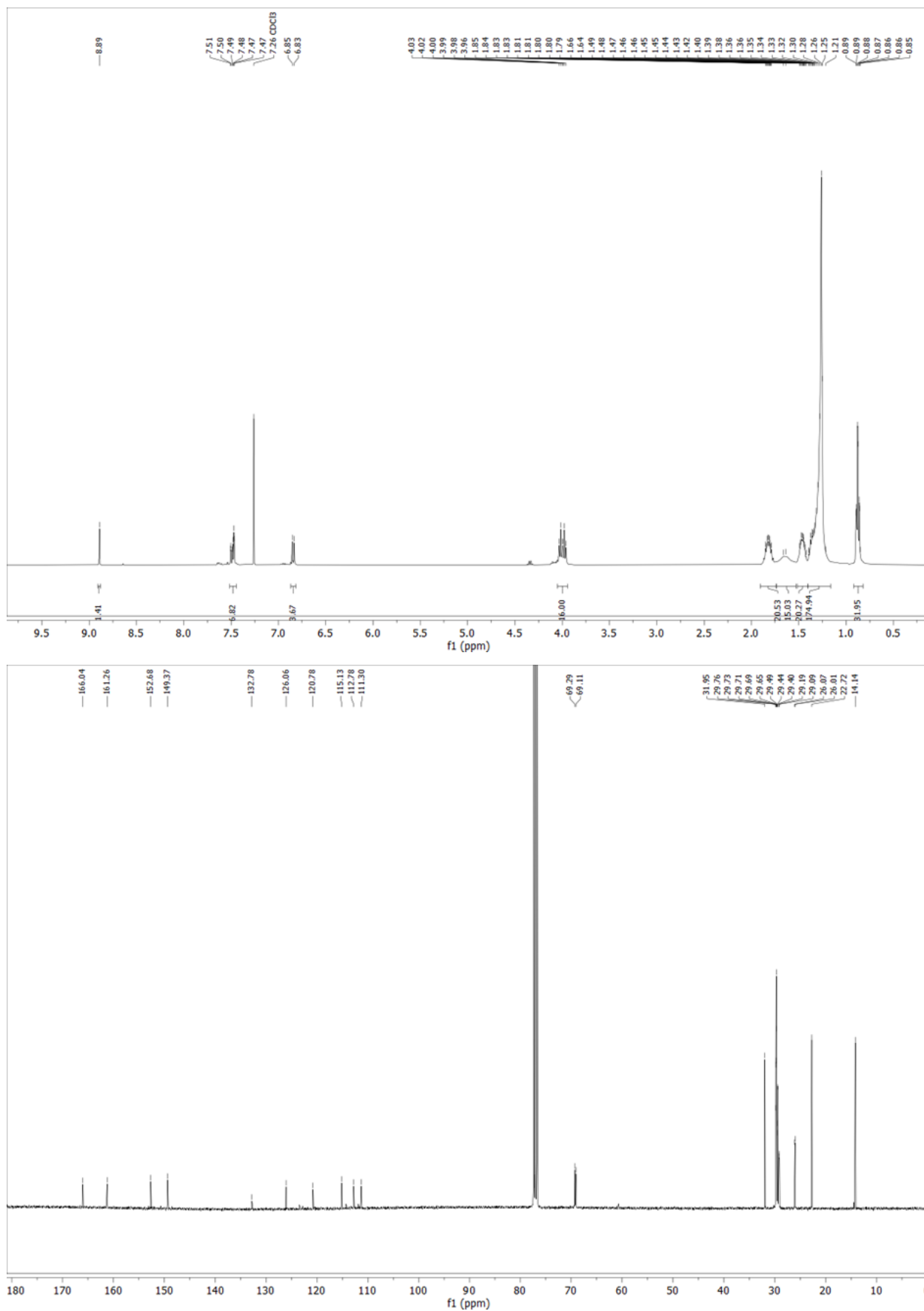


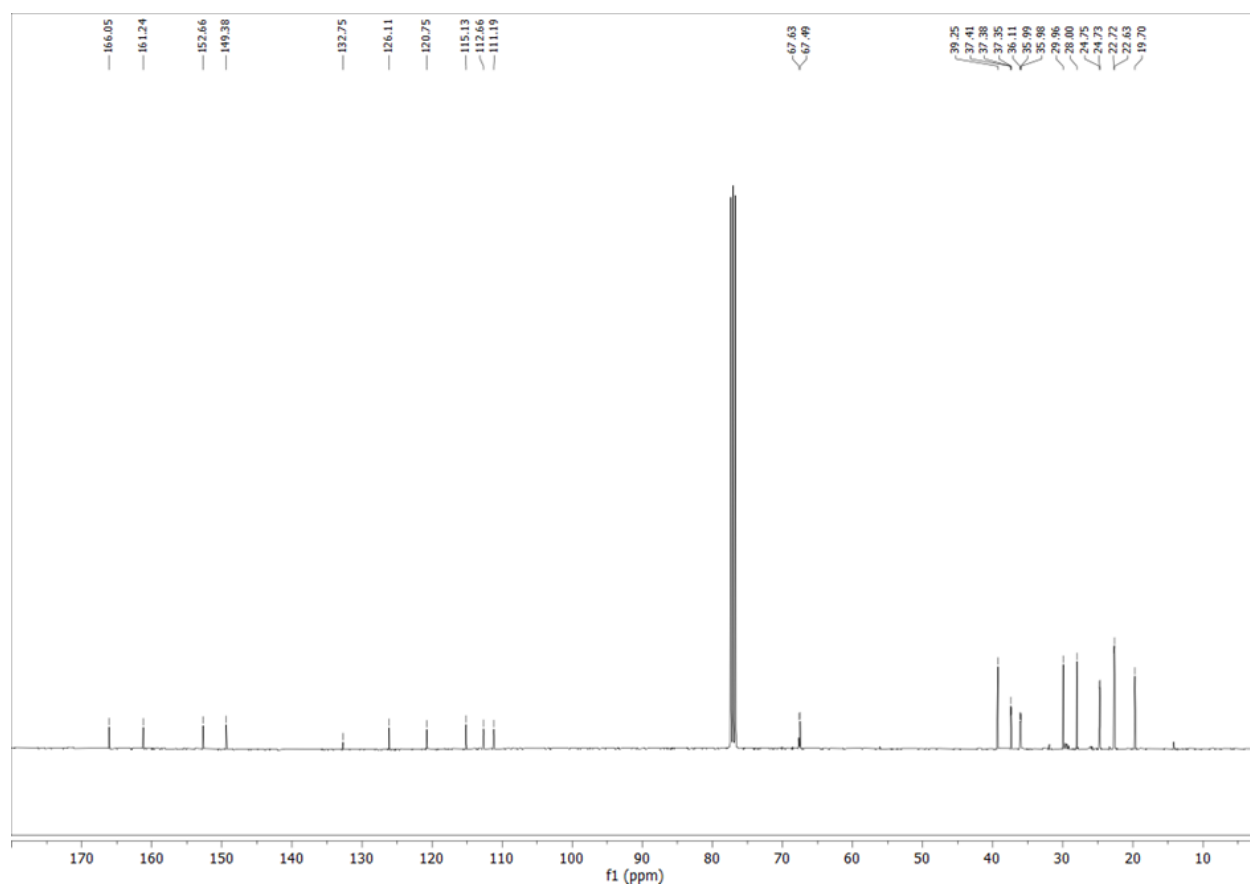
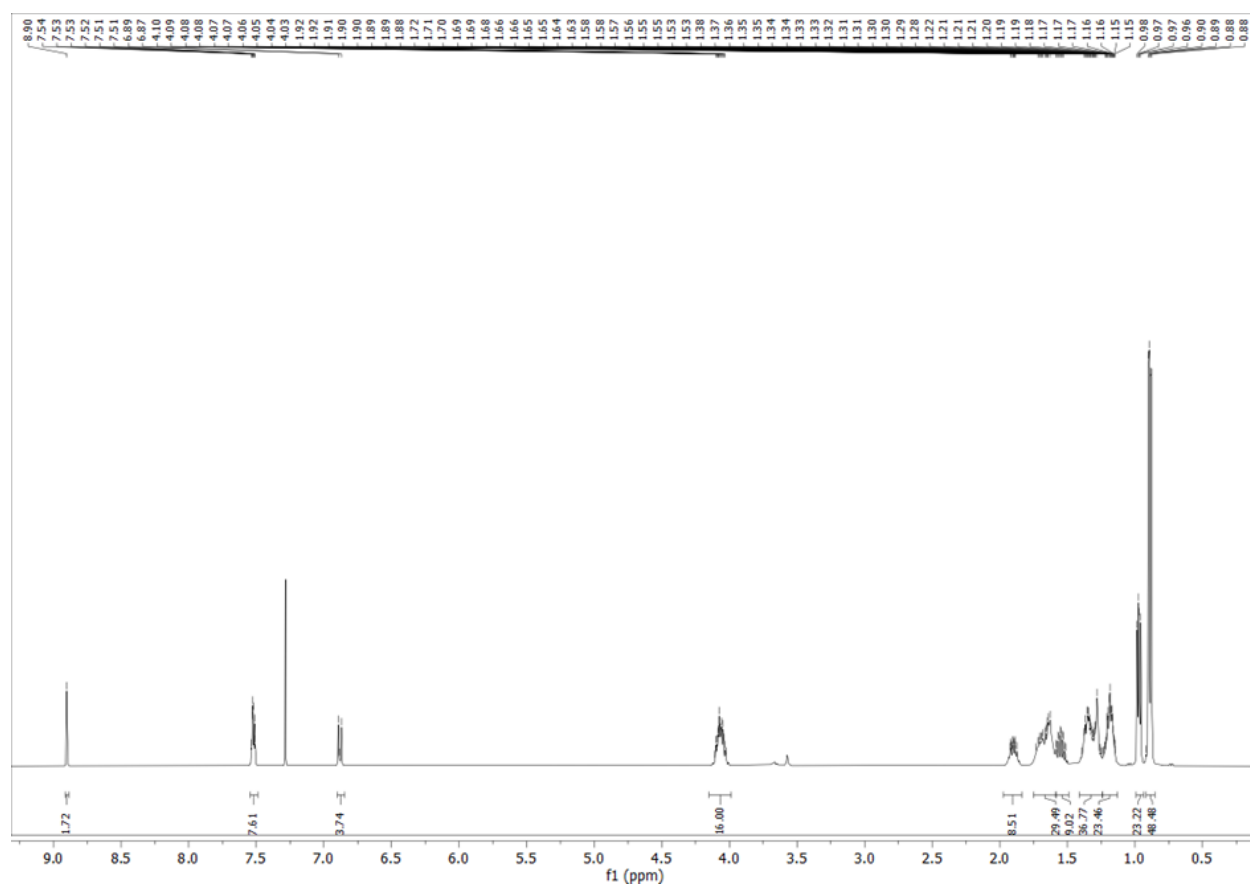
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE₈)

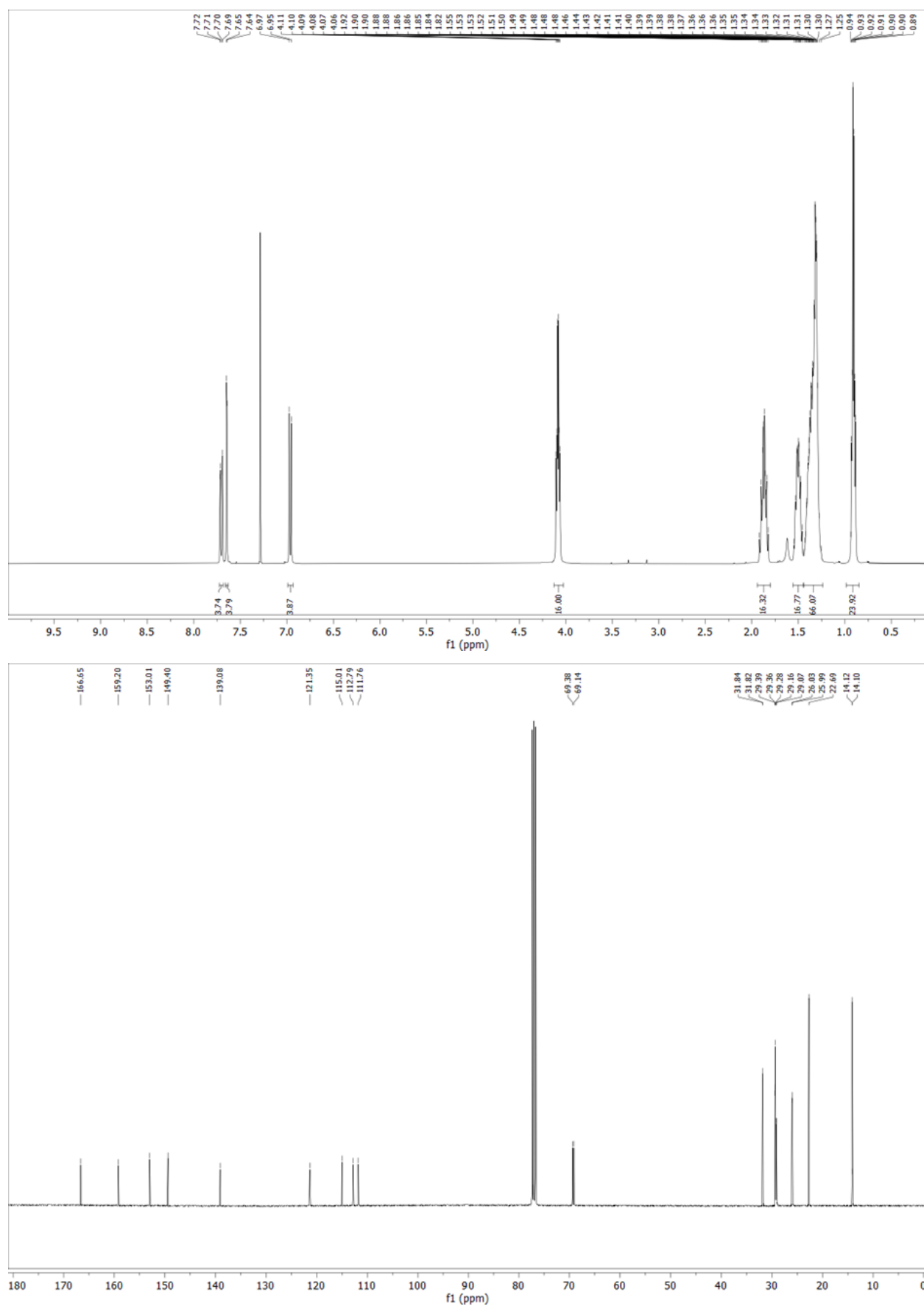


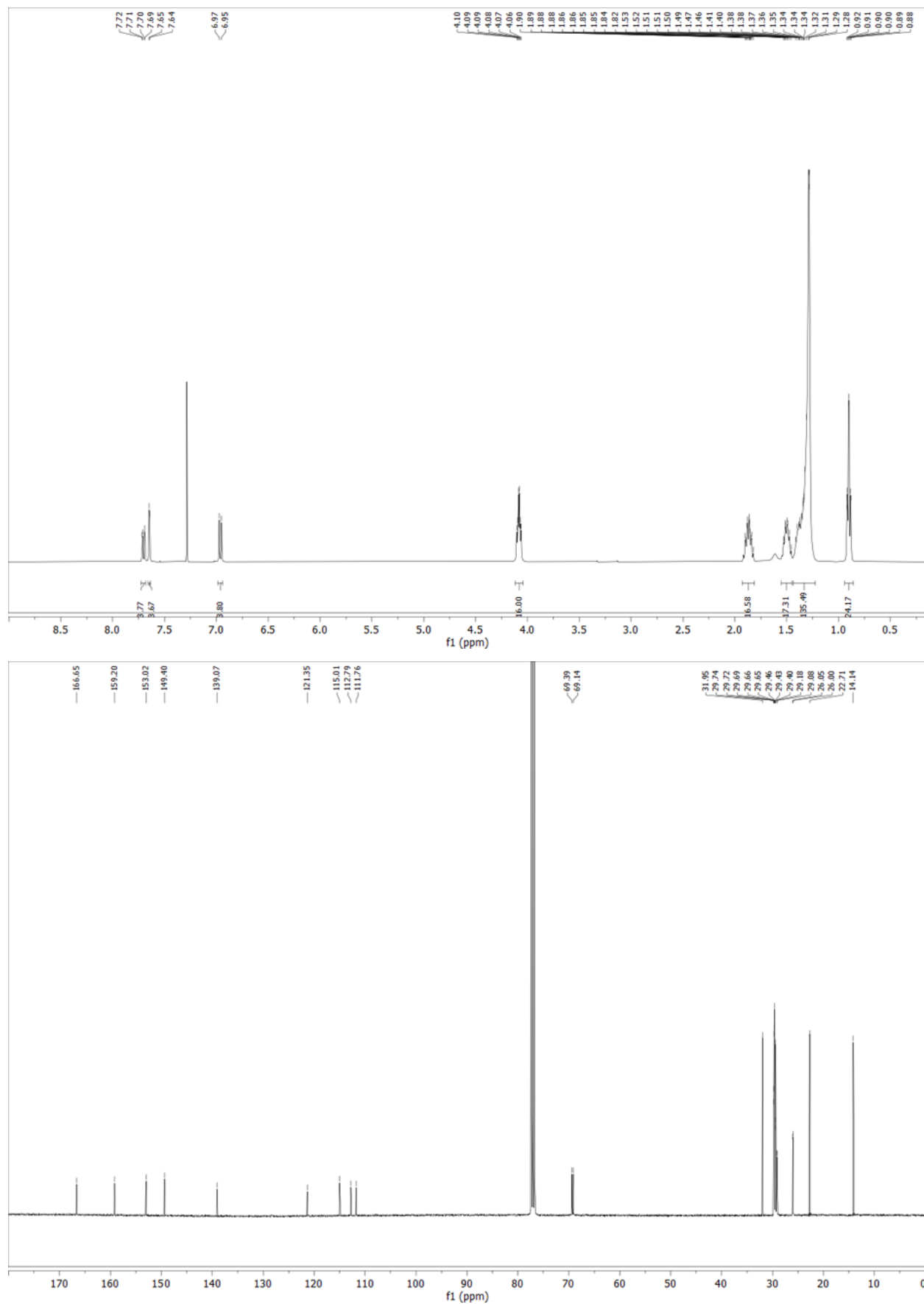
**1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene
(TOBE₁₀)**

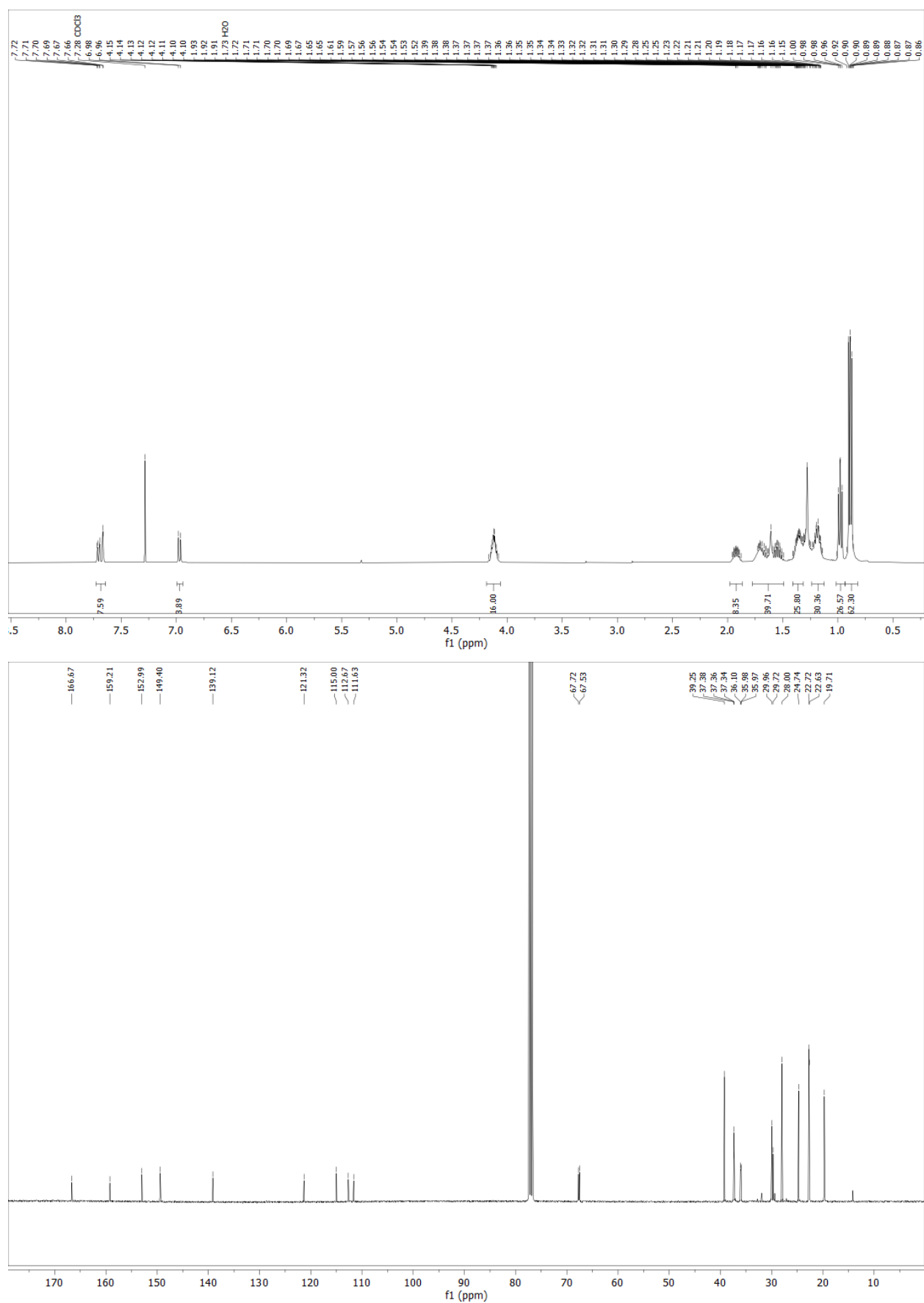


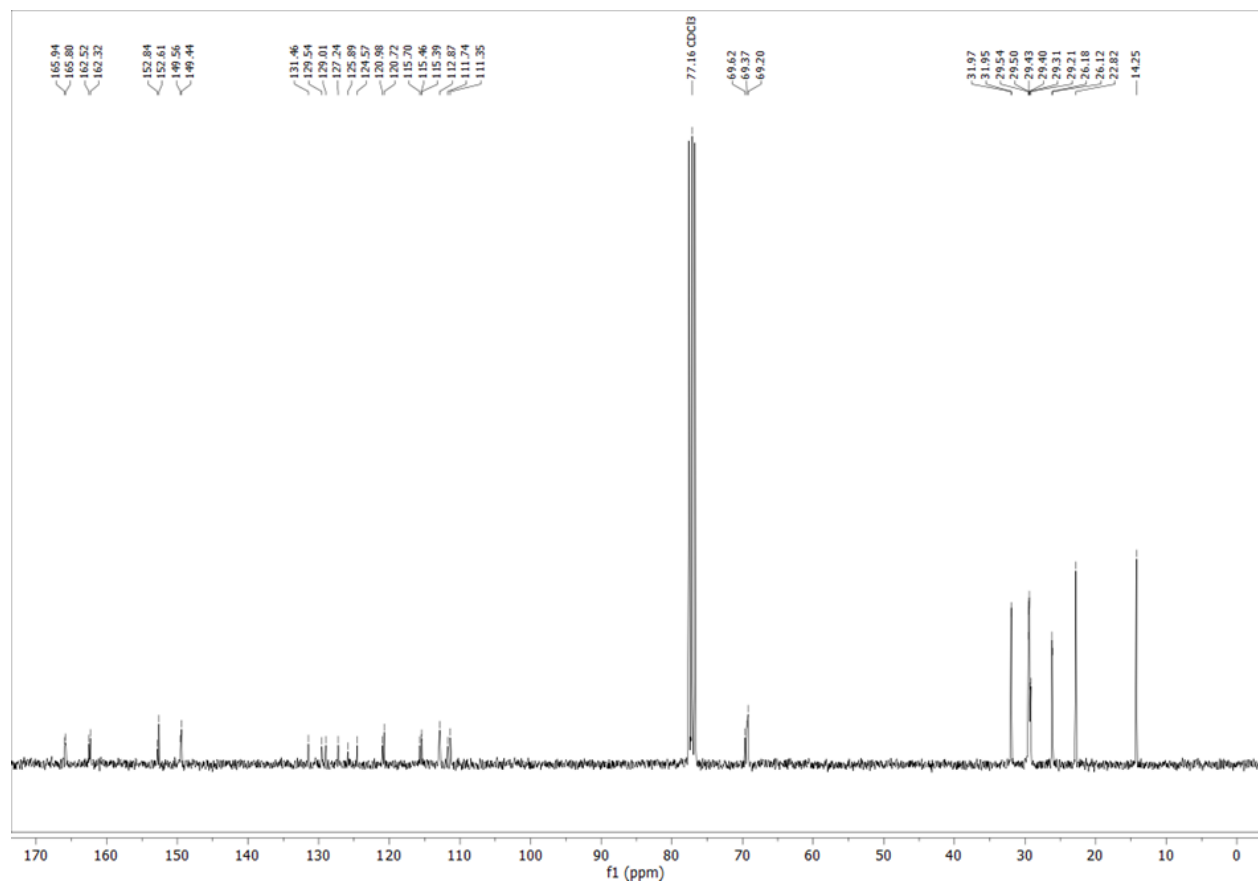
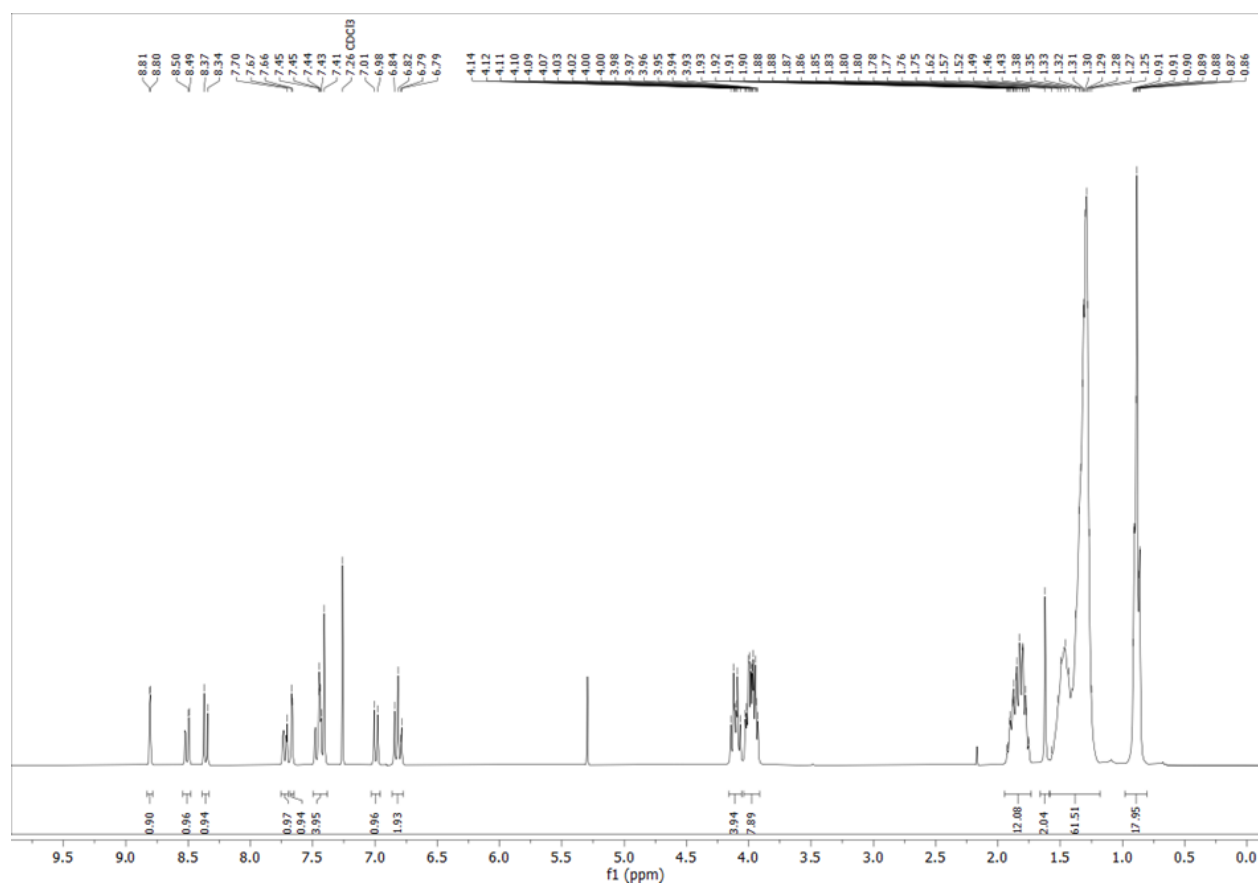
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE₁₂)

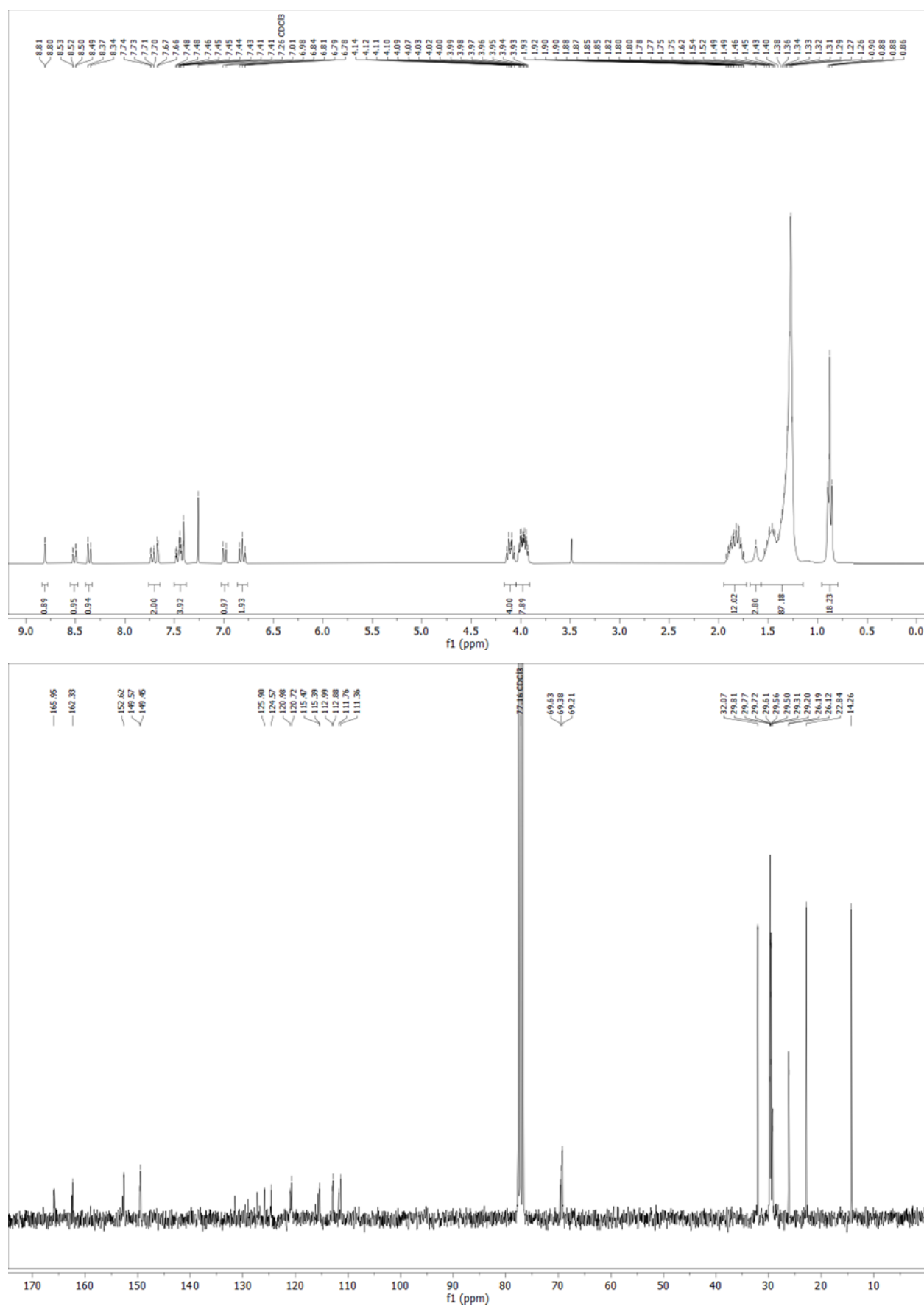
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE_{8.1.1})

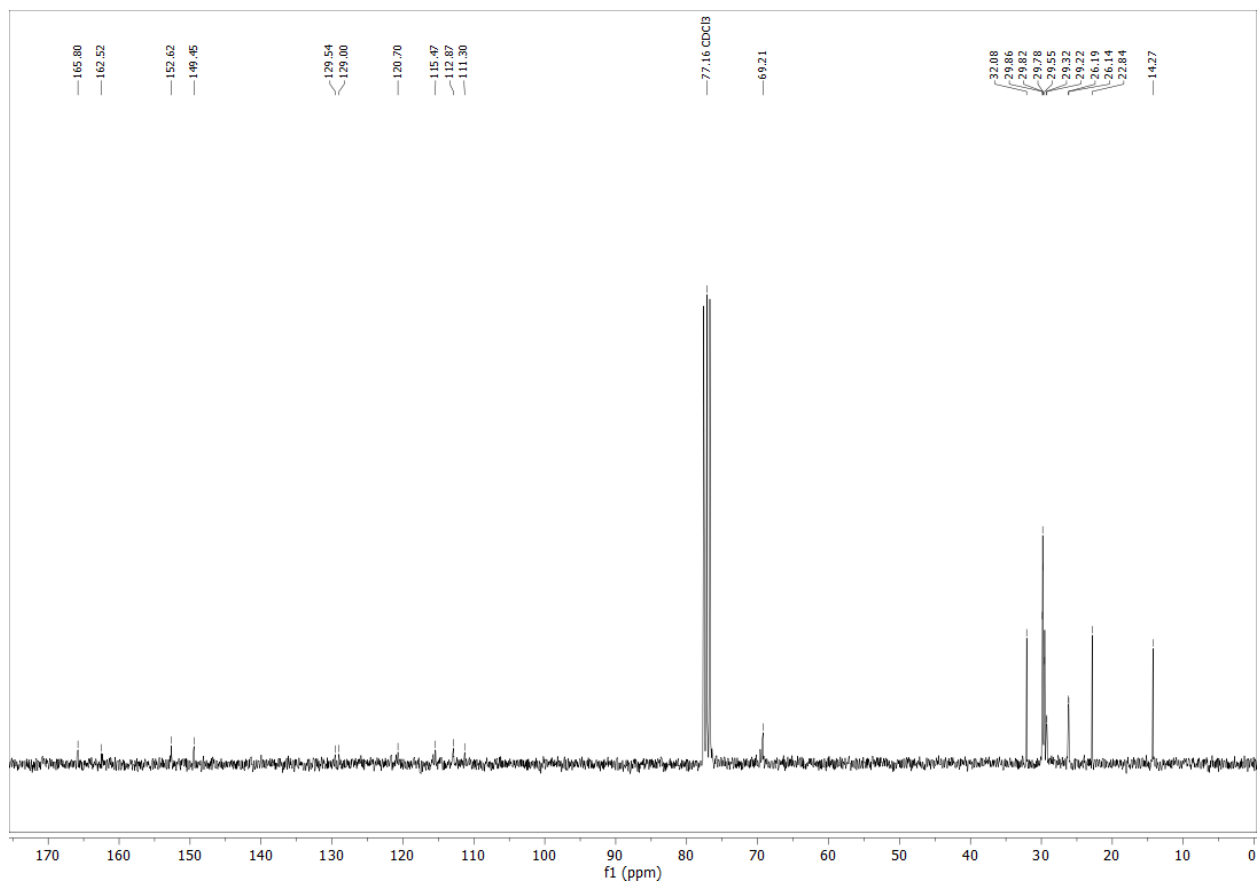
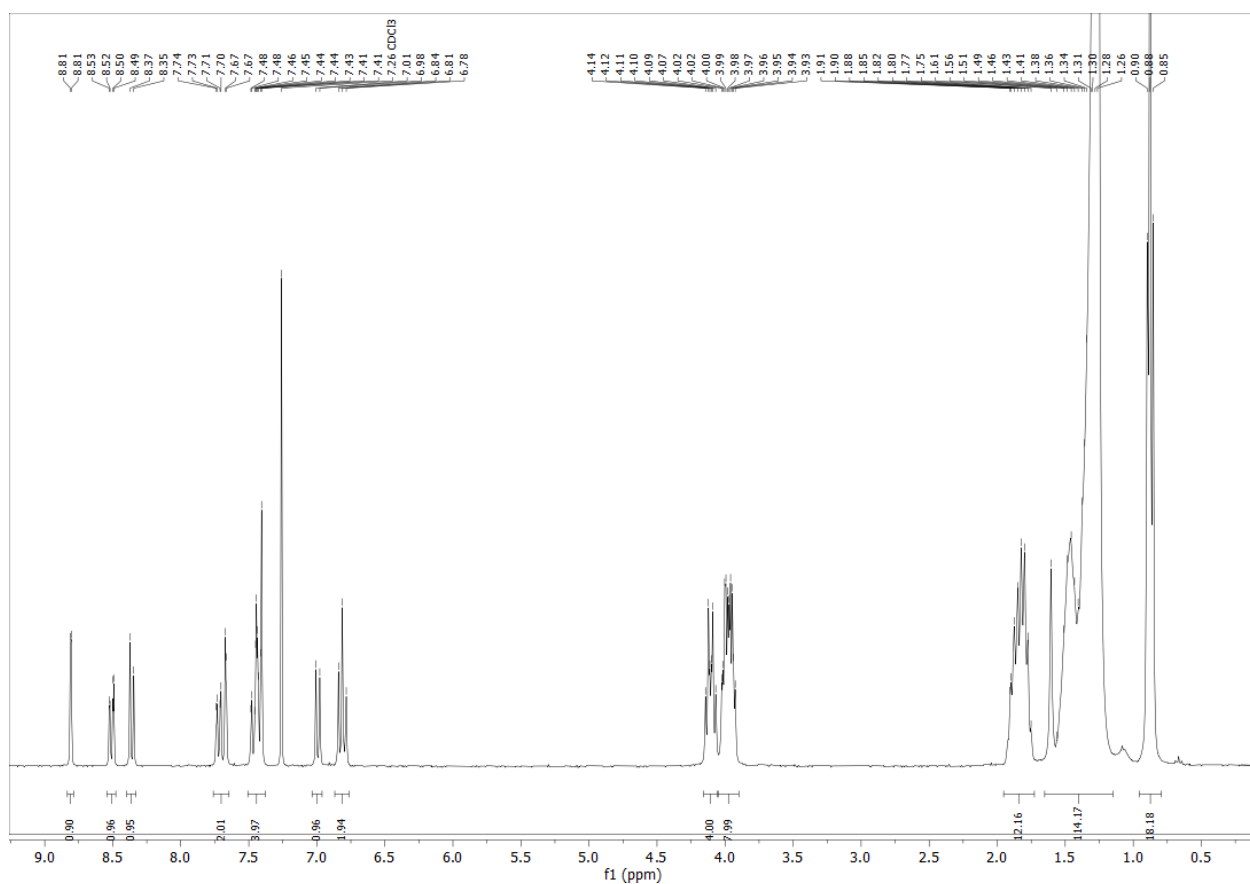
2,3,5,6-Tetrakis(5-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY₈)

**1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine
(TOPY₁₂)**

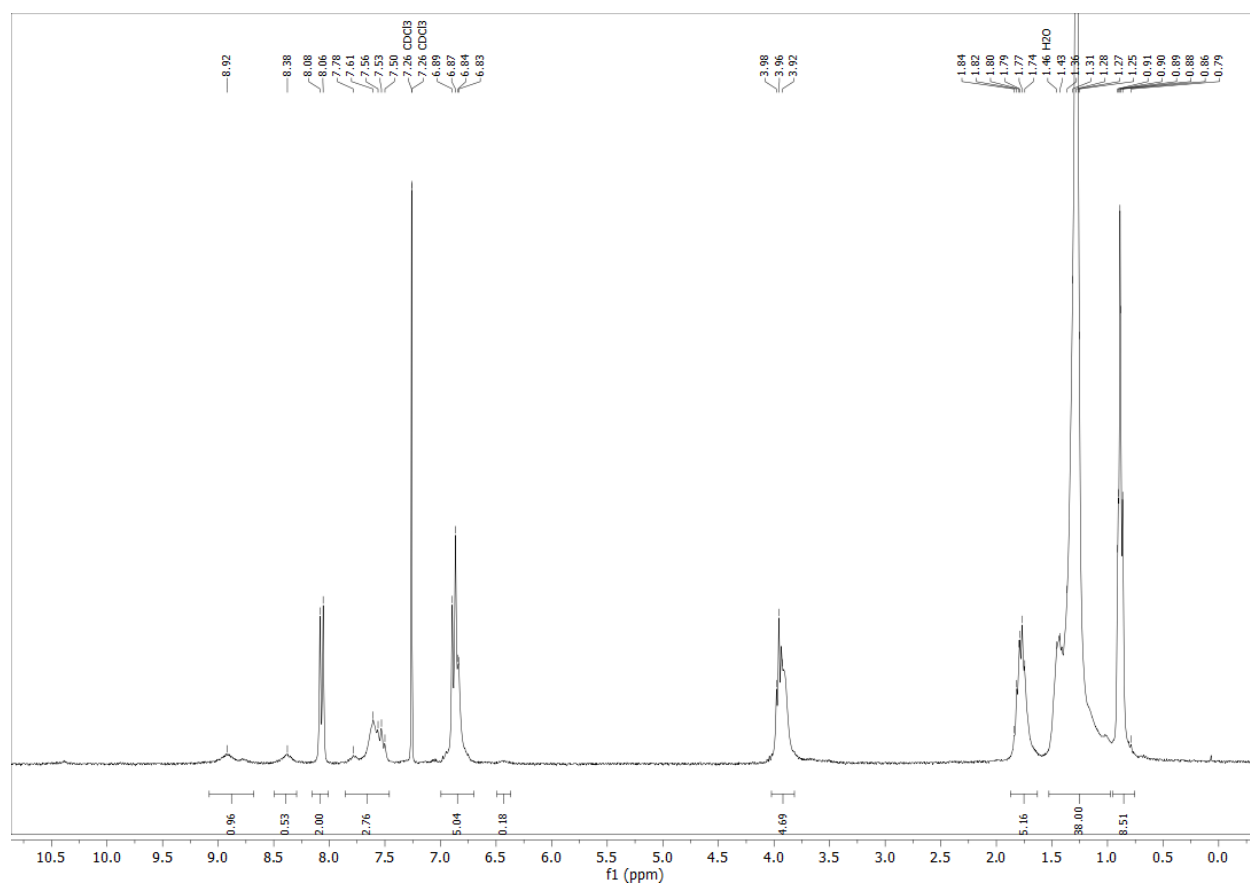
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY_{8.1.1})

1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₈)

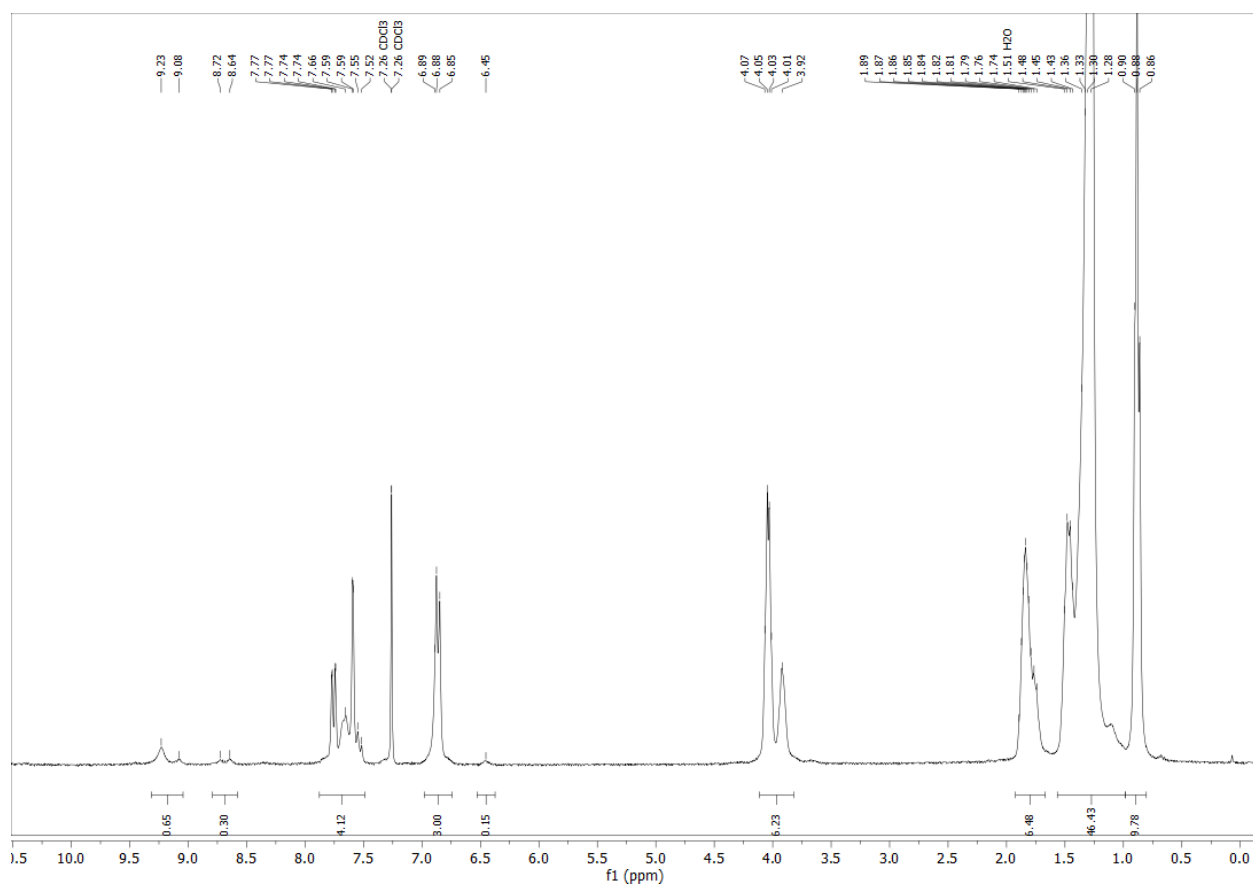
1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₁₀)

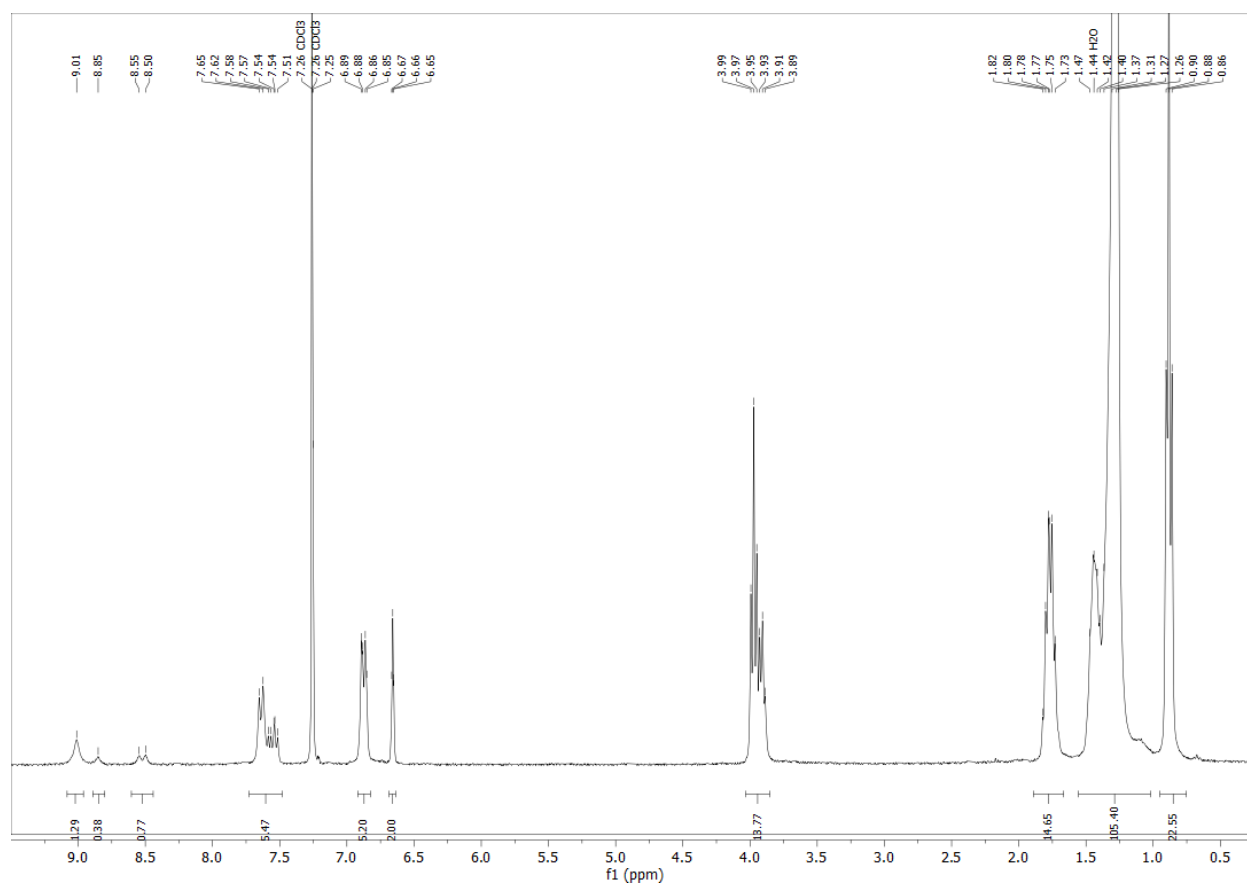
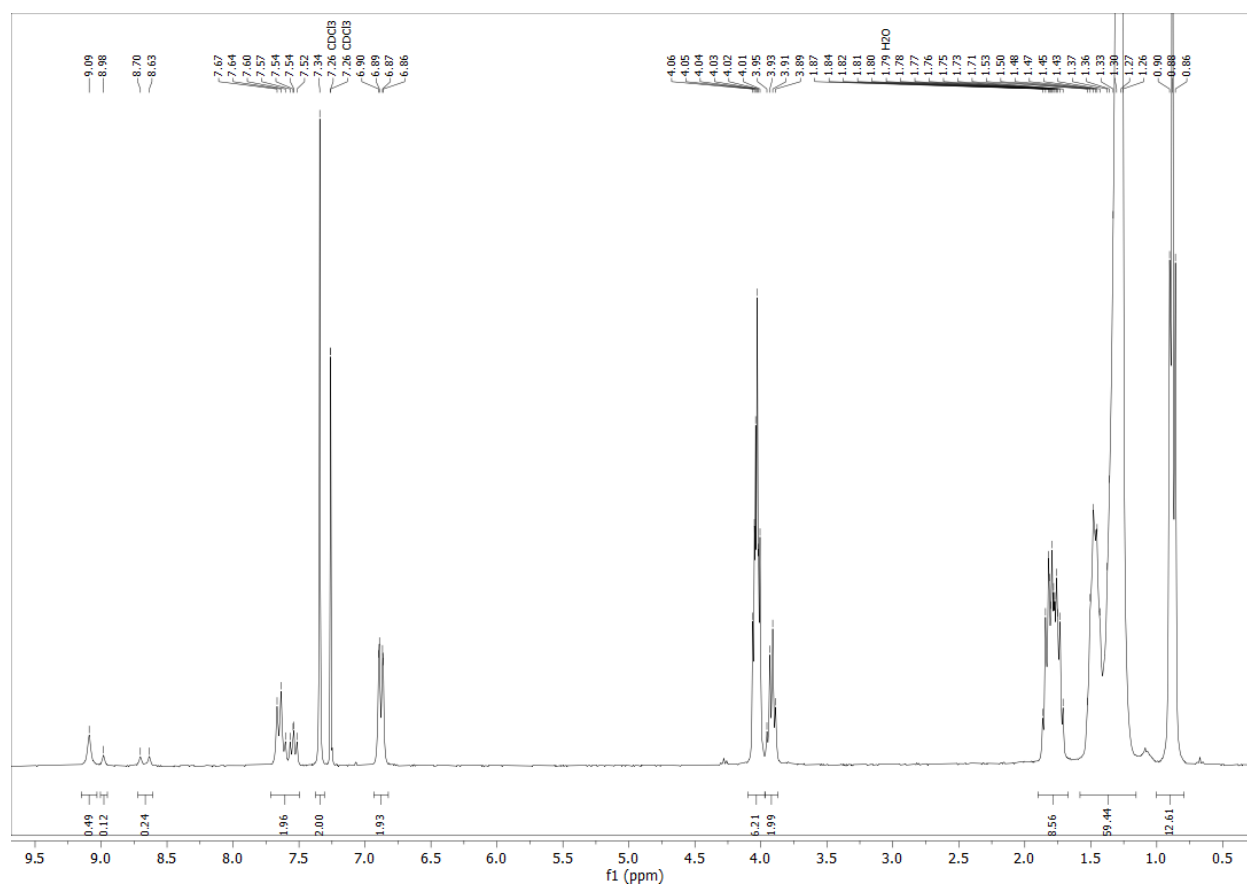
1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₁₂)

H1 x 4-Acid₁₀

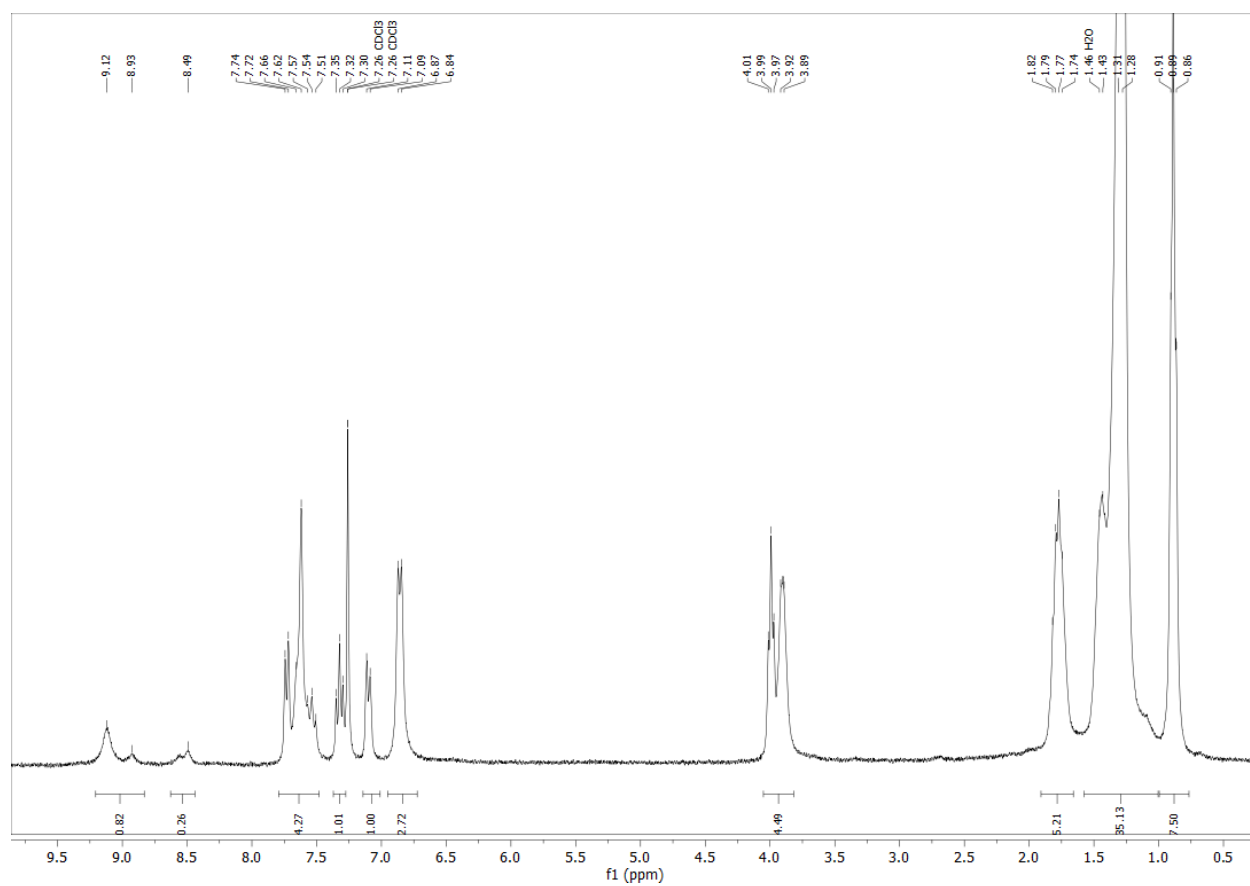


H1 x 3,4-Acid₁₀

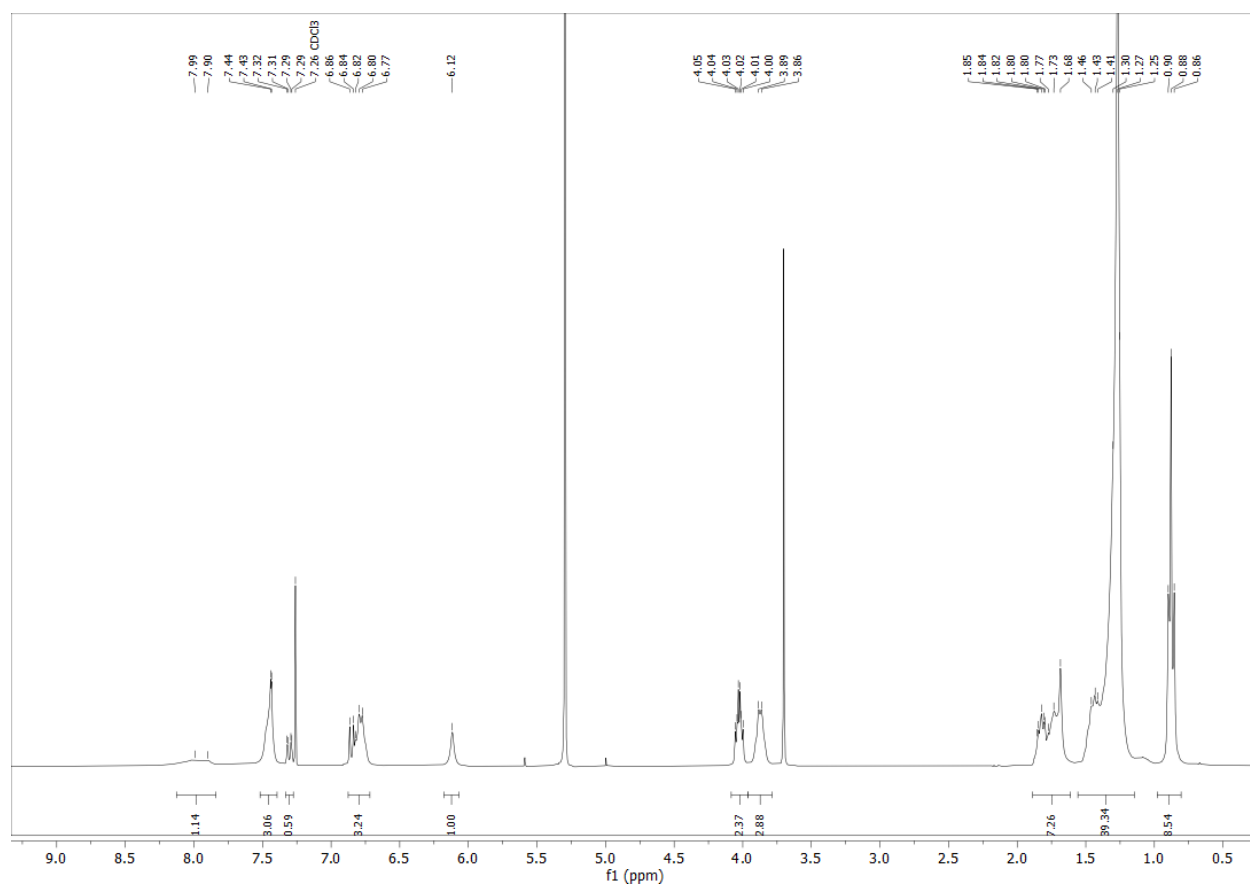


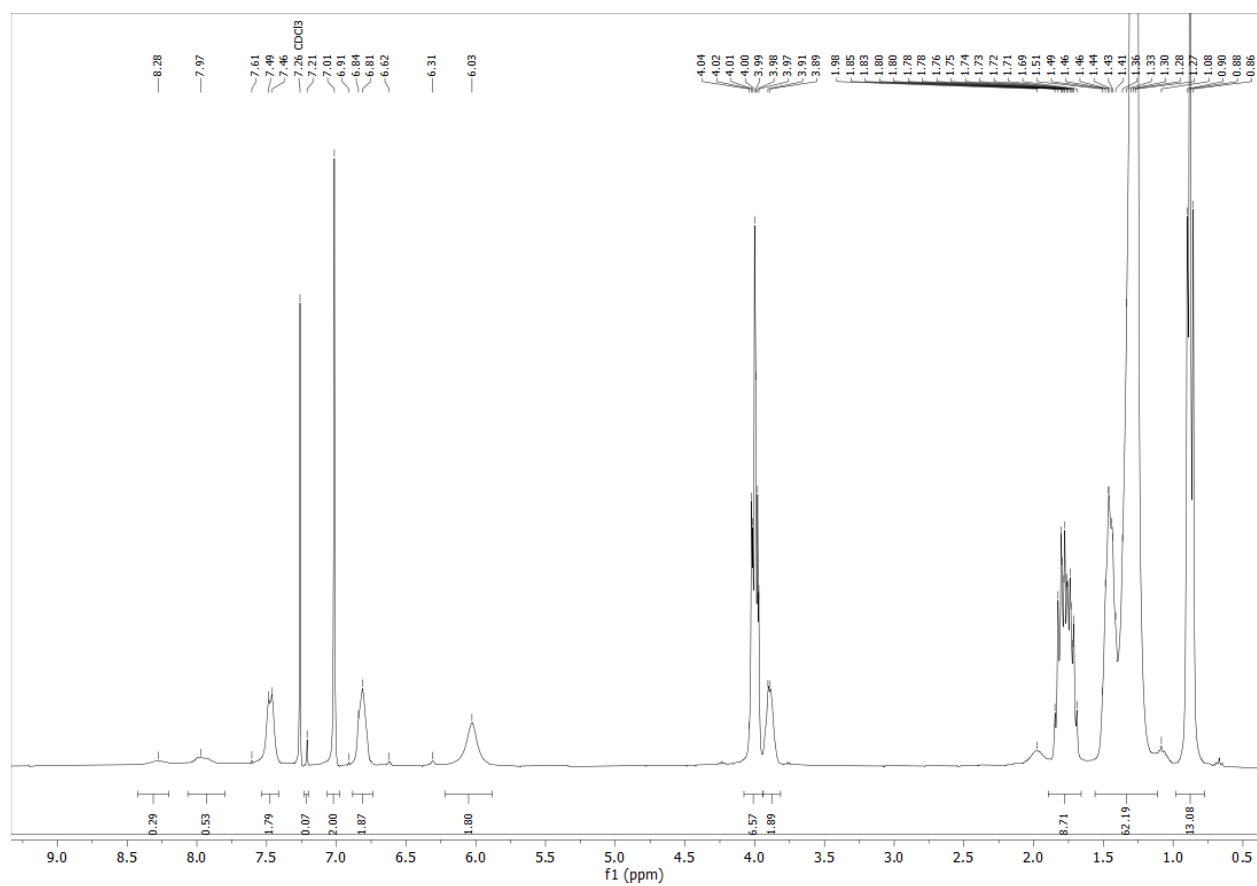
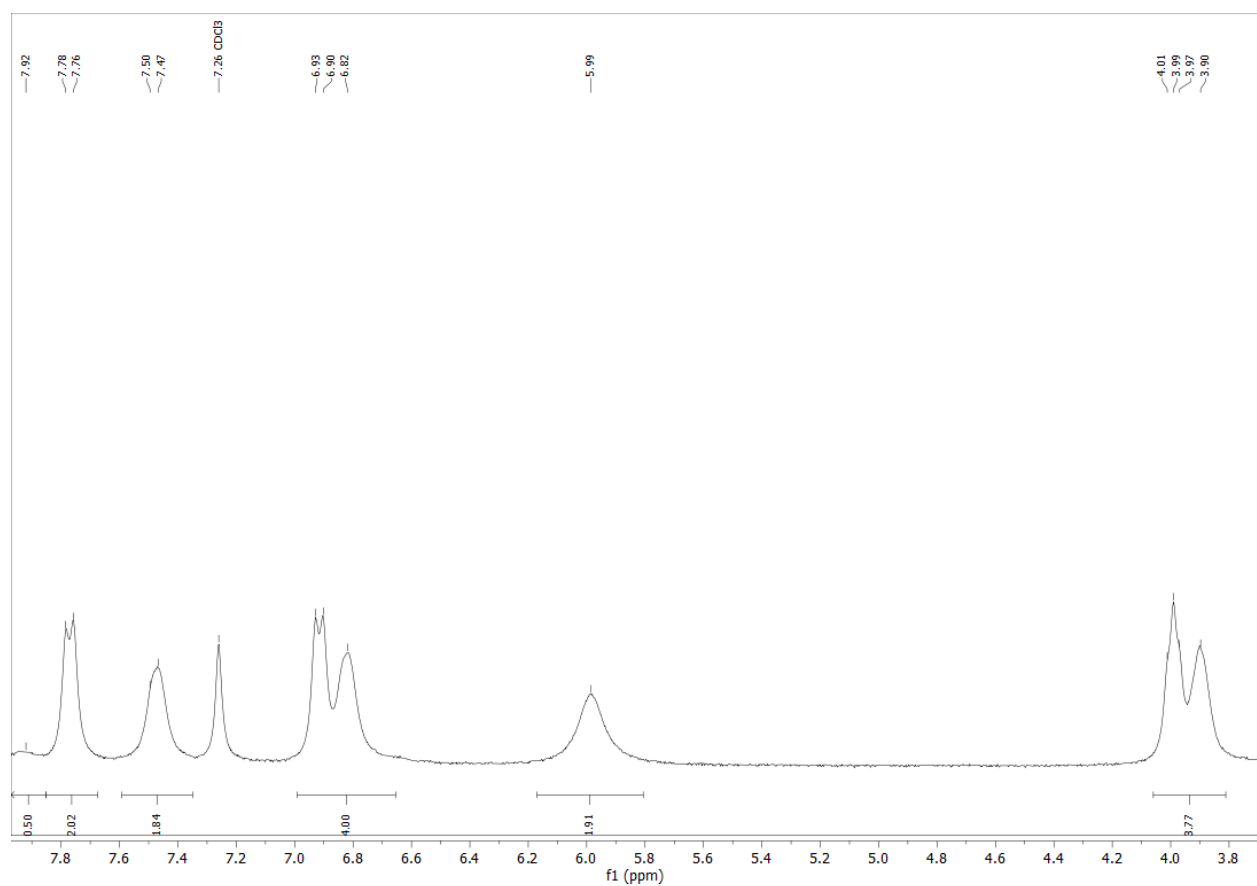
H1 x 3,5-Acid₁₀H1 x 3,4,5-Acid₁₀

H1 x 3-Acid₁₀

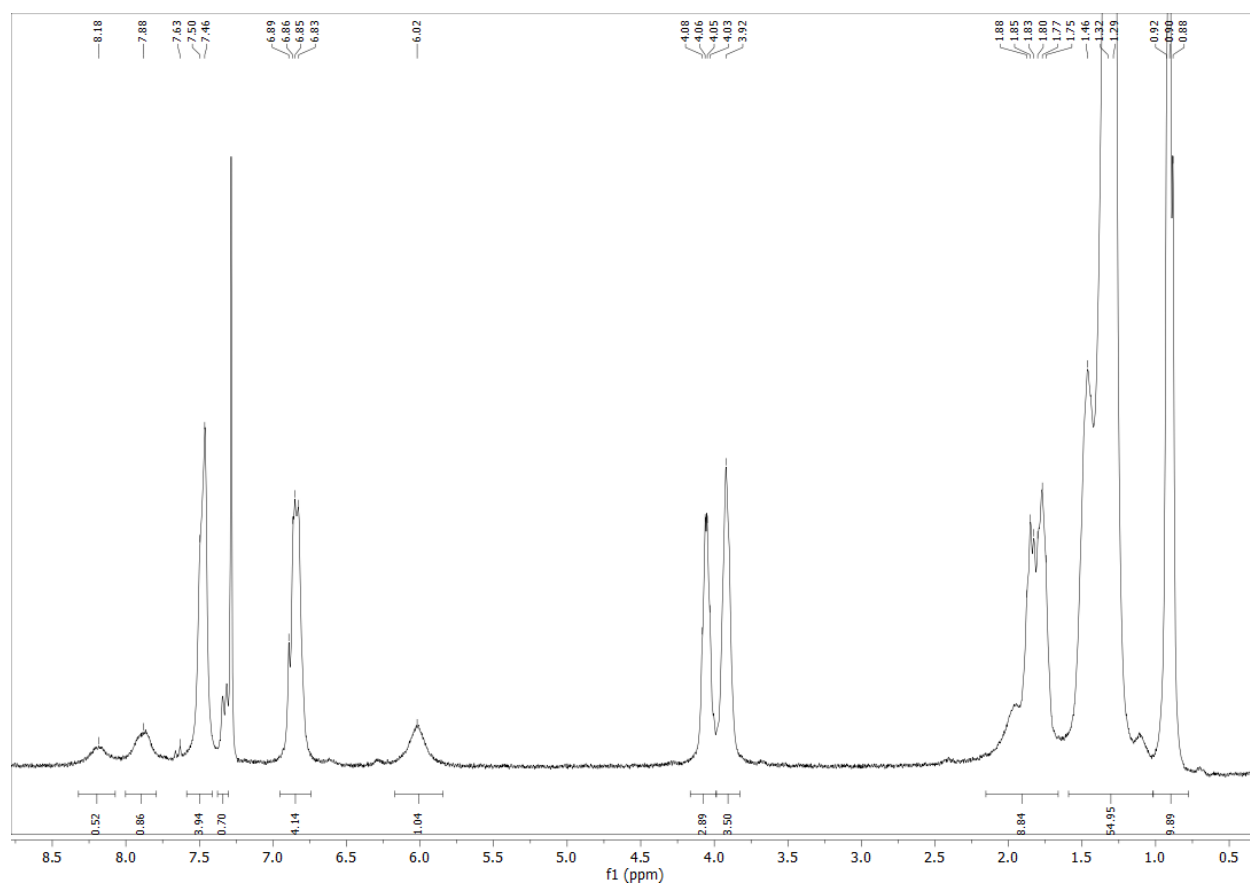


H1 x 3,4-Amid₁₀

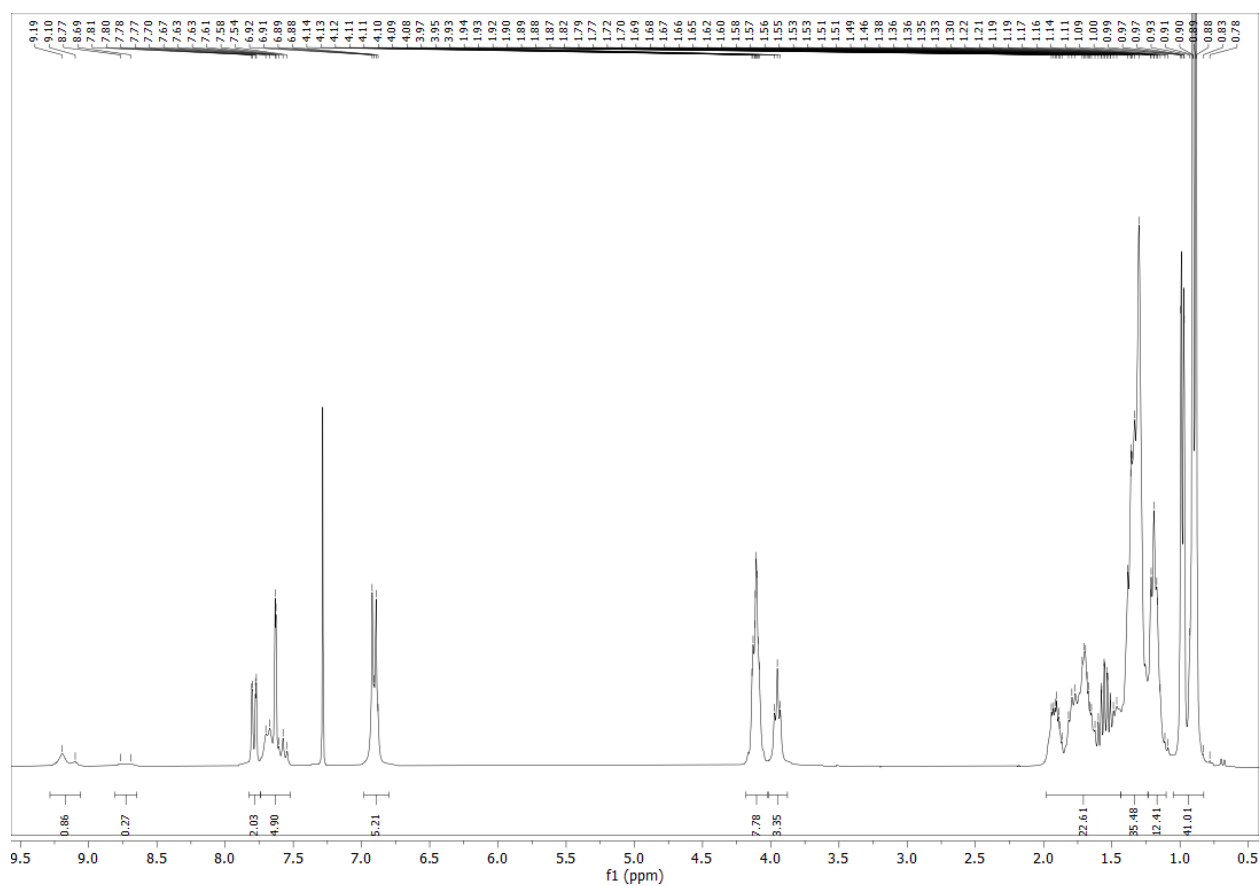


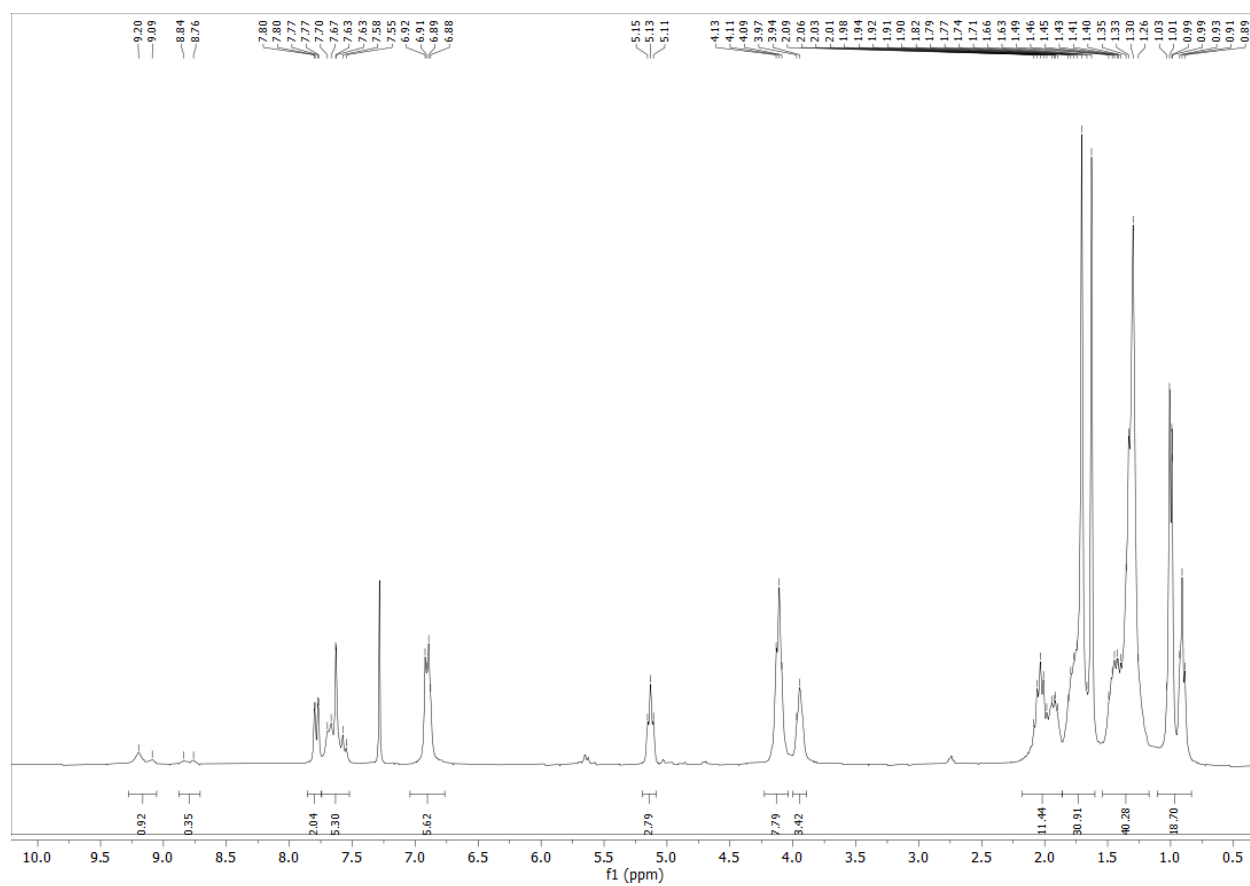
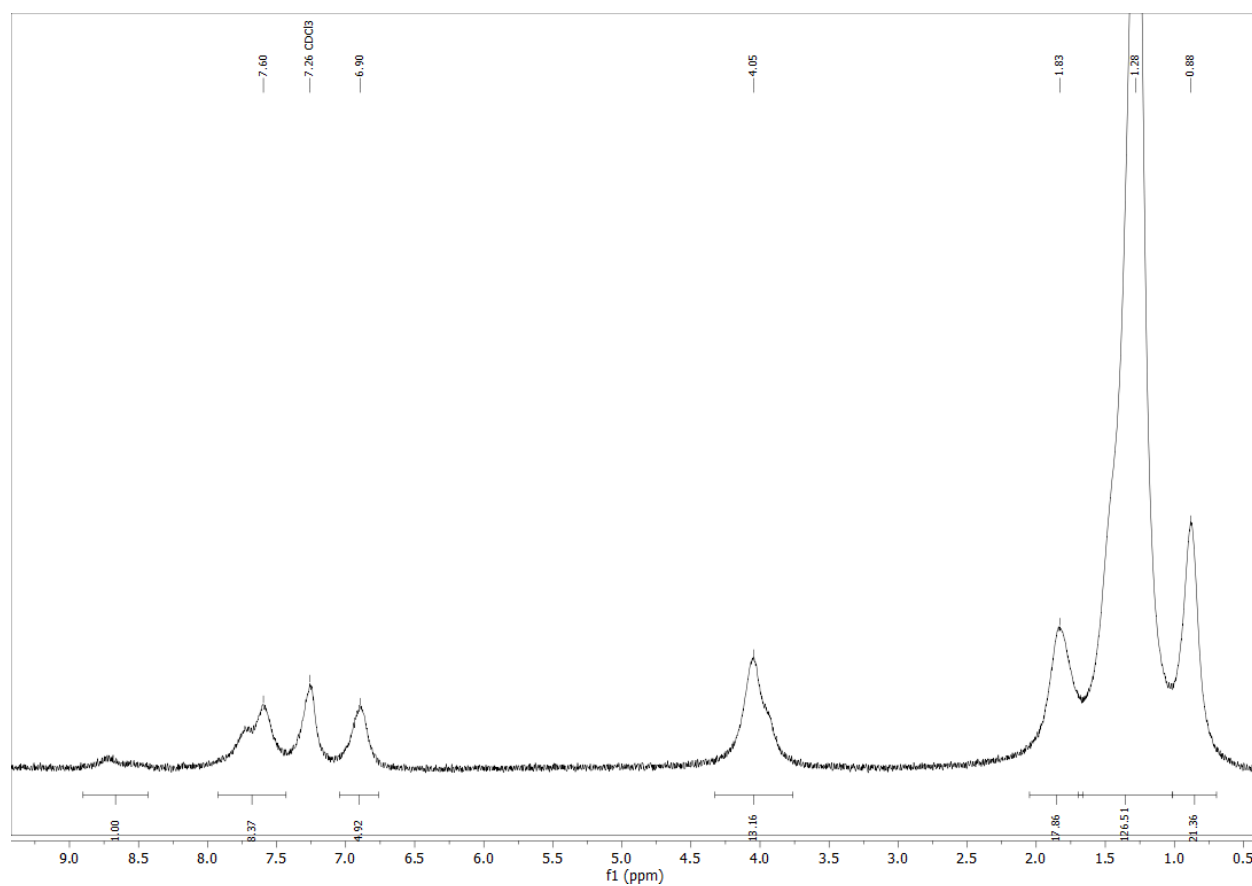
H1 x 3,4,5-Amid₁₀**H1 x 4-Amid₁₀**

H1 x 3,4-Amid₁₂

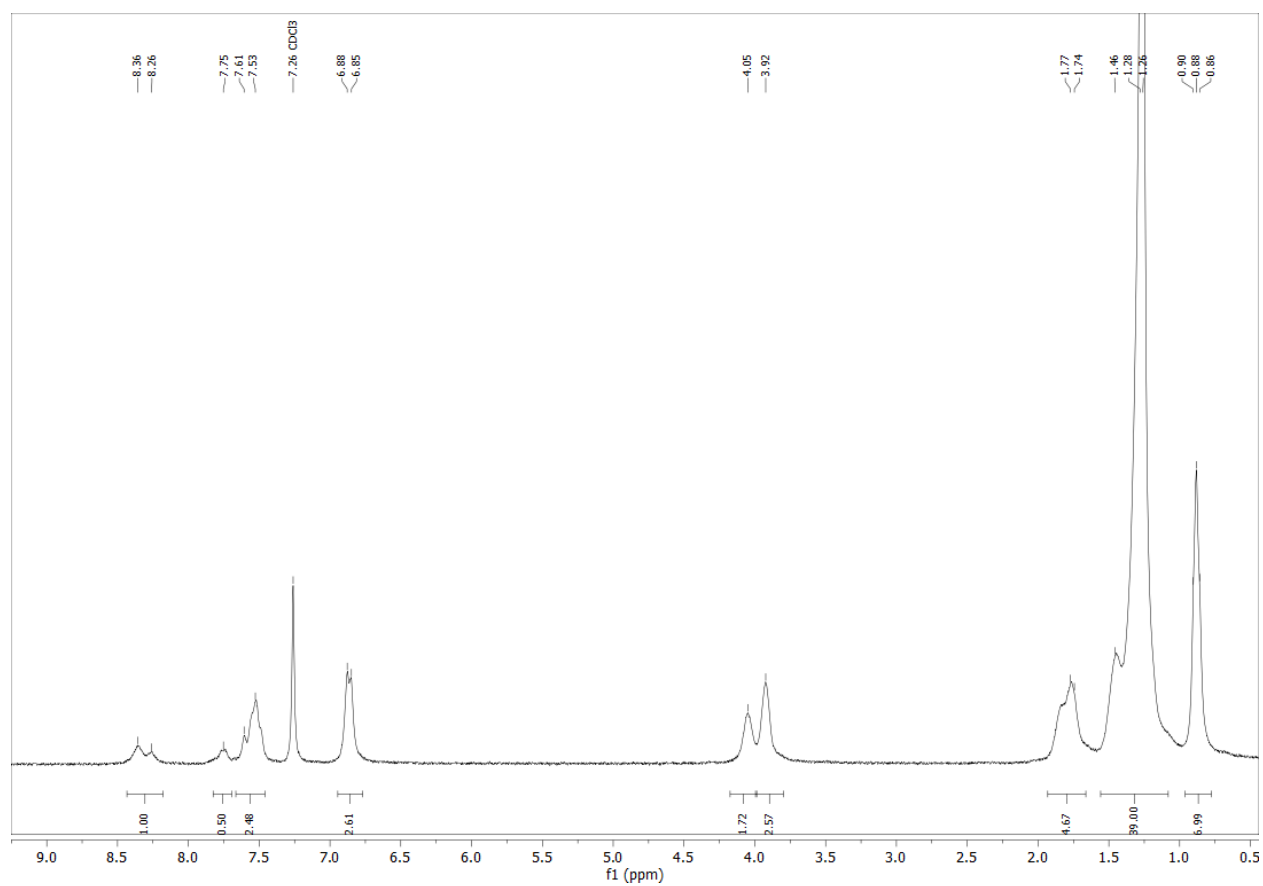


H1 x 3,4-Acid_{8.1.1}

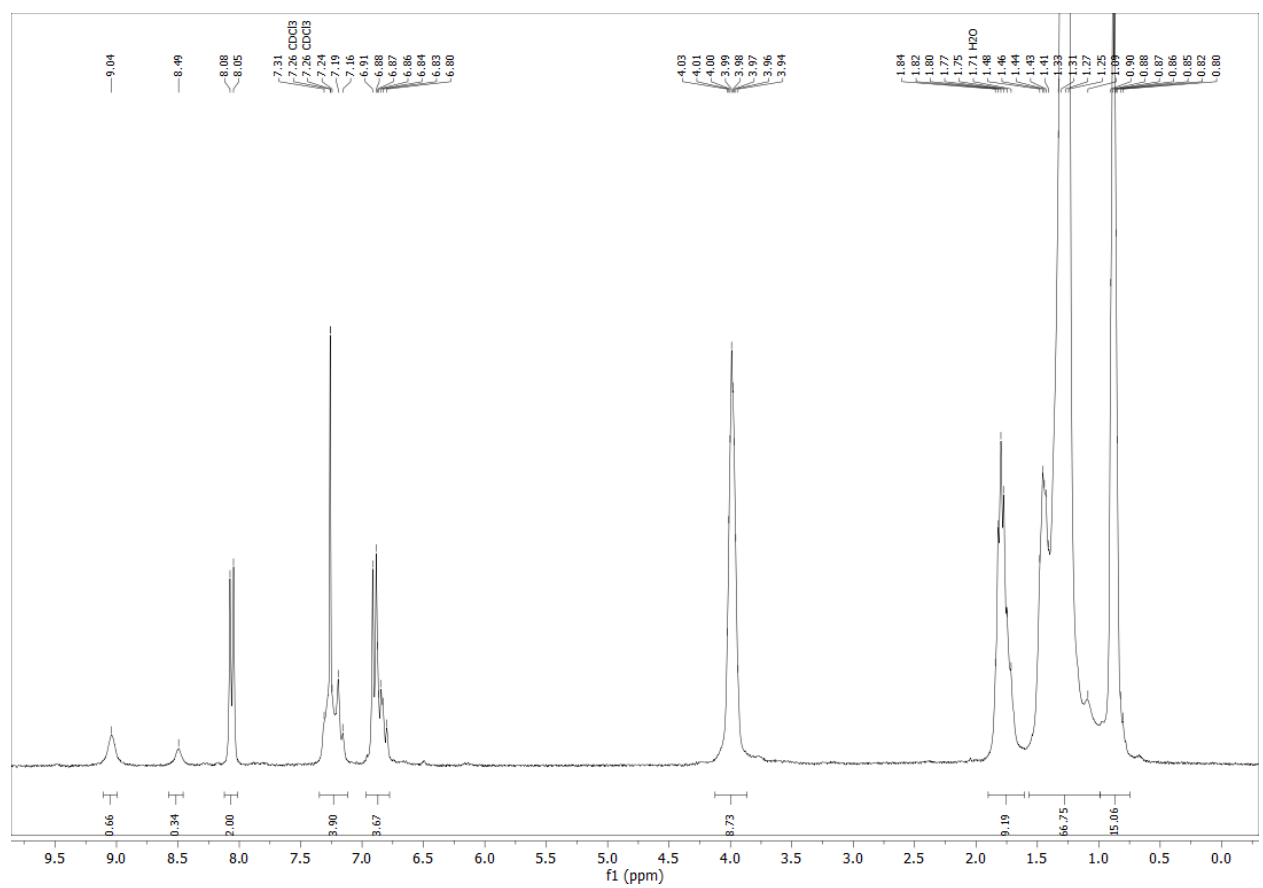


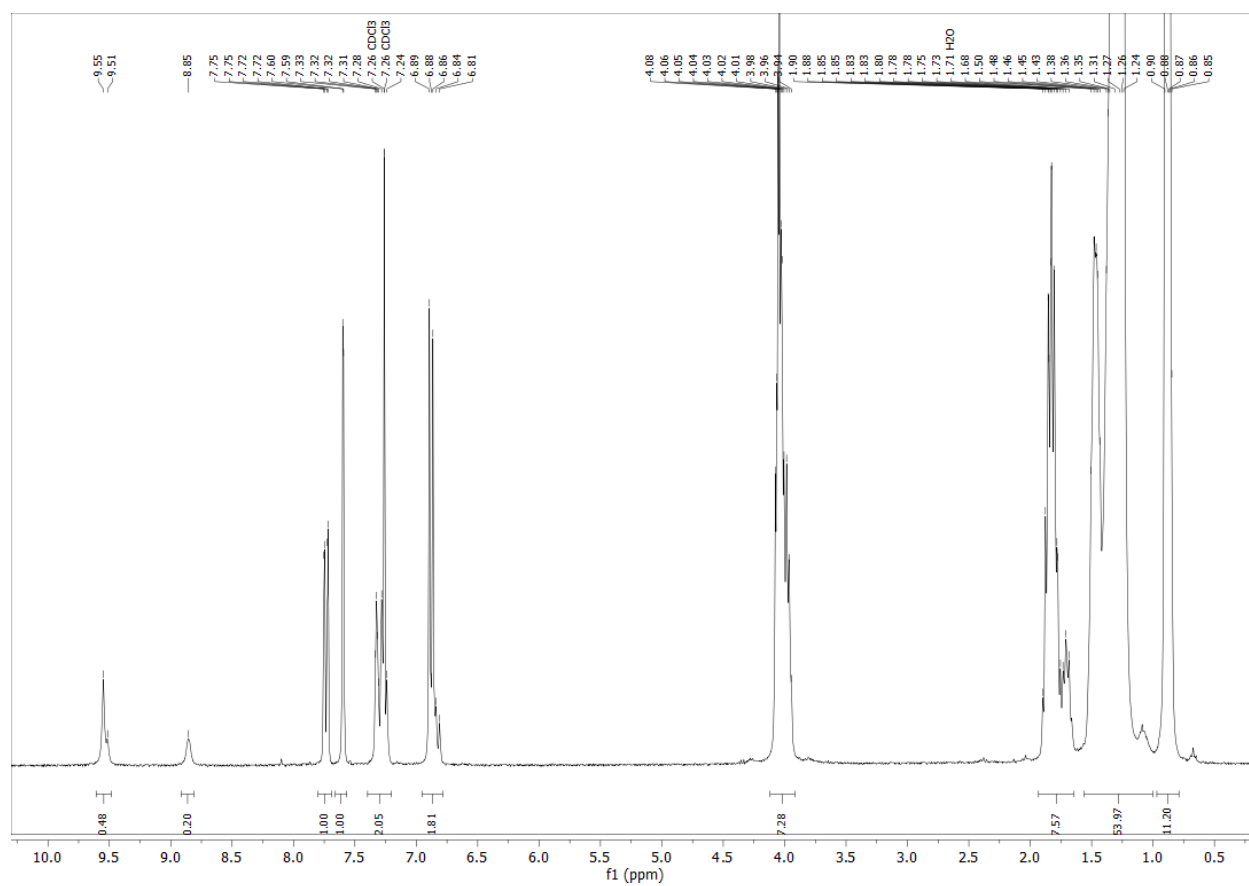
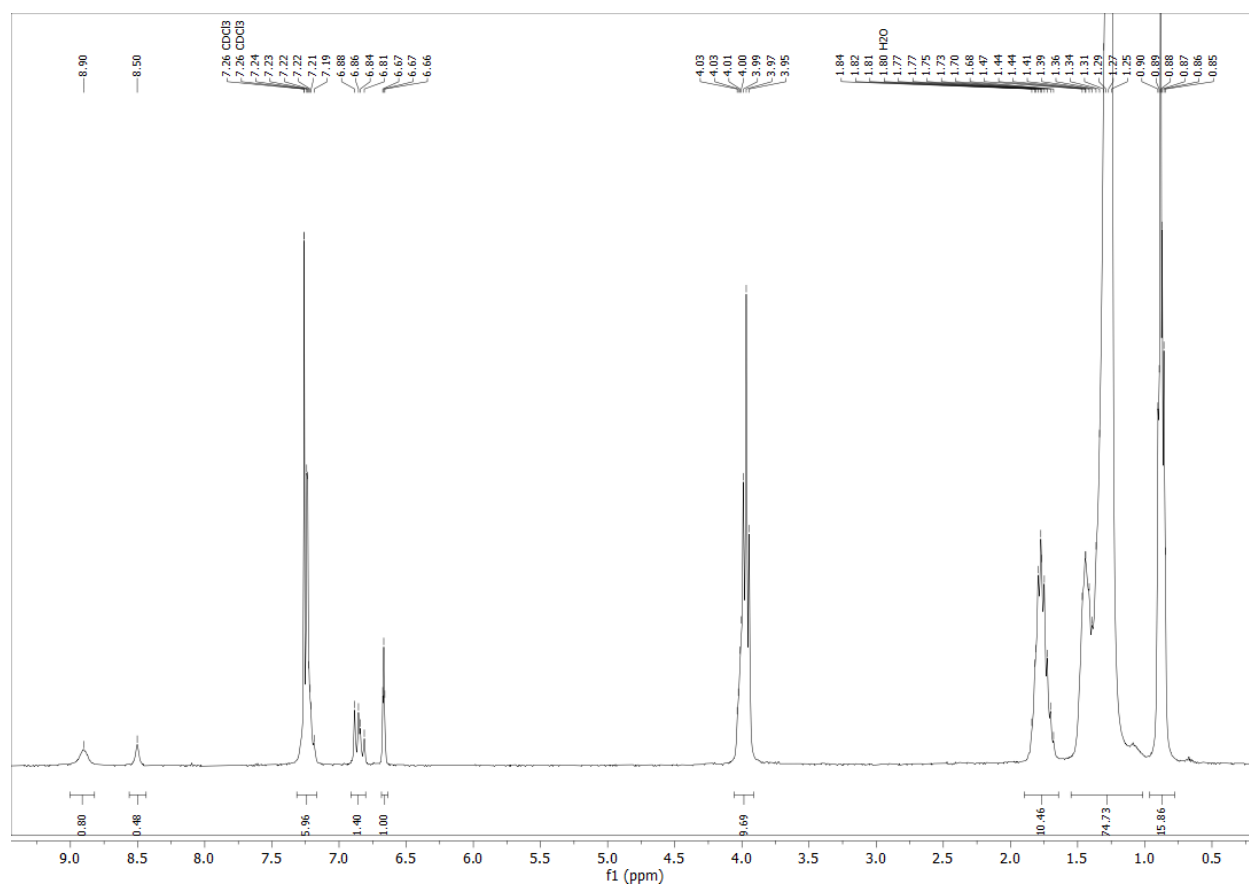
H1 x 3,4-Acid(-)8.1.1***H1 x 3,4-Acid₁₂**

H1 x 3,4-Acid₁₄

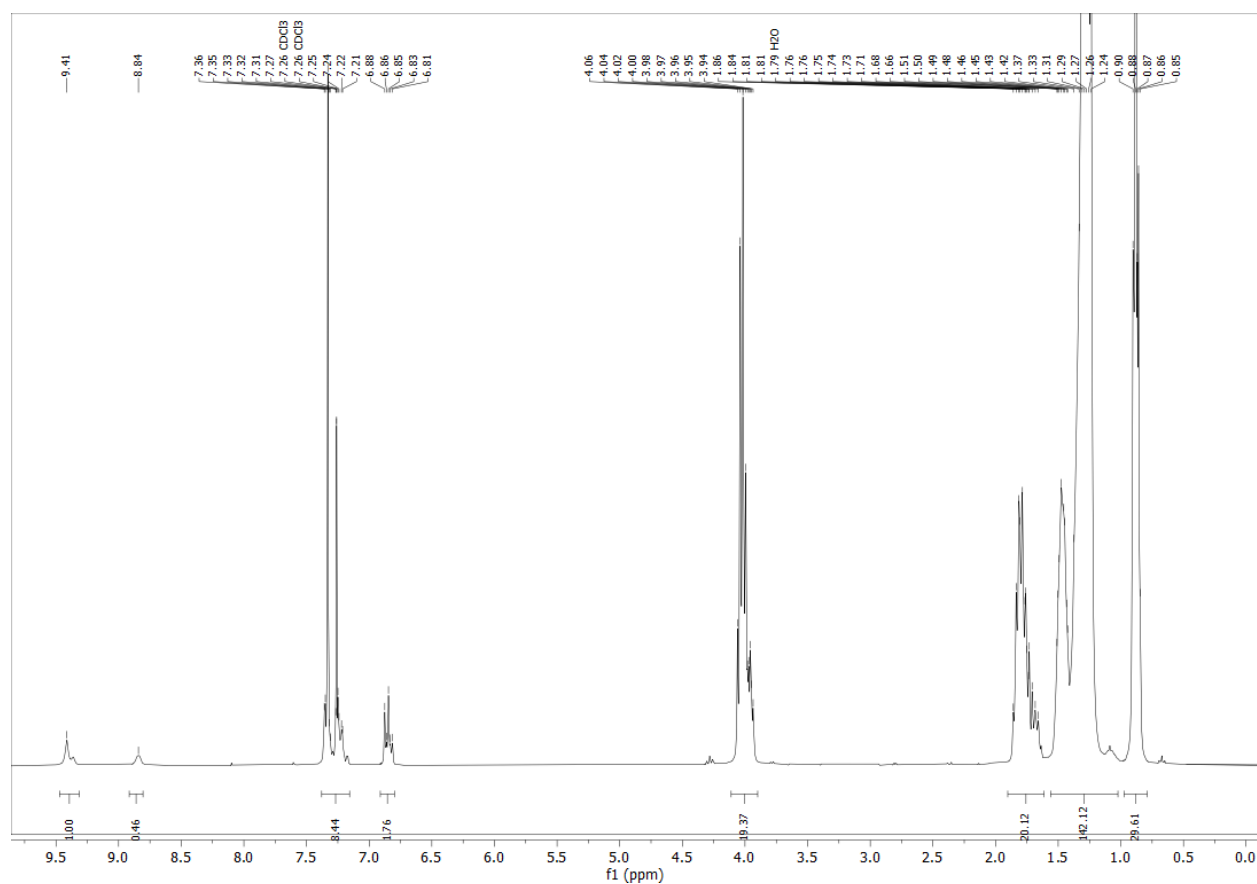


H2 x 4-Acid₁₀

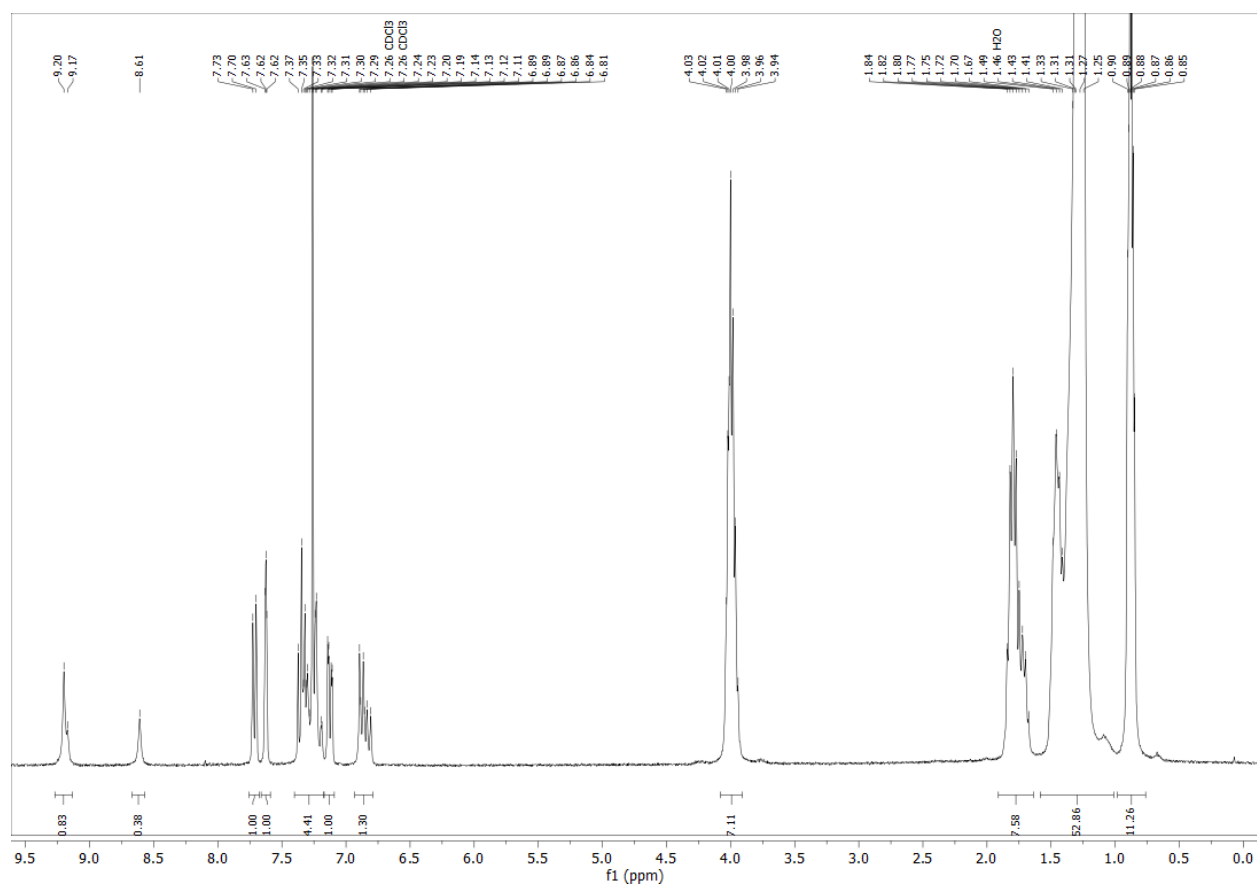


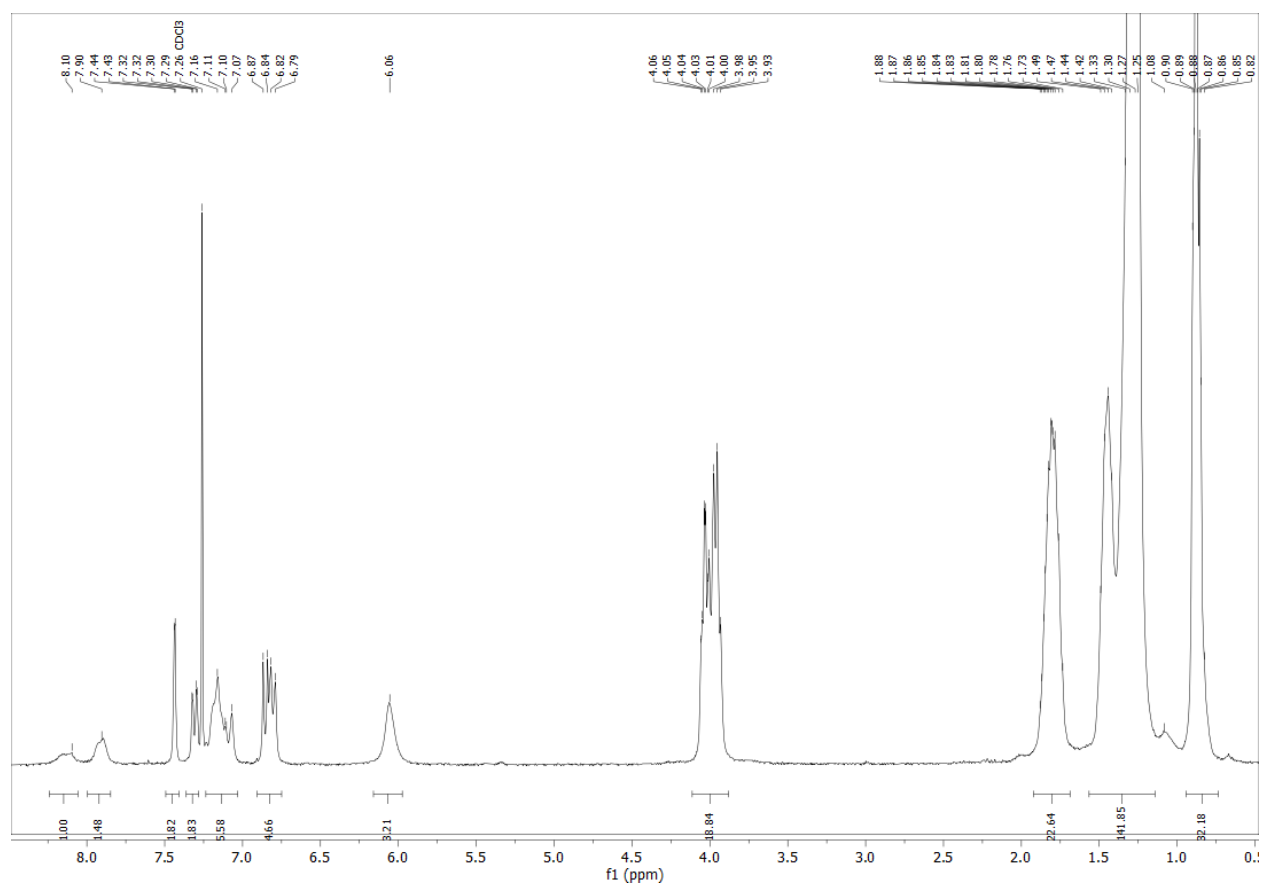
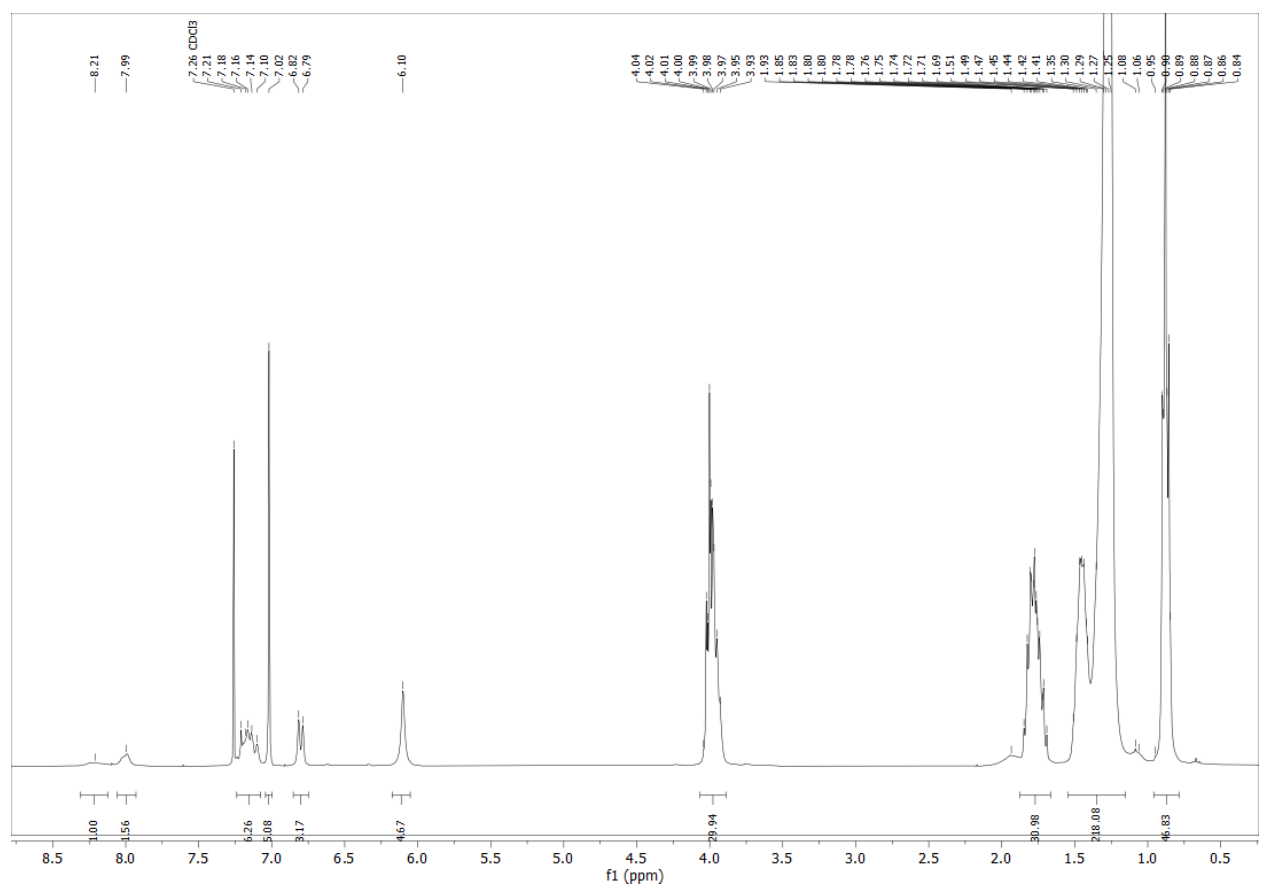
H2 x 3,4-Acid₁₀H2 x 3,5-Acid₁₀

H2 x 3,4,5-Acid₁₀

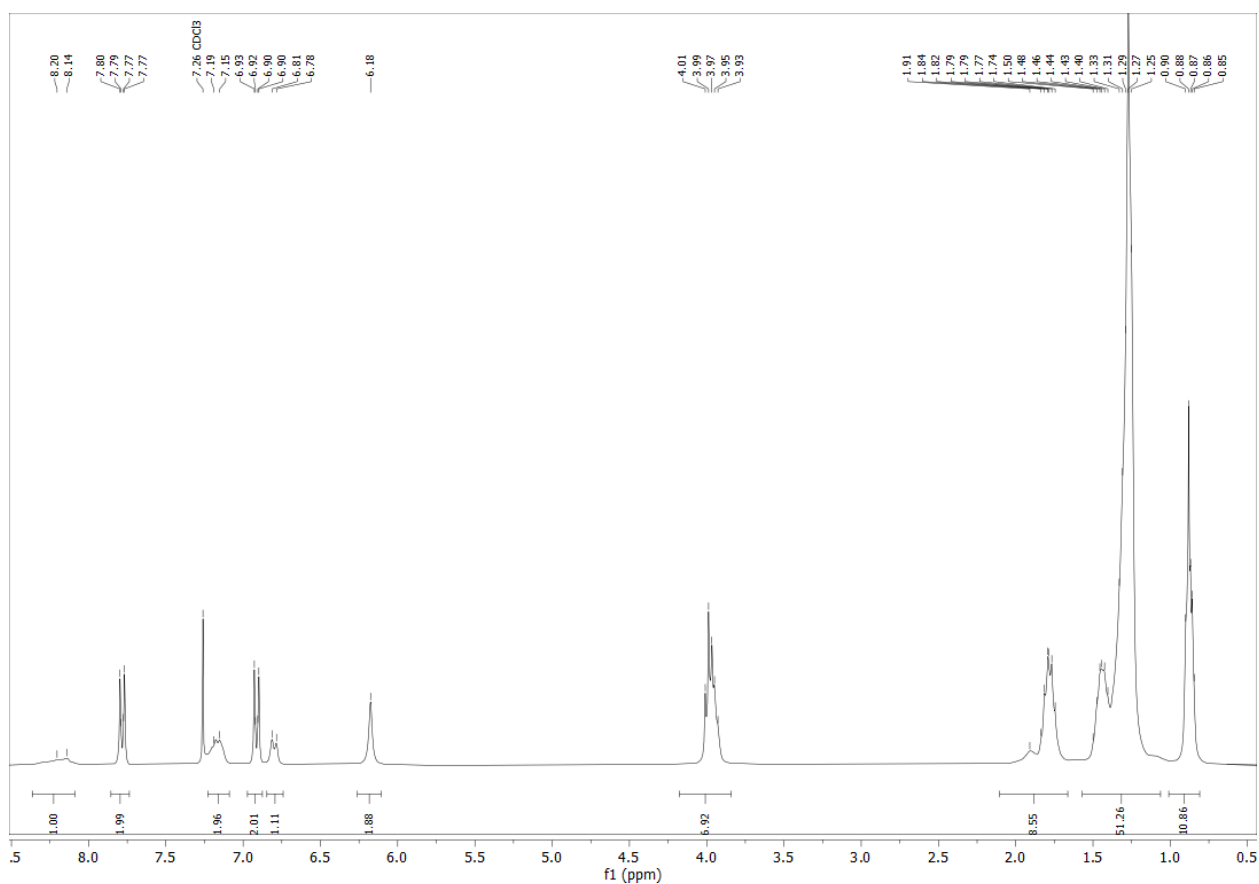


H2 x 3-Acid₁₀

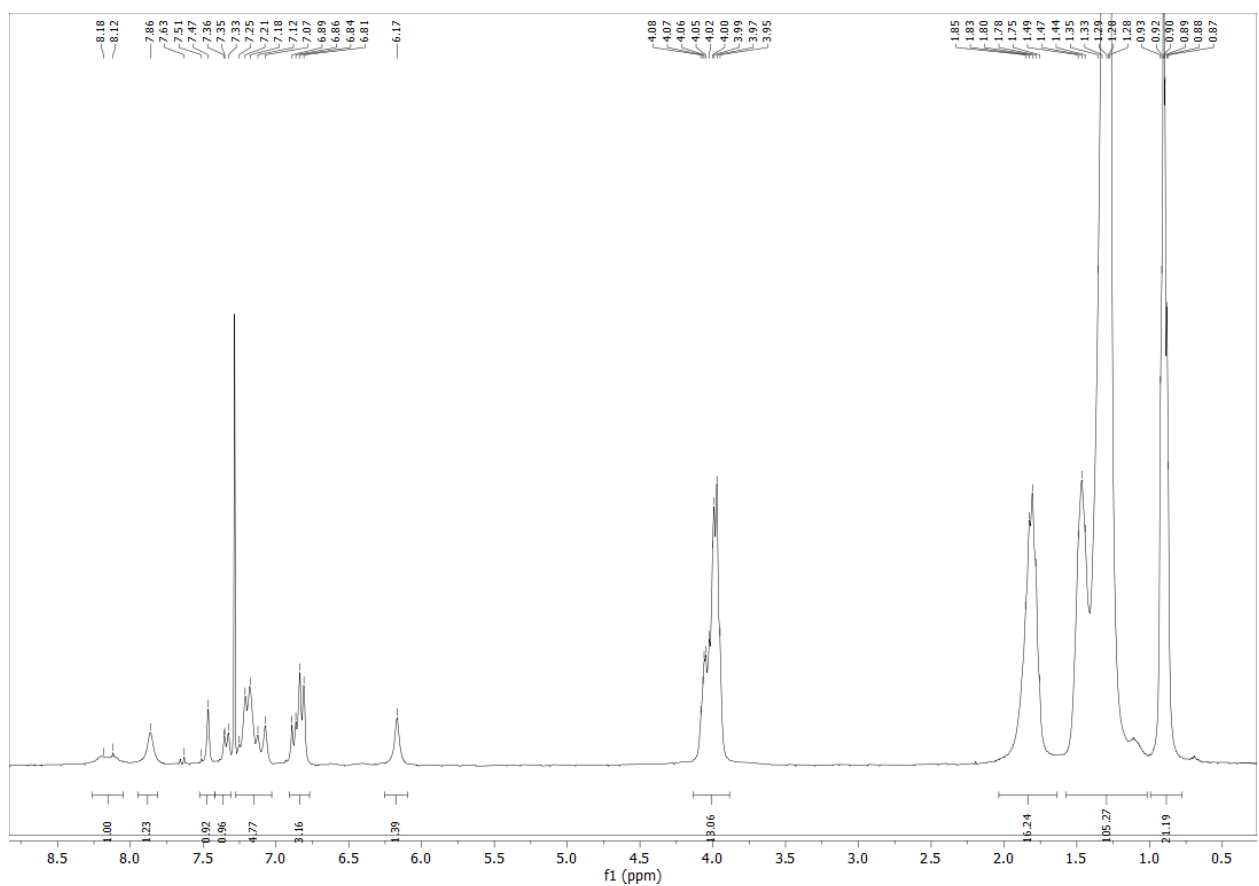


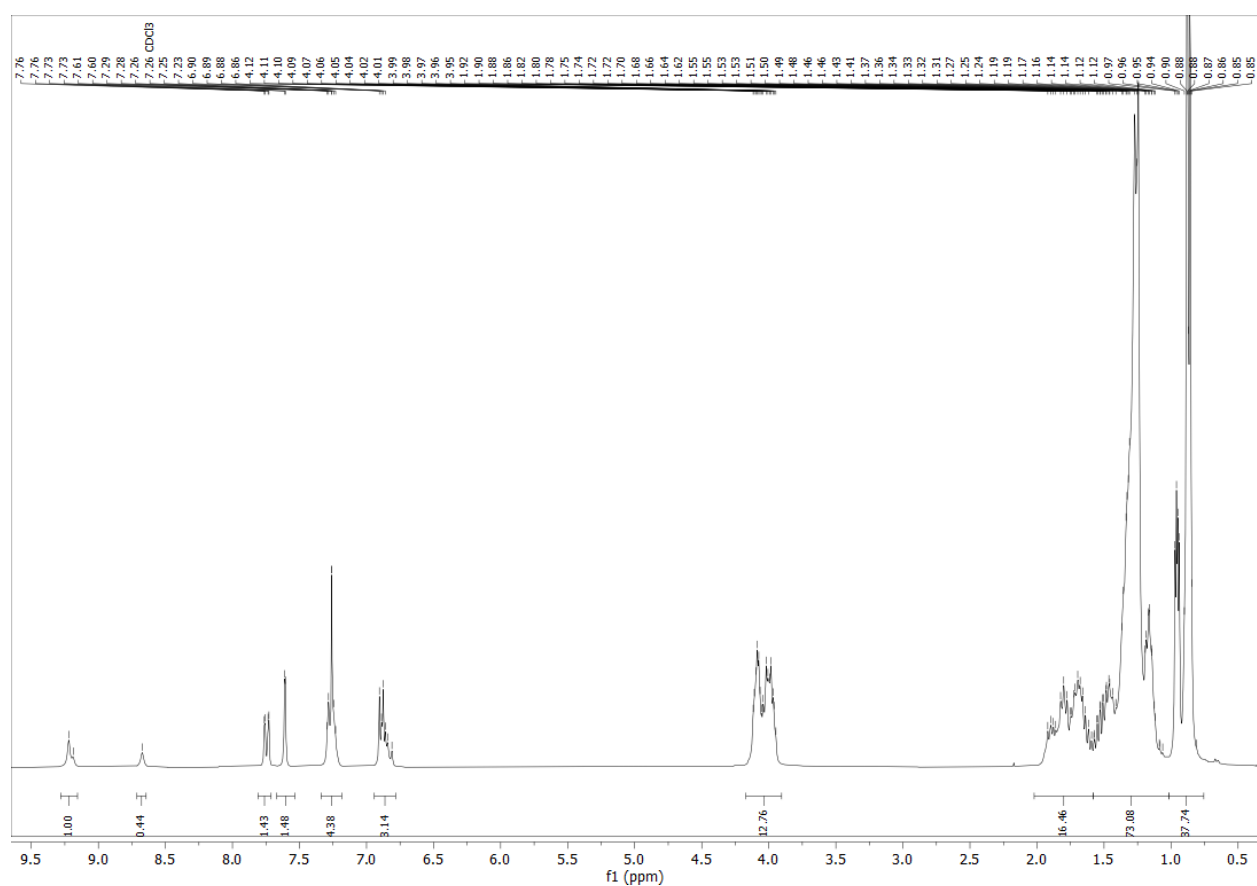
H2 x 3,4-Amid₁₀H2 x 3,4,5-Amid₁₀

H2 x 4-Amid₁₀

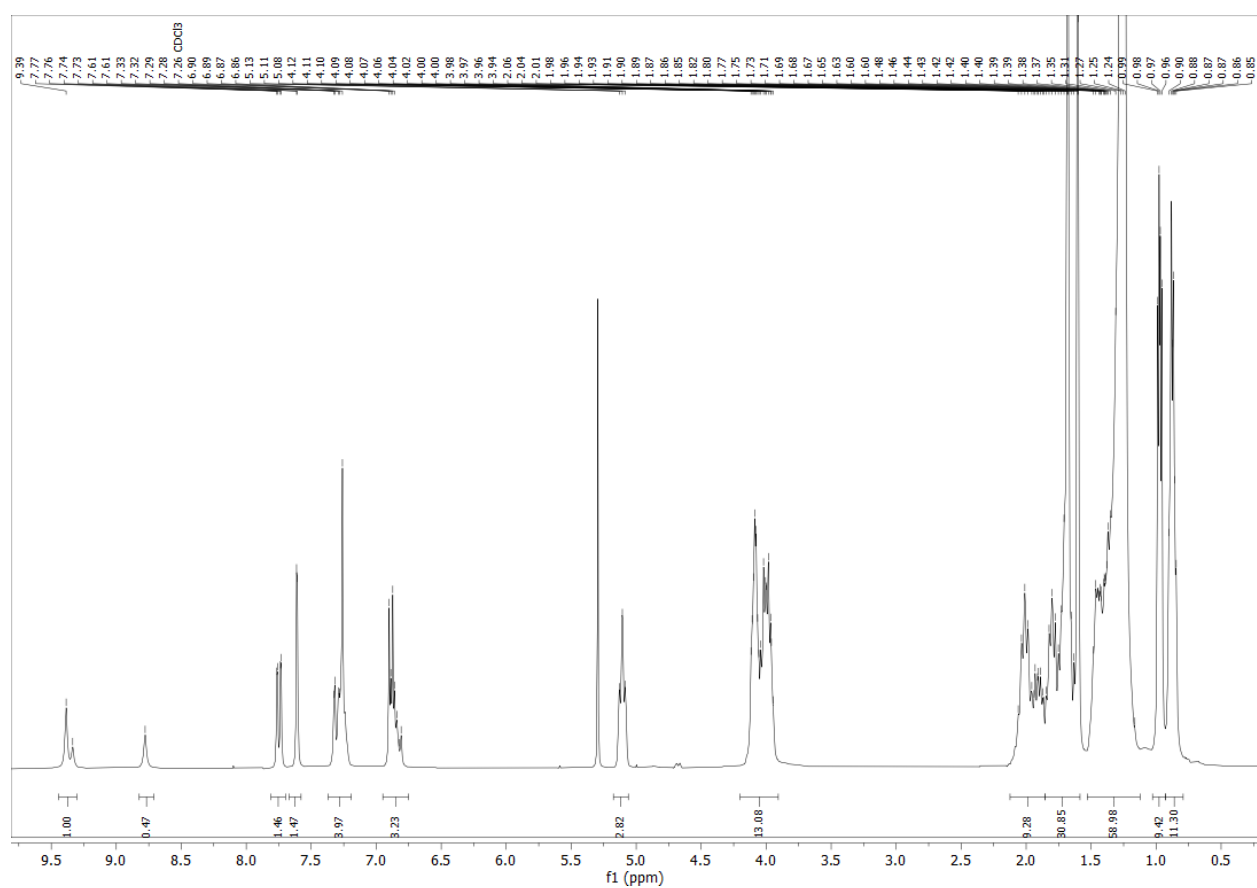


H2 x 3,4-Amid₁₂

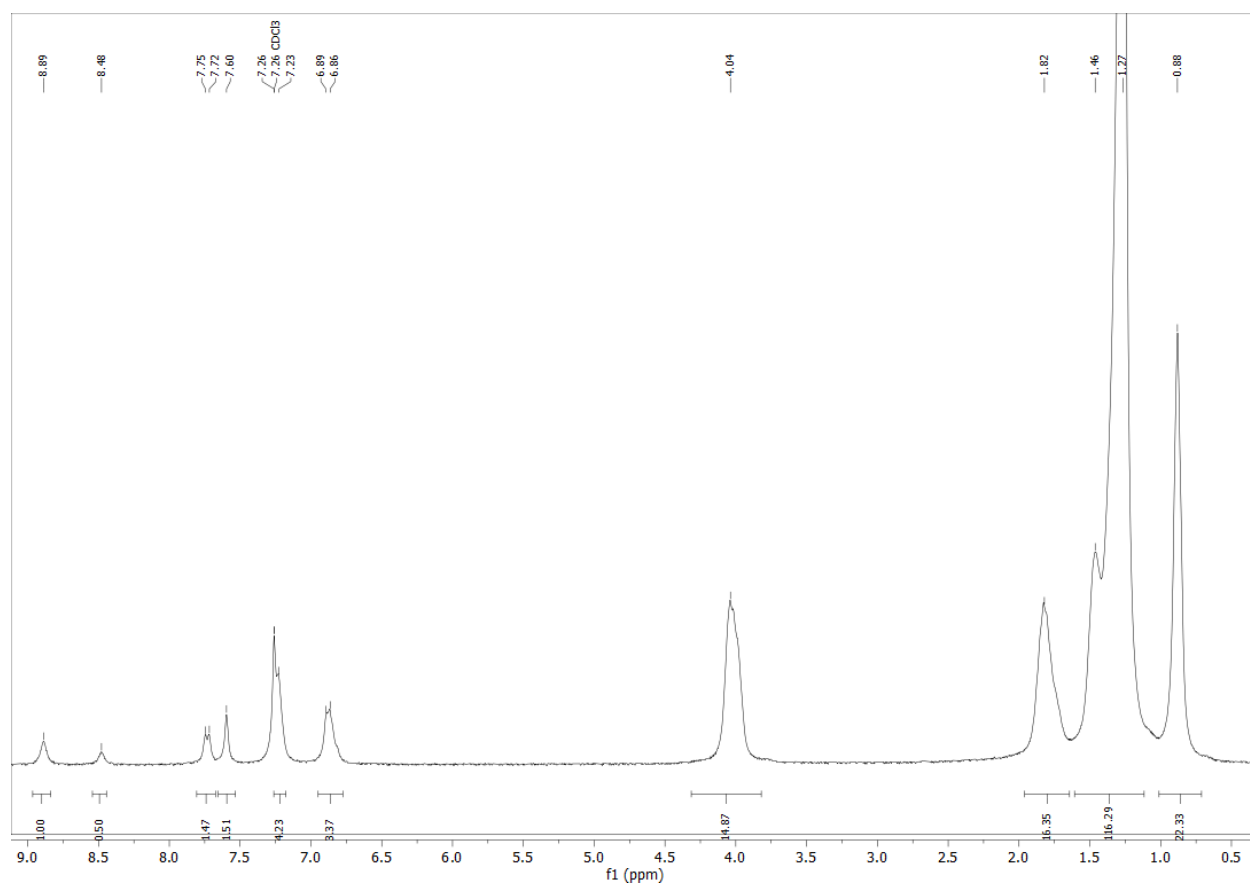


H2 x 3,4-Acid_{8.1.1}

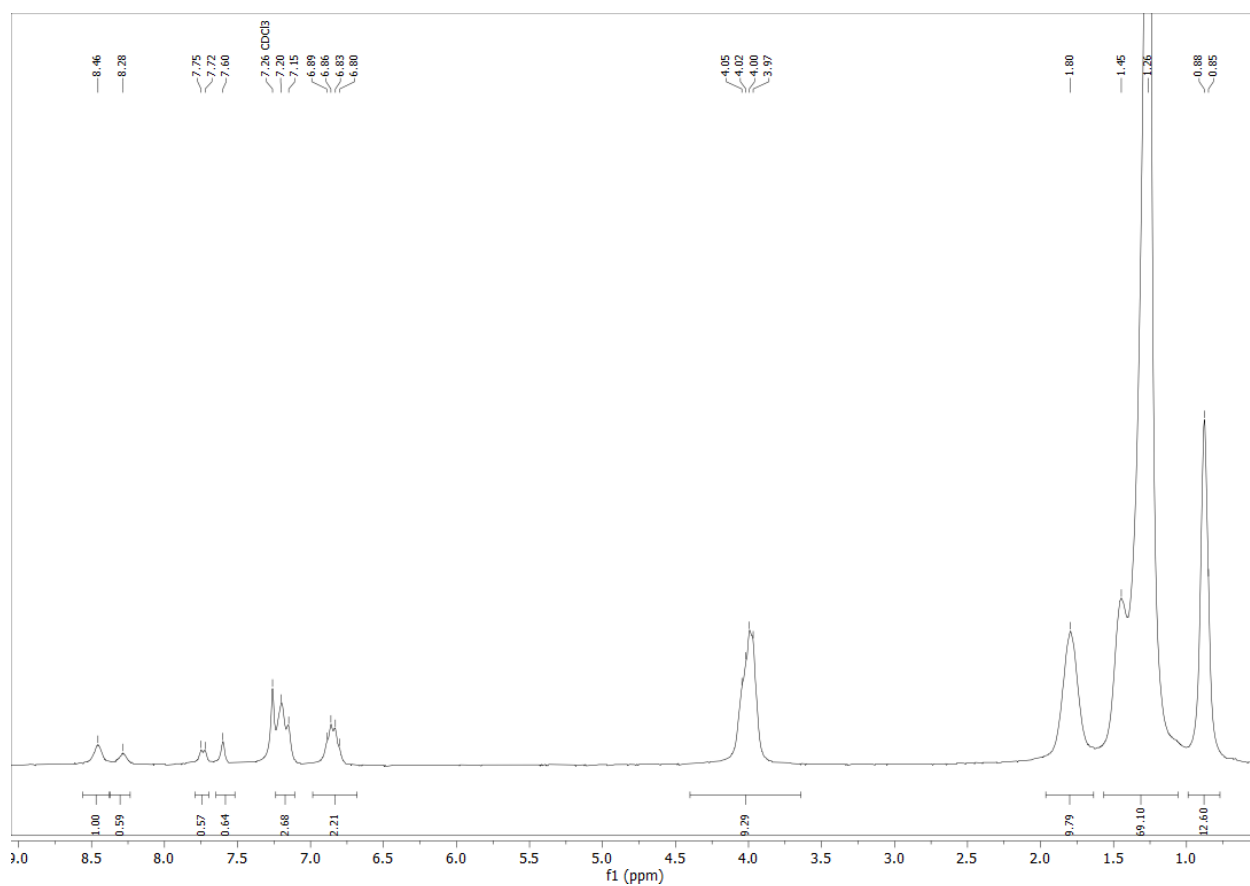
H2 x 3,4-Acid(-)8.1.1*

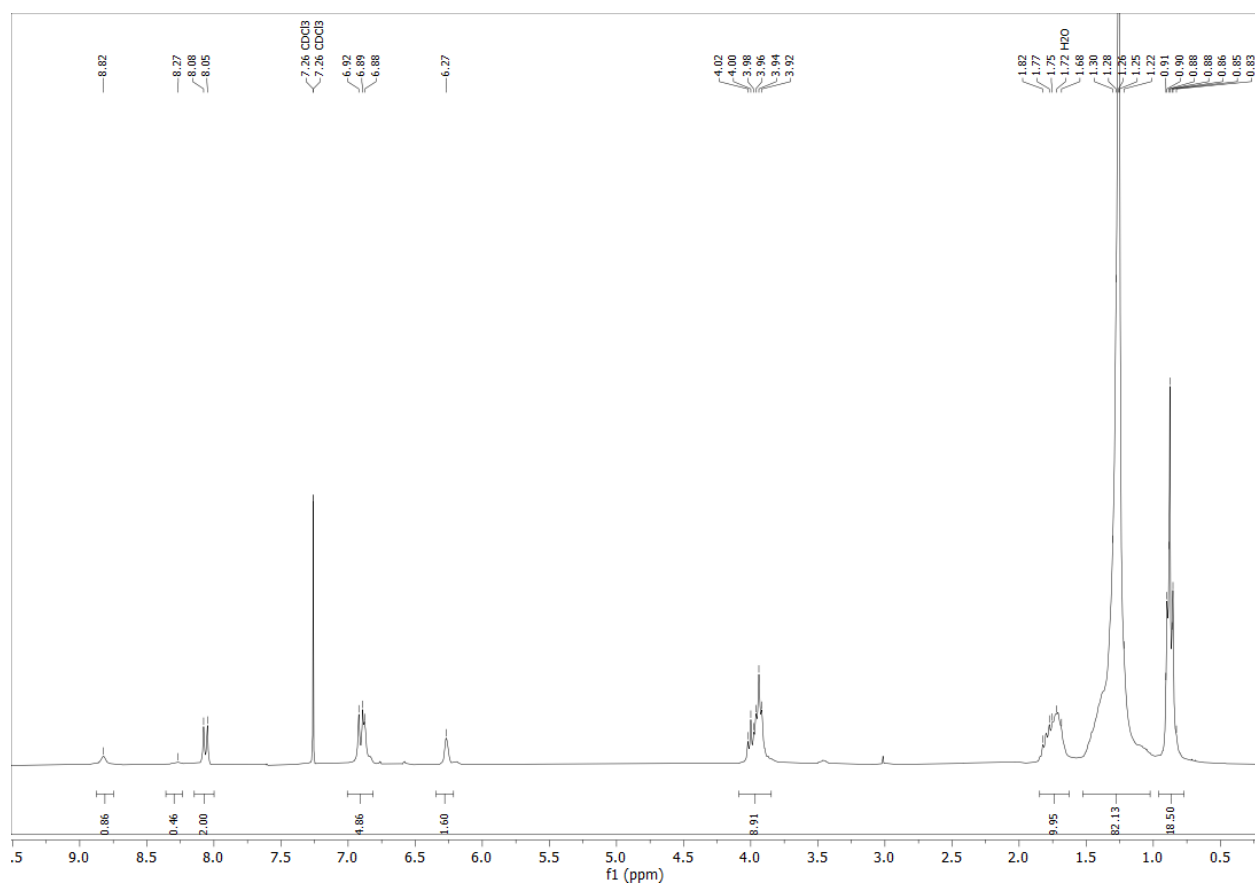
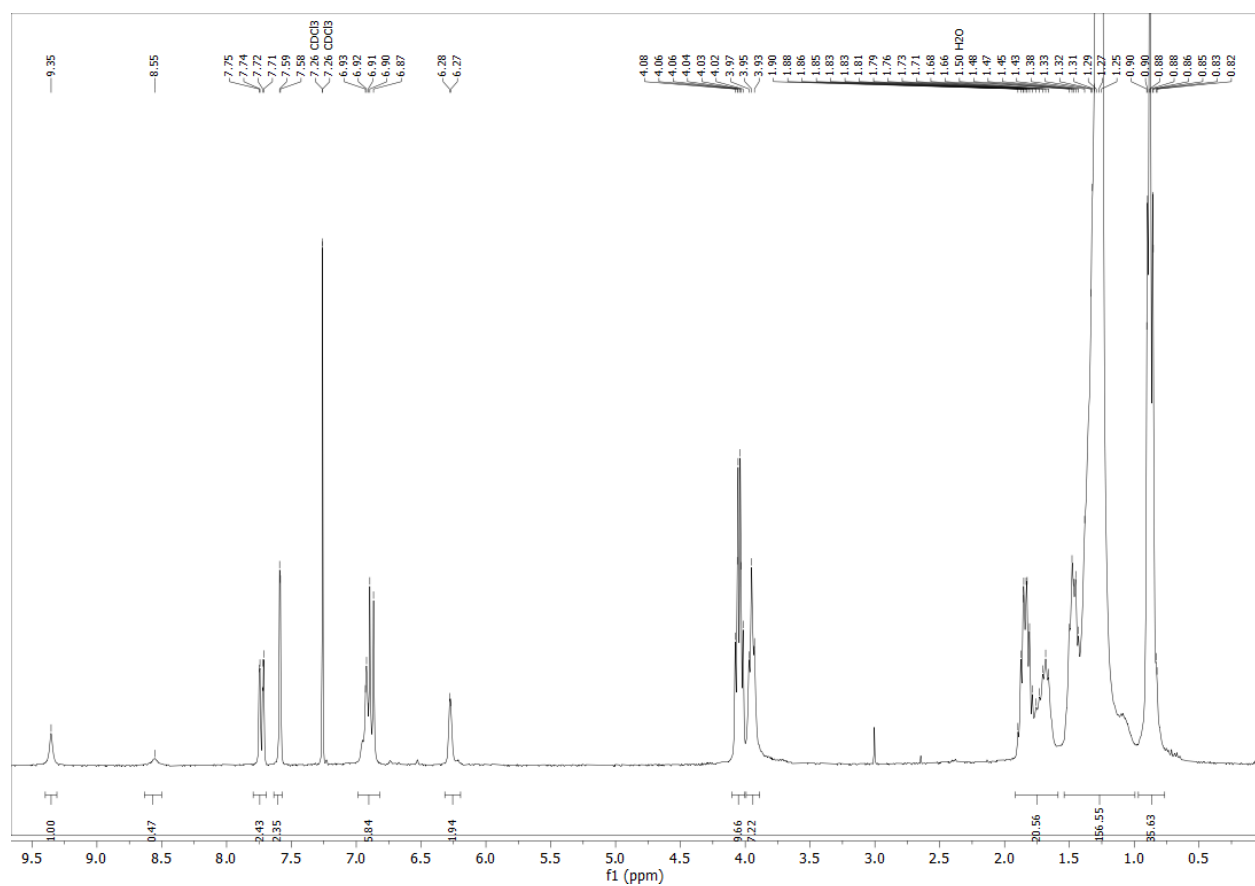


H2 x 3,4-Acid₁₂

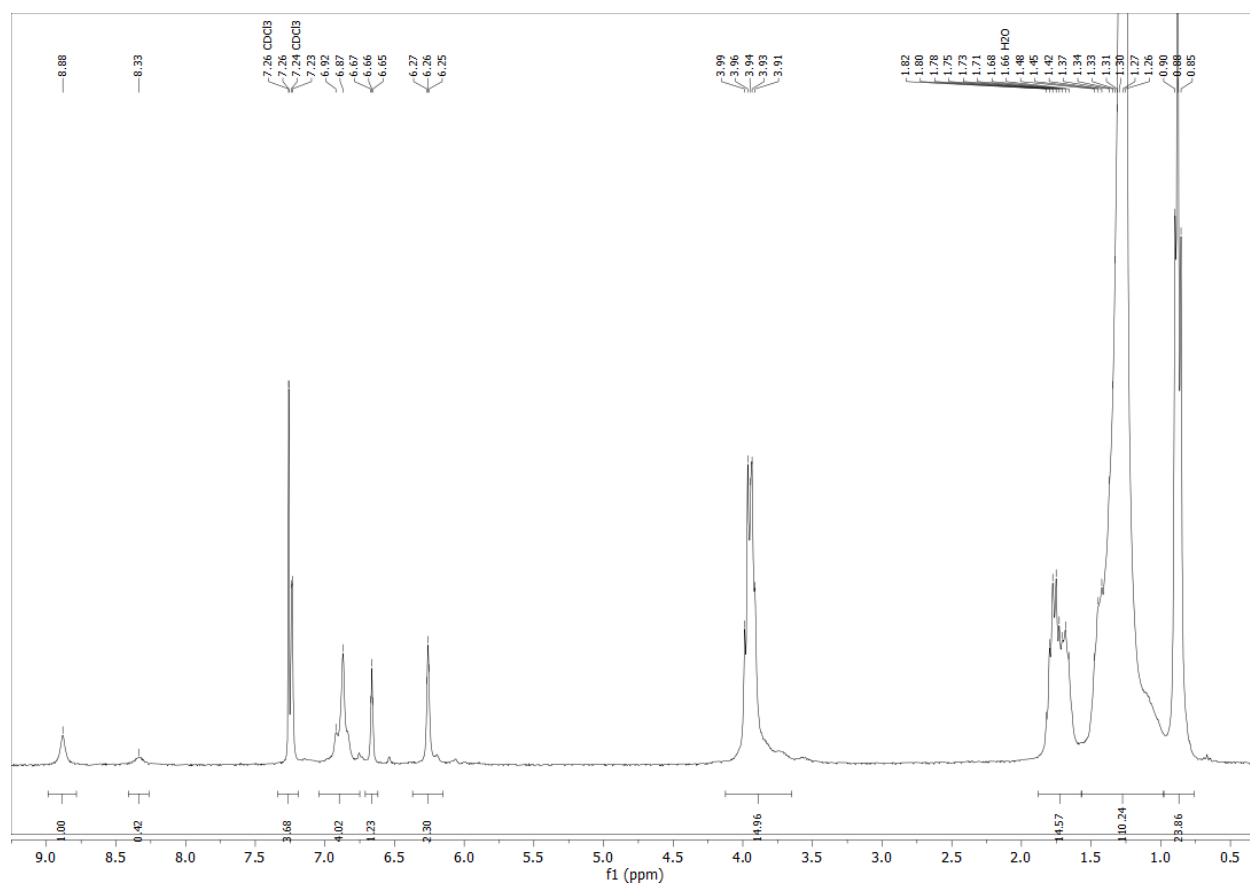


H2 x 3,4-Acid₁₄

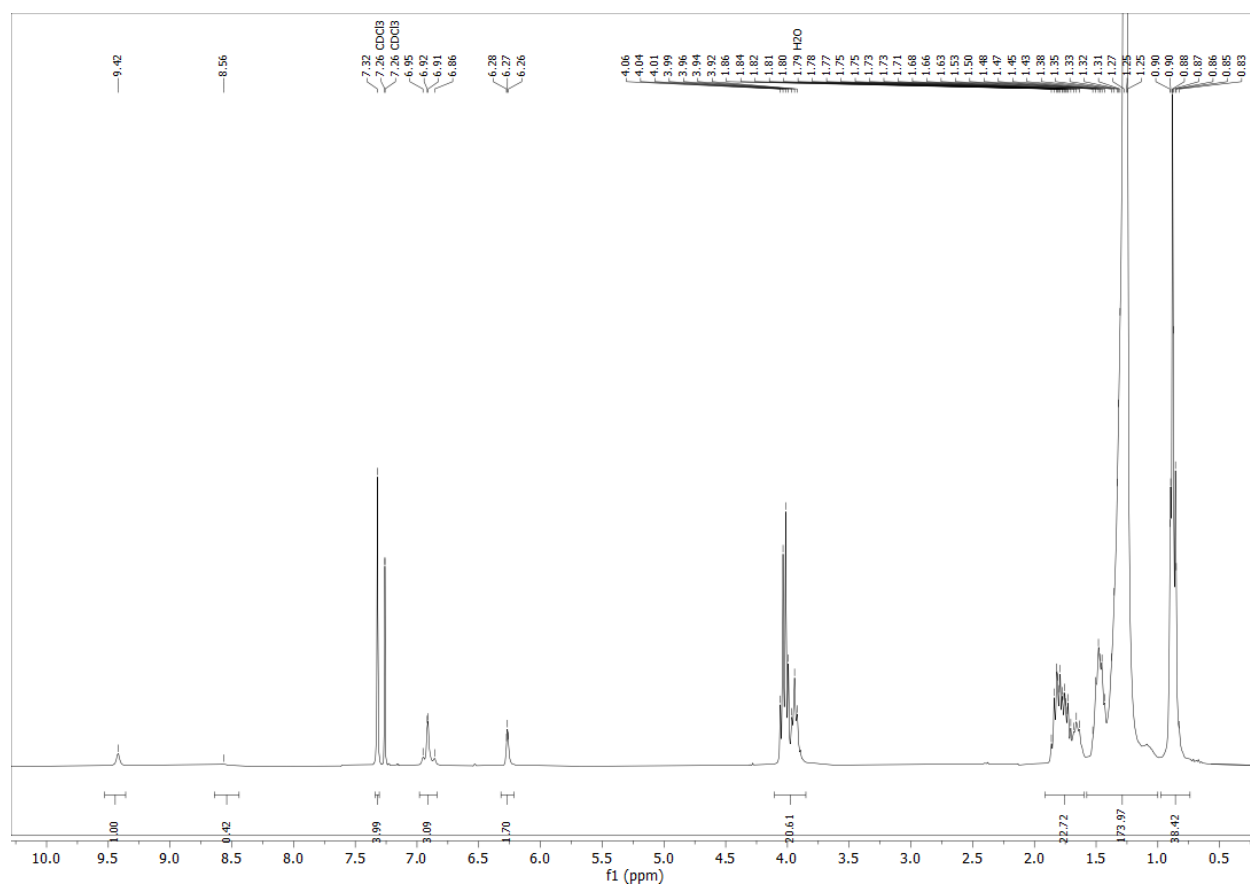


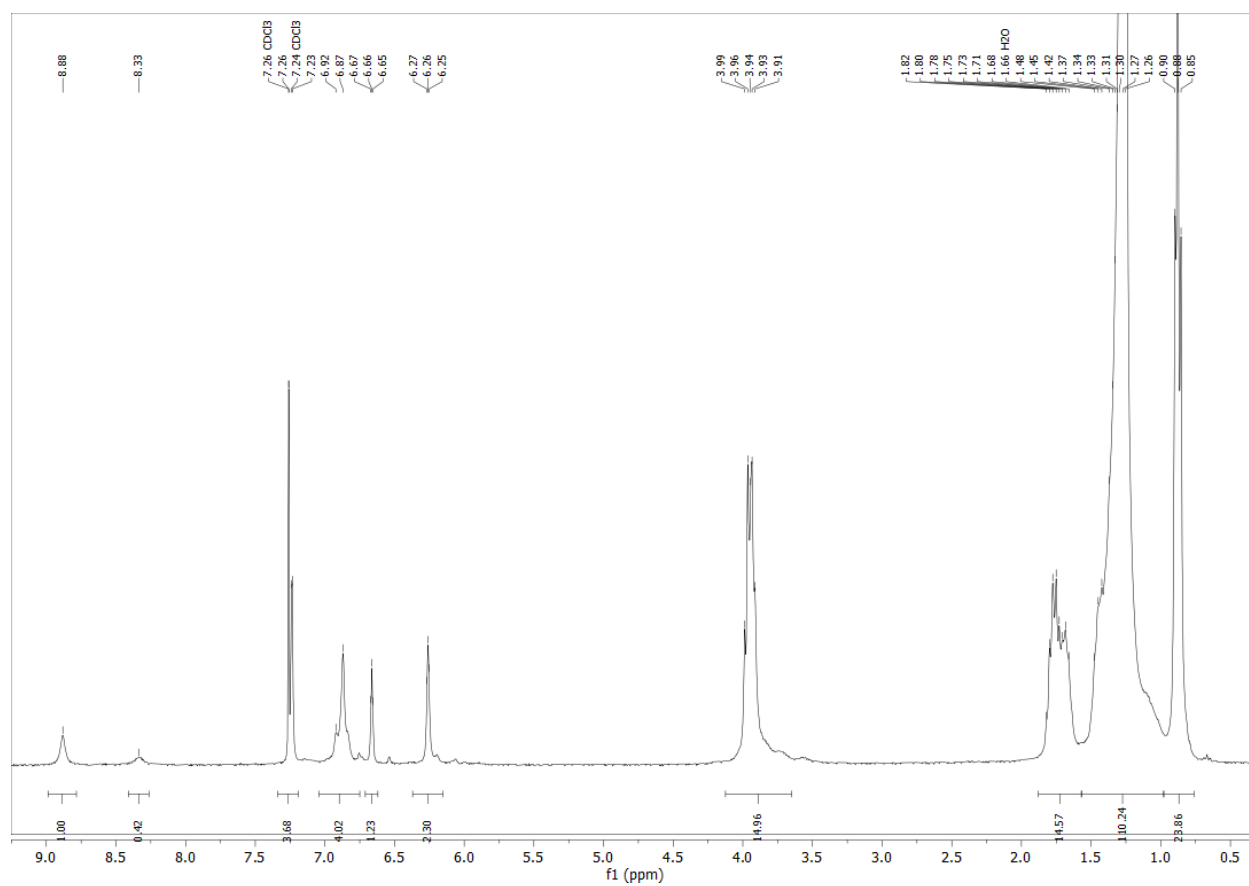
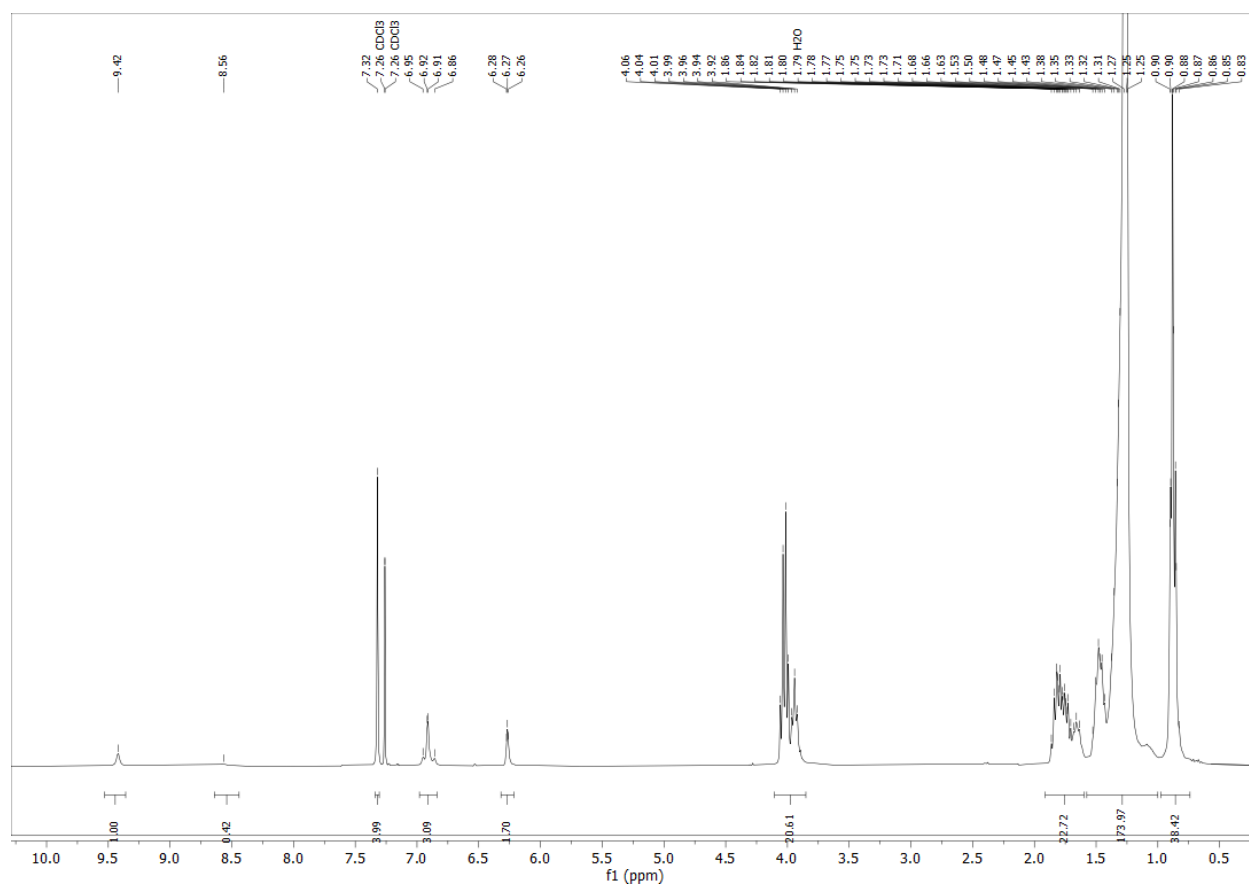
H3 x 4-Acid₁₀H3 x 3,4-Acid₁₀

H3 x 3,5-Acid₁₀

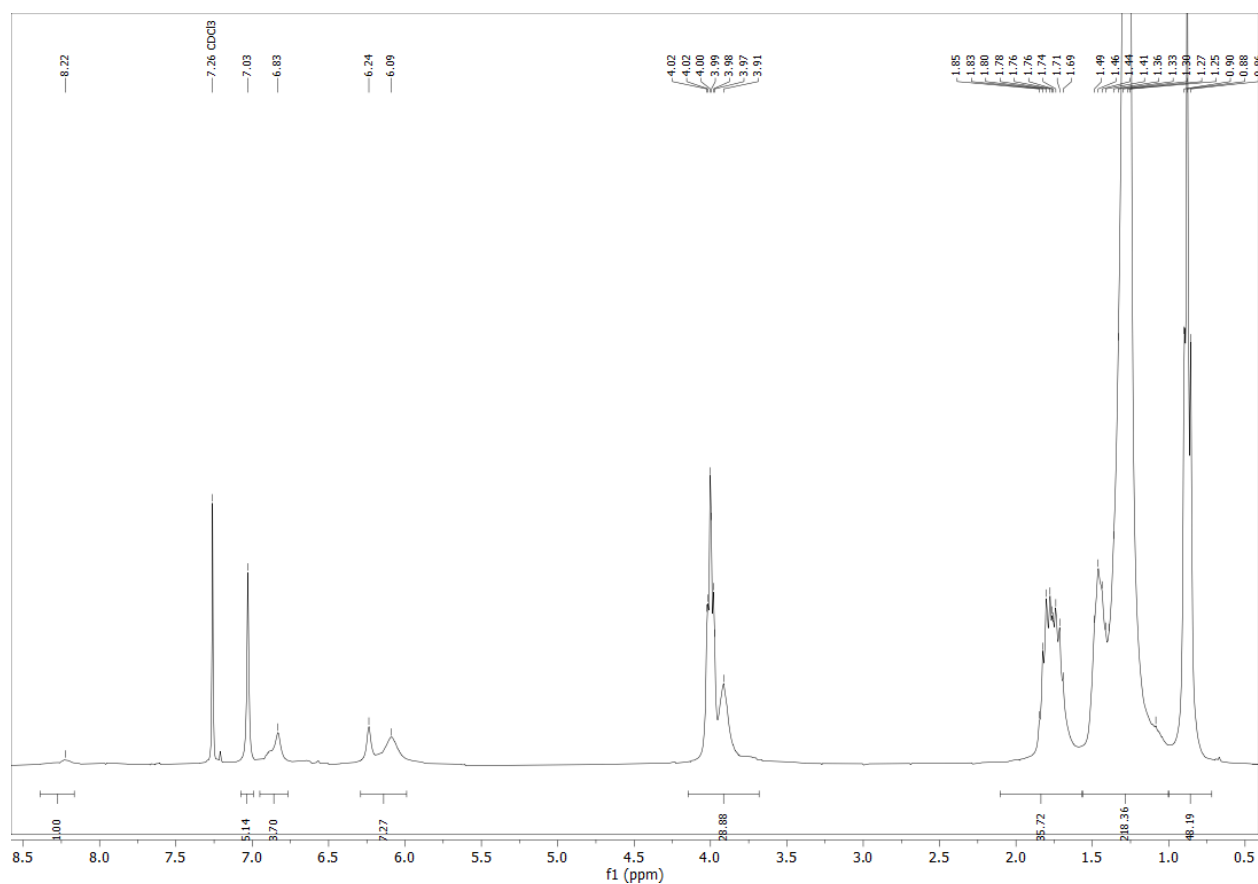


H3 x 3,4,5-Acid₁₀

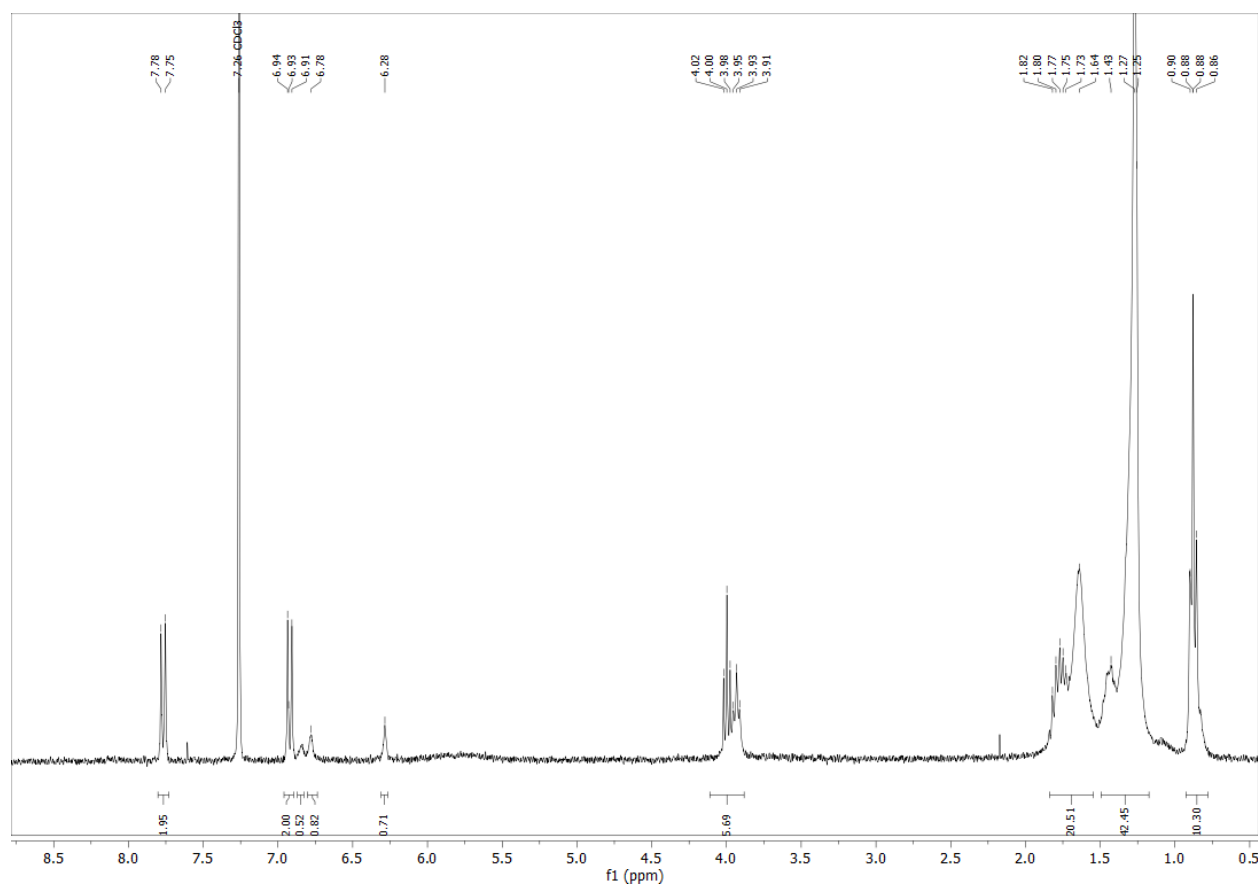


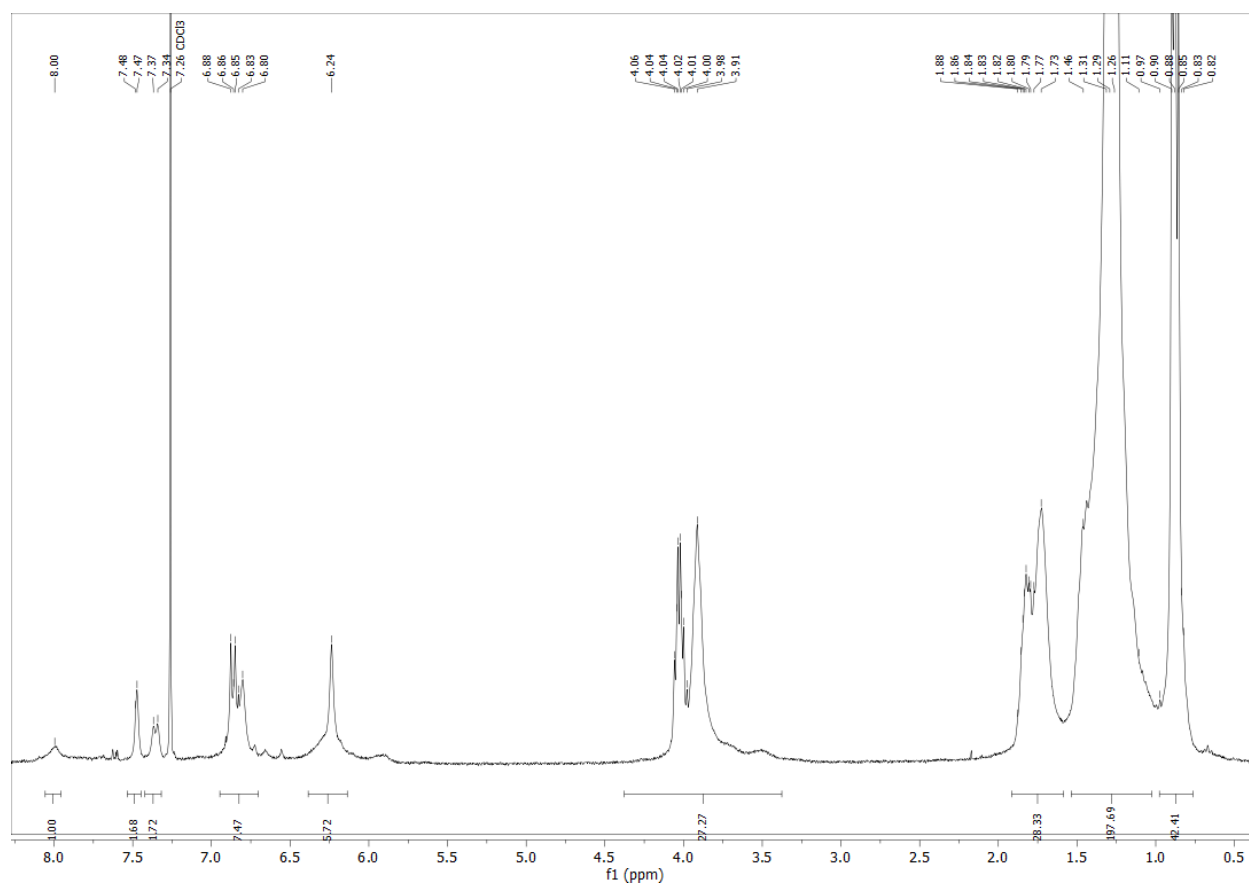
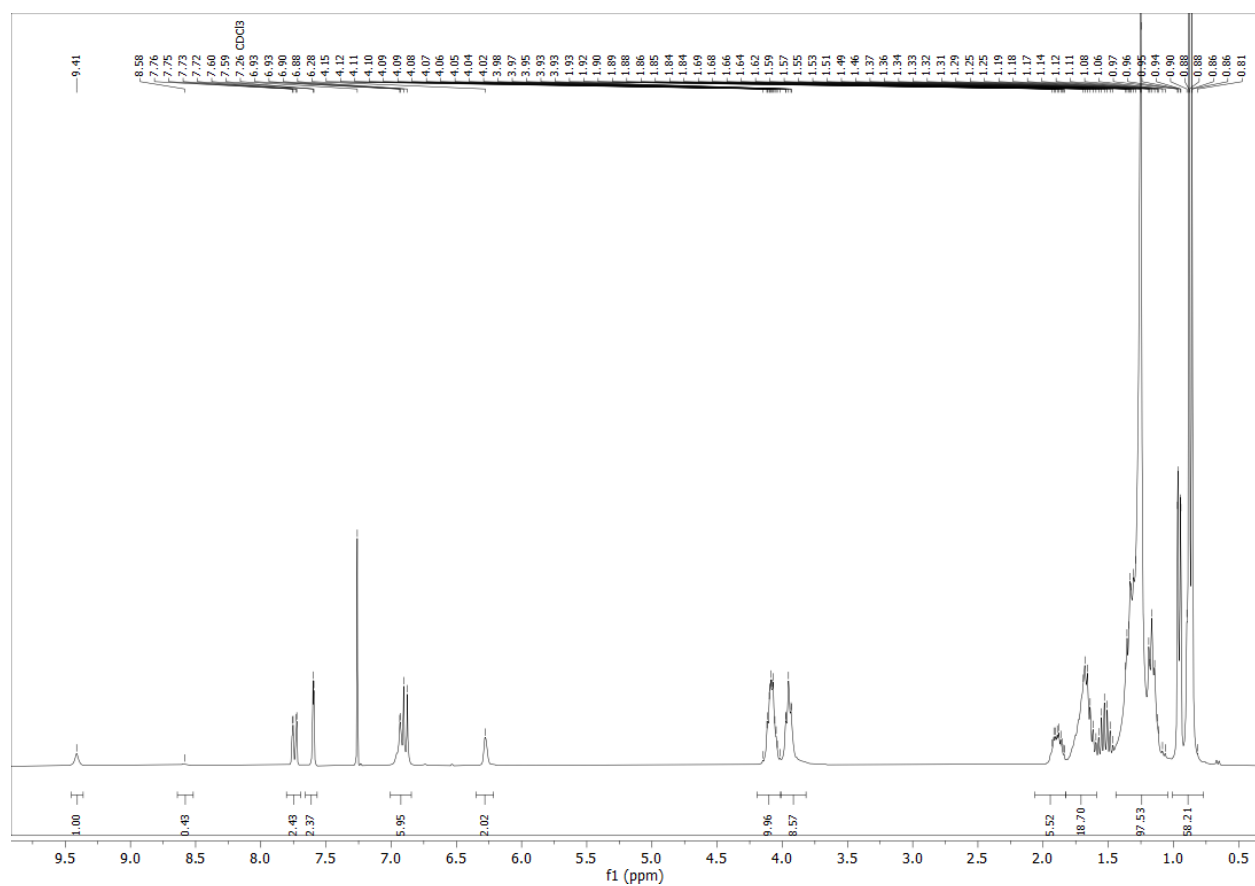
H3 x 3-Acid₁₀H3 x 3,4-Amid₁₀

H3 x 3,4,5-Amid₁₀

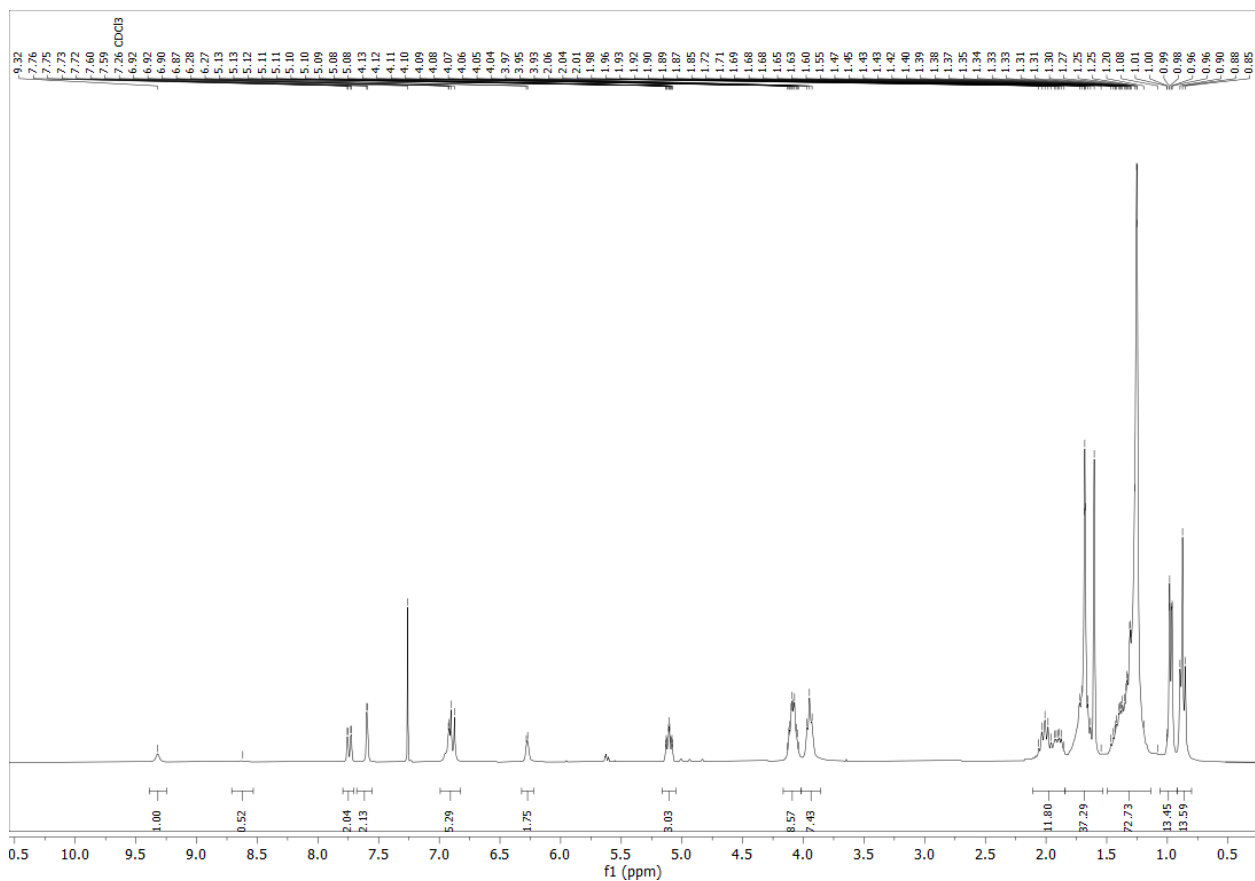


H3 x 4-Amid₁₀

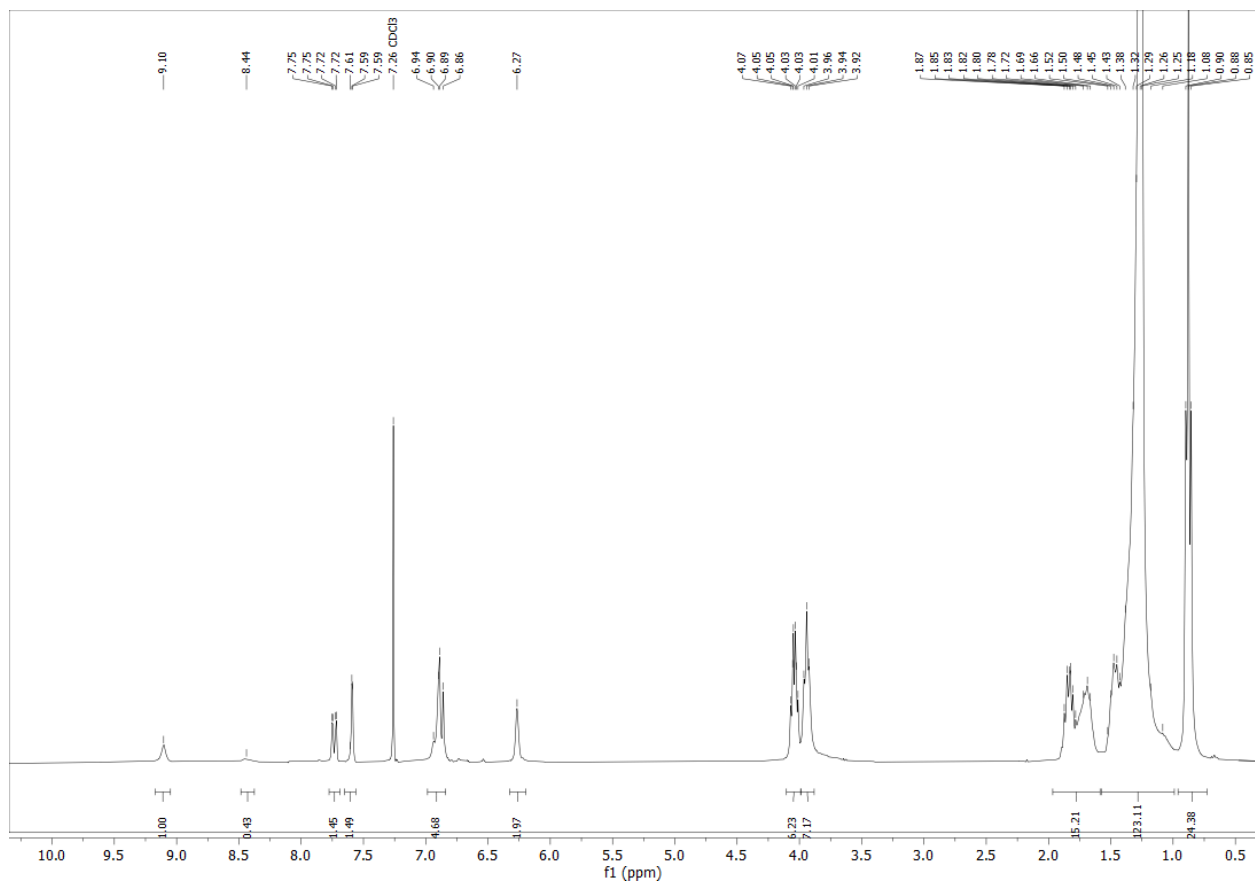


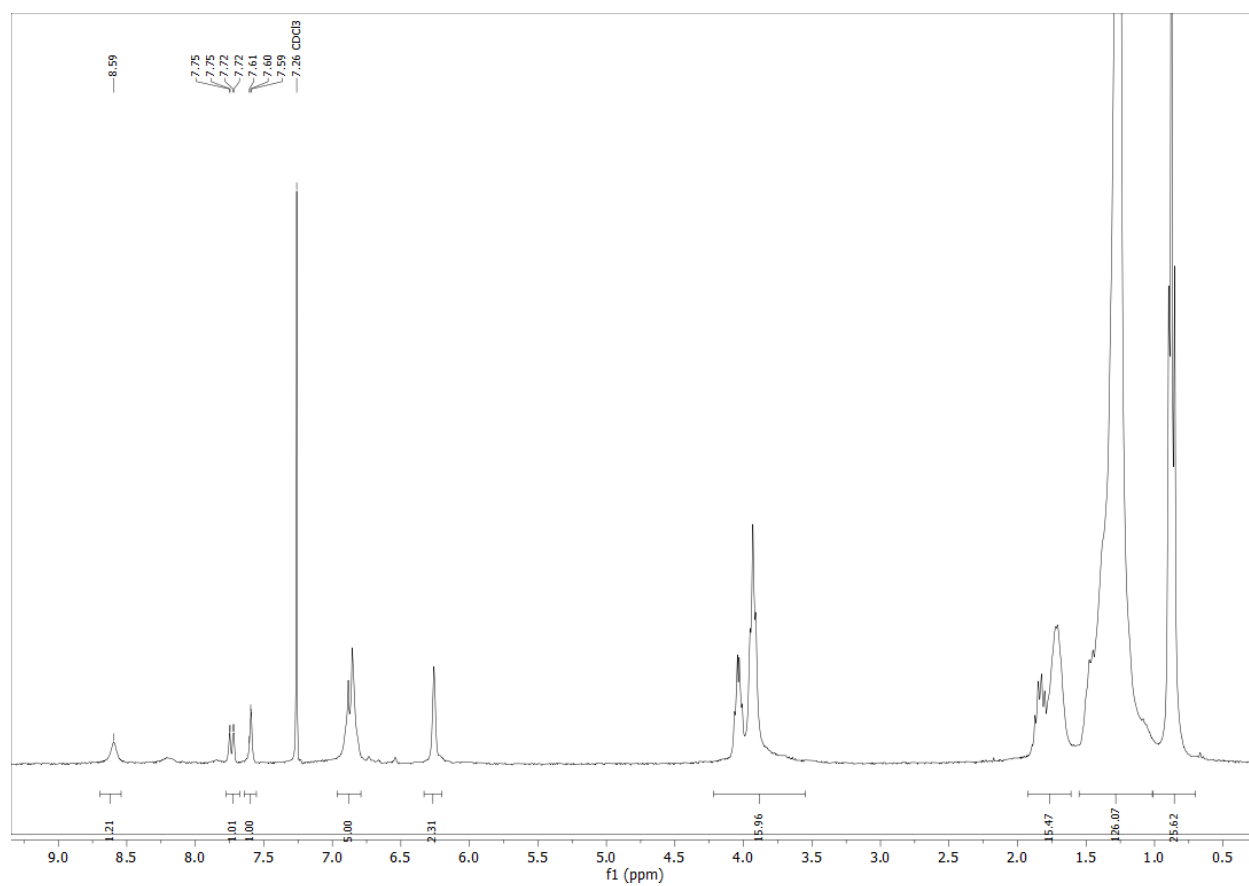
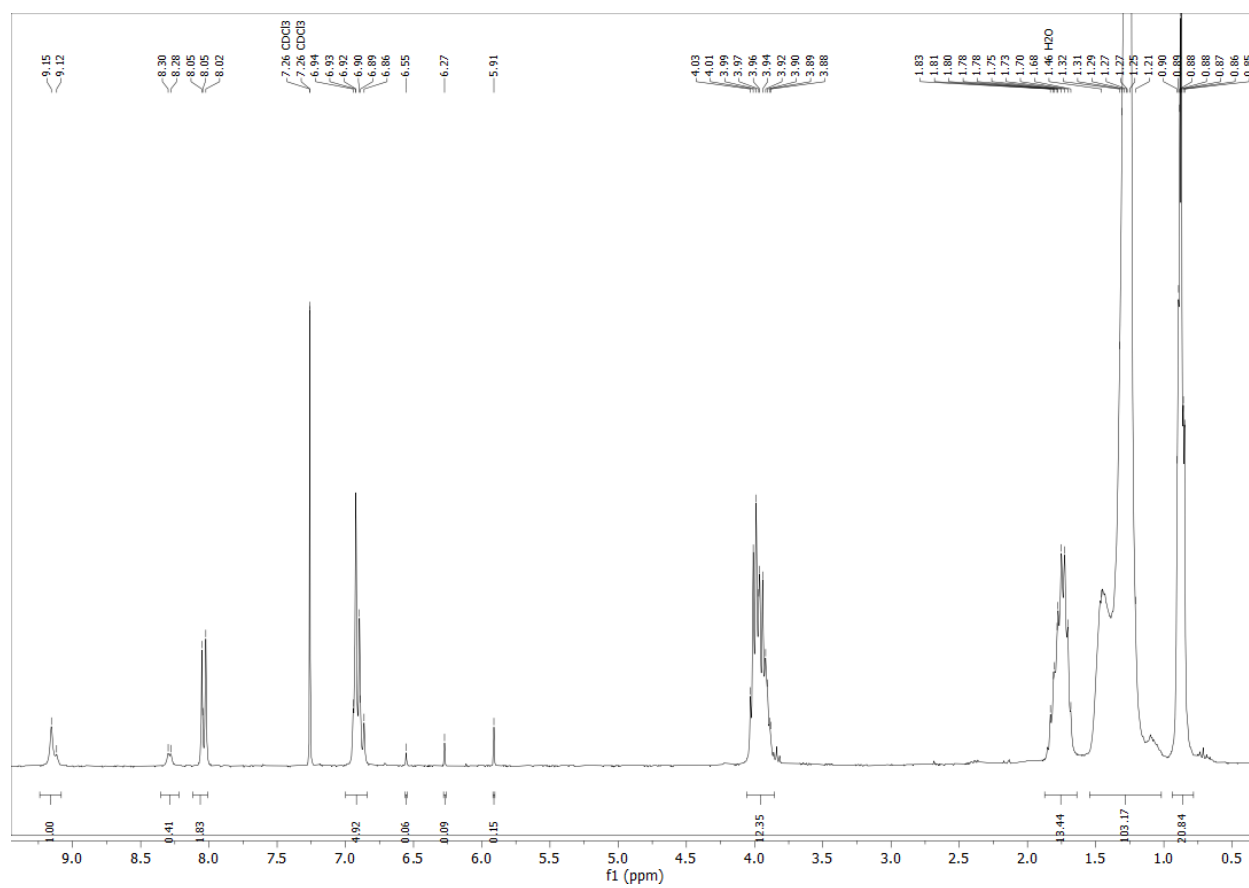
H3 x 3,4-Amid₁₂H3 x 3,4-Acid_{8.1.1}

H3 x 3,4-Acid(-)8.1.1*

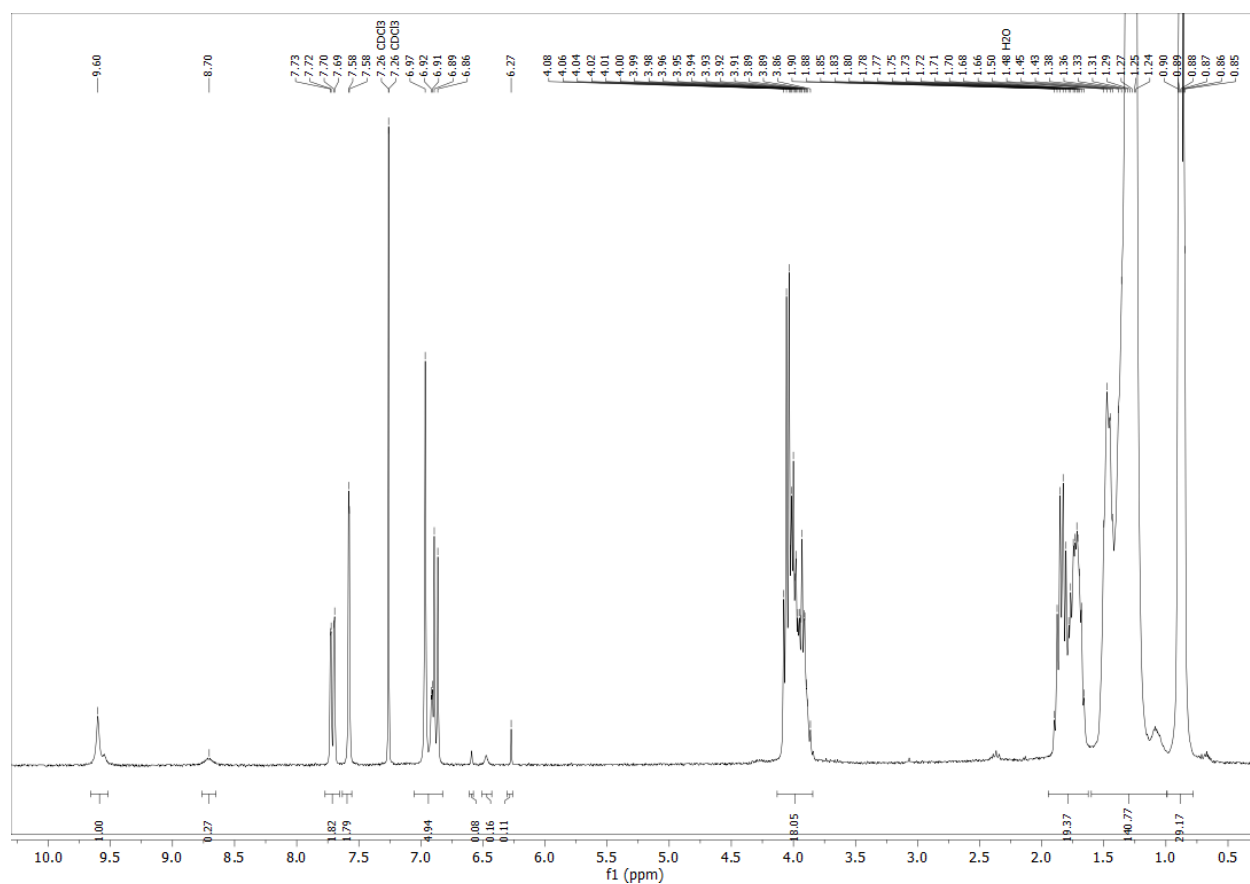


H3 x 3,4-Acid₁₂

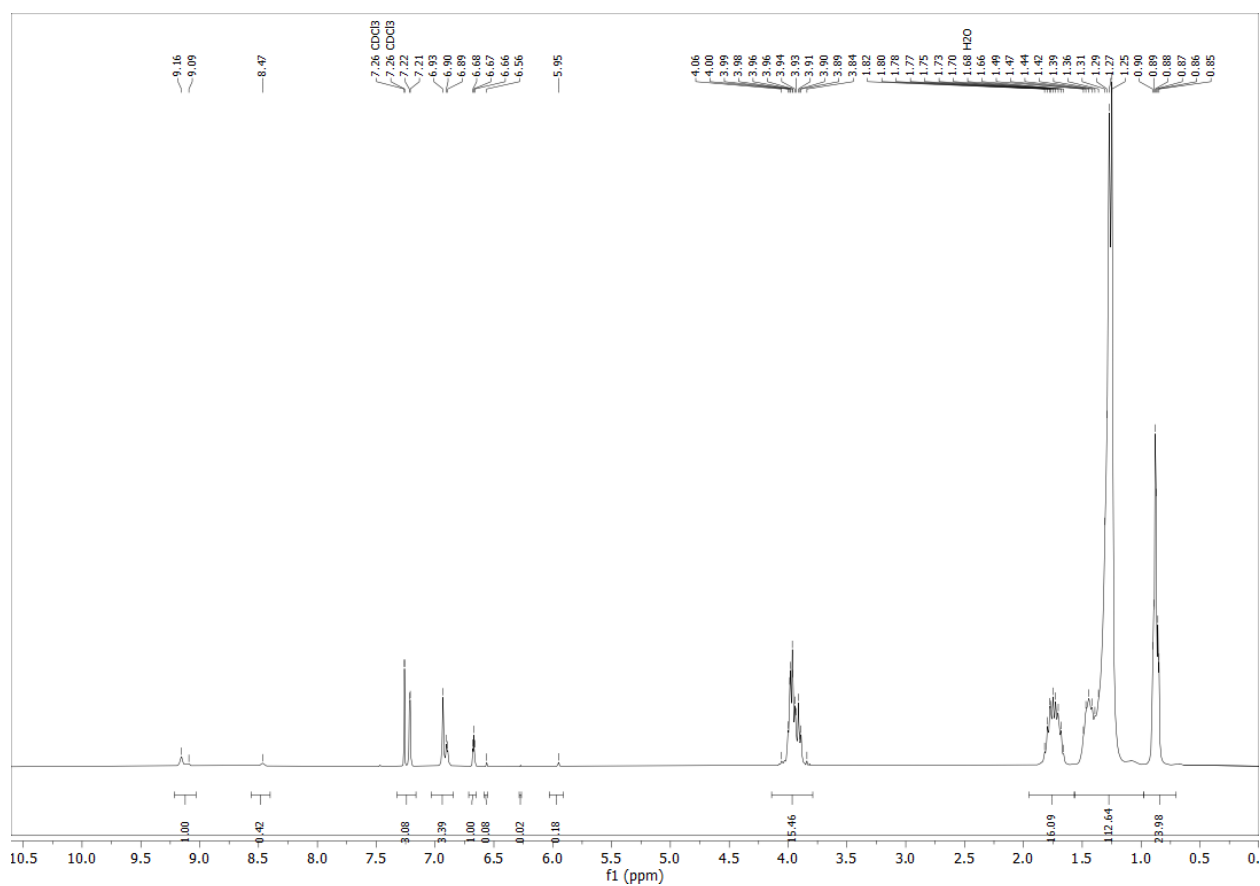


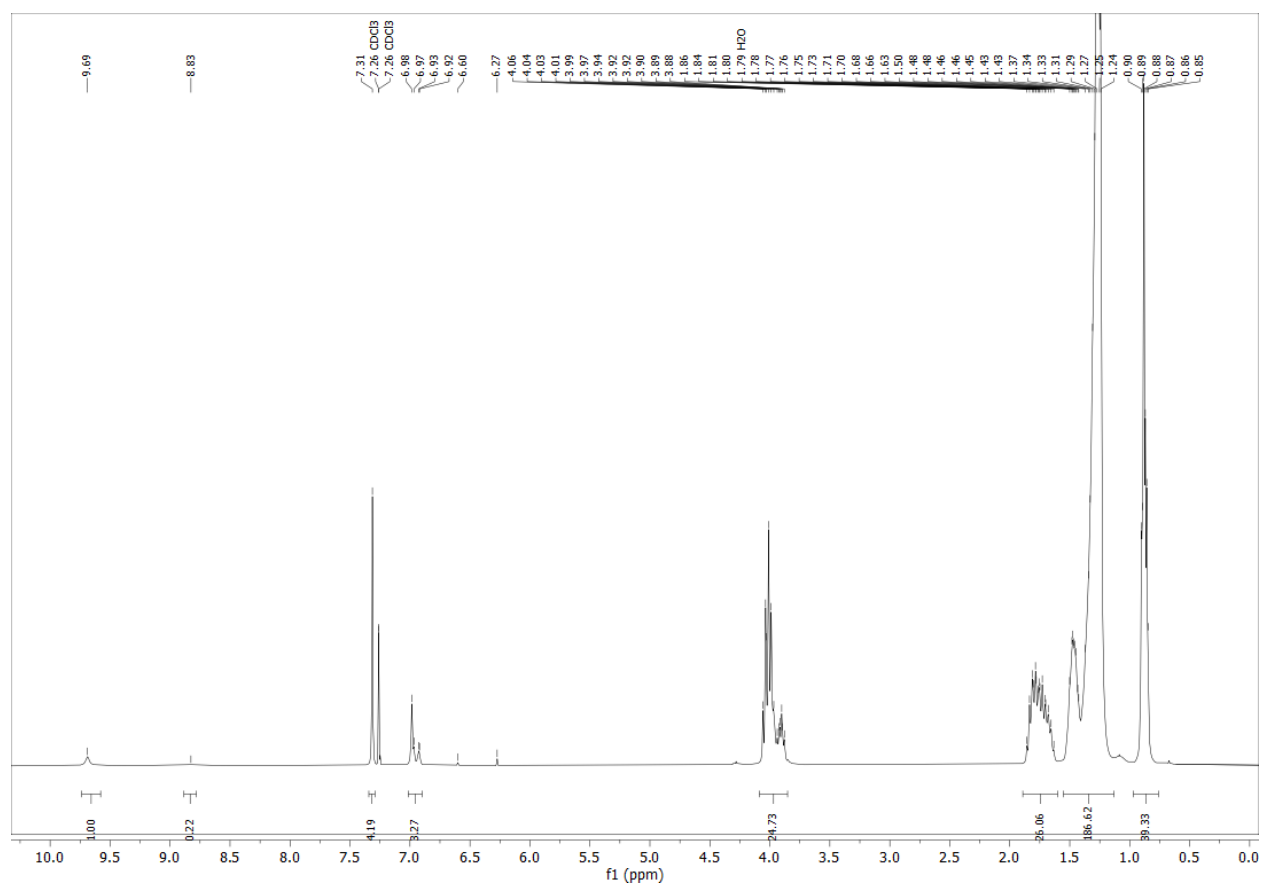
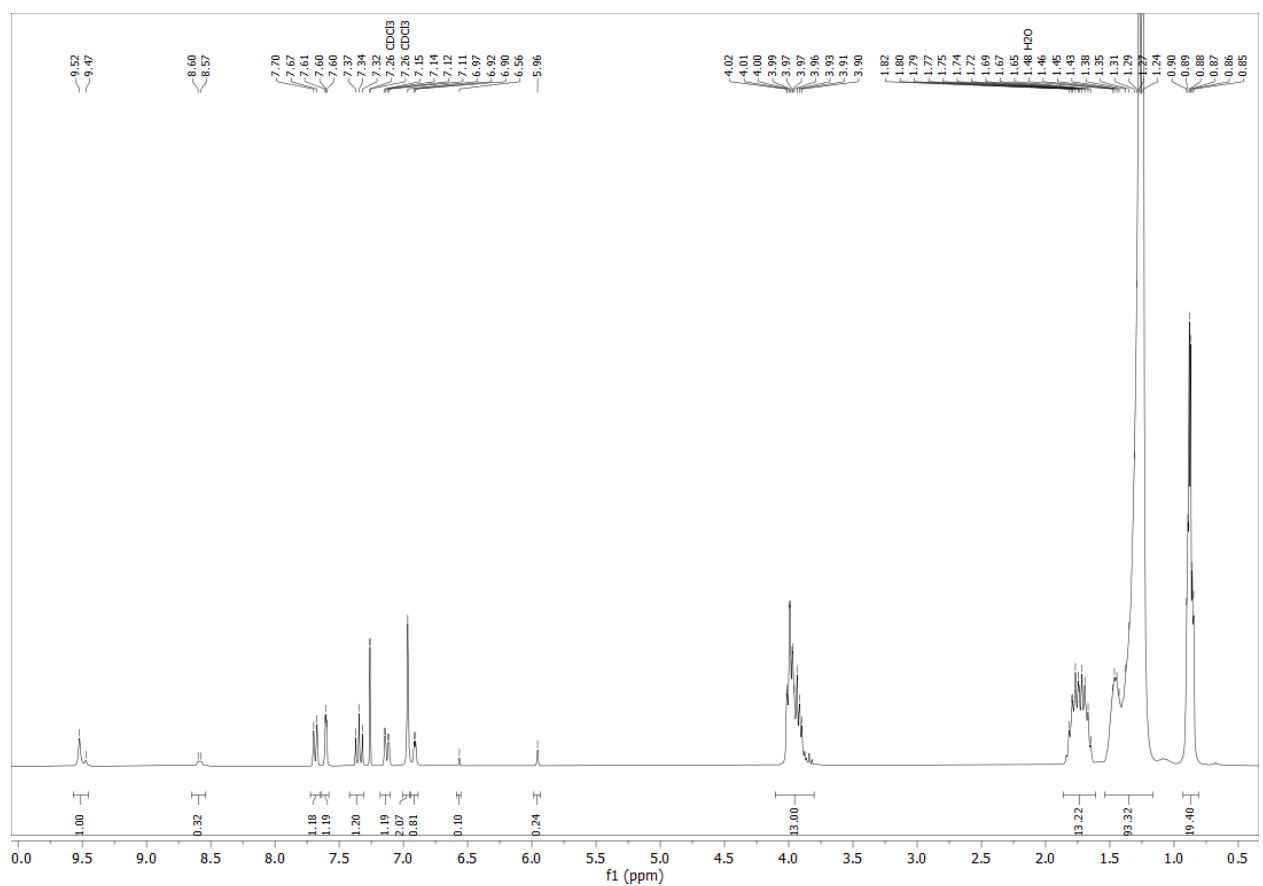
H3 x 3,4-Acid₁₄**H4 x 4-Acid₁₀**

H4 x 3,4-Acid₁₀

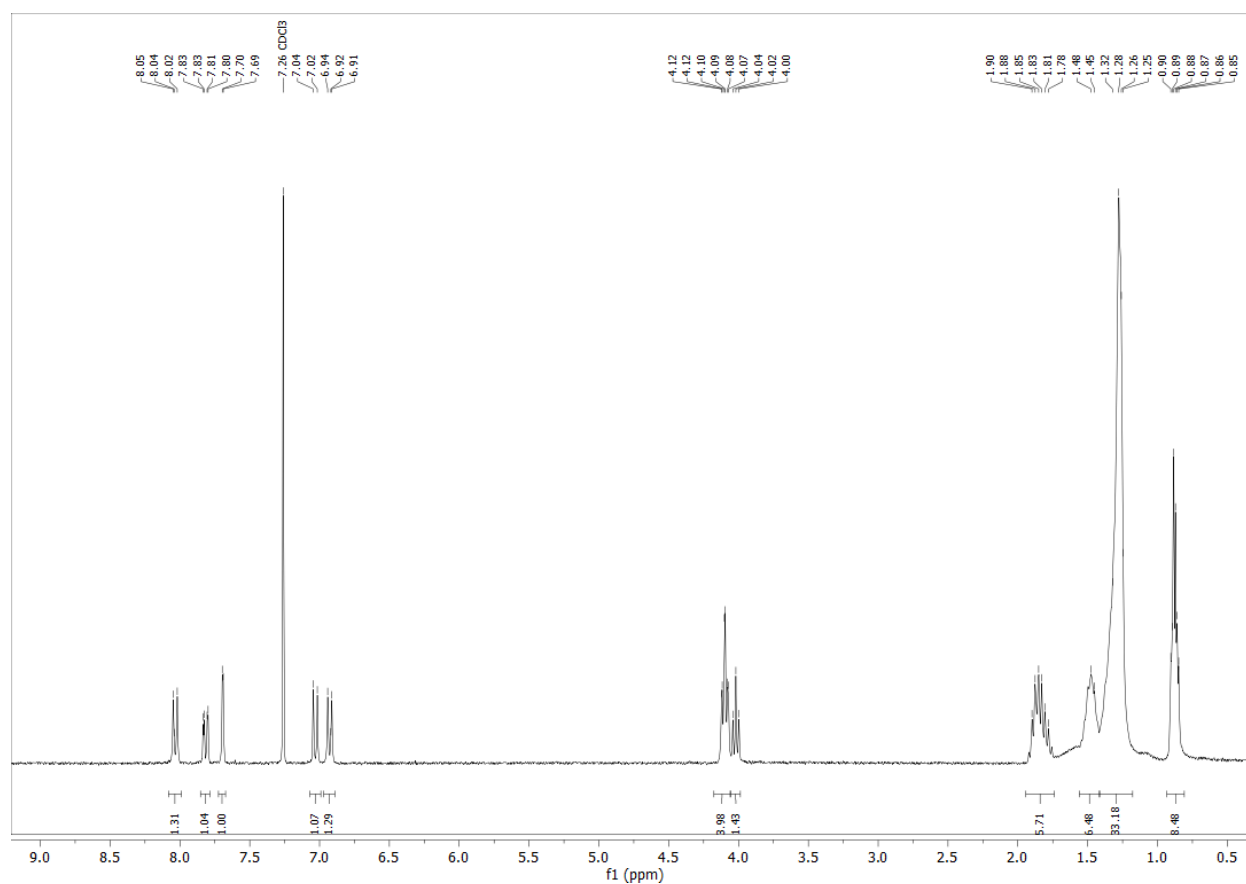


H4 x 3,5-Acid₁₀

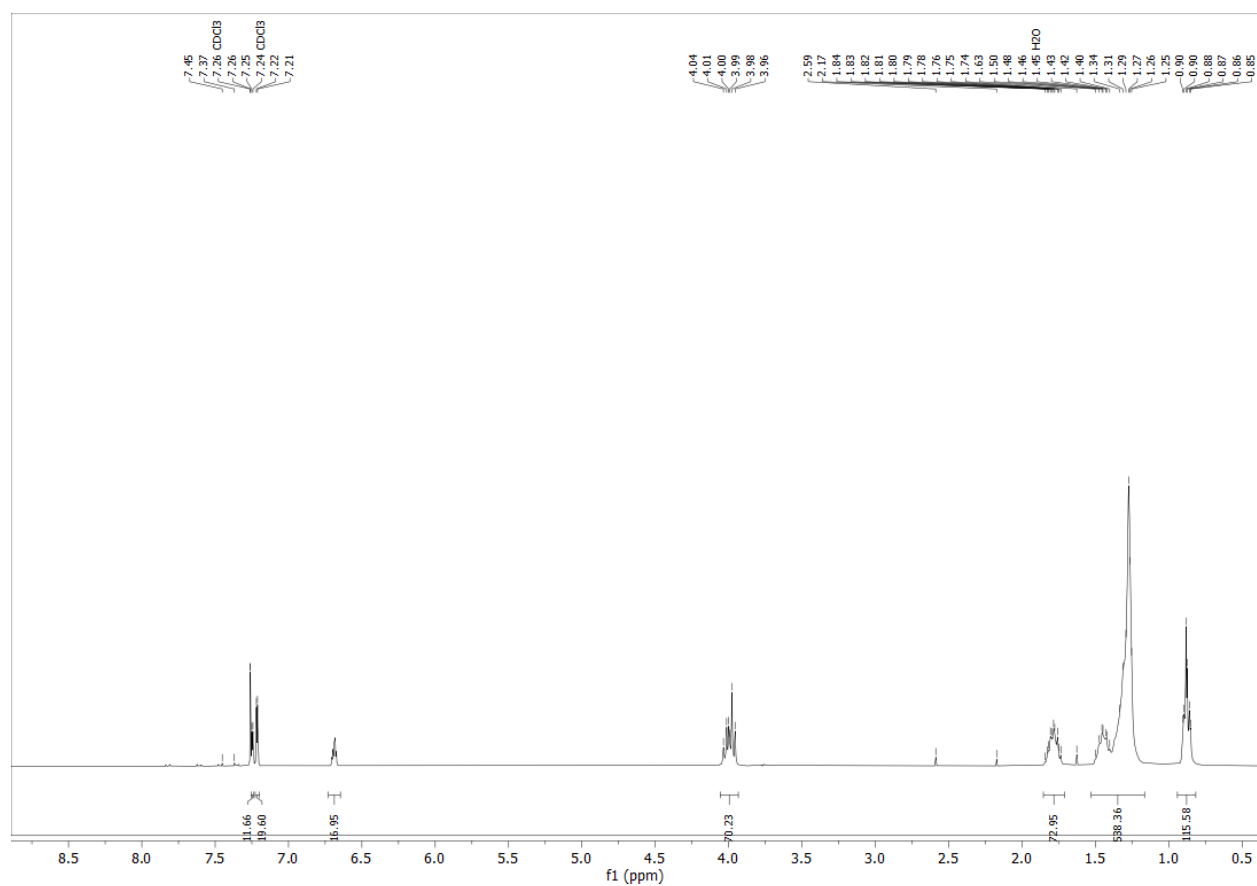


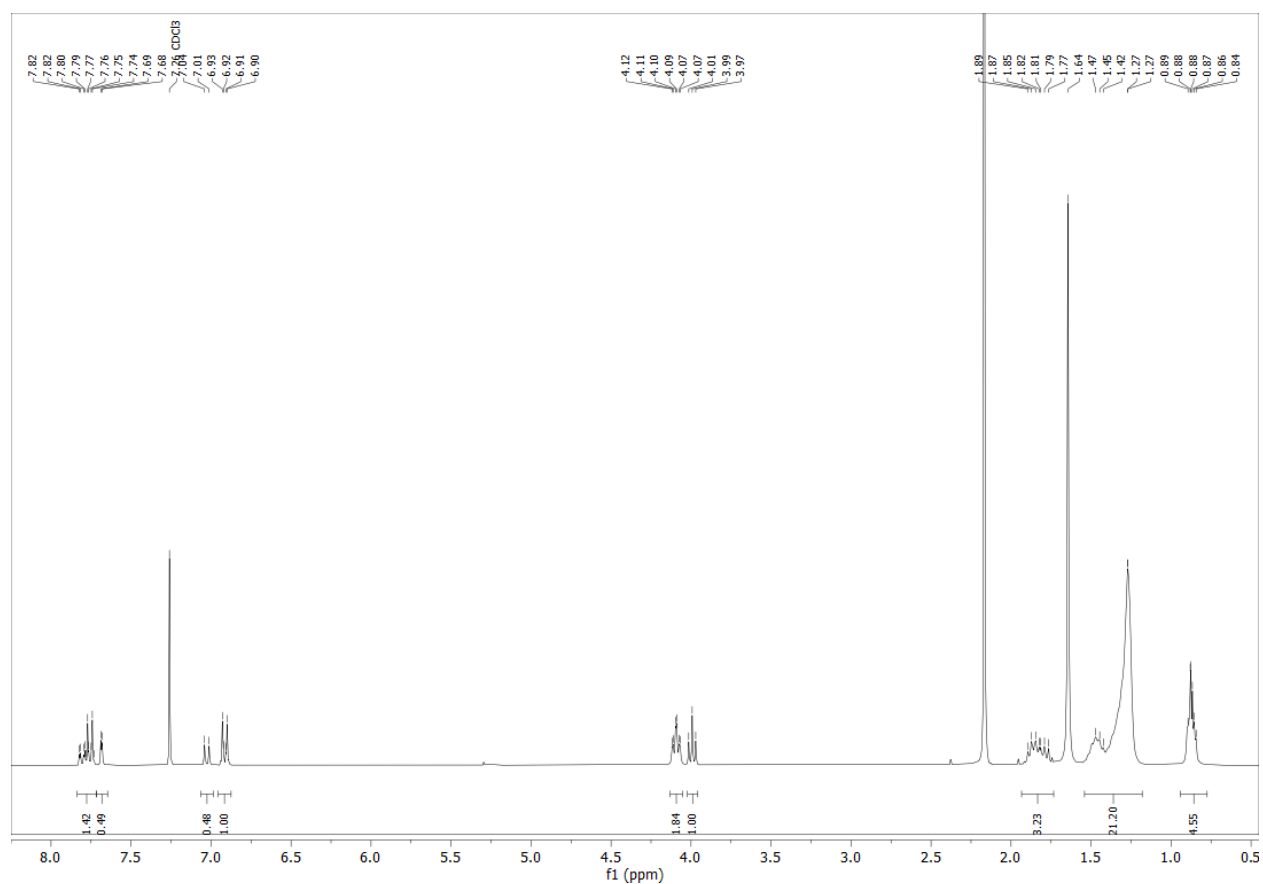
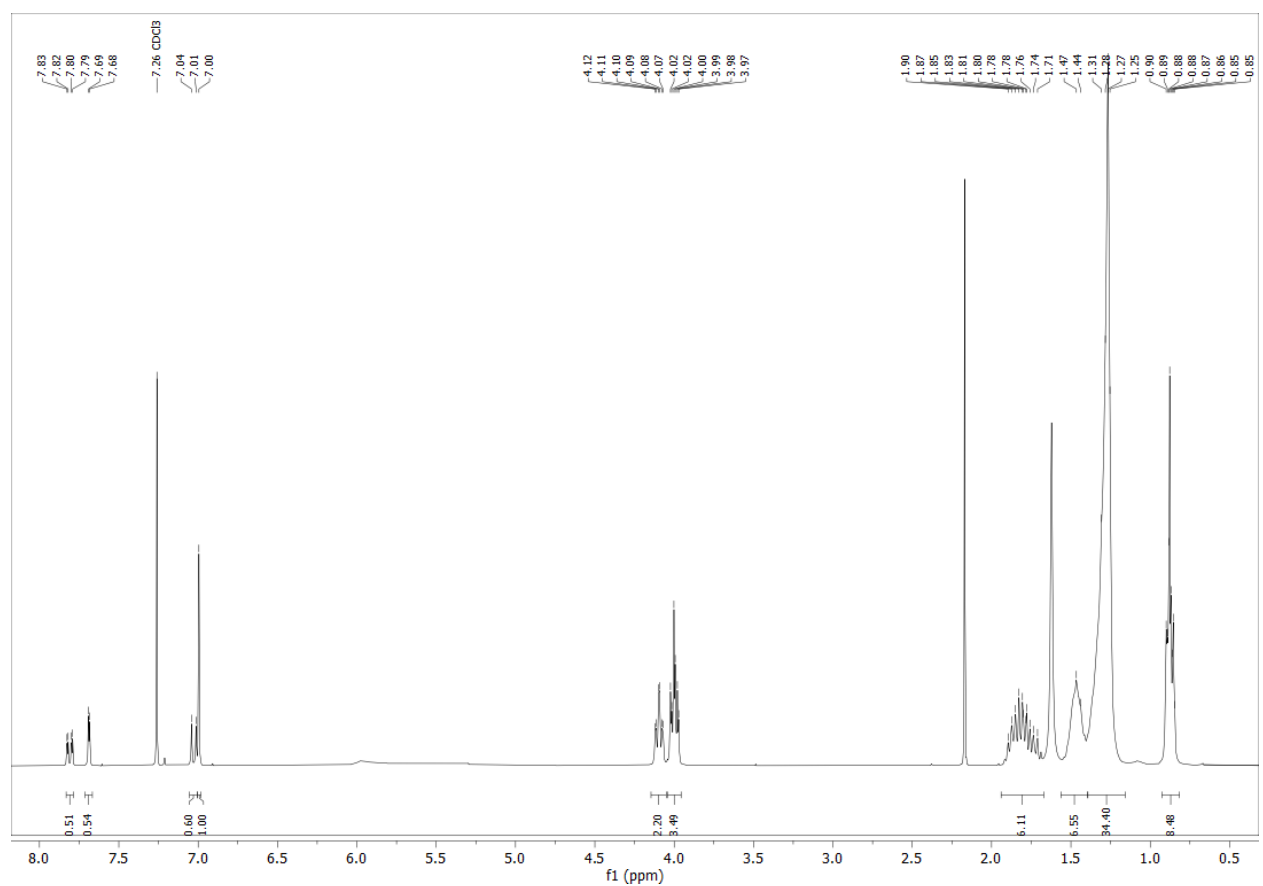
H4 x 3,4,5-Acid₁₀H4 x 3-Acid₁₀

3,4-TTT x 4-Acid₁₀

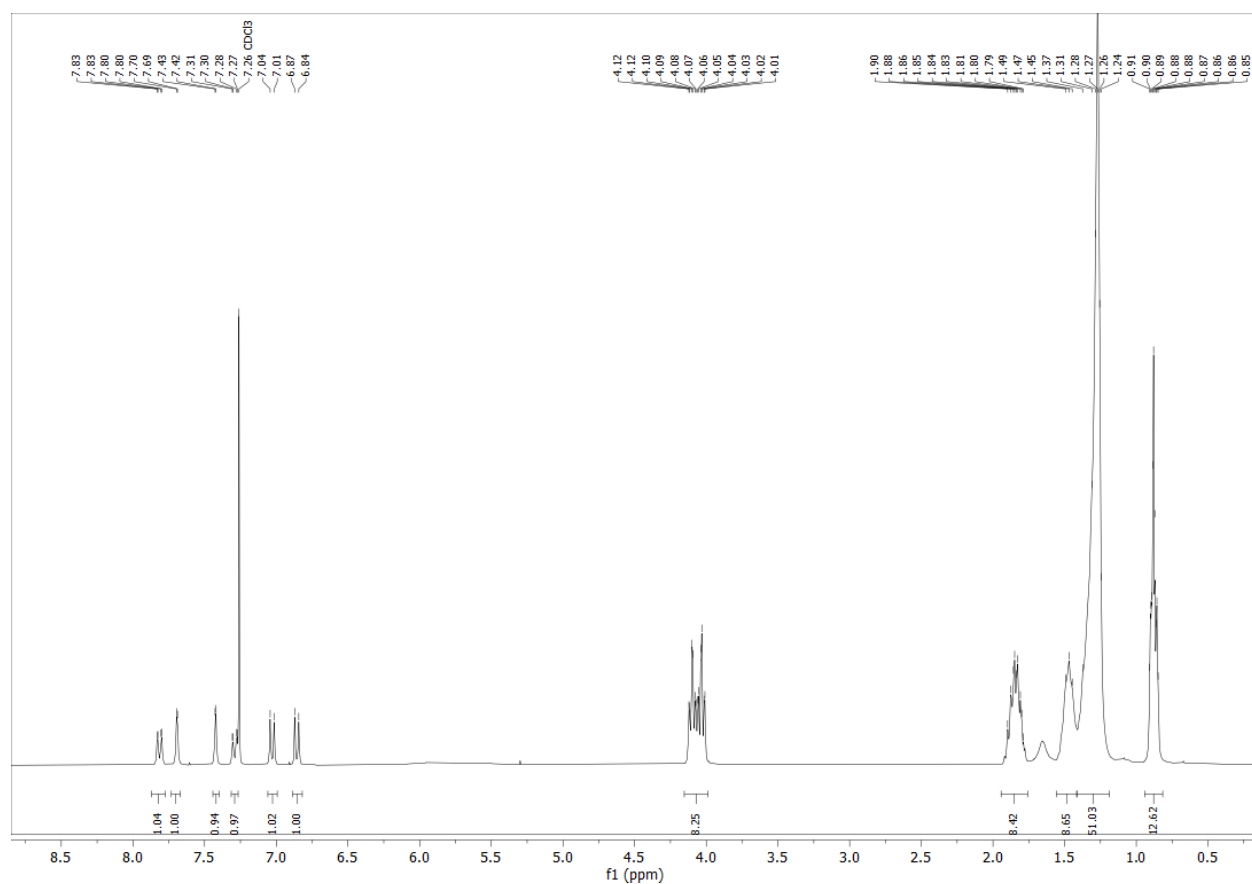


3,5-TTT x 3,5-Acid₁₀

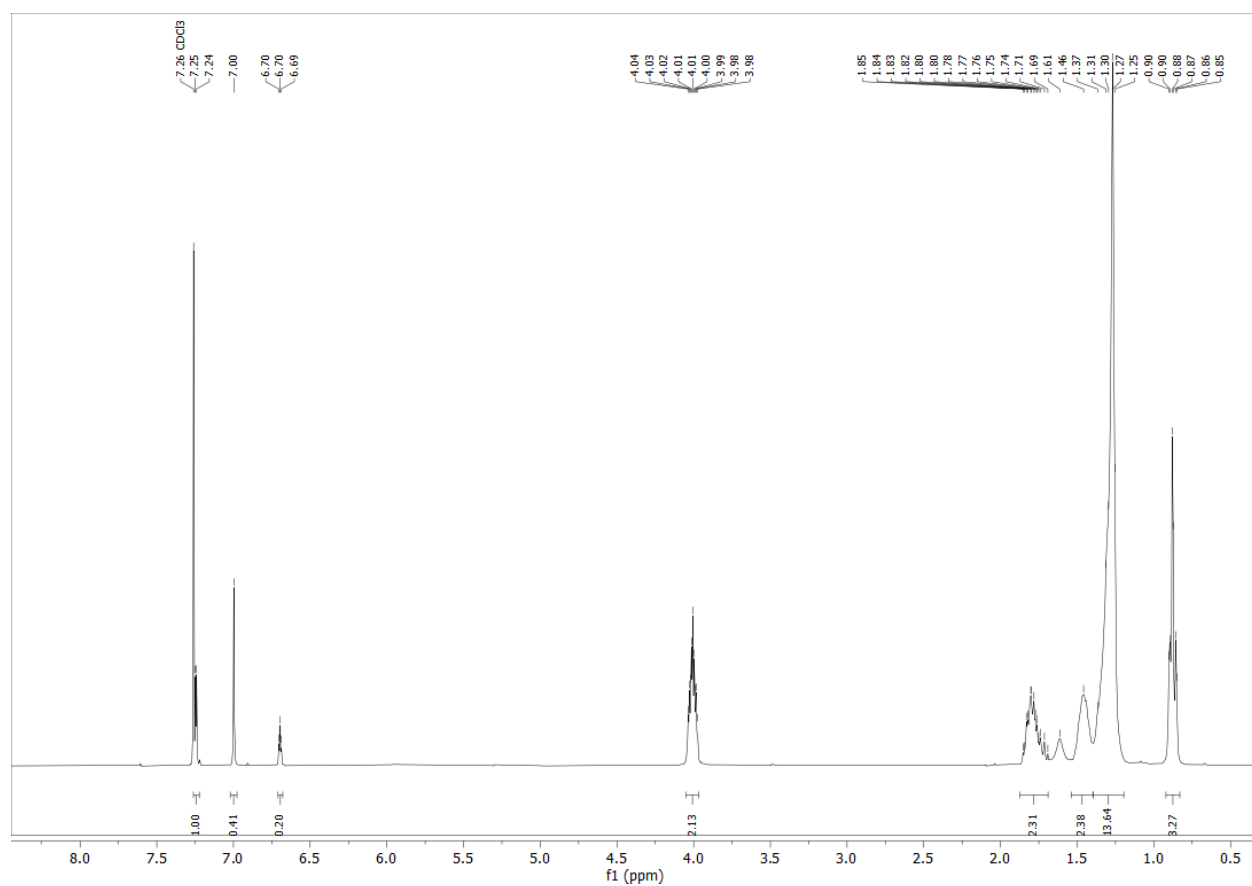


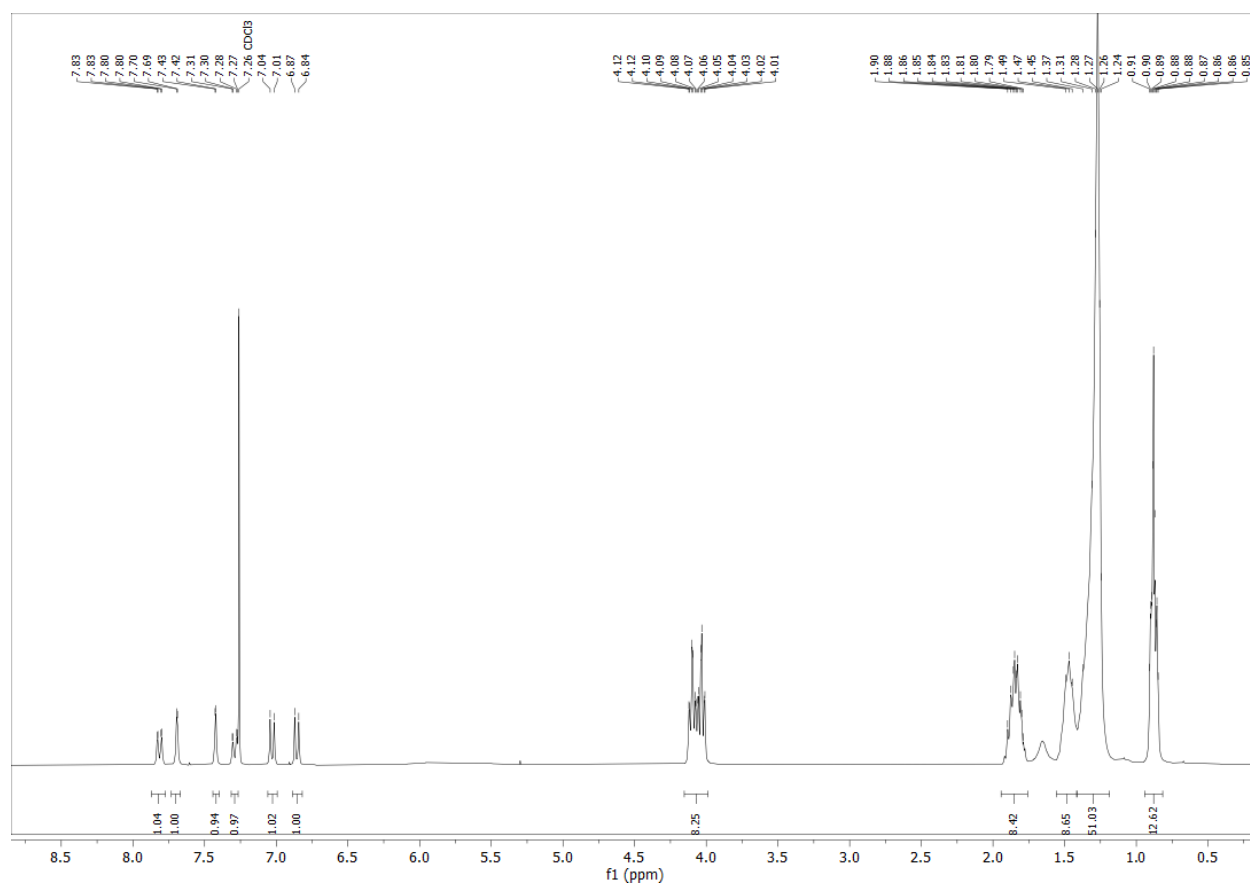
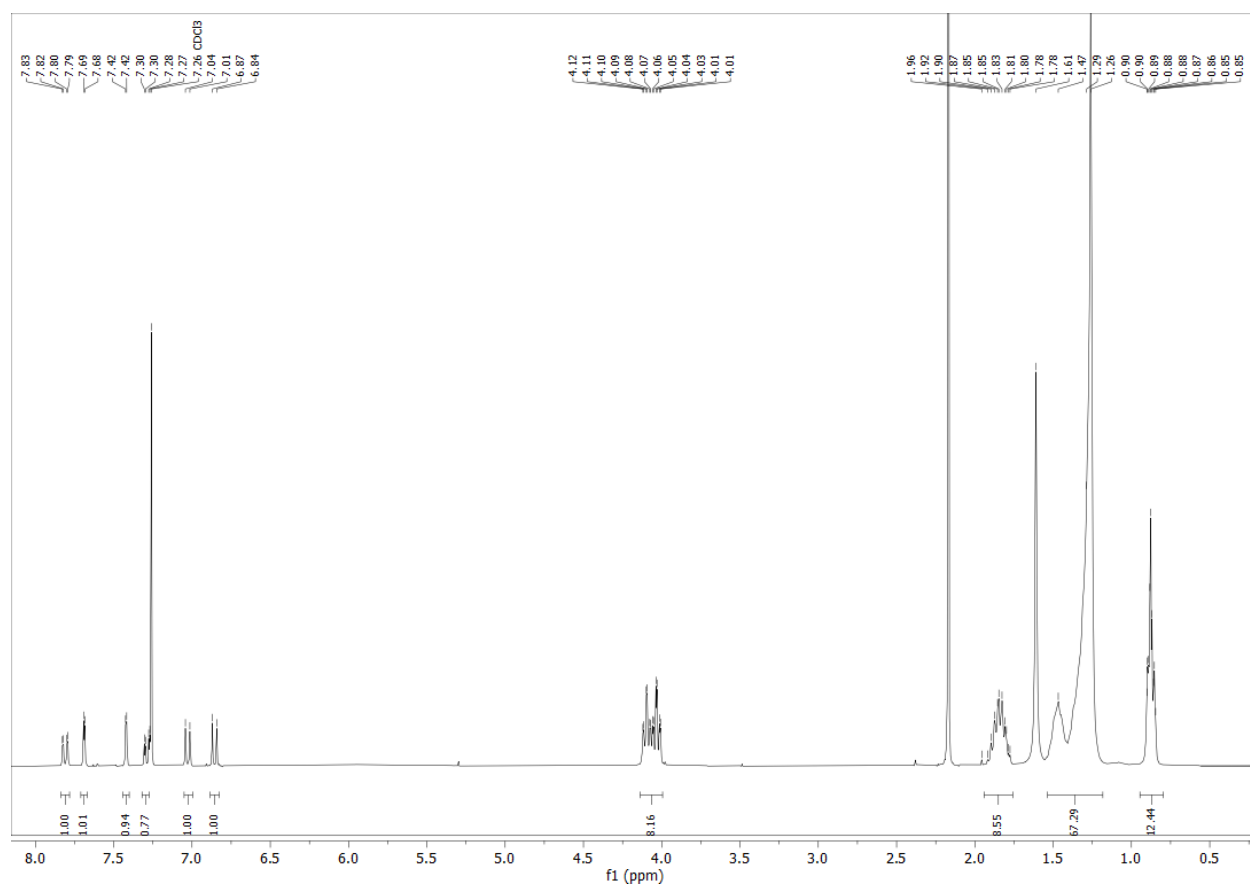
3,4-TTT x 4-Amid₁₀**3,4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀**

3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀

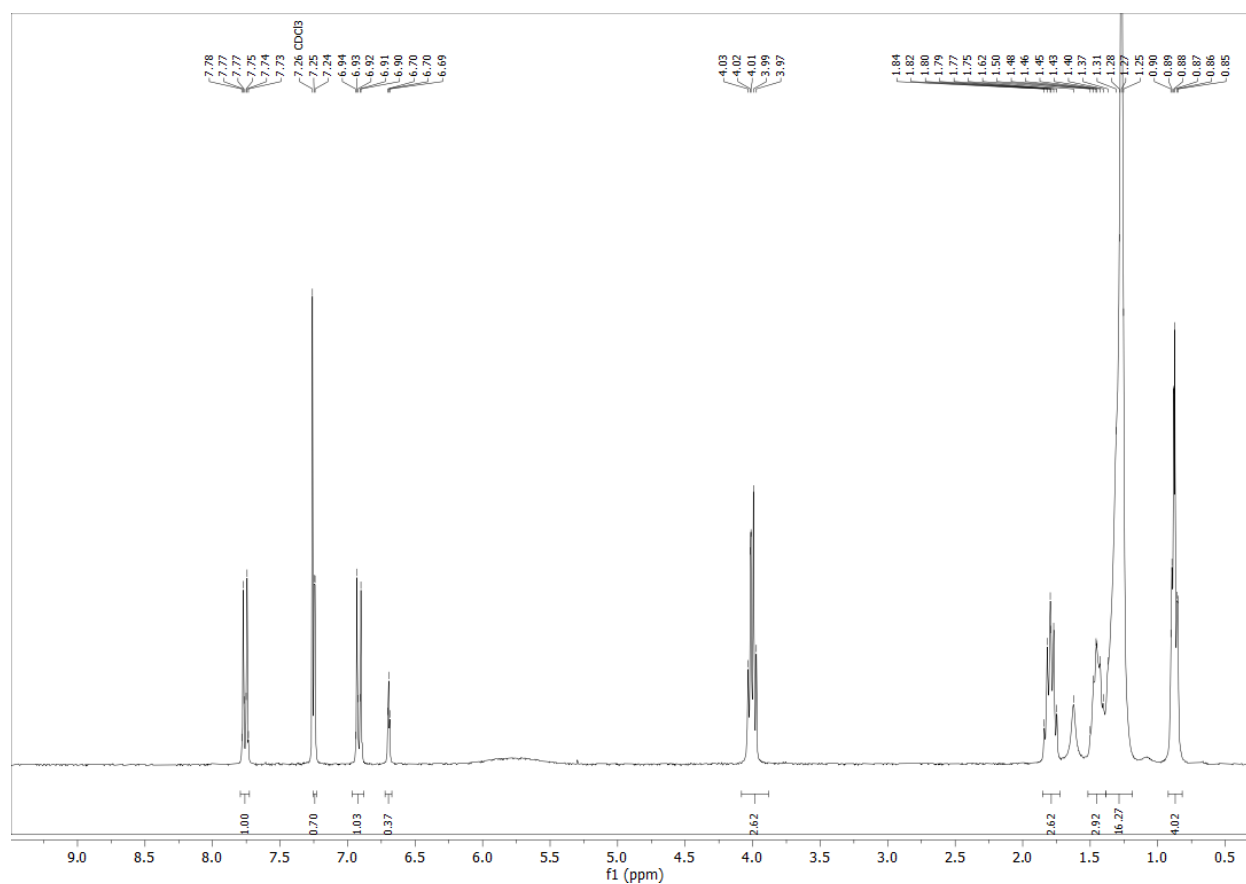


3,4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀

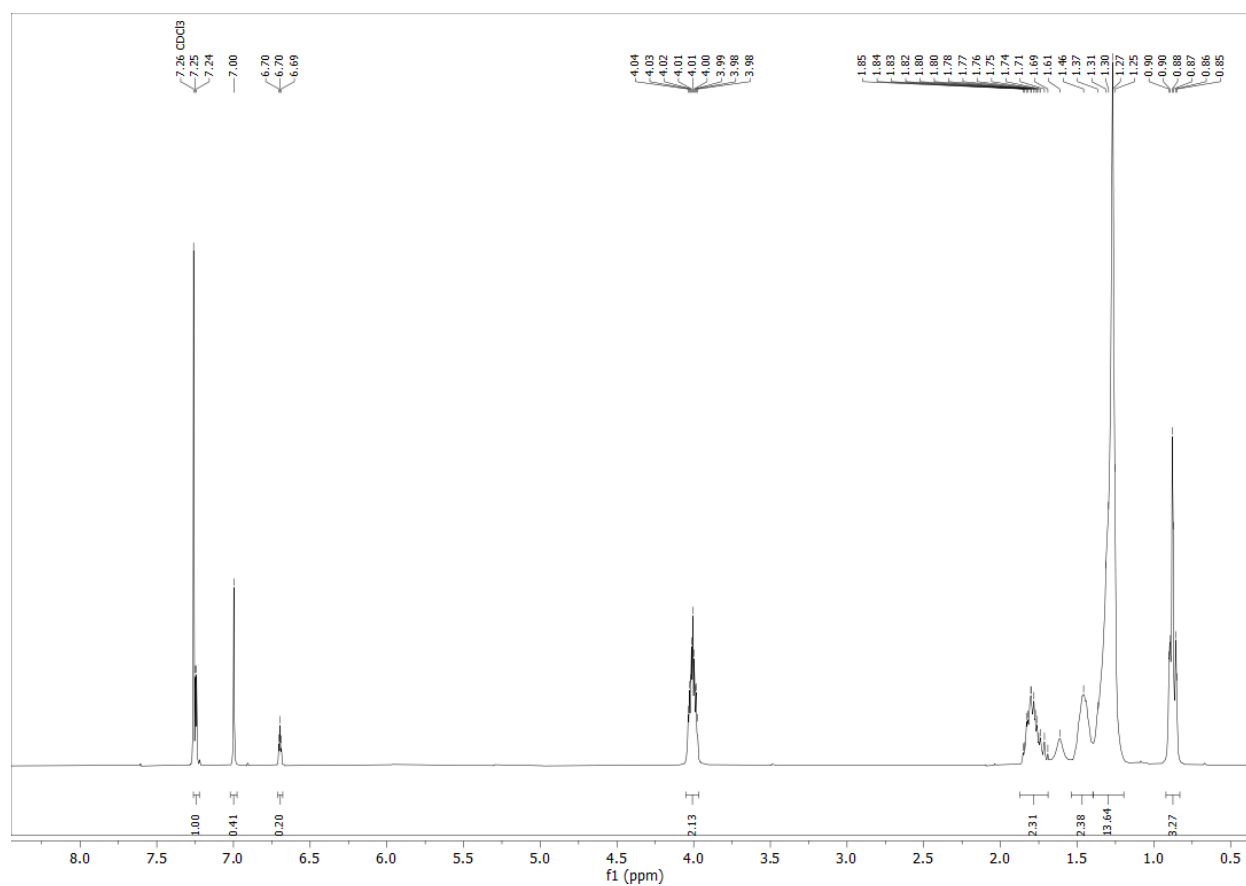


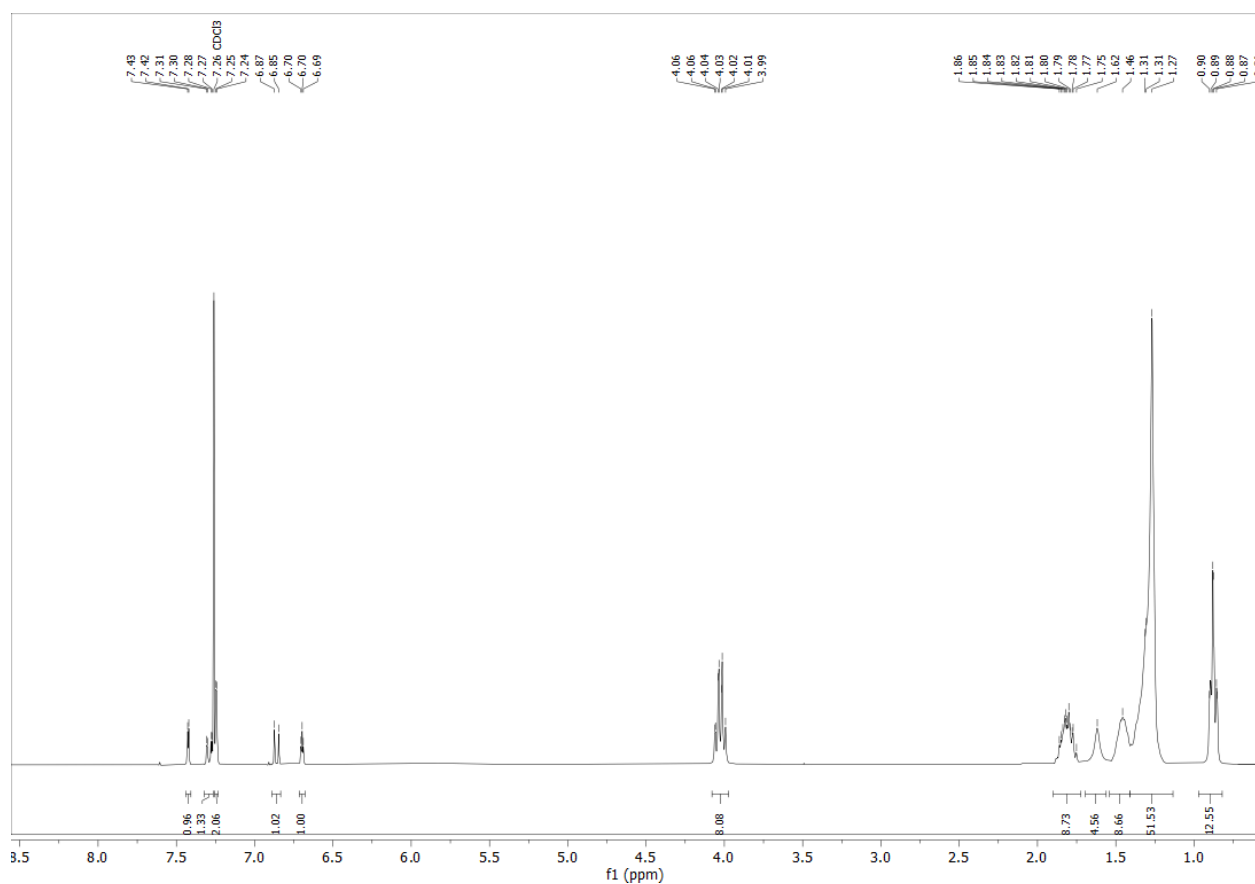
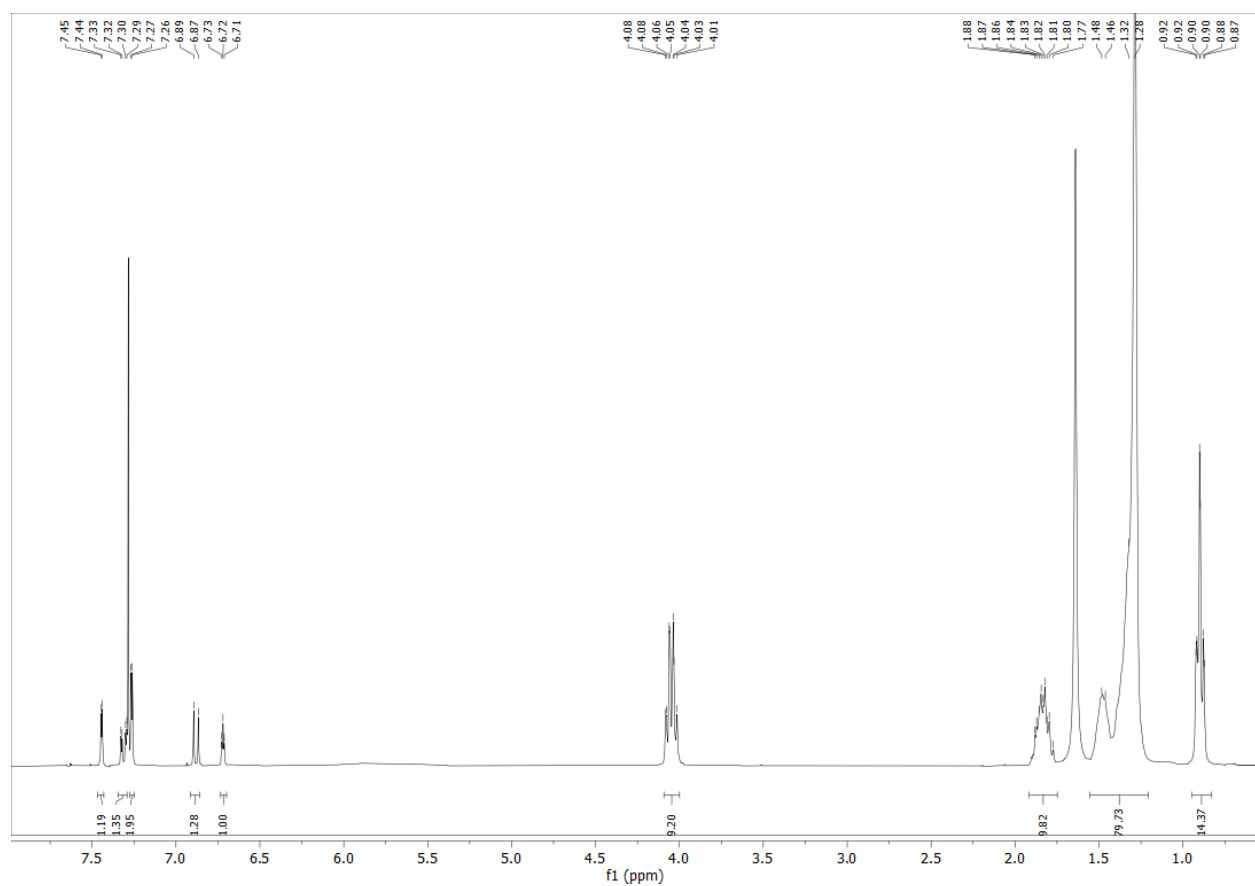
3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀**3,4-TTT x 3,4-Amid₁₂**

3,5-TTT x 4-Amid₁₀

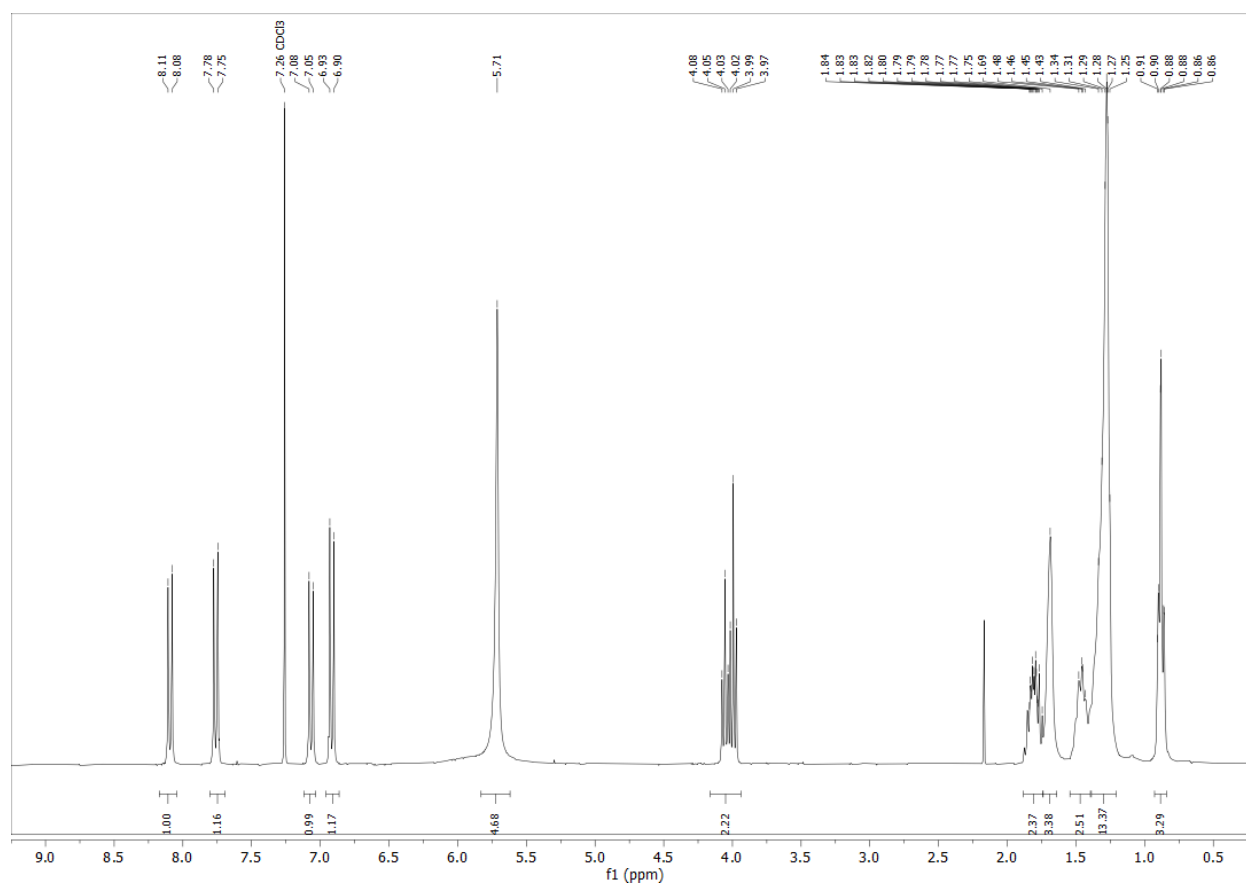


3,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀

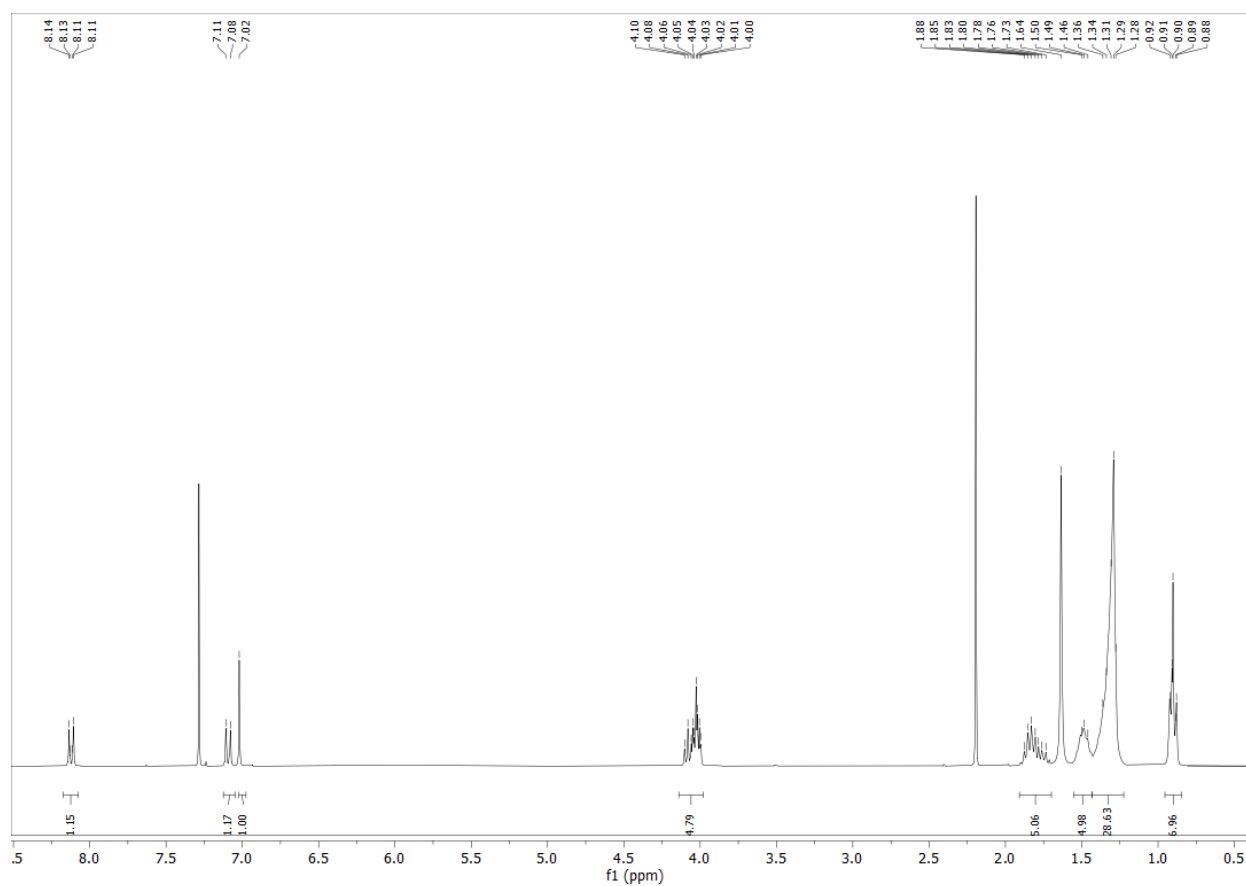


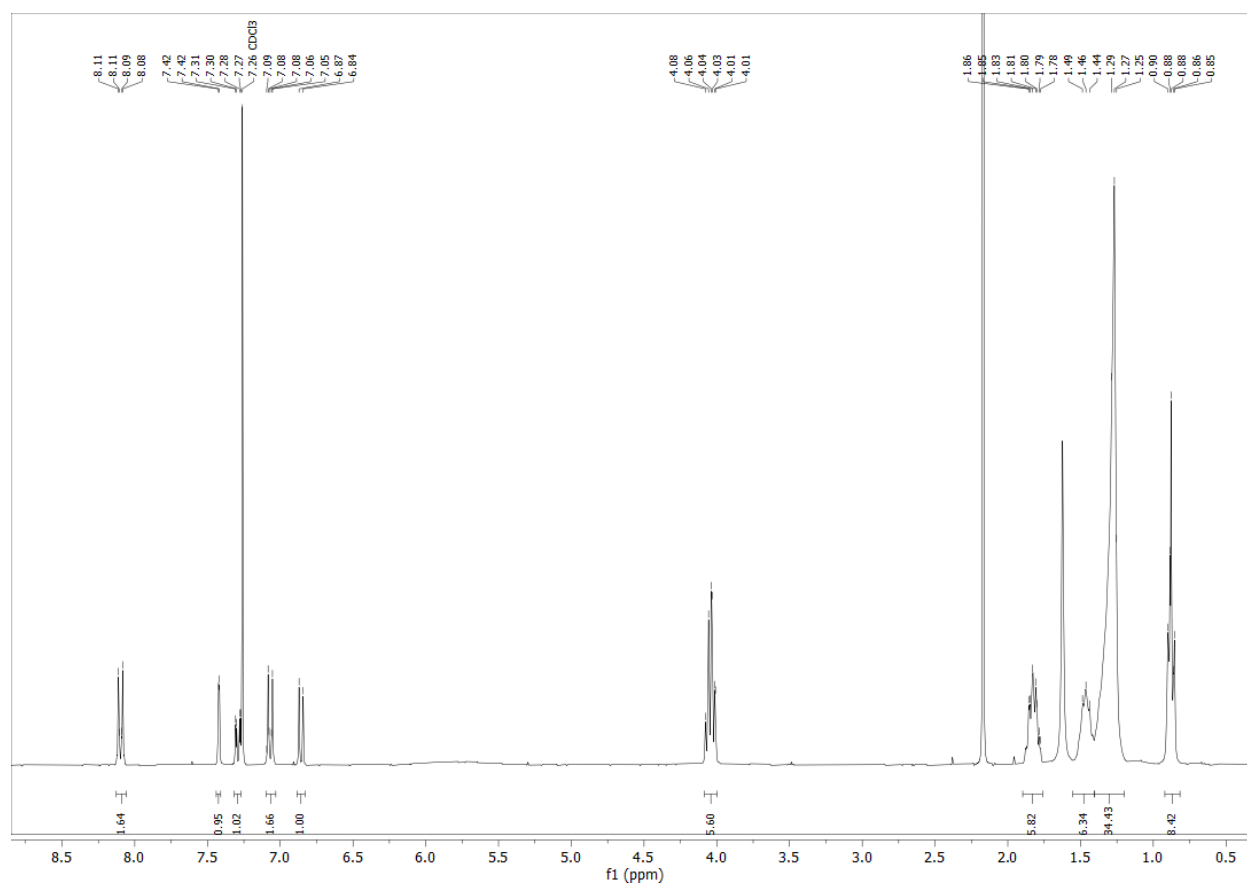
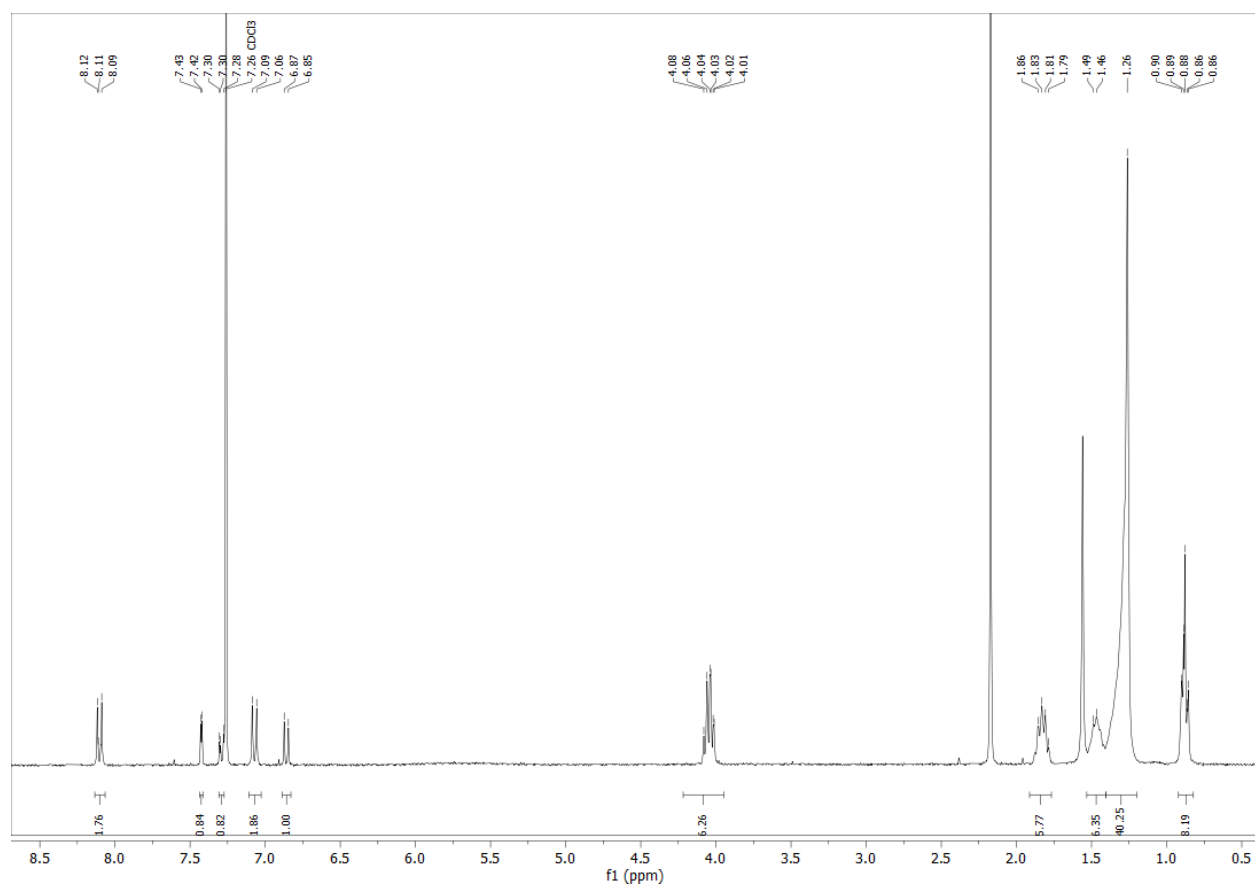
3,5-TTT x 3,4-Amid₁₀**3,5-TTT x 3,4-Amid₁₂**

4-TTT x 4-Amid₁₀

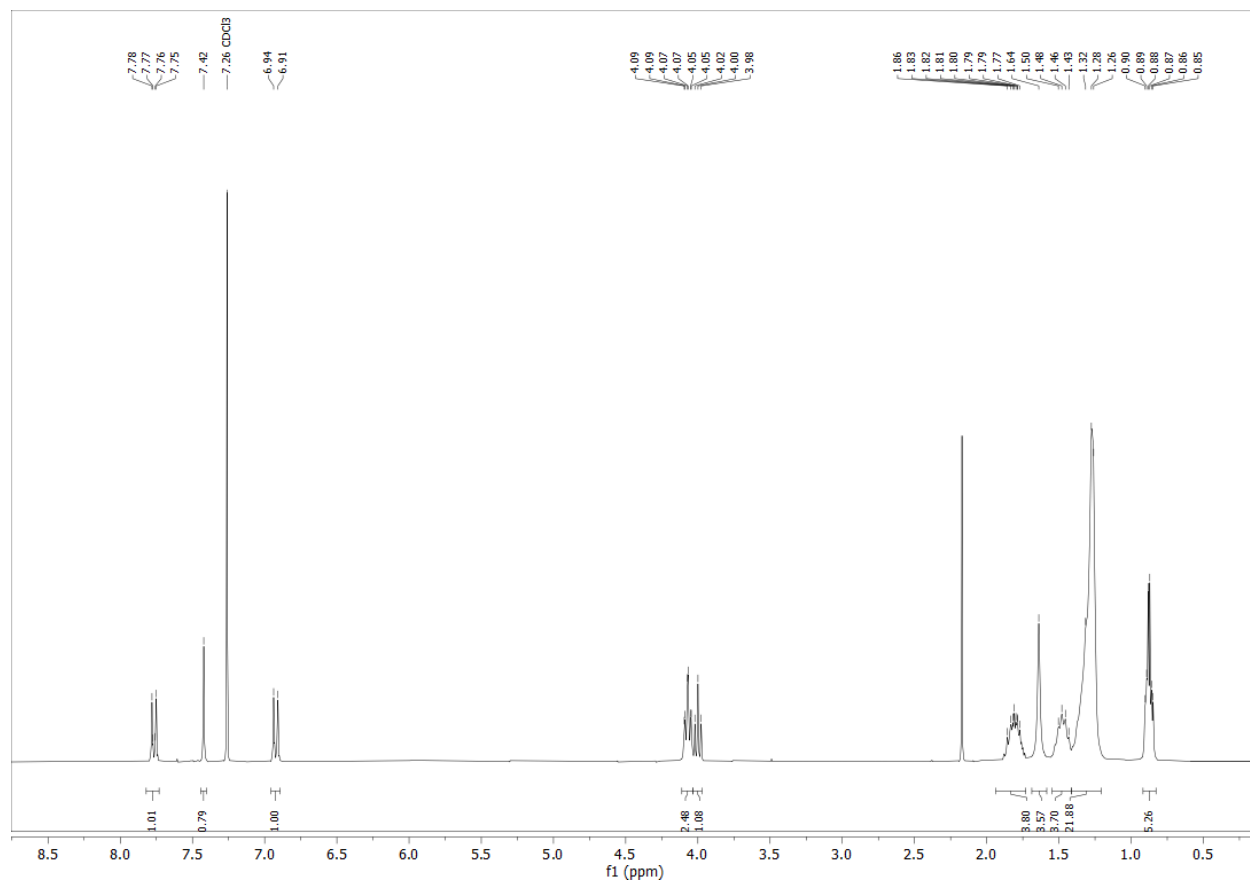


4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀

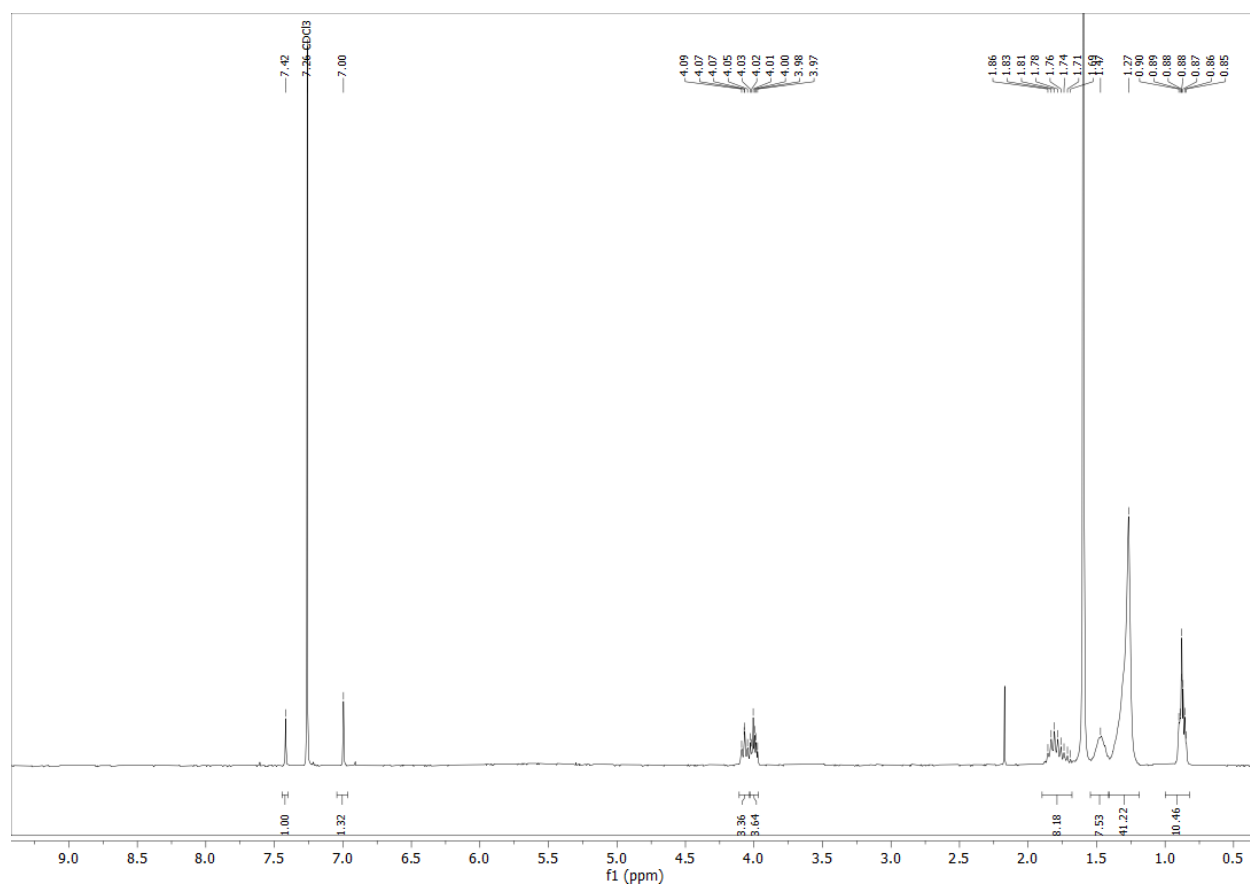


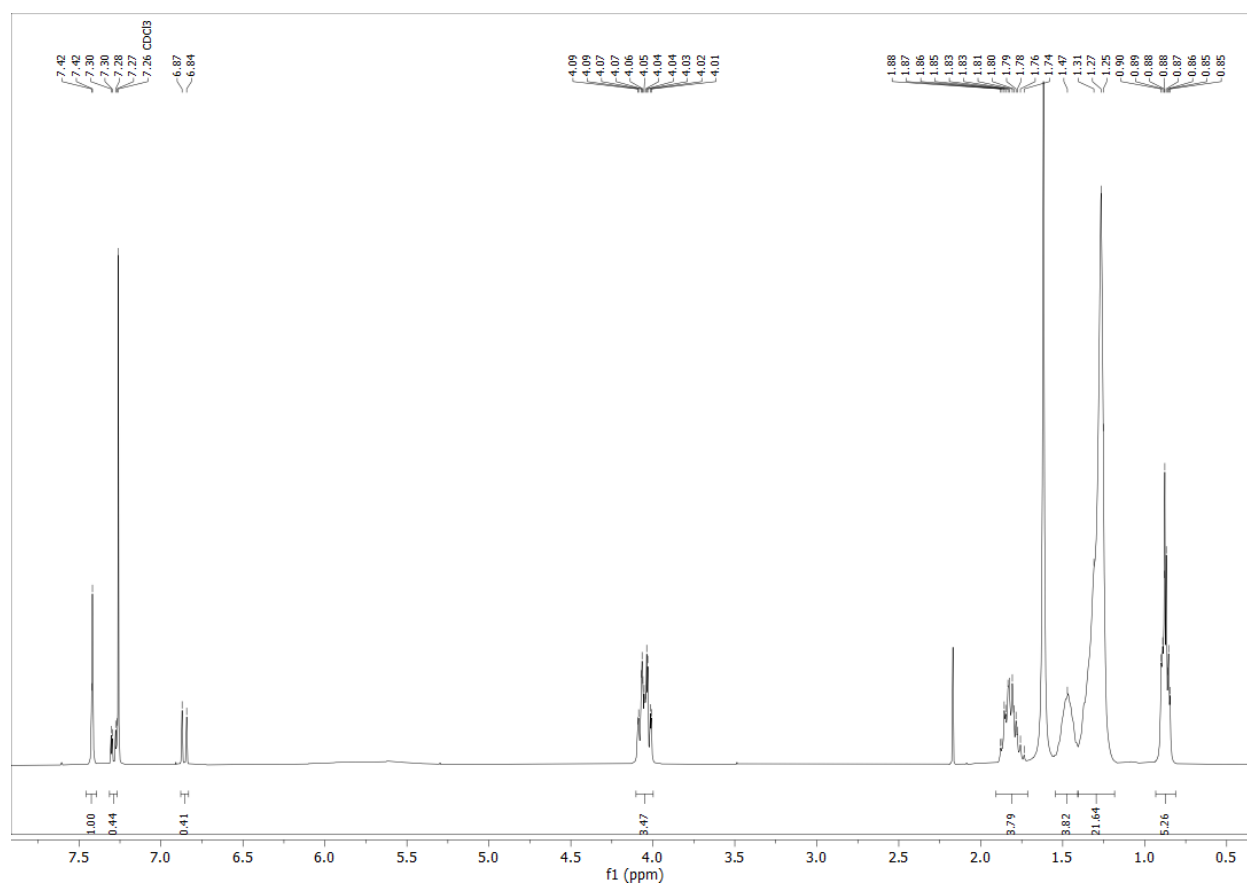
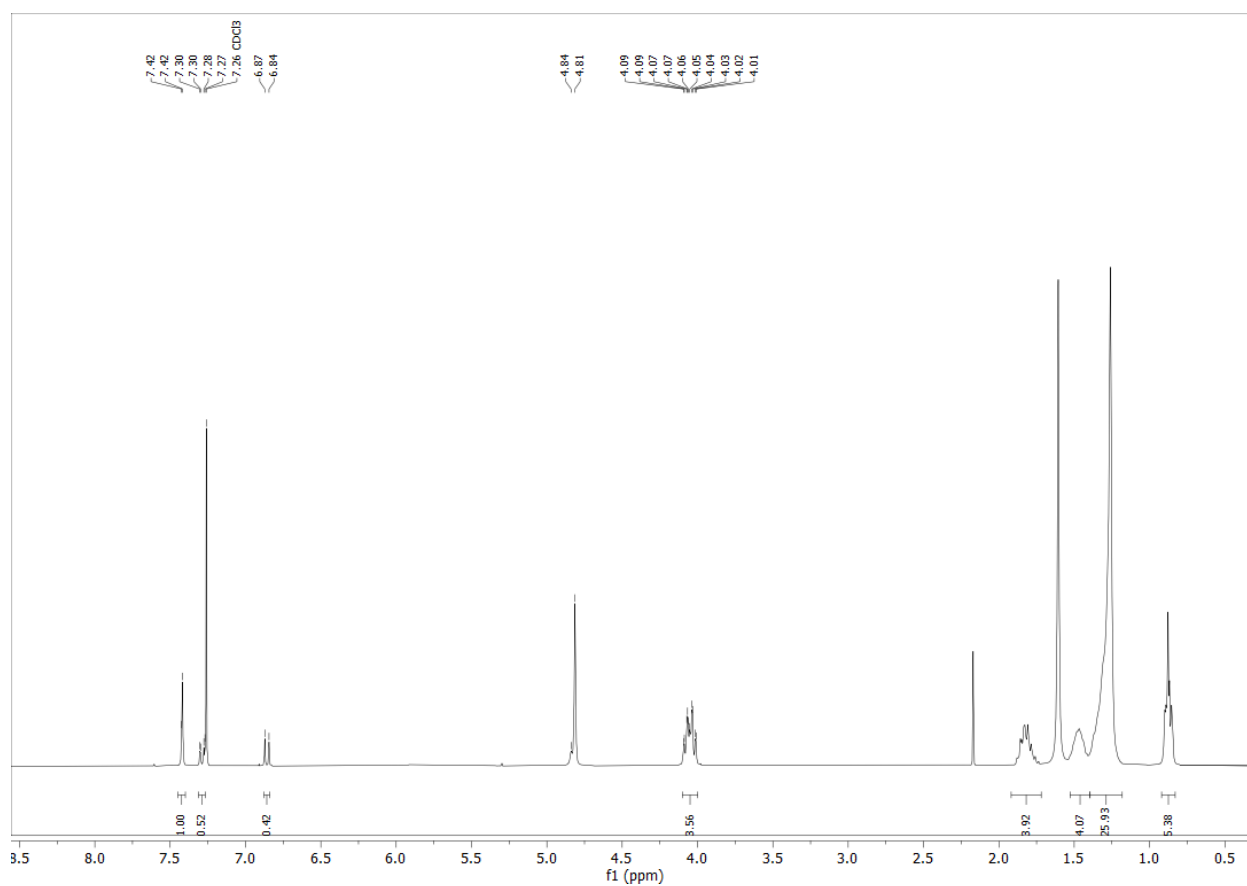
4-TTT x 3,4-Amid₁₀4-TTT x 3,4-Amid₁₂

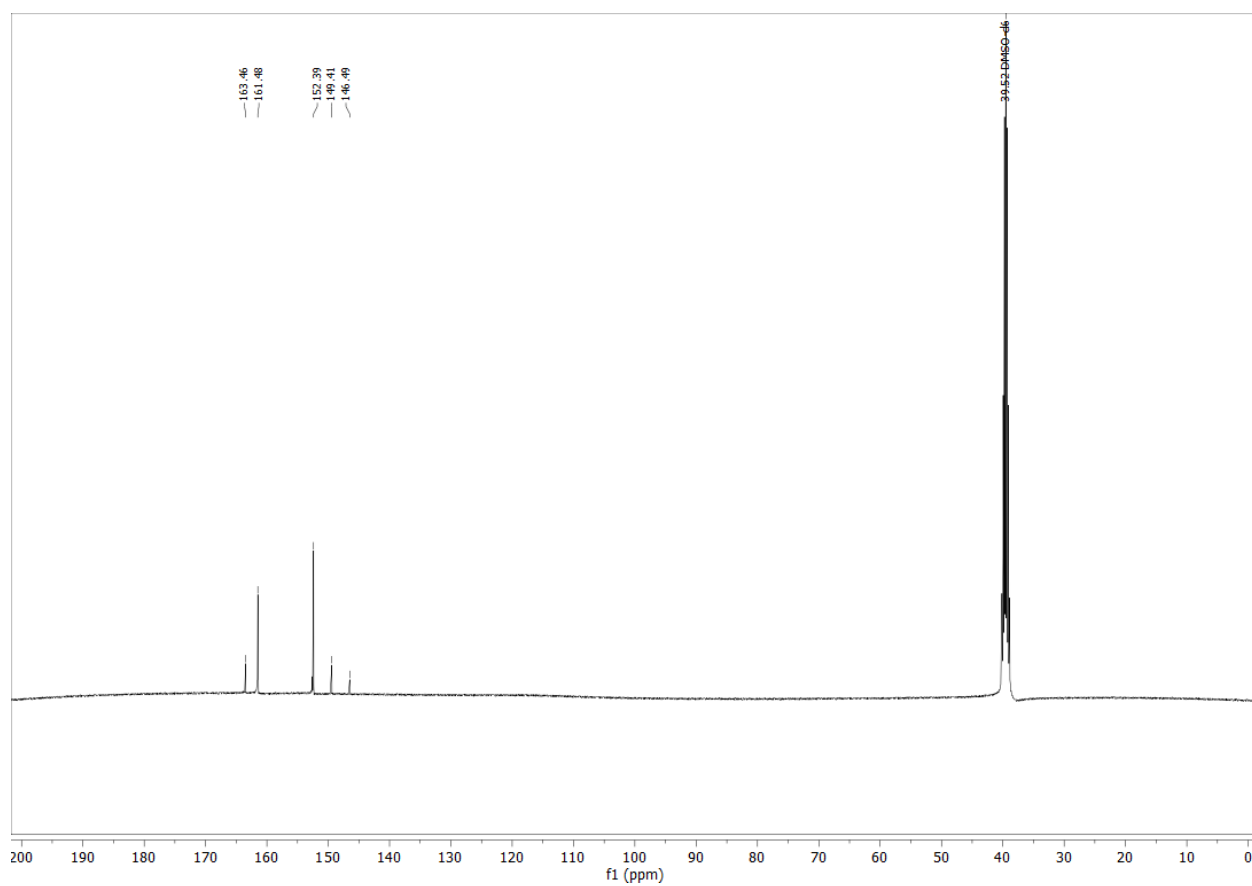
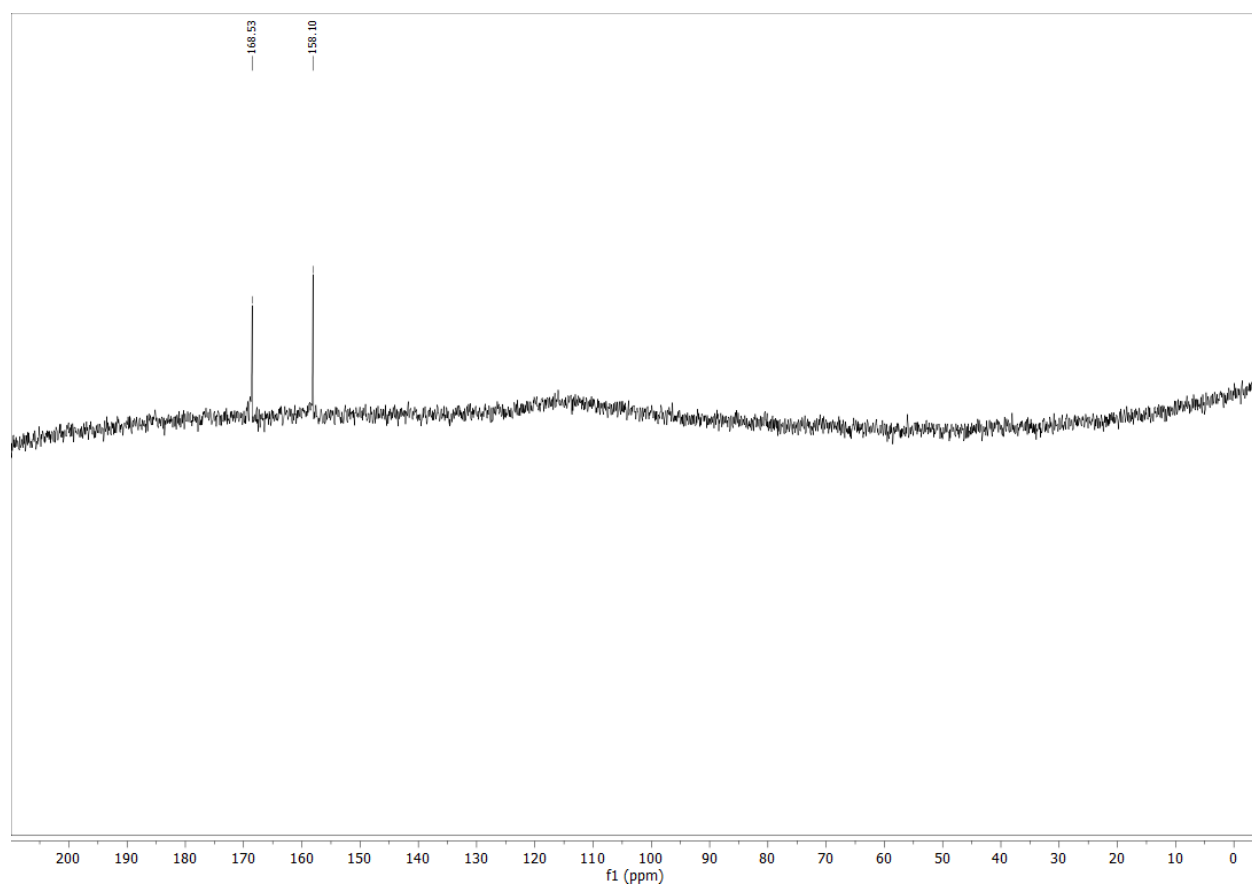
3,4,5-TTT x 4-Amid₁₀

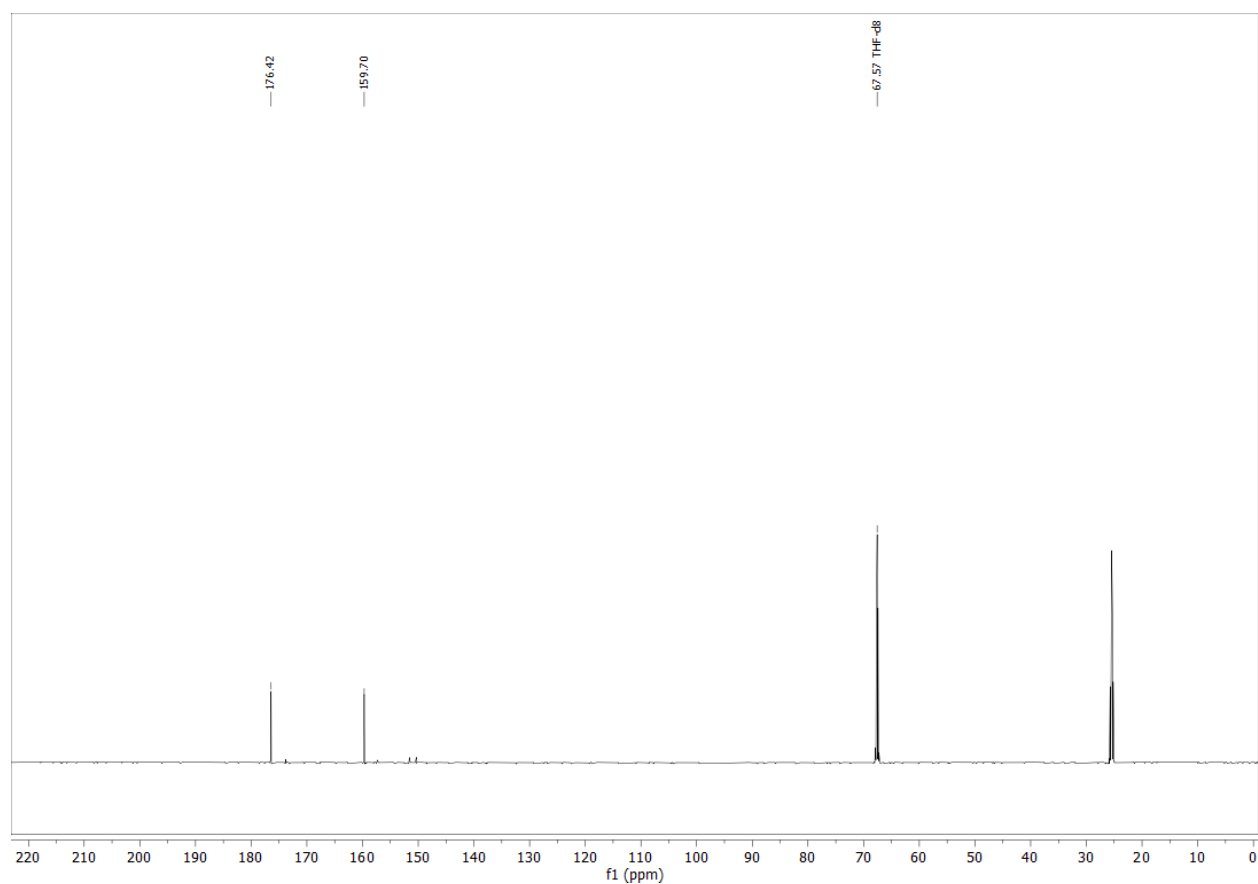
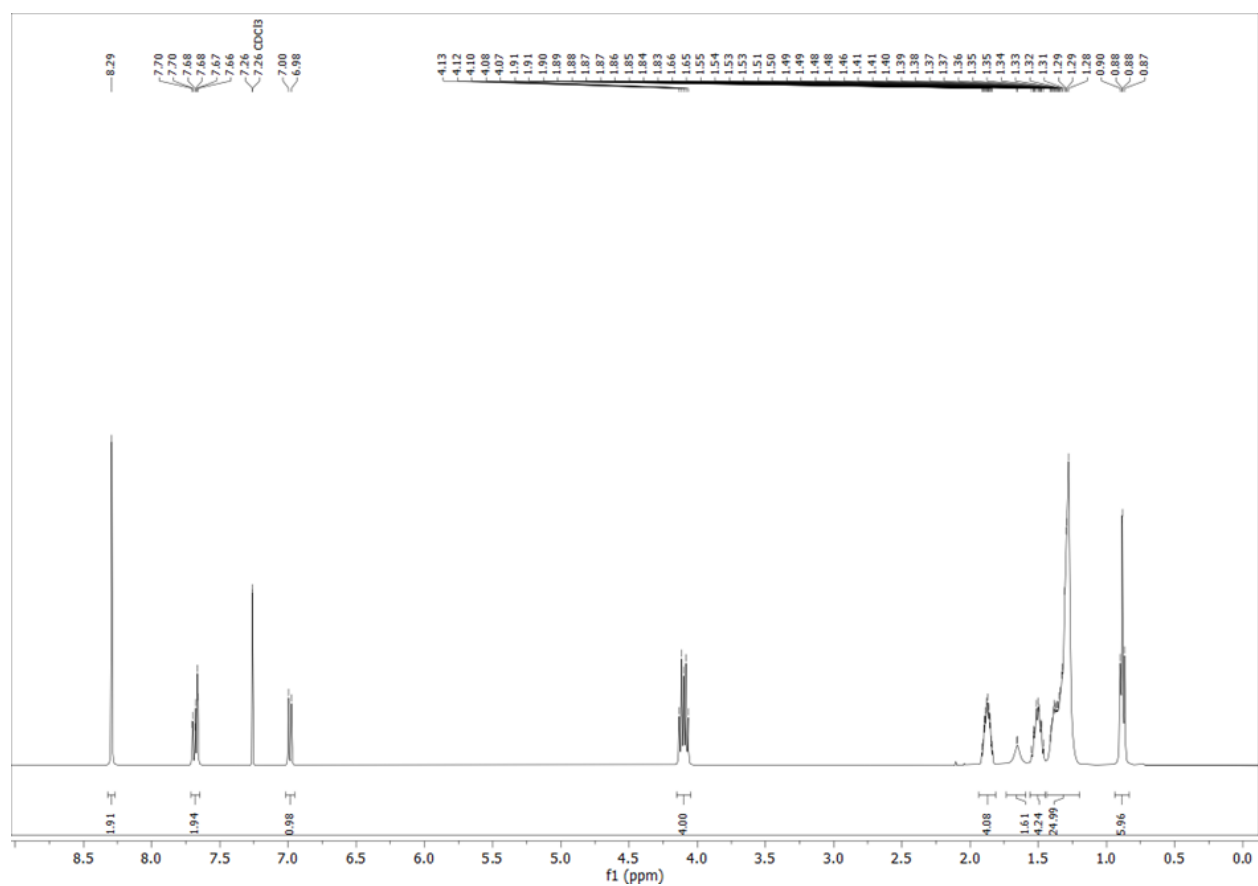


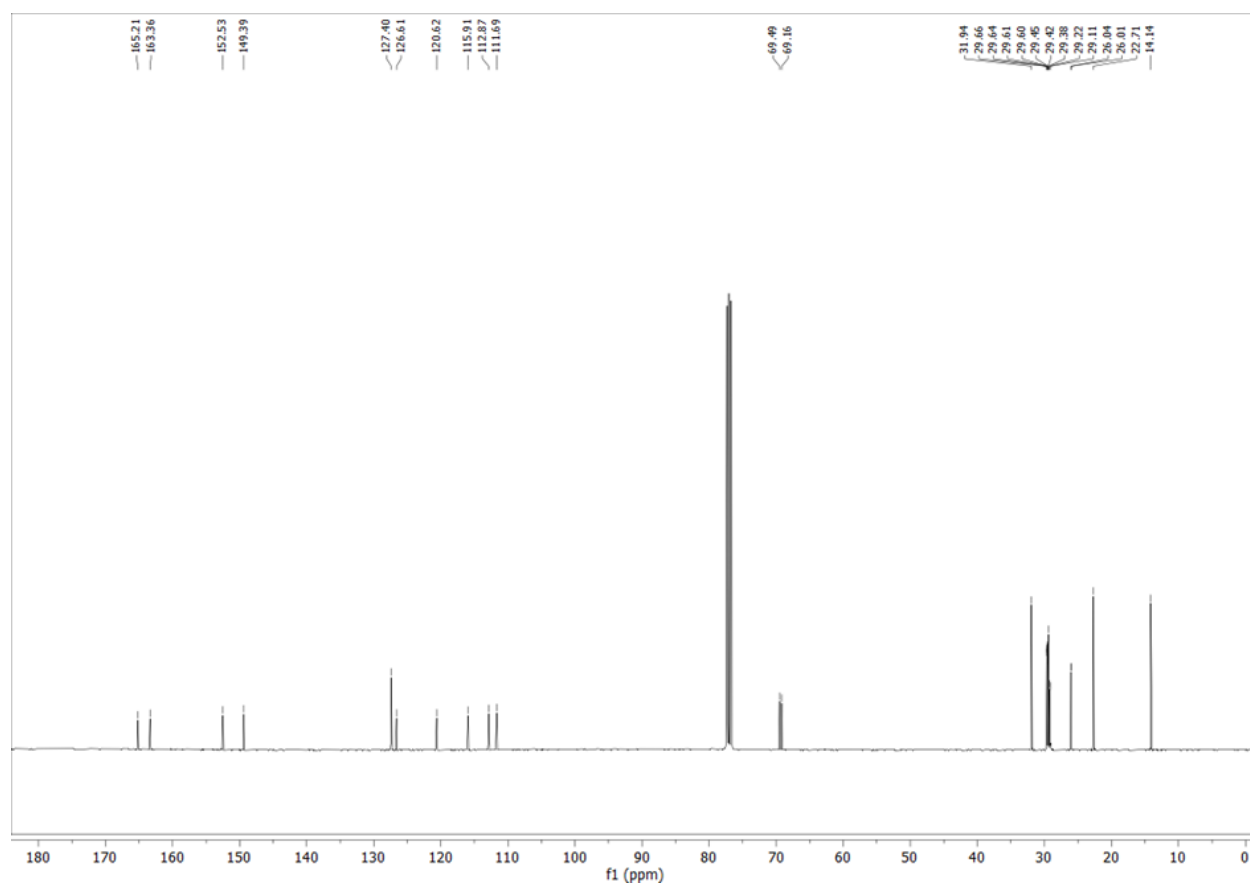
3,4,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀



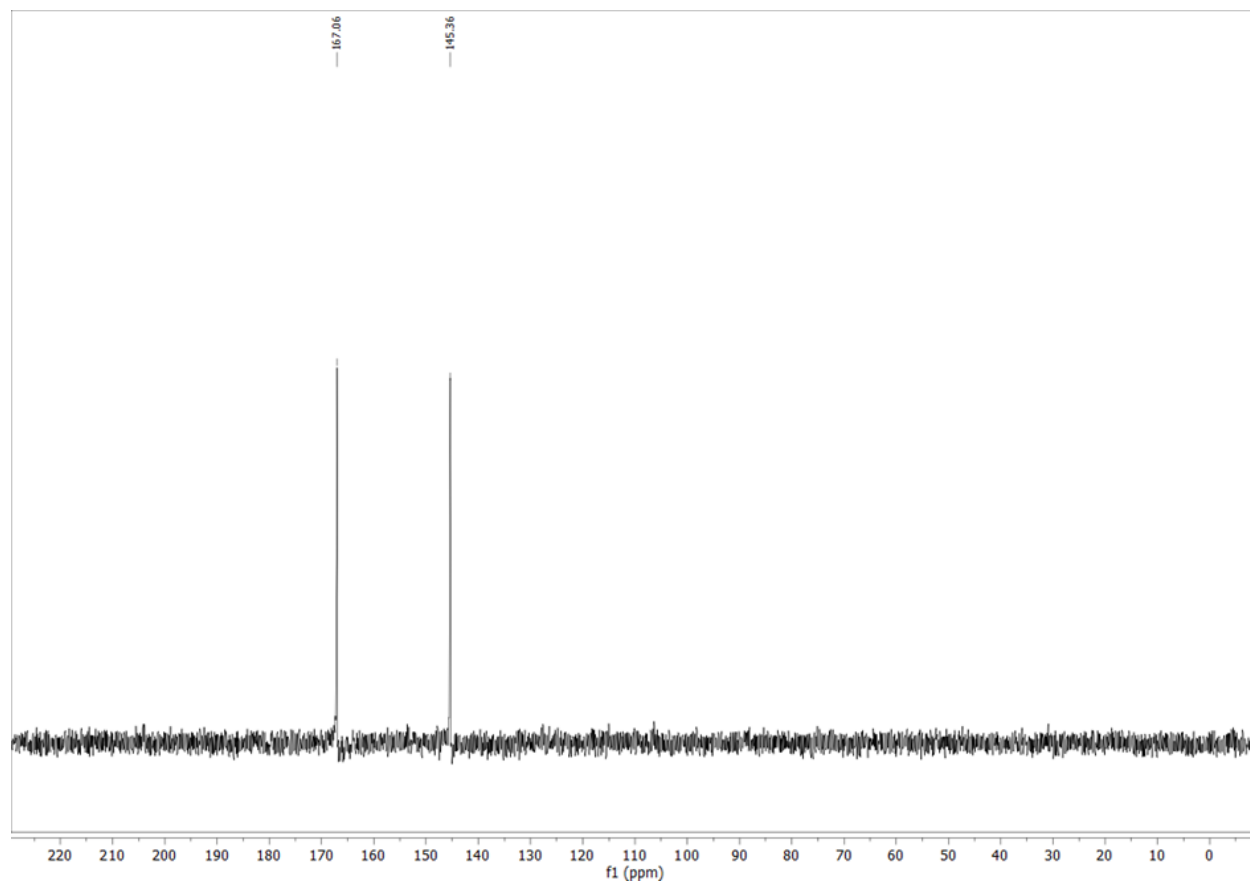
3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₀**3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₂**

Melon**Potassiumcyamelurate**

Trichloroheptazine / Cyameluric Chloride**1,4-Di(5-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (11)**

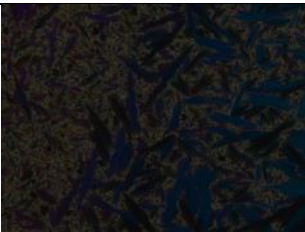

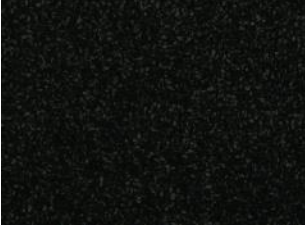





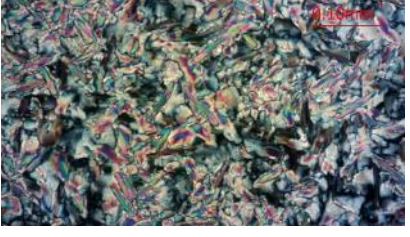



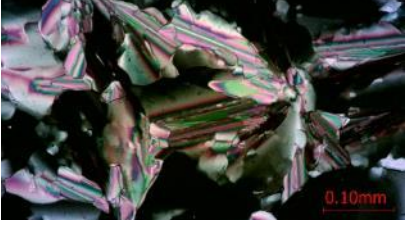

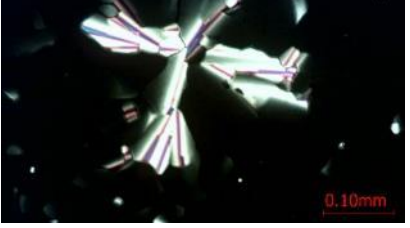
Pyrazine tetracarboxylic acid (8)^[211]

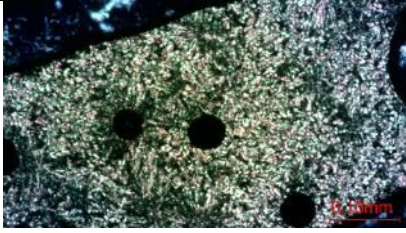
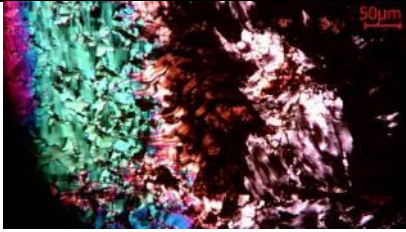
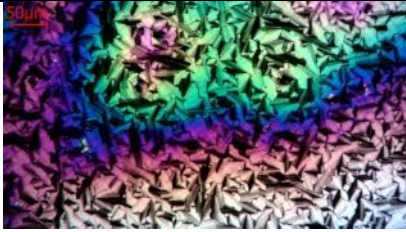

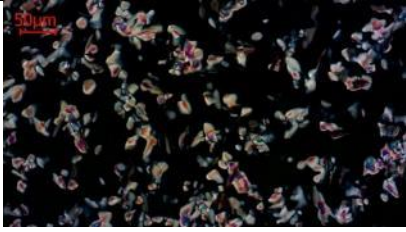
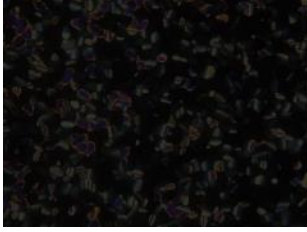
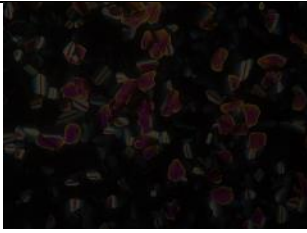


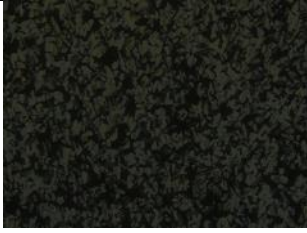

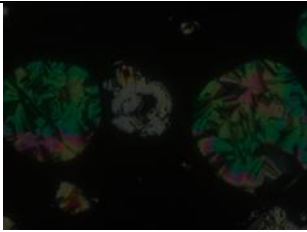
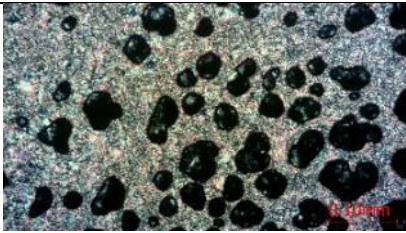
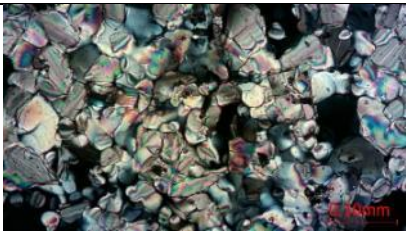
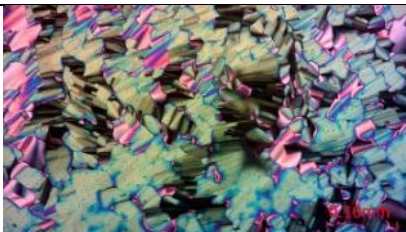
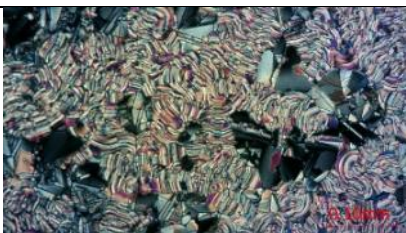
9.4 Textures POM:

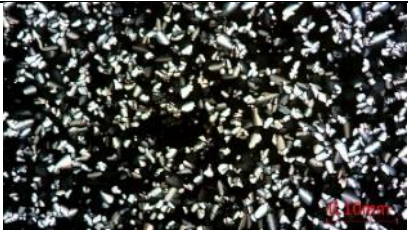
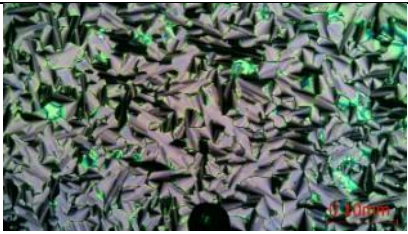
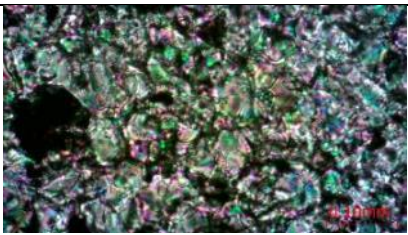
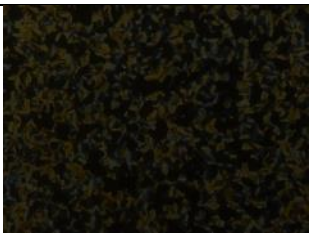
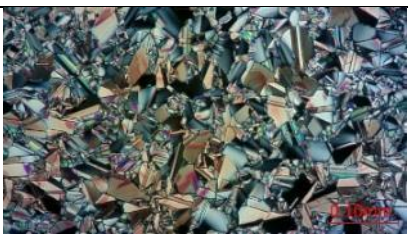


Table S1: Textures



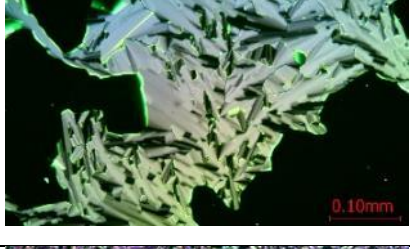
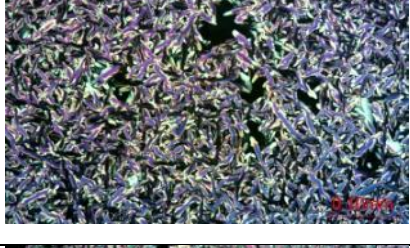
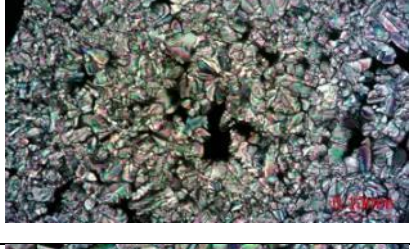


Compound	Texture	T / °C	Texture
H1		250	Pseudo focal conic fan
H2		190	Focal conic fan
H3		155	Mosaic texture
H4		88	
308		280	mosaic texture
301		275	mosaic texture








303		260	mosaic texture
285		160	Pseudo focal conic fans
304		210	Pseudo focal conic fans
TOBE _{8.1.1}		120	Pseudo focal conic fans
TOPY ₈		185	Pseudo focal conic fans
TOPY ₁₀		180	Pseudo focal conic fans
TOPY ₁₂		170	Pseudo focal conic fans



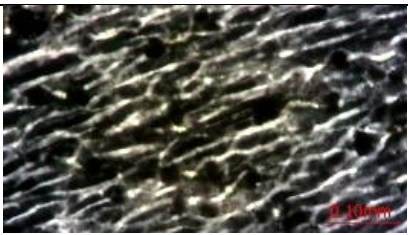
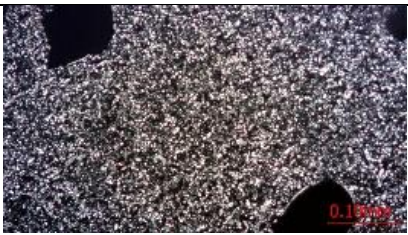


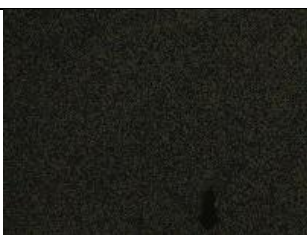
TOPY_{8.1.1}		102	Mosaic texture
λ-TOB_{8cc}		130	mosaic texture
λ-TOB₁₀		130	Pseudo focal conic fans
λ-TOB₁₂		130	Mosaic texture
λ-TOB_{8.1.1}		75	Pseudo focal conic fans
H1 x 4-Acid₁₀		210	Pseudo focal conic fans
H1 x 3,4-Acid₁₀		190	Pseudo focal conic fans






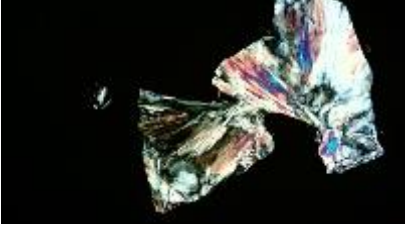
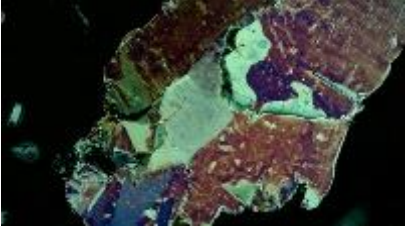
H1 x 3,5-Acid₁₀		140	Mosaic texture
H1 x 3,4,5-Acid₁₀		170	Pseudo focal conic fans
H1 x 3-Acid₁₀		215	Pseudo focal conic fans
H1 x 3,4,5-Amid₁₀		110	Mosaic texture
H1 x 4-Amid₁₀		160	Pseudo focal conic fans
H1 x 3,4-Amid₁₂		120	Pseudo focal conic fans
H1 x 3,4-Acid_{8.1.1}		120	Mosaic texture








H1 x 3,4-Acid₍₋₎8.1.1*		120	Pseudo focal conic fans
H1 x 3,4-Acid₁₂		170	Pseudo focal conic fans
H1 x 3,4-Acid₁₄		160	Pseudo focal conic fans
H2 x 4-Acid₁₀		210	Pseudo focal conic fans
H2 x 3,4-Acid₁₀		115	Pseudo focal conic fans
H2 x 3,5-Acid₁₀		166	Pseudo focal conic fans
H2 x 3,4,5-Acid₁₀		160	Mosaic texture



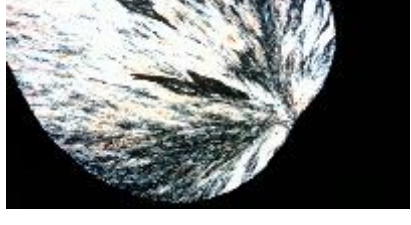

H2 x 3,4-Amid₁₀		70	Pseudo focal conic fans
H2 x 3,4,5-Amid₁₀		80	Mosaic texture
H2 x 4-Amid₁₀		155	Pseudo focal conic fans
H2 x 3,4-Amid₁₂		125	Pseudo focal conic fans
H2 x 3,4-Acid_{8.1.1}		140	Pseudo focal conic fans
H2 x 3,4-Acid₍₋₎8.1.1*		140	Pseudo focal conic fans
H2 x 3,4-Acid₁₂		140	Mosaic texture

H2 x 3,4-Acid₁₄		140	Mosaic texture
H3 x 3,4,5-Acid₁₀		55	Mosaic texture
H3 x 3,4-Amid₁₀		80	Mosaic texture
H3 x 3,4,5-Amid₁₀		60	Mosaic texture
H3 x 4-Amid₁₀		100	Mosaic texture
H3 x 3,4-Amid₁₂		80	Mosaic texture
H3 x 3,4-Acid_{8.1.1}		60	Mosaic texture

H3 x 3,4-Acid_{(-)8.1.1*}		60	Mosaic texture
H3 x 3,4-Acid₁₂		160	Mosaic texture
H3 x 3,4-Acid₁₄		160	
H4 x 4-Acid₁₀		66	Mosaic texture
H4 x 3,4-Acid₁₀		75	crystalline
H4 x 3,5-Acid₁₀		70	Mosaic texture
H4 x 3,4,5-Acid₁₀		110	Mosaic texture

3,4-TTT x 4-Acid₁₀		280	Pseudo focal conic fans
3,5-TTT x 3,5-Acid₁₀		30	
3,4-TTT x 4-Amid₁₀		110	Pseudo focal conic fans
3,4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀		80	Pseudo focal conic fans
3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀		120	Marble texture
3,4-TTT x 3,4-Amid₁₂		120	Pseudo focal conic fans
3,5-TTT x 4-Amid₁₀		120	Marble texture

<p>3,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀</p>		<p>60</p>	<p>Mosaic texture</p>
<p>3,5-TTT x 3,4-Amid₁₀</p>		<p>120</p>	<p>Marble texture</p>
<p>3,4-TTT x 3,4-Amid₁₂</p>		<p>120</p>	<p>Pseudo focal conic fans</p>
<p>4-TTT x 4-Amid₁₀</p>		<p>120</p>	<p>Note: non-crossed polarizer</p>
<p>4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀</p>		<p>60</p>	<p>Pseudo focal conic fans</p>
<p>4-TTT x 3,4-Amid₁₀</p>		<p>120</p>	<p>Pseudo focal conic fans</p>
<p>4-TTT x 3,4-Amid₁₂</p>		<p>120</p>	<p>Pseudo focal conic fans</p>

3,4,5-TTT x 4-Amid₁₀		120	Pseudo focal conic fans
3,4,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀		100	Pseudo focal conic fans
3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₀		120	Marble texture
3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₂		120	Marble texture

9.5 Phase Transition Temperatures

Tabelle 9-1: Full table of transition temperatures for heptazine aggregates.

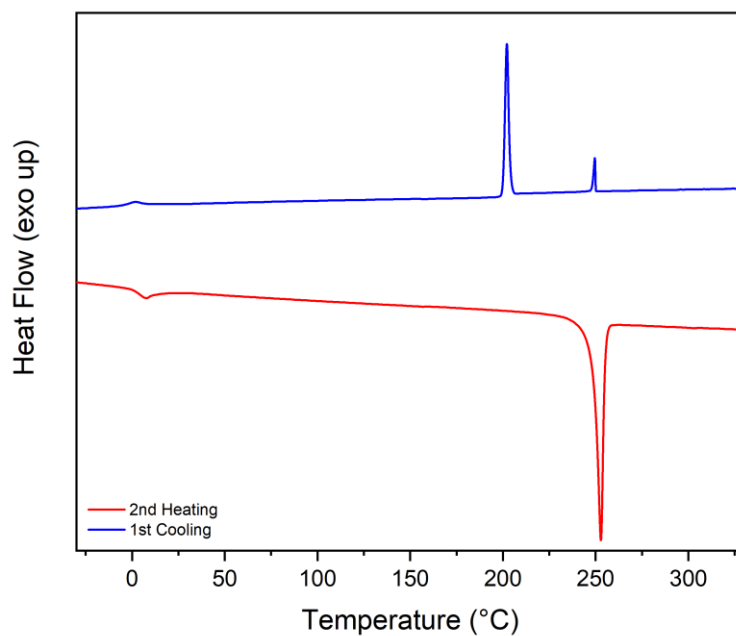
		Melting*	Clearing**	Miscellaneous observations
H1	H1	204	258	Monotropic
	H1 x 4-Acid ₁₀	15 - 36	209-236 (d)	Transitions at 95, 111, 138, 174
	H1 x 3,4-Acid ₁₀	77 - 95 (d)	186 - 216	
	H1 x 3,5-Acid ₁₀	3 - 21	185 - 215	
	H1 x 3,4,5-Acid ₁₀	53 - 75	161 - 192 (d)	
	H1 x 3-Acid ₁₀	88 - 100	196- 228	
	H1 x 3,4-Amid ₁₀	131 - 151 (d)	—	Endothermic crystallization then melting
	H1 x 3,4,5-Amid ₁₀	95 - 122	—	Intense signal
	H1 x 4-Amid ₁₀	85 - 137	184 - 221 (d)	Intense signal from 90-135
	H1 x 3,4-Amid ₁₂	92 - 120 (d)	122 - 142 (d)	Broad transition from 142 to 215
	H1 x 3,4-Acid _{8.1.1}	-13 - 30	163 - 205 (d)	
	H1 x 3,4-Acid _{(-)8.1.1*}	-26 - 18	163 - 196 (d)	
	H1 x 3,4-Acid ₁₂	73 - 111	175 - 199	
H1 x 3,4-Acid ₁₄	72 - 93	201 - 228	Broad transition from -16 to 55	
H2	H2	90 - 110	185 - 192	Intense clearing
	H2 x 4-Acid ₁₀	92 - 137	201 - 224	
	H2 x 3,4-Acid ₁₀	48 - 62	172 - 196	Signal from 95 - 115
	H2 x 3,5-Acid ₁₀	71 - 86	159 - 185	
	H2 x 3,4,5-Acid ₁₀	38 - 51	135 - 167	Endothermic crystallization then melting
	H2 x 3-Acid ₁₀	4 - 43	190 - 201	
	H2 x 3,4-Amid ₁₀	39 - 53 (d)	84 - 134	Transition at 60

	H2 x 3,4,5-Amid ₁₀	33 - 44	95 - 124 (d)	99
	H2 x 4-Amid ₁₀	59-135	175 - 193	Cooling: two transitions at 39 and 94 °C
	H2 x 3,4-Amid ₁₂	83 - 142 (d)	139 - 152	
	H2 x 3,4-Acid _{8.1.1}	ca. -21 - 9	165 - 183	Very broad melting transition
	H2 x 3,4-Acid _{(-)8.1.1*}	ca. -25 to 7	157 - 176	Very broad melting transition
	H2 x 3,4-Acid ₁₄	85 - 100	170 - 183	Intense signal from 108 - 122
H3	H3	142 - 174	—	
	H3 x 4-Acid ₁₀	42 - 49	143 - 164	Intense signal 120 - 135
	H3 x 3,4-Acid ₁₀	68-113		Broad, three transitions, non-mesogenic
	H3 x 3,4,5-Acid ₁₀	41 - 73	—	
	H3 x 3-Acid ₁₀	88	—	
	H3 x 3,4-Amid ₁₀	30 - 39	108 - 146 (d)	Intense signal at 108 - 125
	H3 x 3,4,5-Amid ₁₀	15 - 28	75 - 92	
	H3 x 4-Amid ₁₀	81 - 100	112 - 129 (d)	
	H3 x 3,4-Amid ₁₂	19 - 32	100 - 146 (d)	Clearing: two intense signals
	H3 x 3,4-Acid _{8.1.1}	Ca. -15 - 5	88 - 120	Very broad melting transition
	H3 x 3,4-Acid _{(-)8.1.1*}	Ca. -15 - 5	78 - 112	Very broad melting transition
	H3 x 3,4-Acid ₁₂	-7	183 - 195	Intense signals from 90-115
	H3 x 3,4-Acid ₁₄	-4	183 - 195	Signal between 50 and 80
H4	H4	45-65	—	Non-mesogenic
	H4 x 4-Acid ₁₀	—	—	Glas-Transitions at 37 and 88

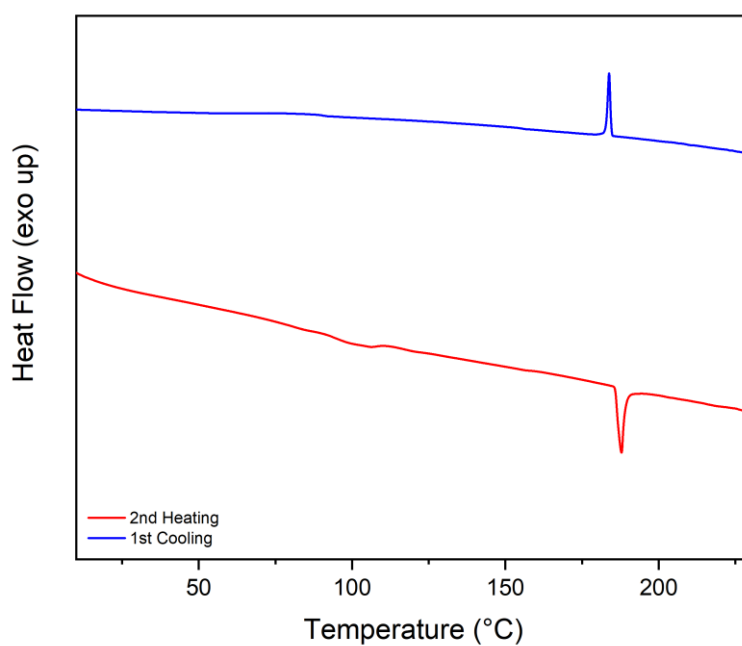
	H4 x 3,4-Acid ₁₀	—	—	Intense signal from 83 - 109, endothermic crystallization
	H4 x 3,5-Acid ₁₀	45-65	—	Broad signal from 95 - 170
	H4 x 3,4,5-Acid ₁₀	100-121	—	
	H4 x 3-Acid ₁₀	90-110	—	Broad signal from 126 - 170

9.6 DSC-Curves:

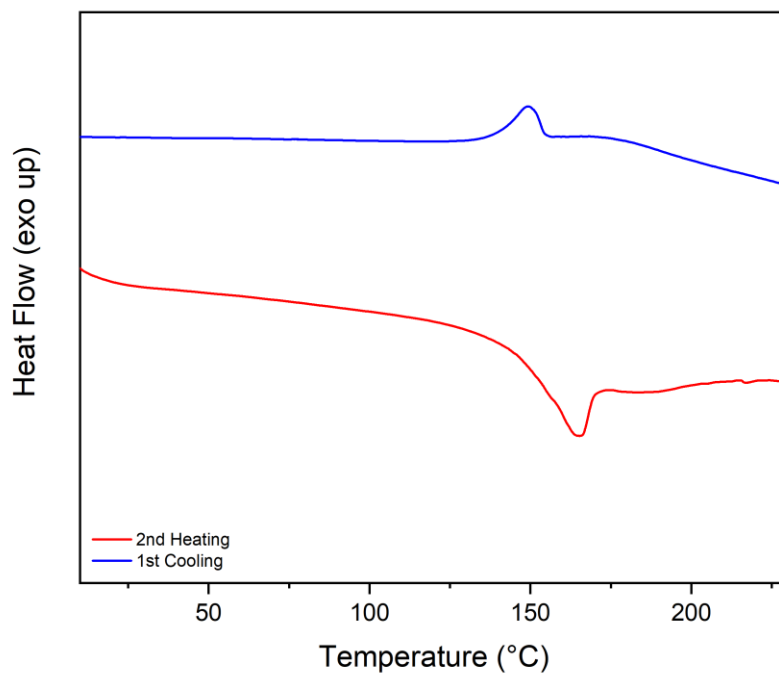
*N*²,*N*⁵,*N*⁸-Tris(4-(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H1)



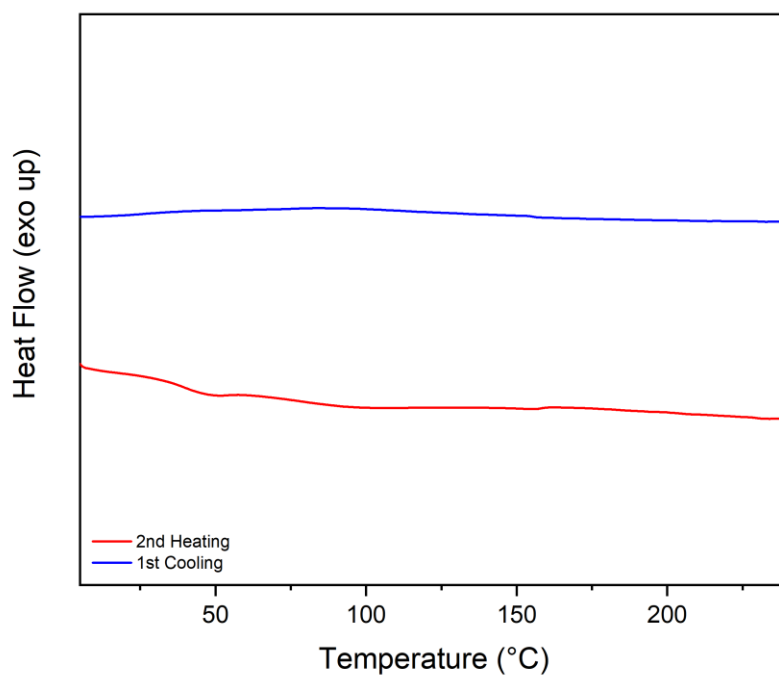
*N*²,*N*⁵,*N*⁸-tris(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H2)



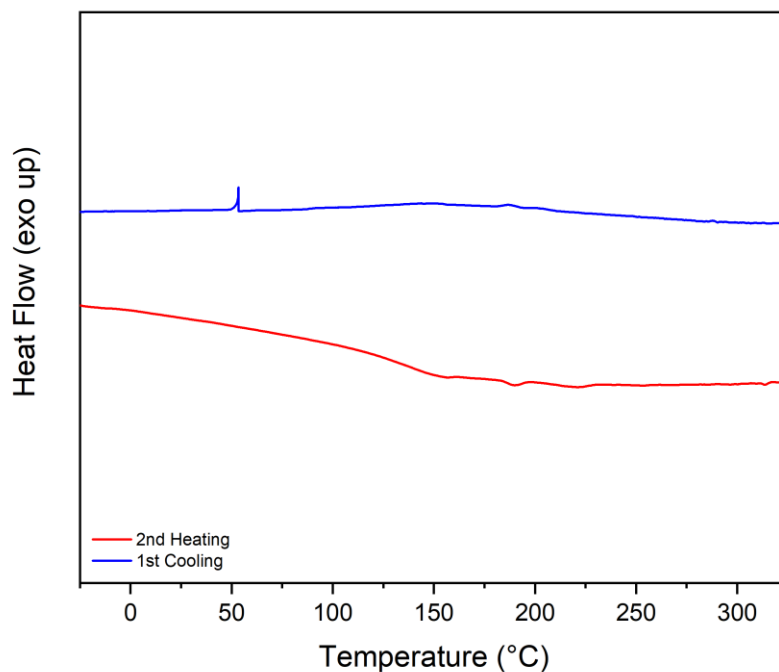
***N*²,*N*⁵,*N*⁸-Tris(3,5-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H3)**



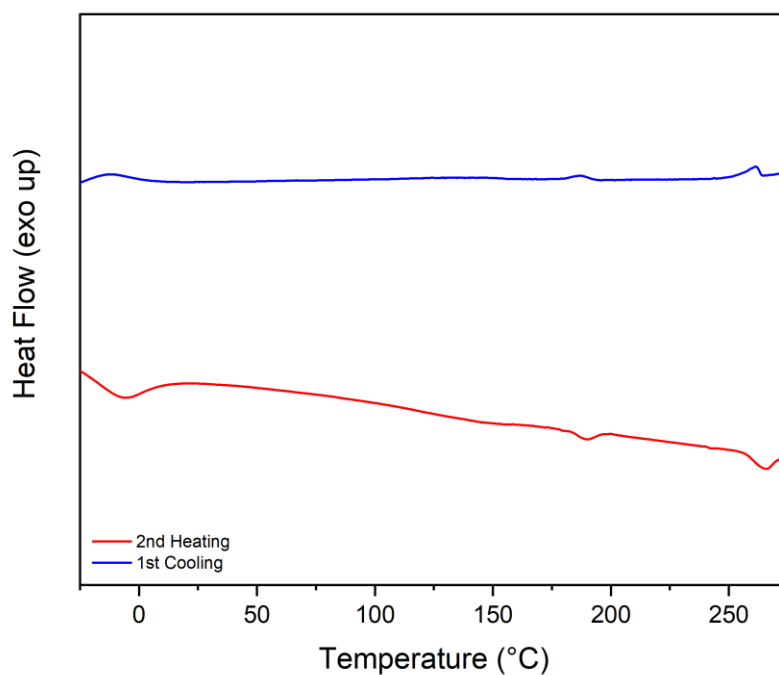
***N*²,*N*⁵,*N*⁸- Tris(3,4,5-tris(decyloxy)phenyl)-1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine (H4)**



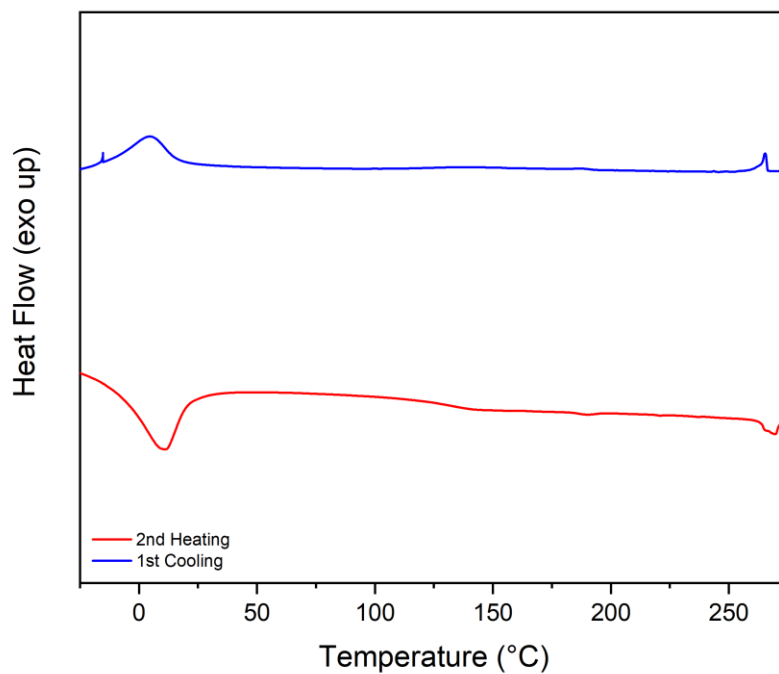
(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(decyloxy)benzoate) (Hpz_{3,4}Est_{C10})



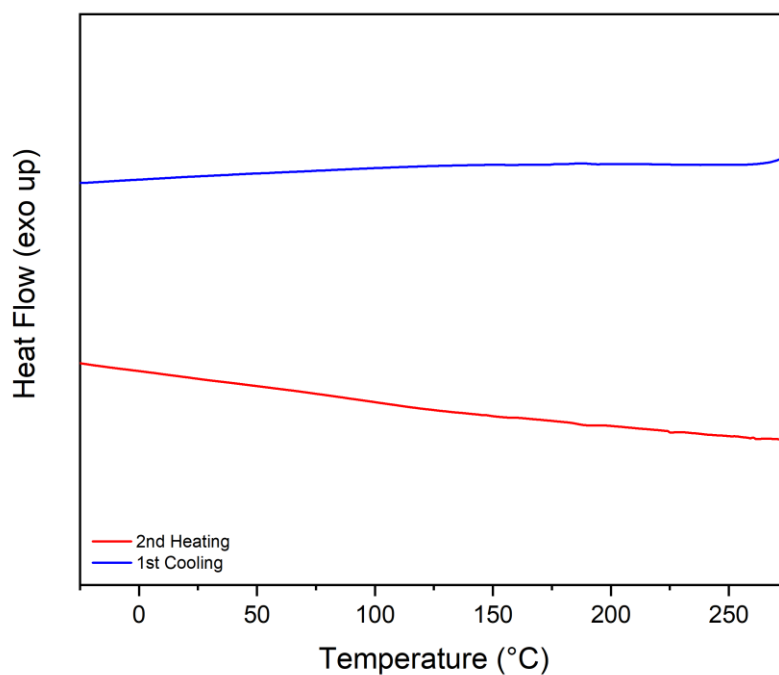
(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(dodecyloxy)benzoate) Hpz_{3,4}Est_{C12}



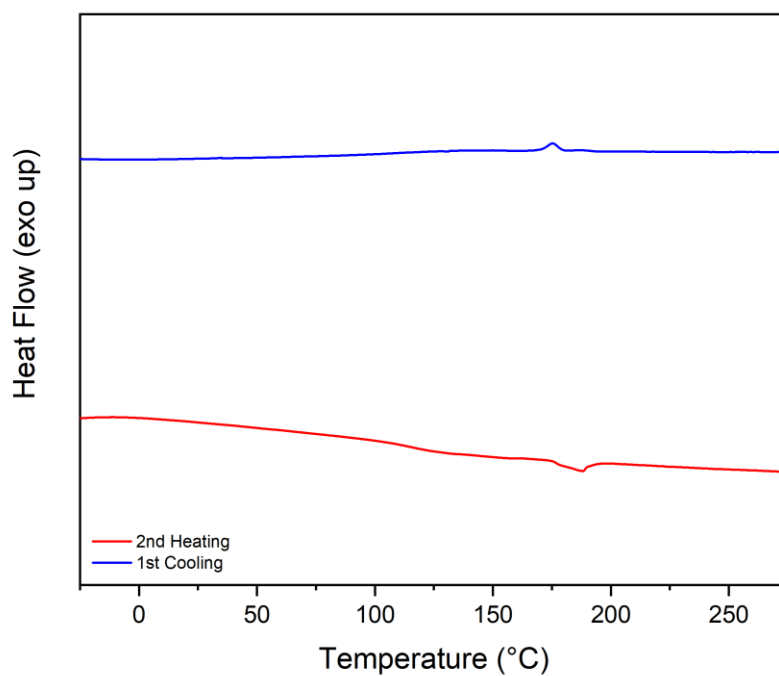
(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis(tetradecyloxy)benzoate) Hpz_{3,4}Est_{C14}



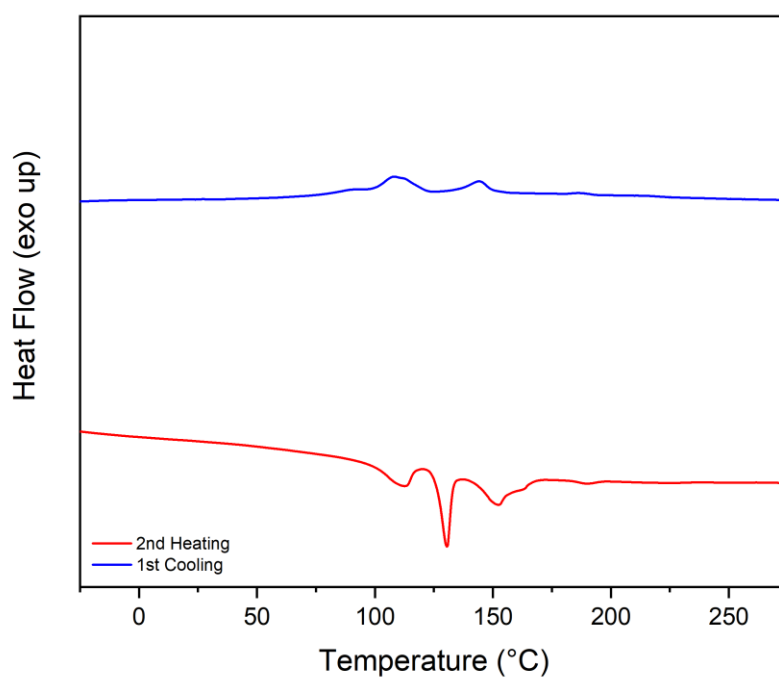
(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)benzoate) (Hpz_{3,4}Est_{8.1.1})



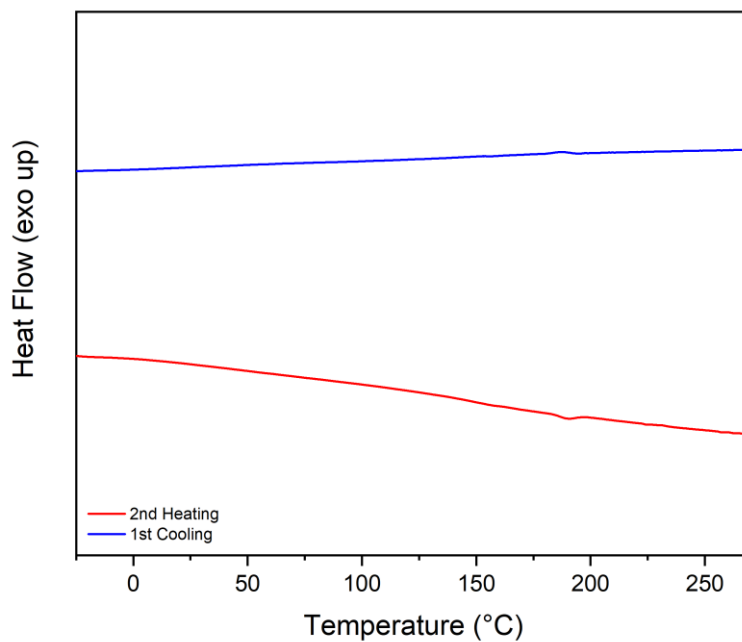
(1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl) tris(3,4,5-tris(decyloxy)benzoate) (Hpz_{3,4,5}Est₁₀)



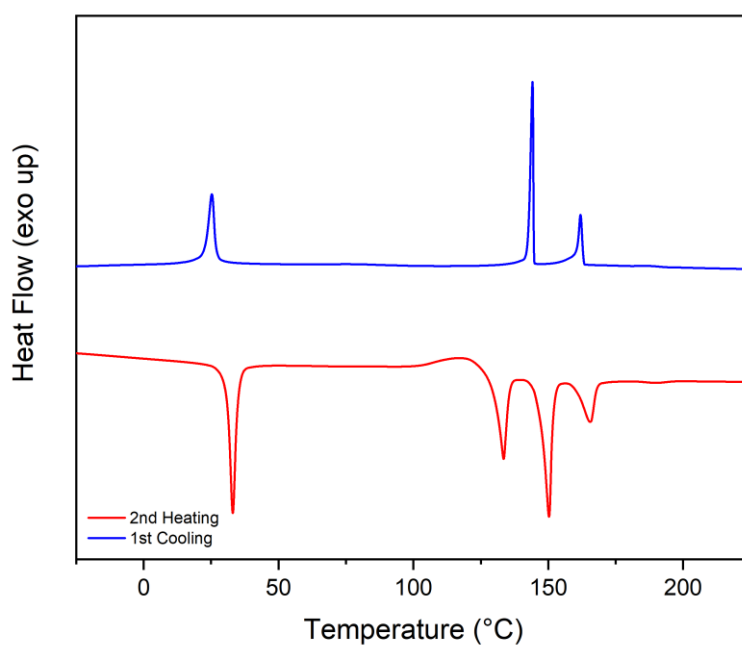
***N,N,N'*-((1,3,3a1,4,6,7,9-Heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tris(benzene-4,1-diyl))tris(3,4-bis(decyloxy)benzamide) (Hpz_{3,4}Amd_{C10})**



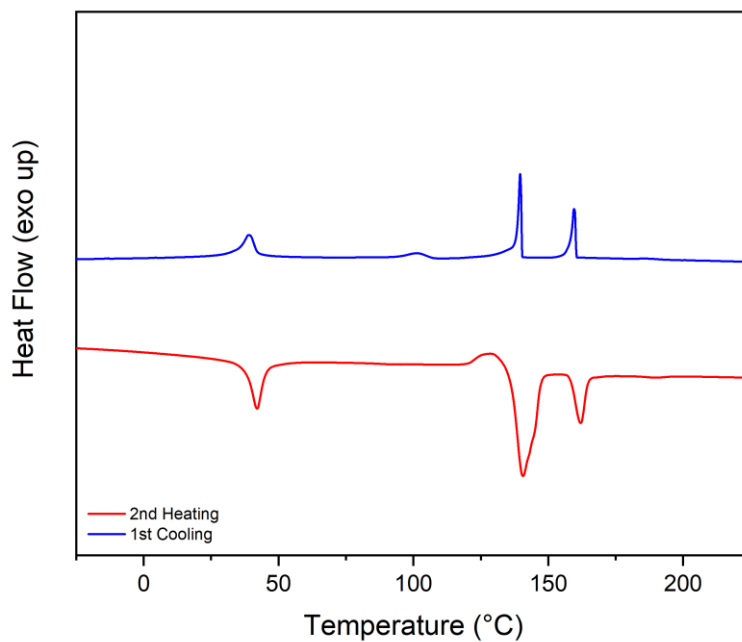
Tris(3,4-bis(decyloxy)phenyl) 4,4',4''-(1,3,3a1,4,6,7,9-heptaazaphenalene-2,5,8-triyltris(azanediyl))tribenzoate (HAZ_{3,4}Est_{inv})



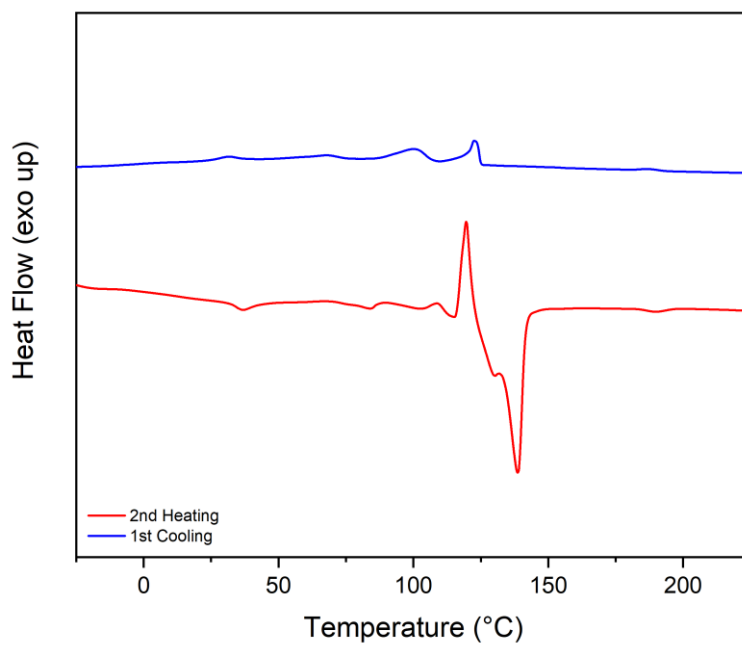
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE₈)



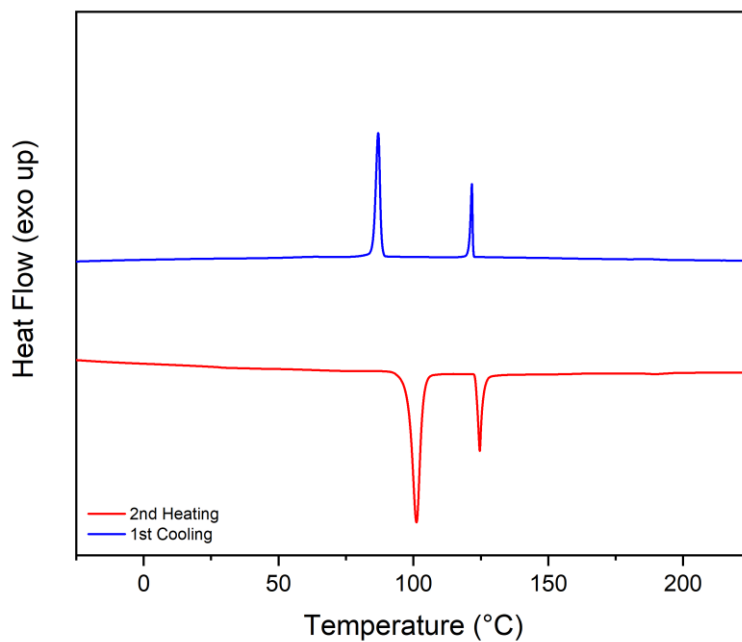
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE₁₀)



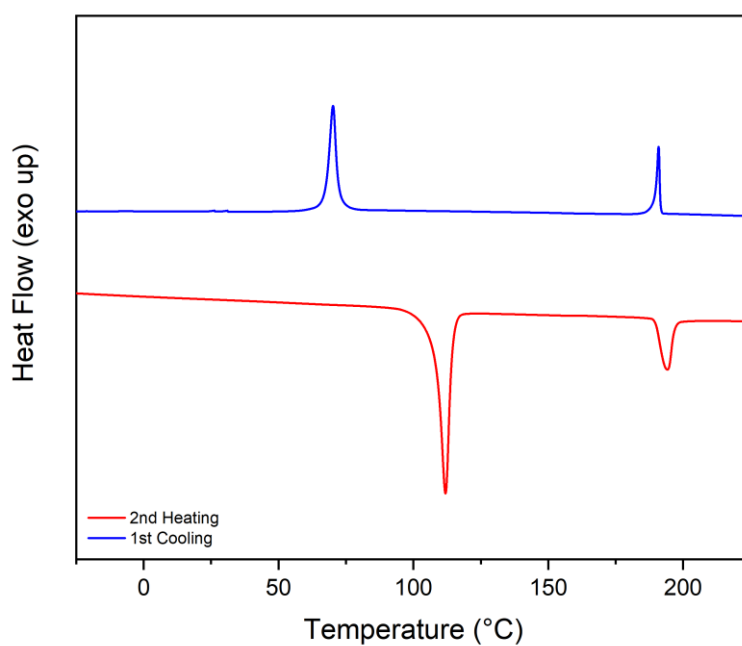
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE₁₂)



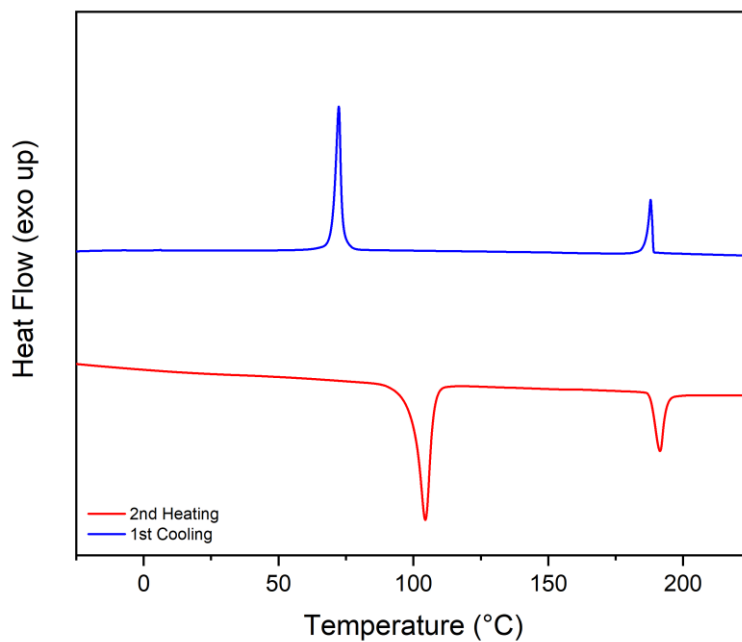
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (TOBE_{8.1.1})



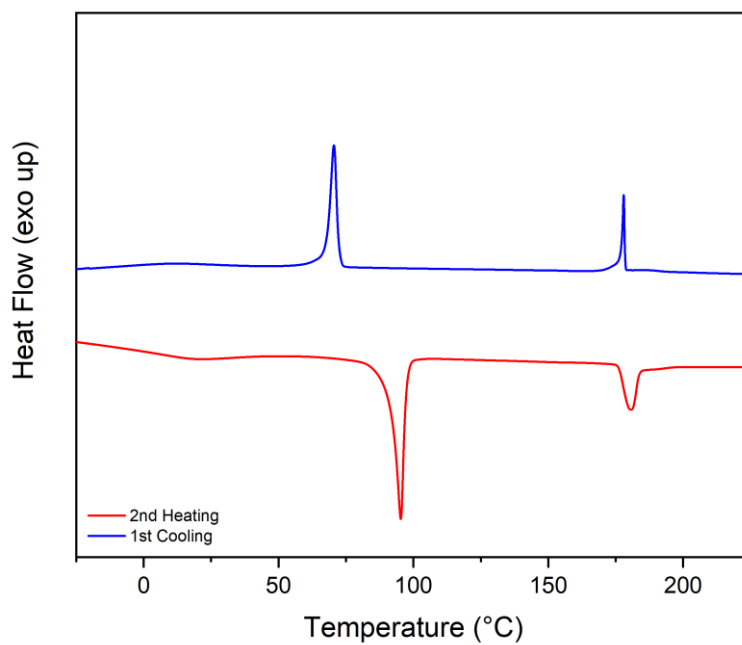
2,3,5,6-Tetrakis(5-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY₈)



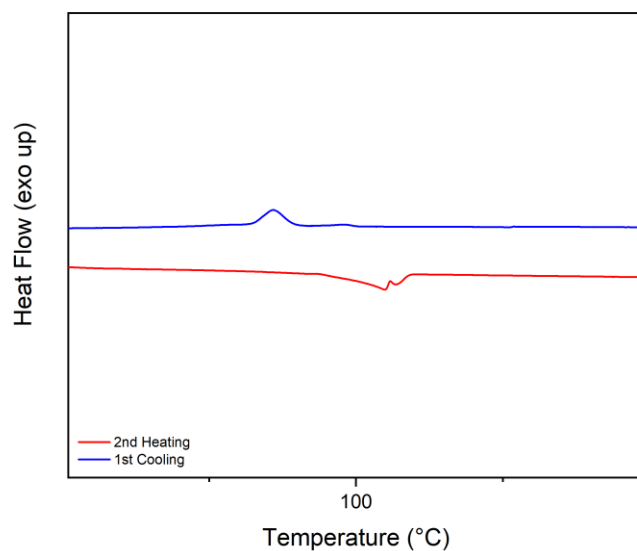
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY₁₀)



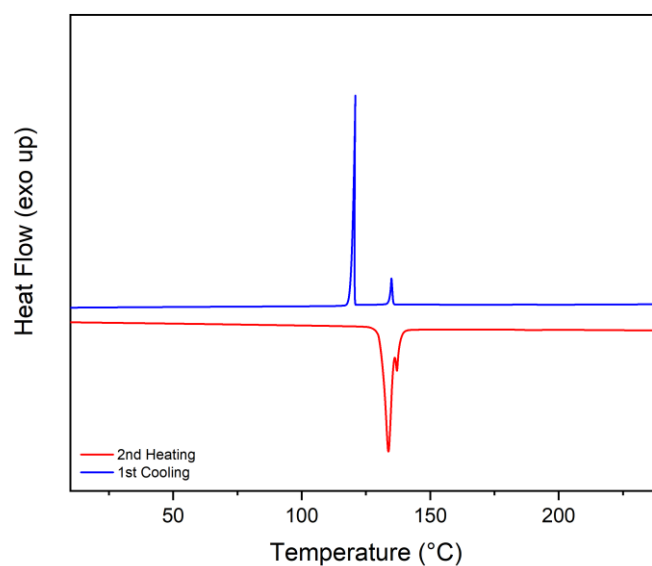
1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY₁₂)

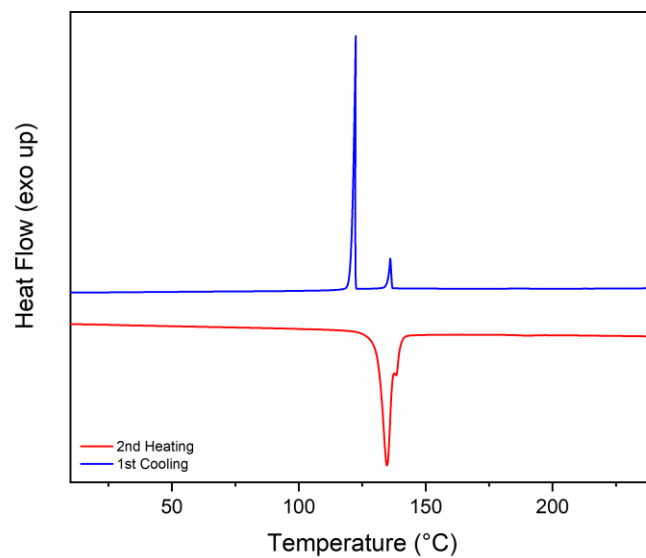
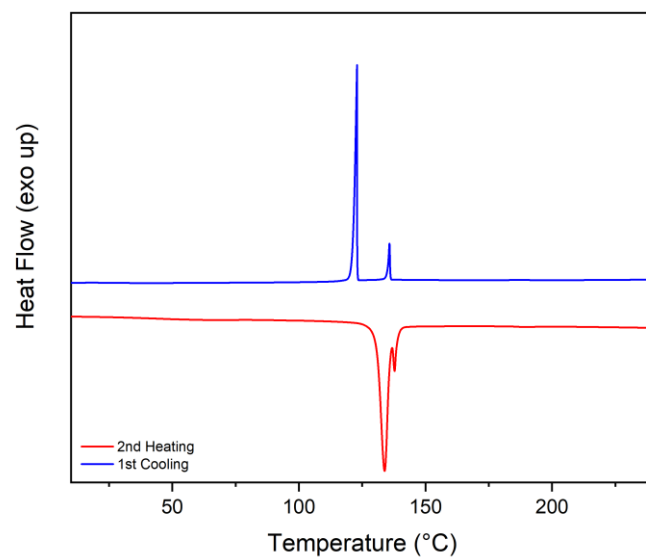


1,2,4,5-Tetrakis(5-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)pyrazine (TOPY_{8.1.1})

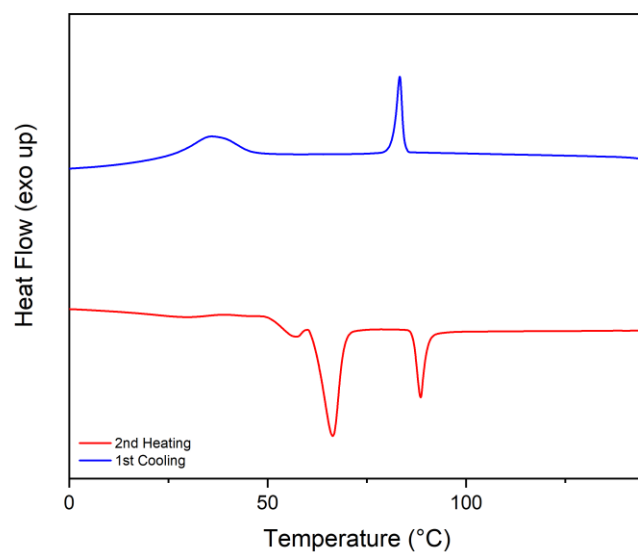


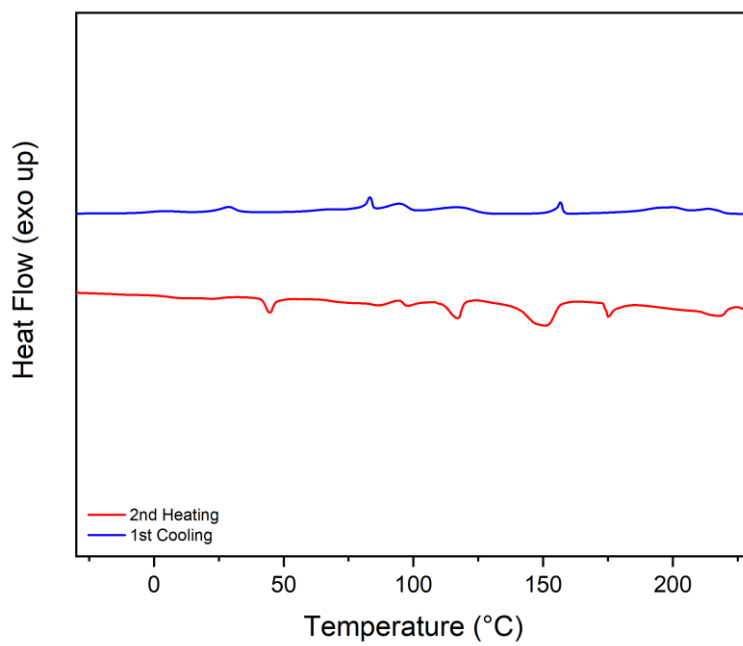
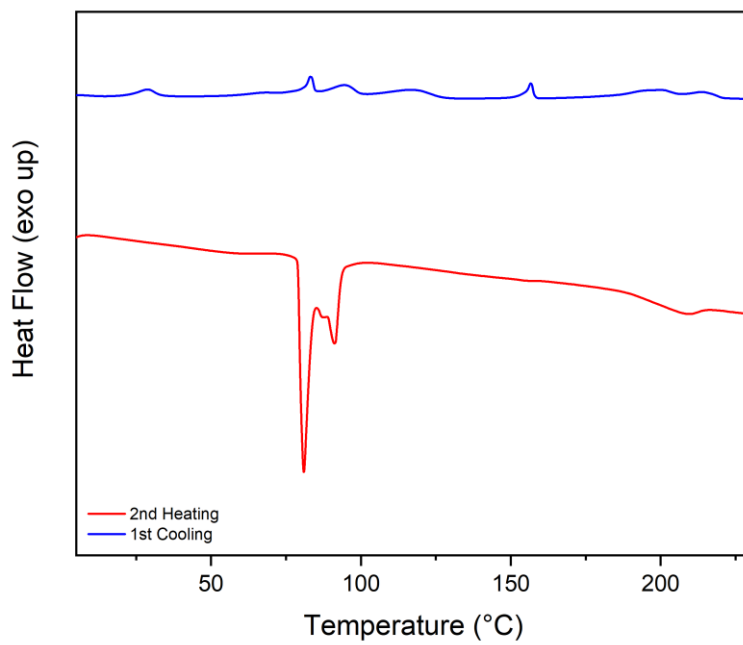
1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(octyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₈)

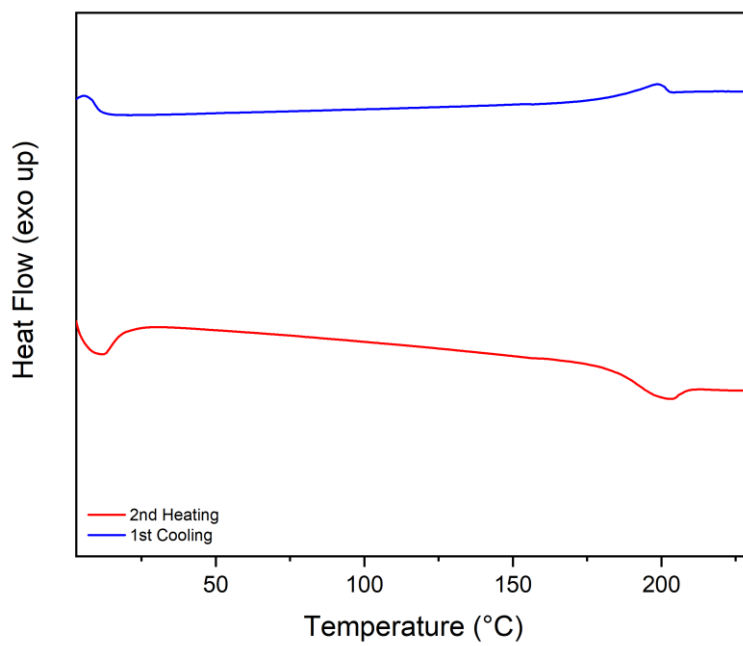
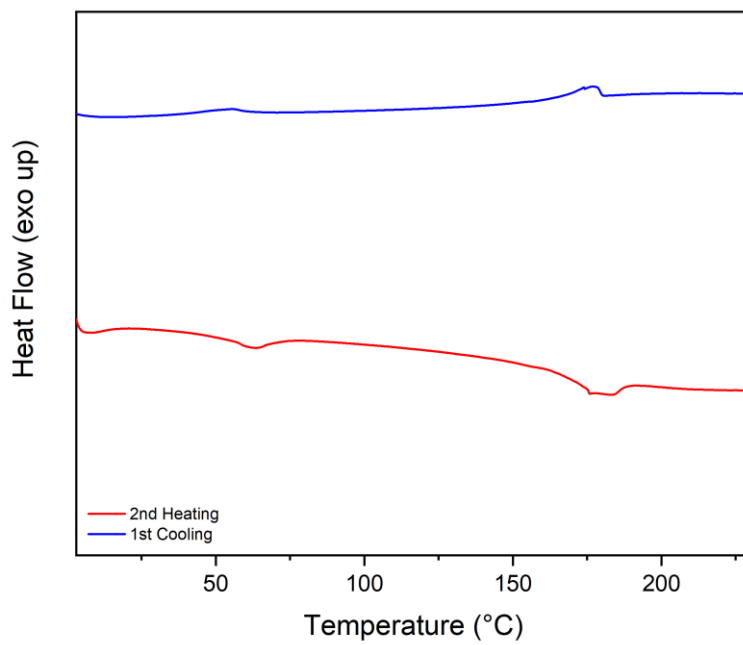


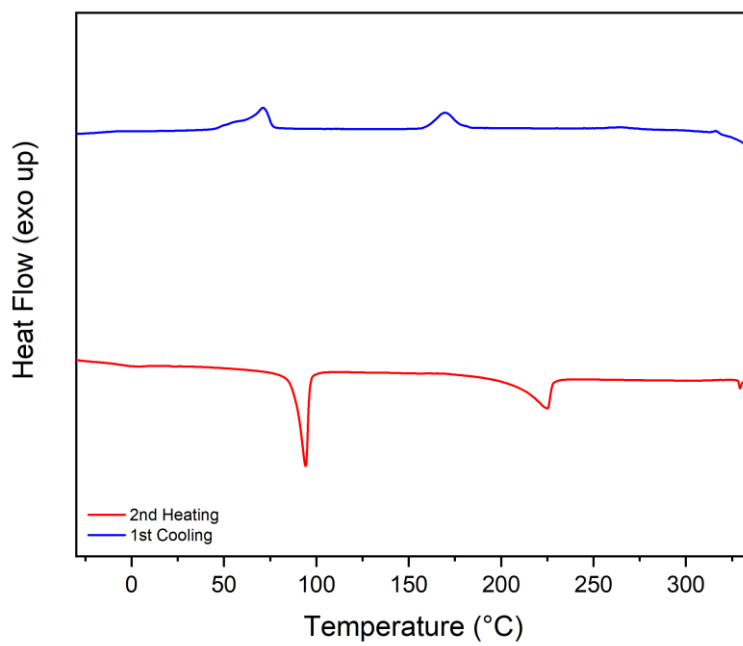
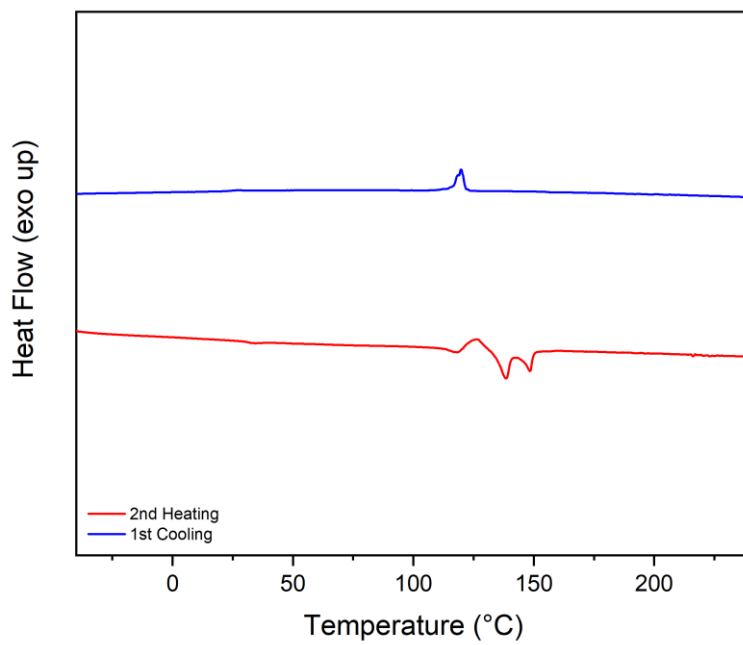
1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₁₀)**1,2,4-Tris(2-(3,4-bis(dodecyloxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB₁₂)**

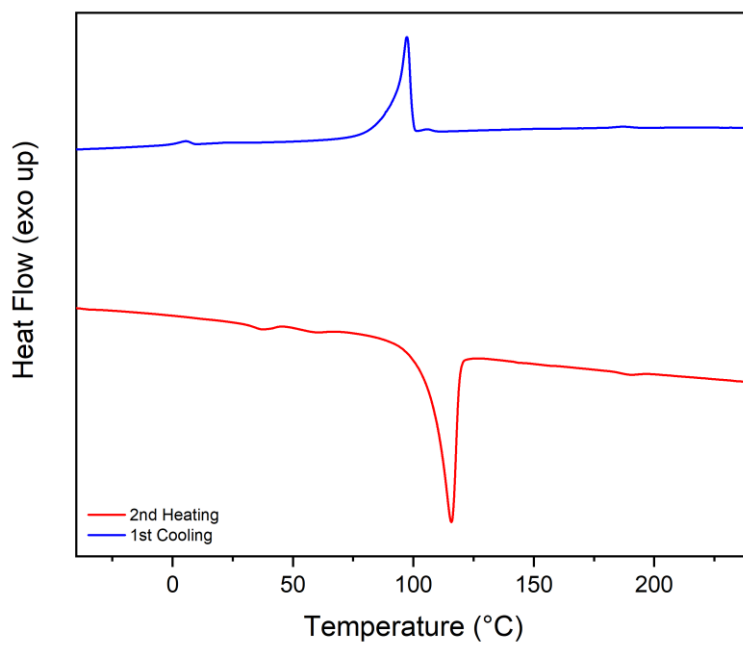
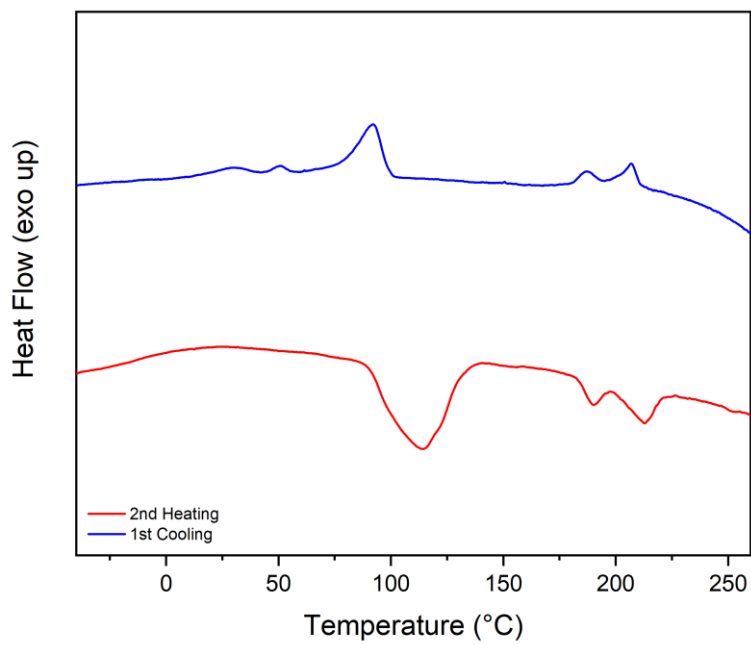
1,2,4-Tris(2-(3,4-bis((3,7-dimethyloctyl)oxy)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene (λ -TOB_{8.1.1})

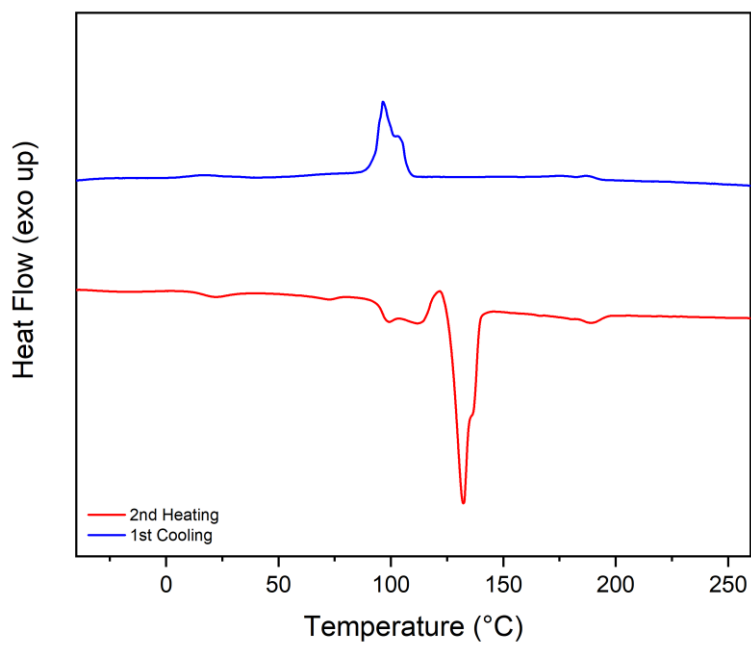
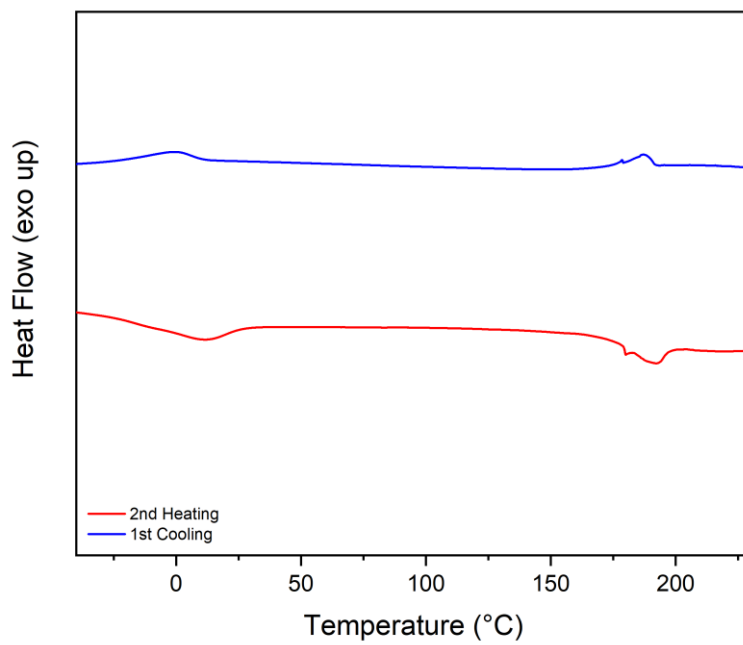


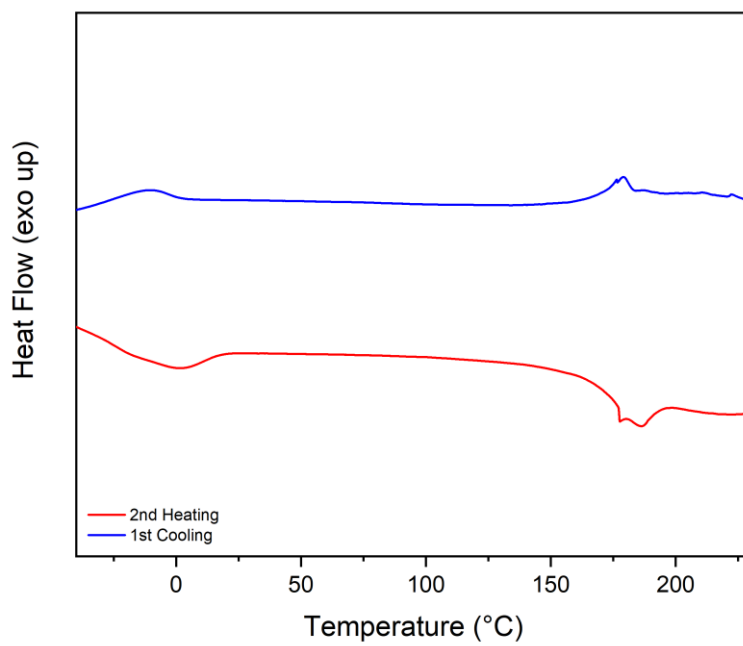
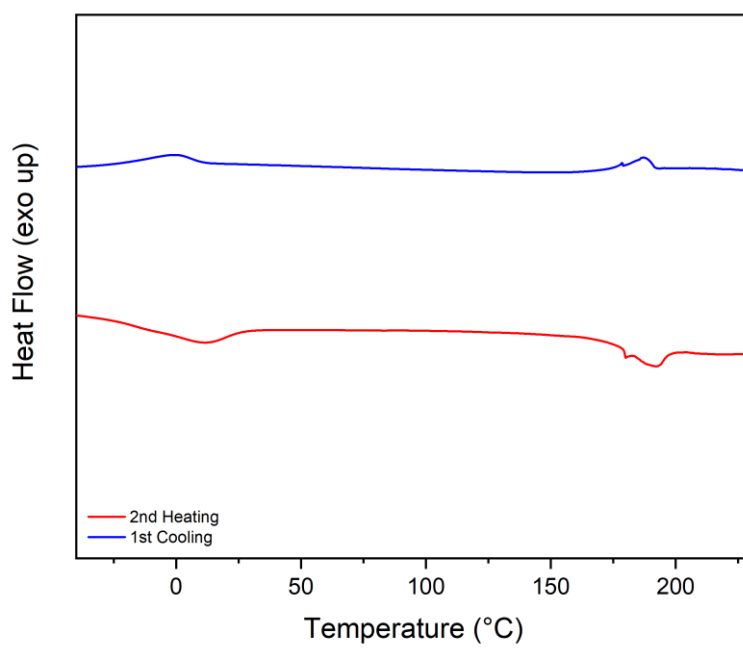
H1 x 4-Acid₁₀**H1 x 3,4-Acid₁₀**

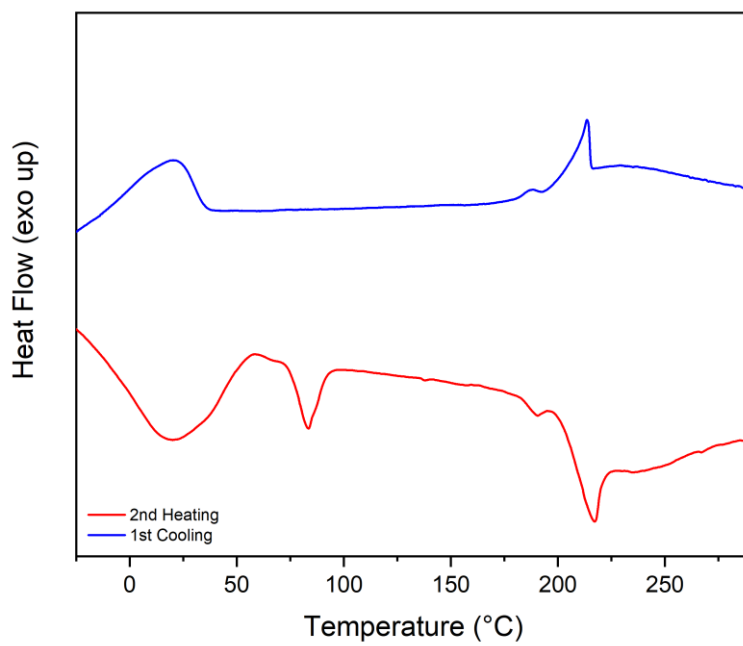
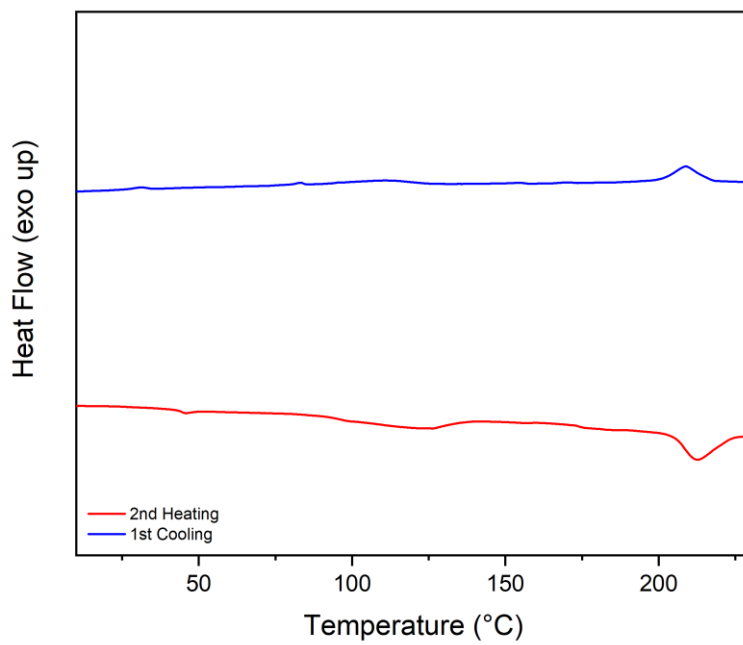
H1 x 3,5-Acid₁₀**H1 x 3,4,5-Acid₁₀**

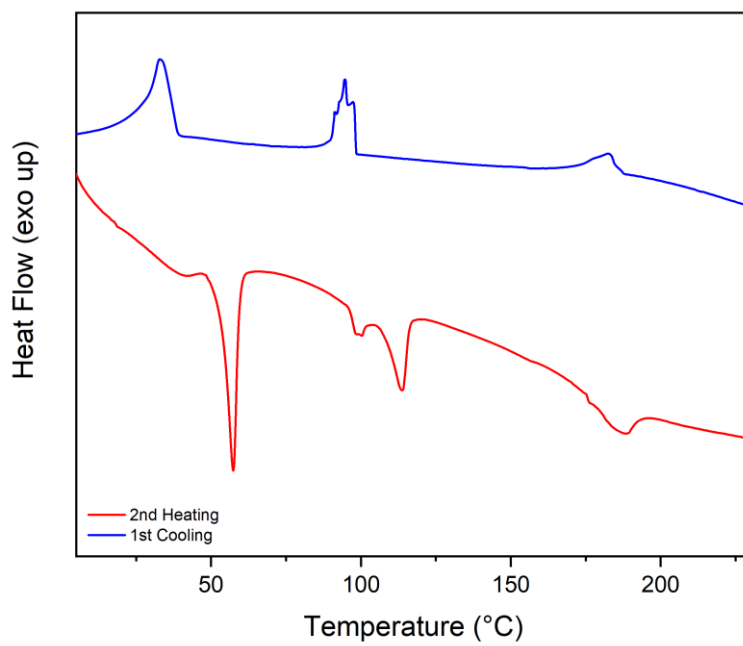
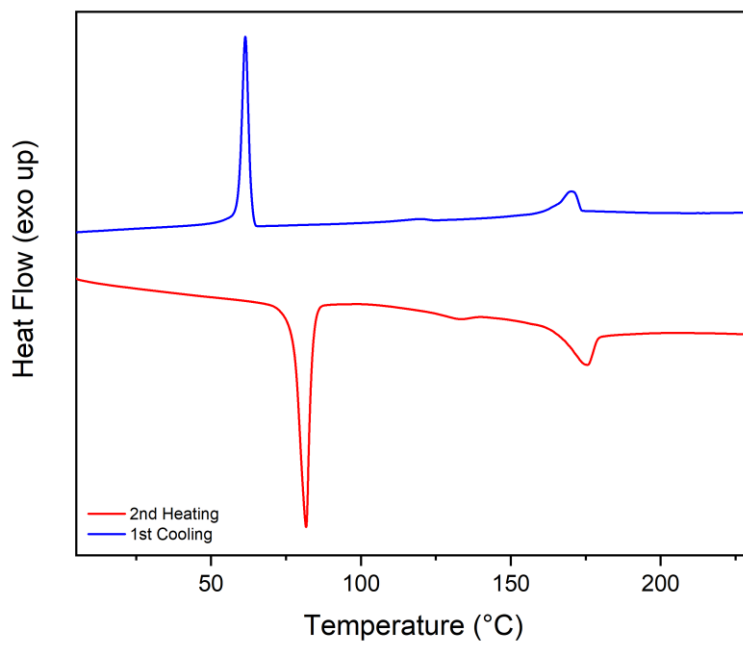
H1 x 3-Acid₁₀**H1 x 3,4-Amid₁₀**

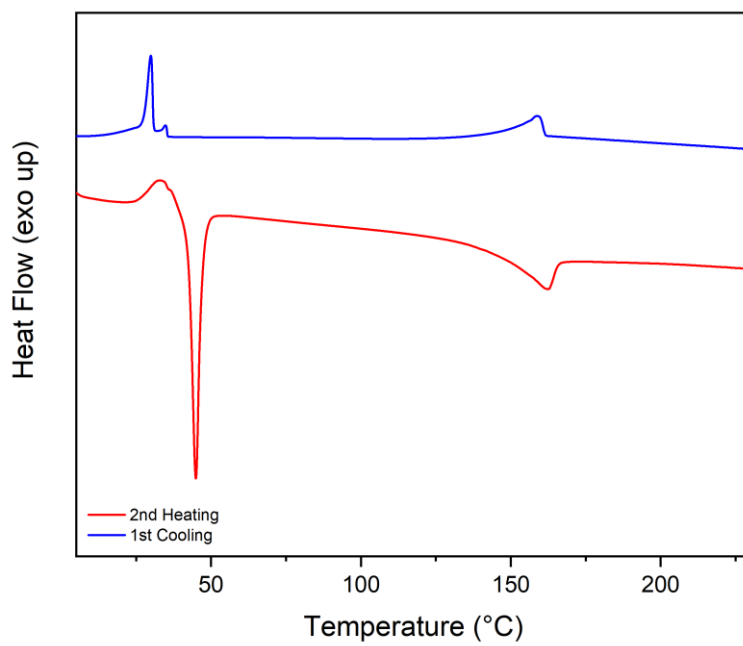
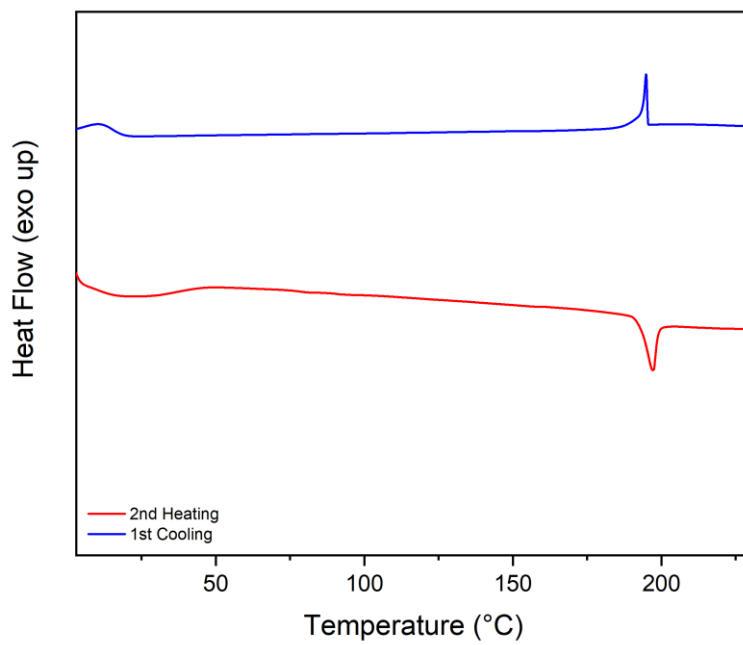
H1 x 3,4,5-Amid₁₀**H1 x 4-Amid₁₀**

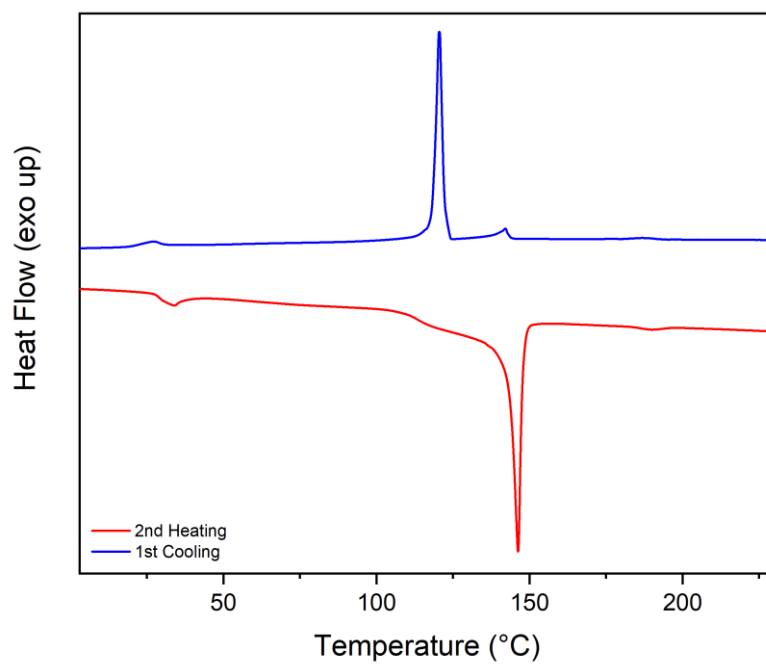
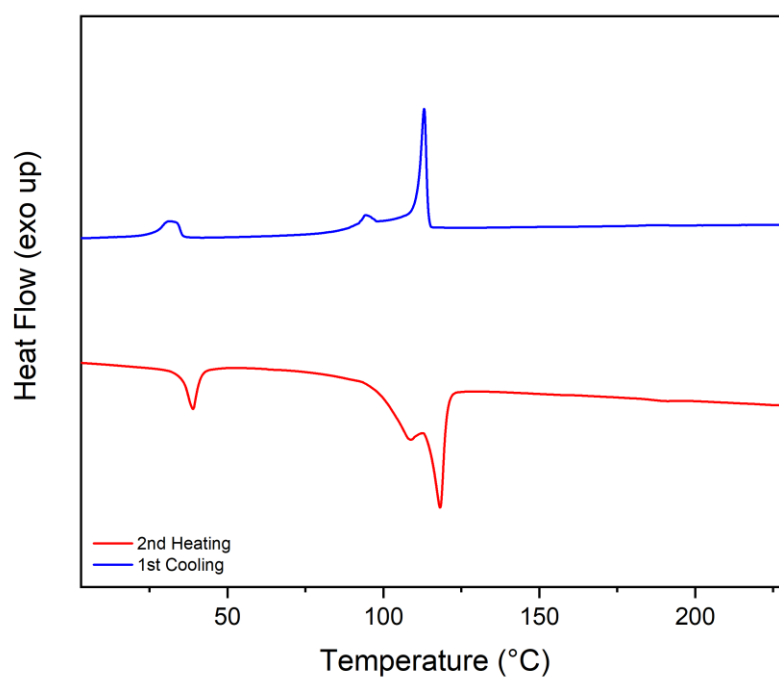
H1 x 3,4-Amid₁₂**H1 x 3,4-Acid_{8.1.1}**

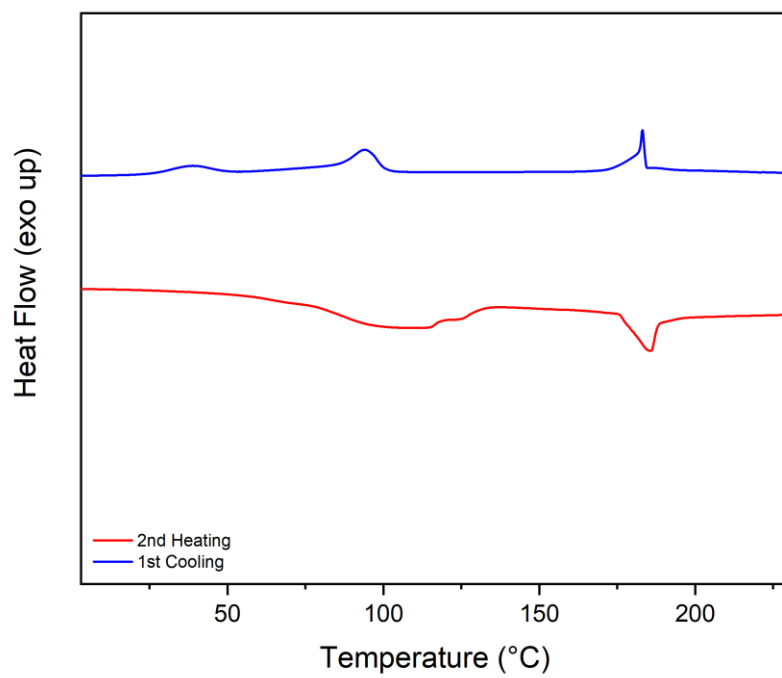
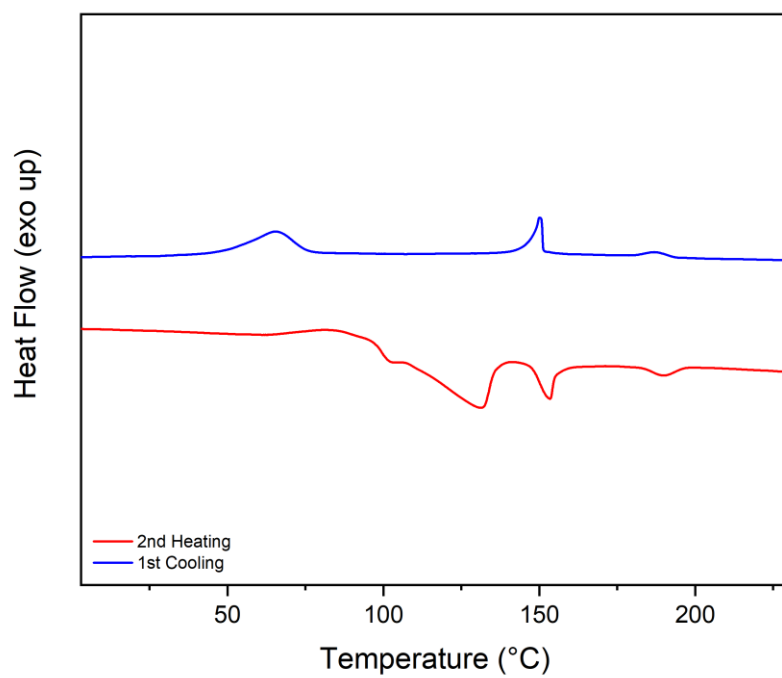
H1 x 3,4-Acid₍₋₎8.1.1***H1 x 3,4-Acid₁₂**

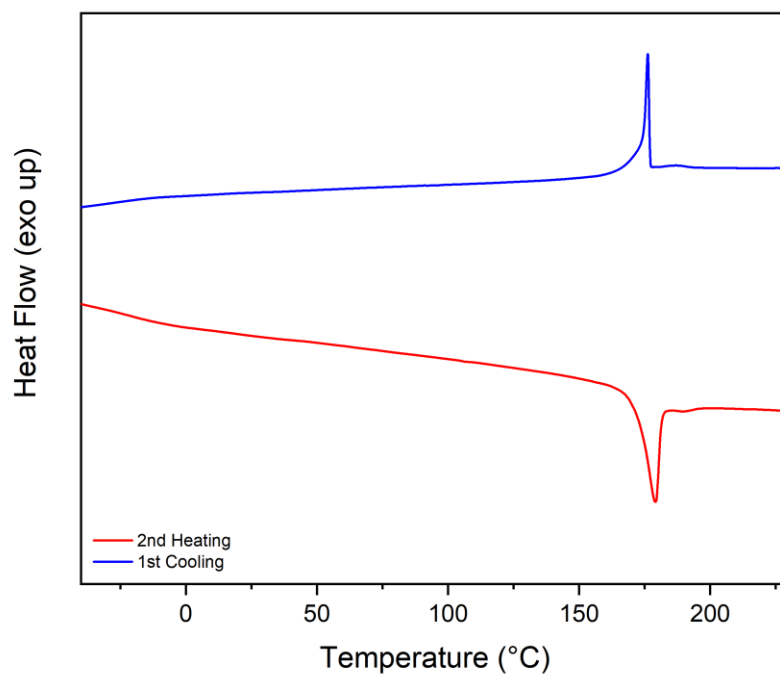
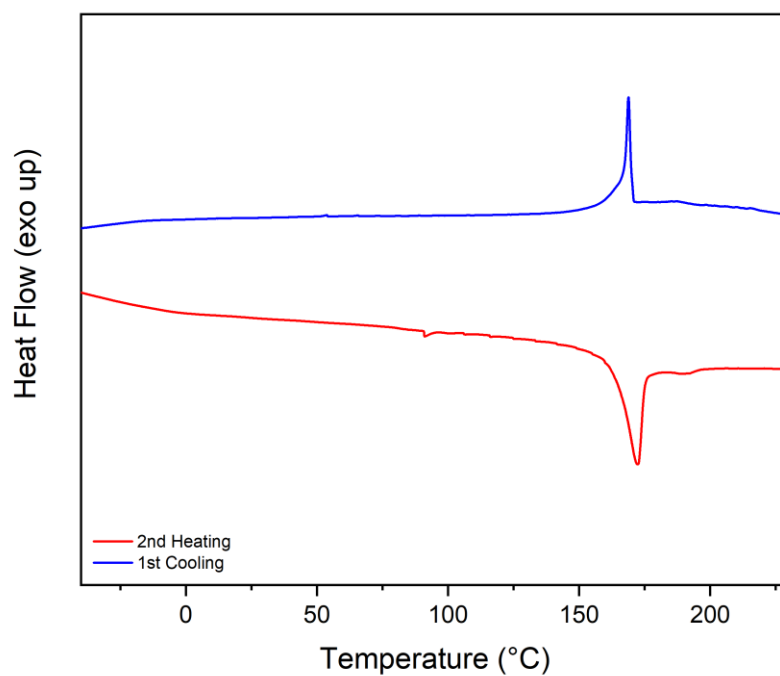
H1 x 3,4-Acid₁₄**H2 x 4-Acid₁₀**

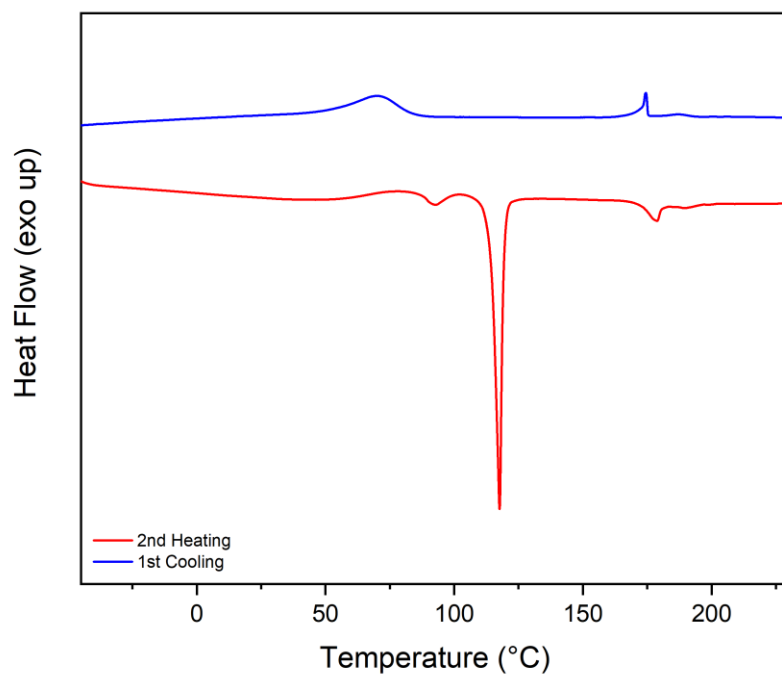
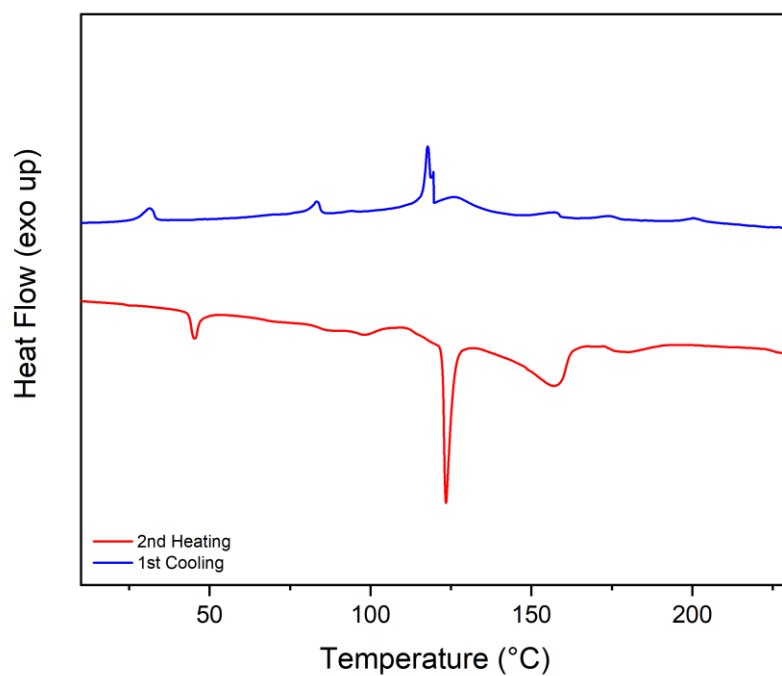
H2 x 3,4-Acid₁₀**H2 x 3,5-Acid₁₀**

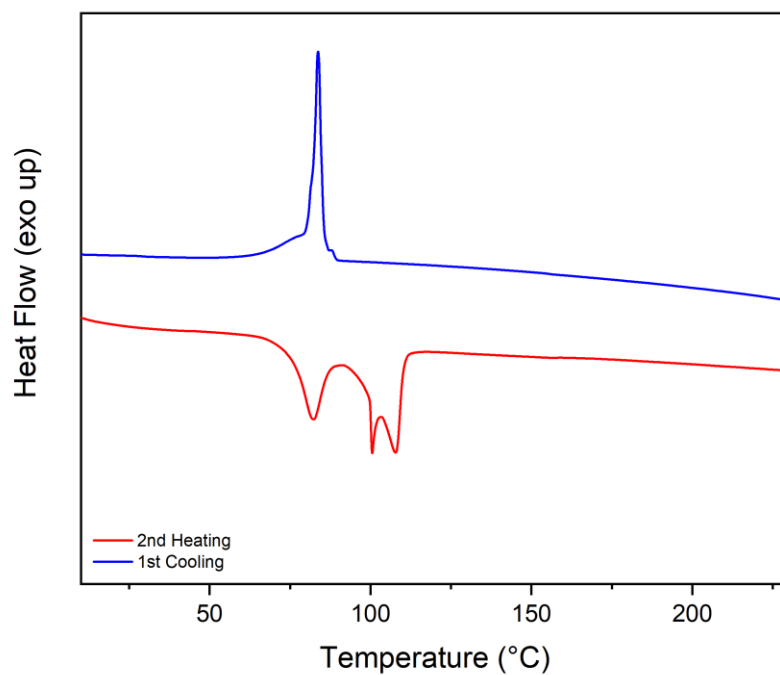
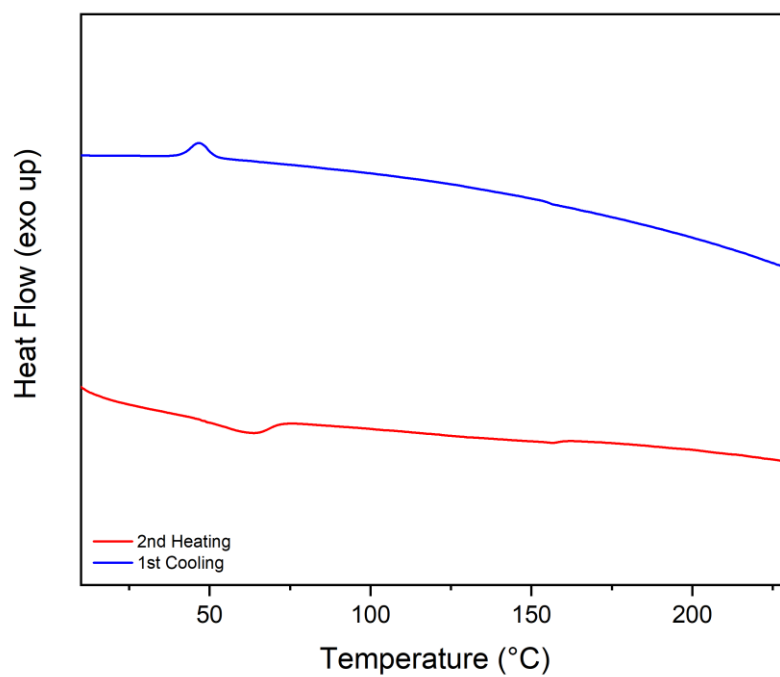
H2 x 3,4,5-Acid₁₀**H2 x 3-Acid₁₀**

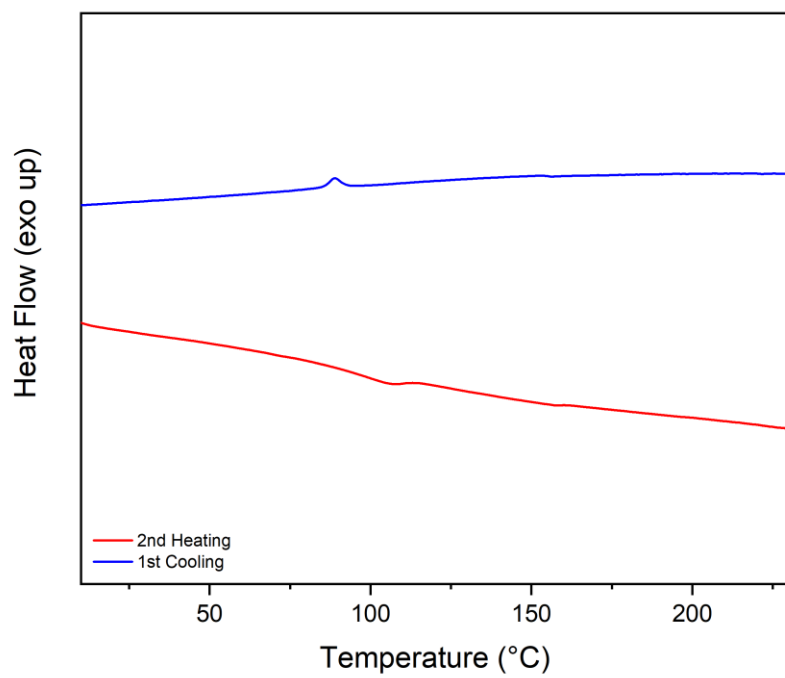
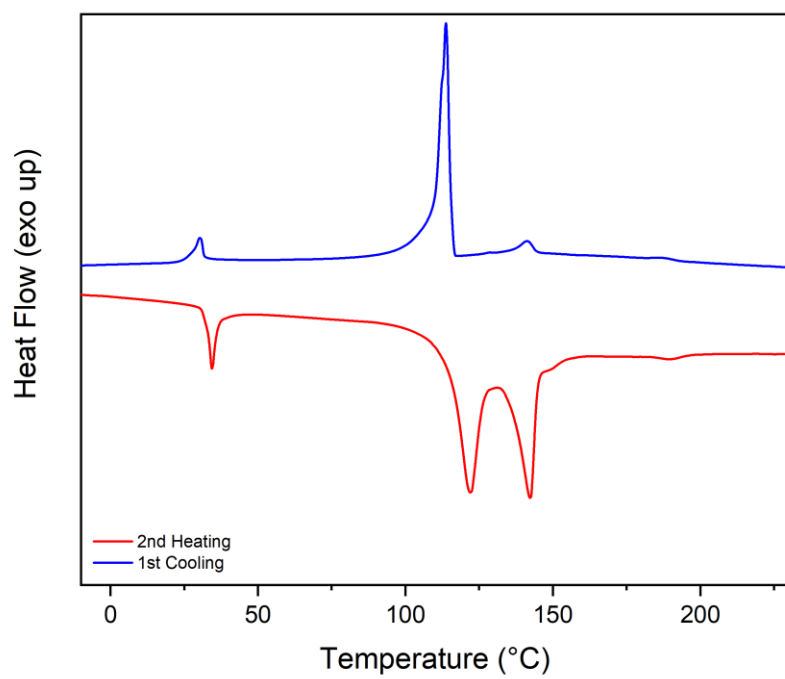
H2 x 3,4-Amid₁₀**H2 x 3,4,5-Amid₁₀**

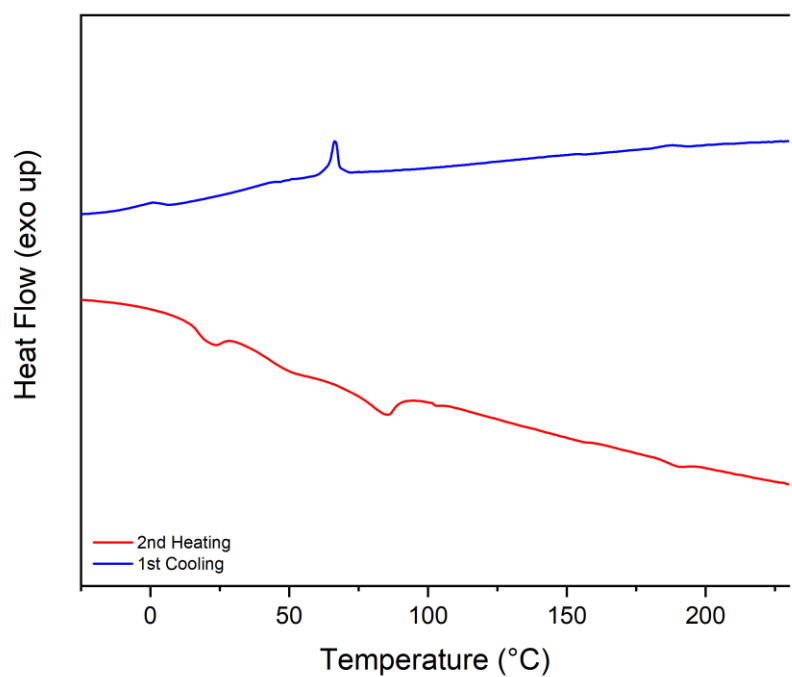
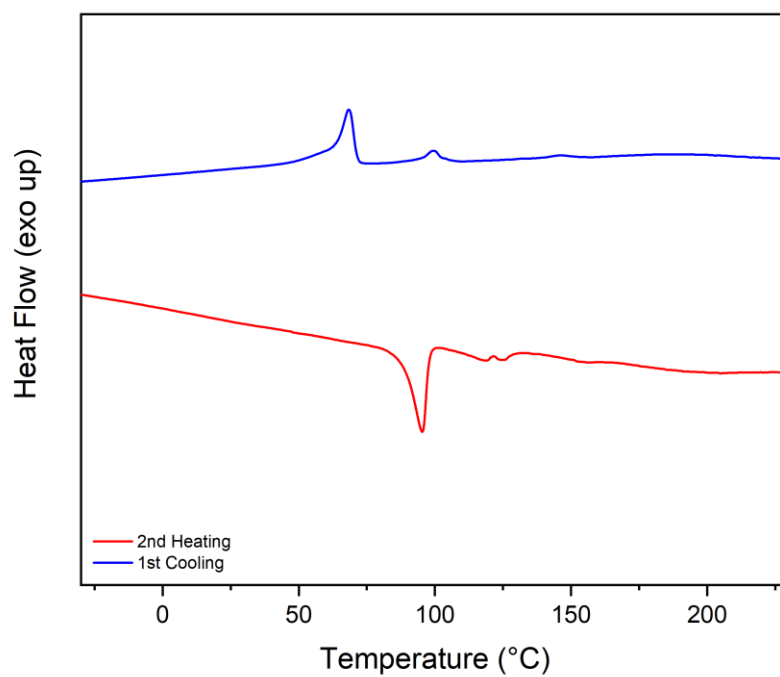
H2 x 4-Amid₁₀**H2 x 3,4-Amid₁₂**

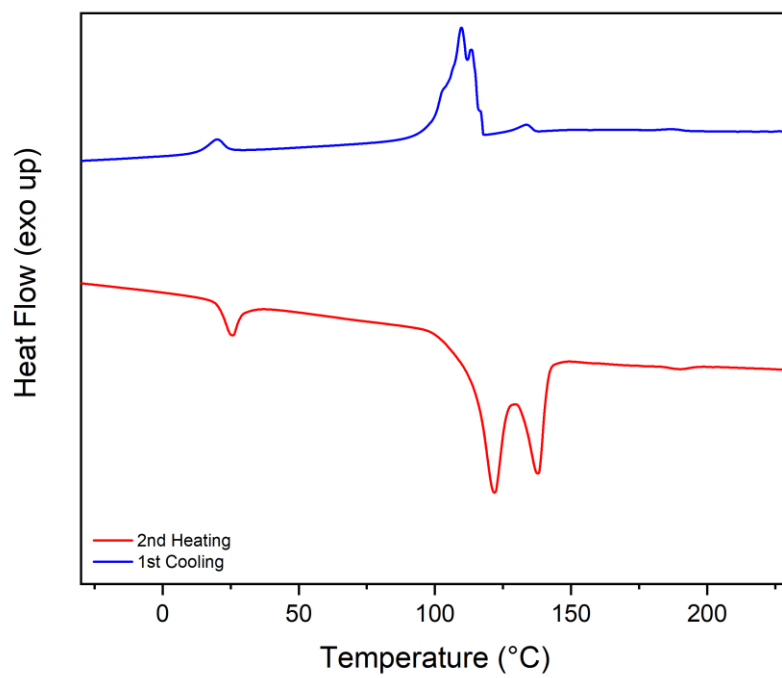
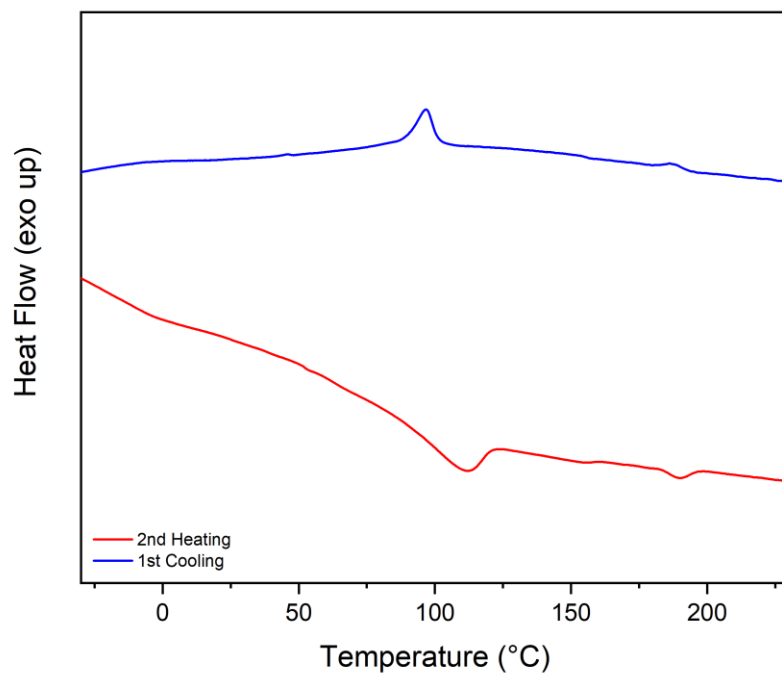
H2 x 3,4-Acid_{8.1.1}**H2 x 3,4-Acid_{(-)8.1.1*}**

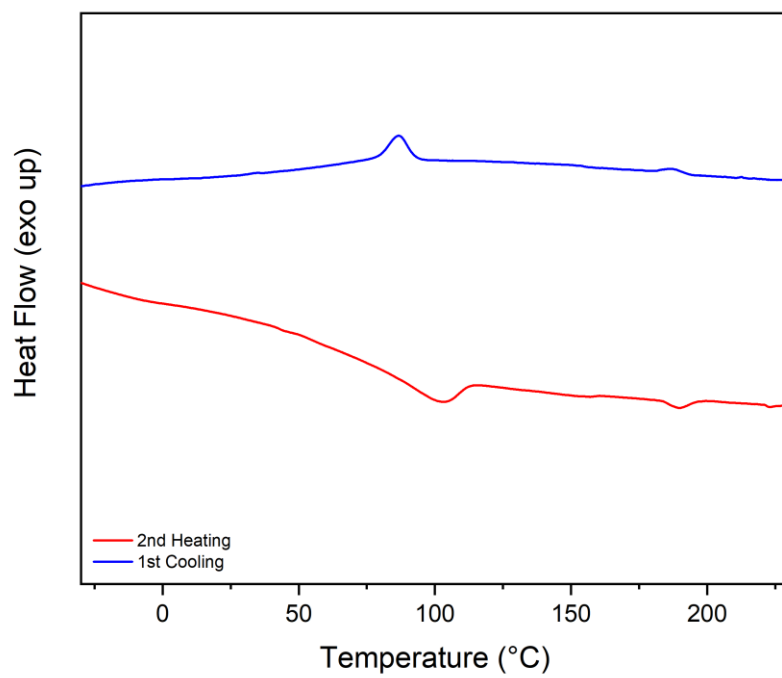
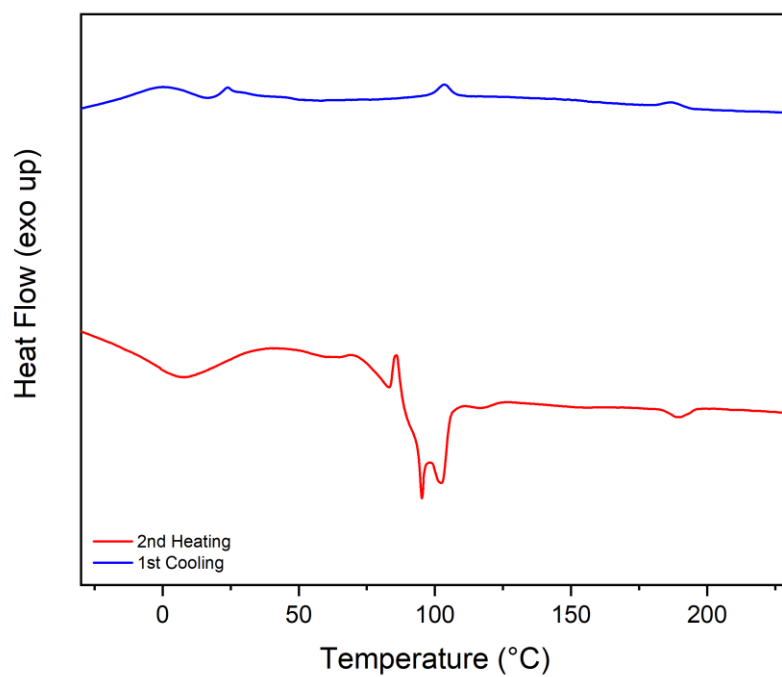
H2 x 3,4-Acid₁₄**H3 x 4-Acid₁₀**

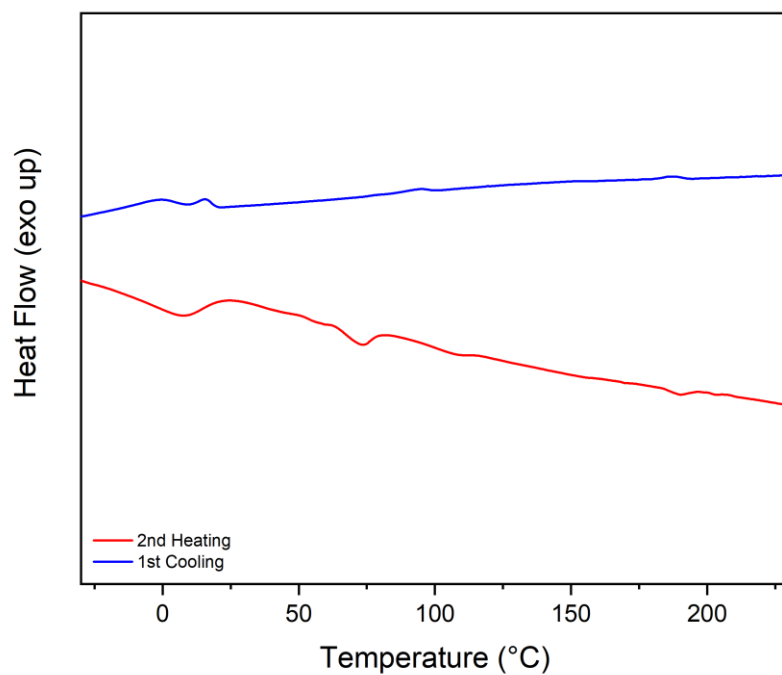
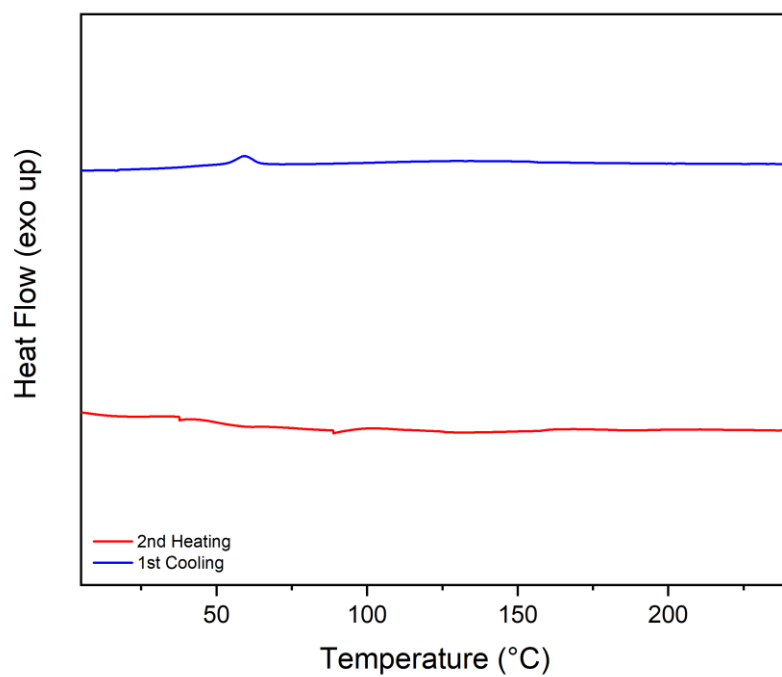
H3 x 3,4-Acid₁₀**H3 x 3,4,5-Acid₁₀**

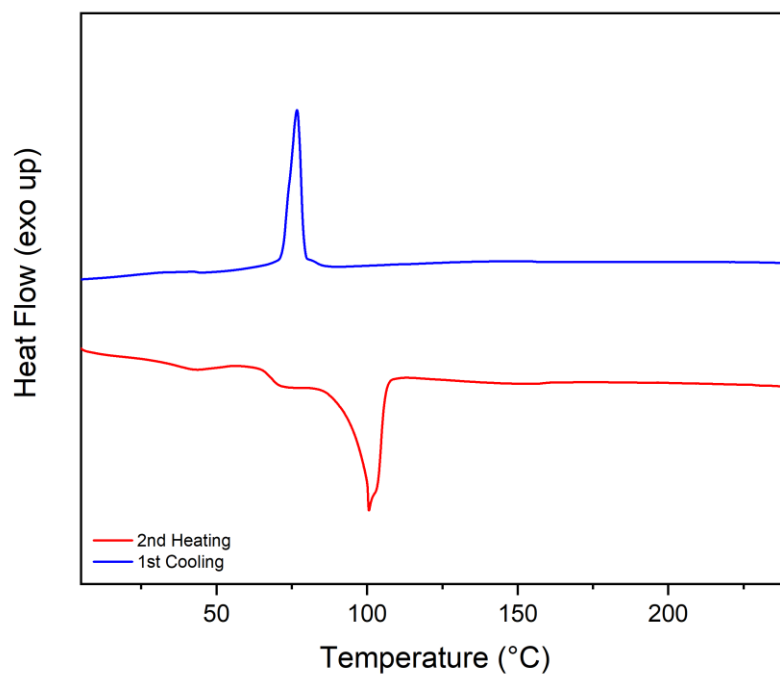
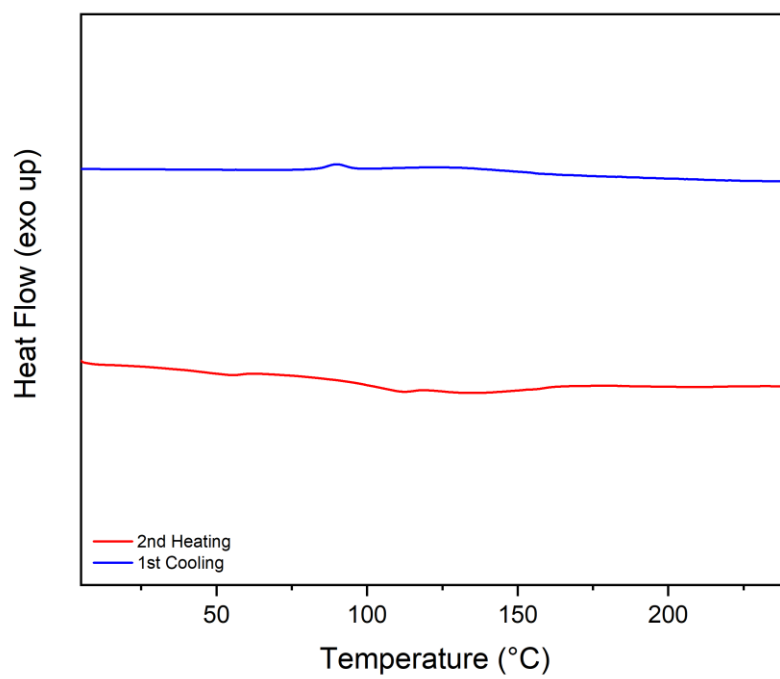
H3 x 3-Acid₁₀**H3 x 3,4-Amid₁₀**

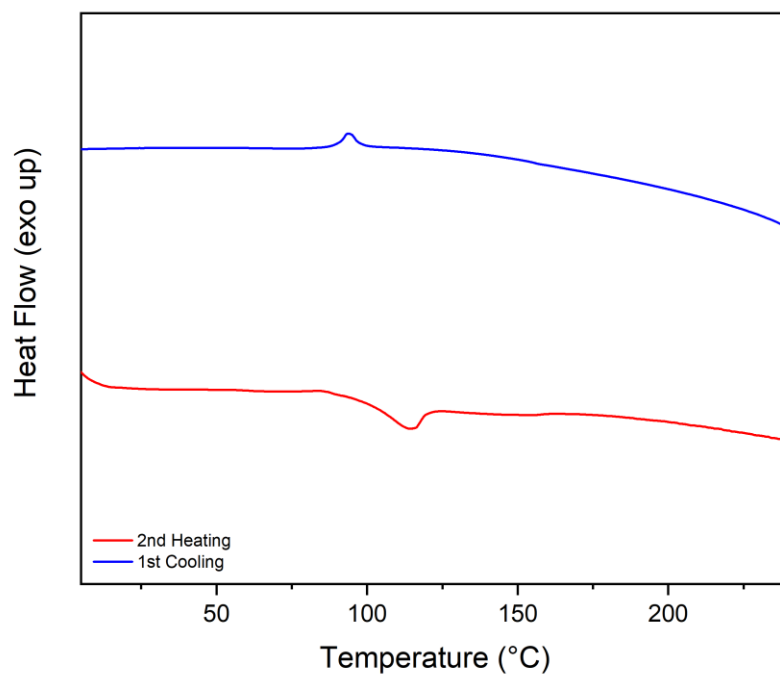
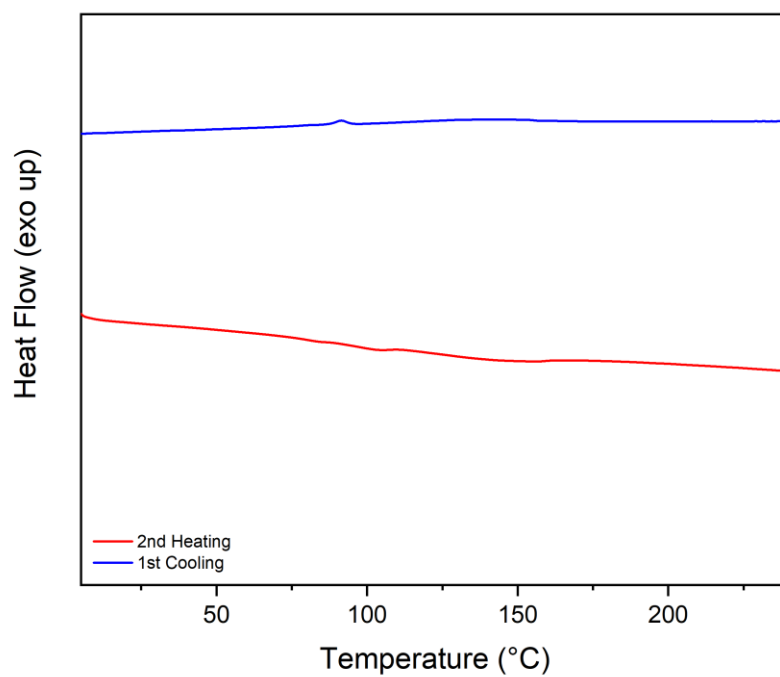
H3 x 3,4,5-Amid₁₀**H3 x 4-Amid₁₀**

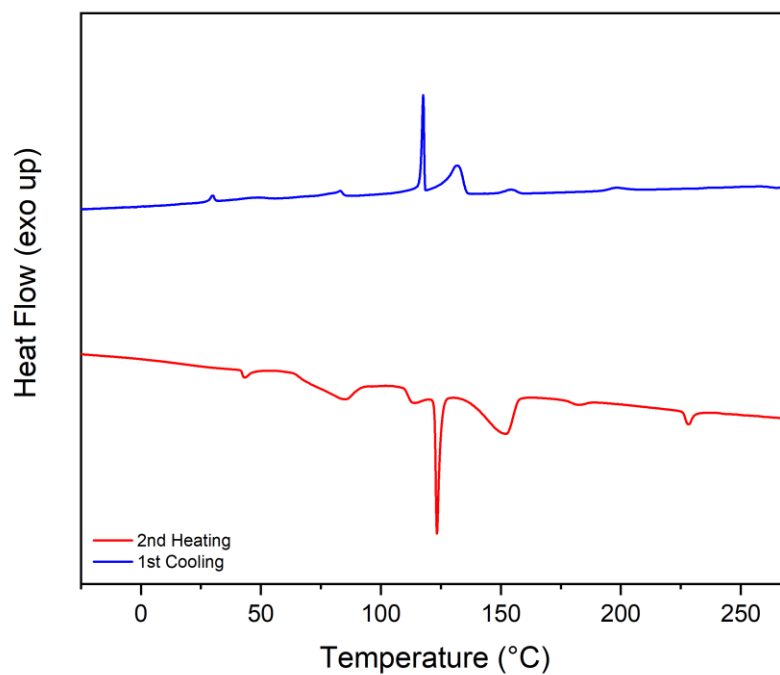
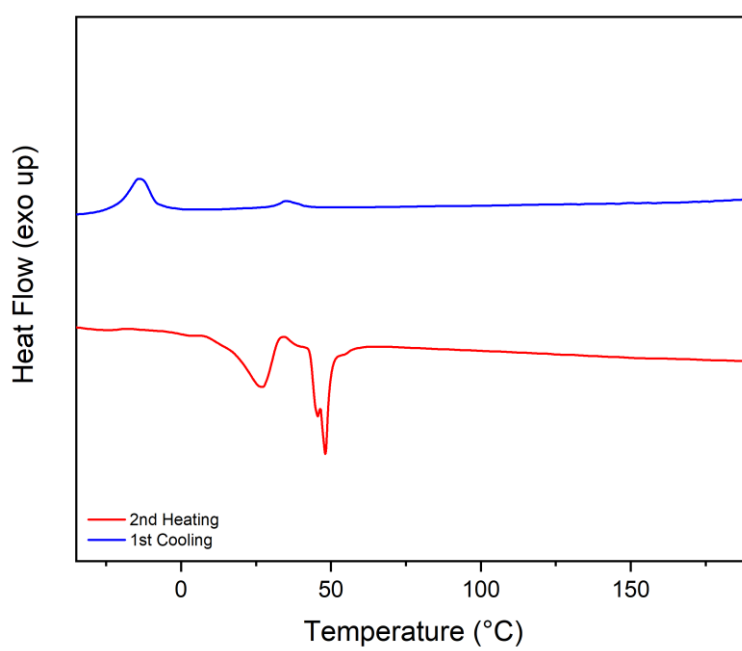
H3 x 3,4-Amid₁₂**H3 x 3,4-Acid_{8.1.1}**

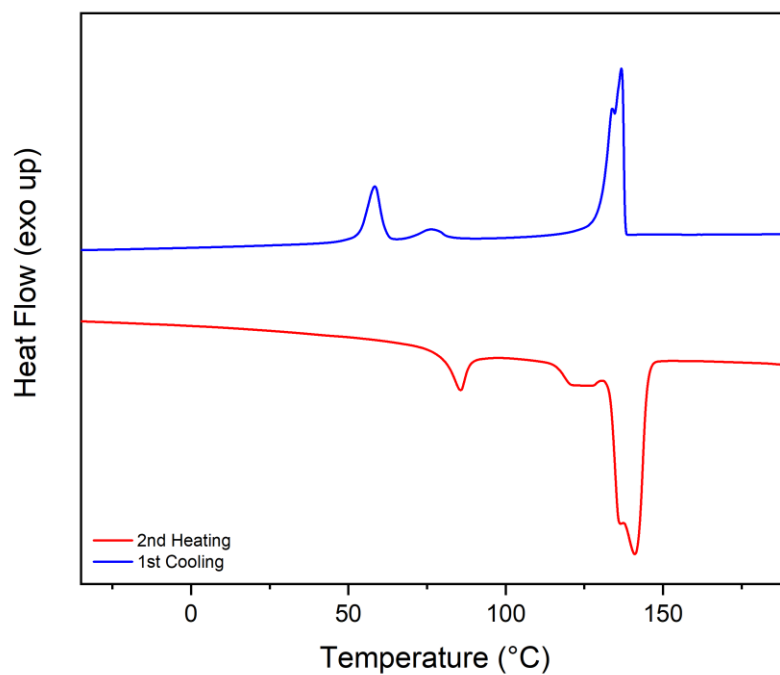
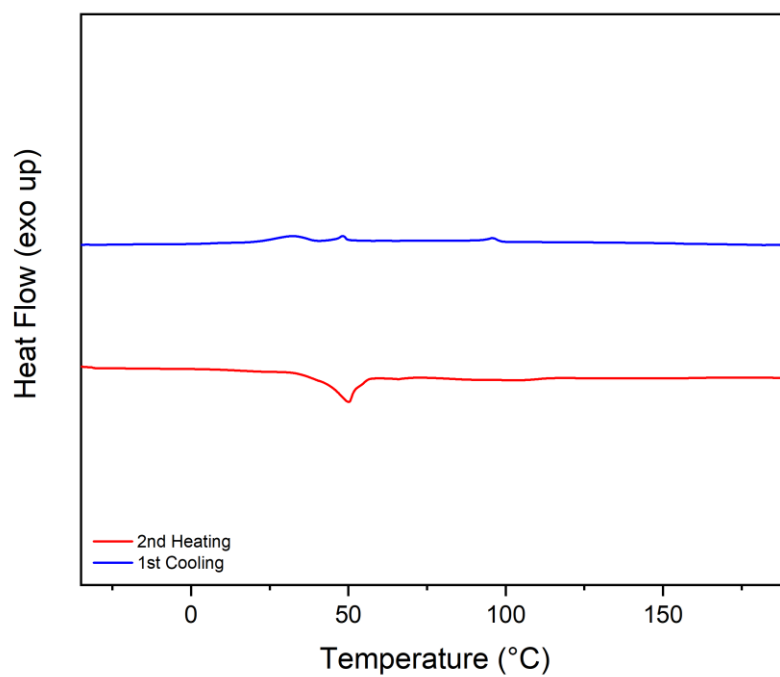
H3 x 3,4-Acid₍₋₎8.1.1***H3 x 3,4-Acid₁₂**

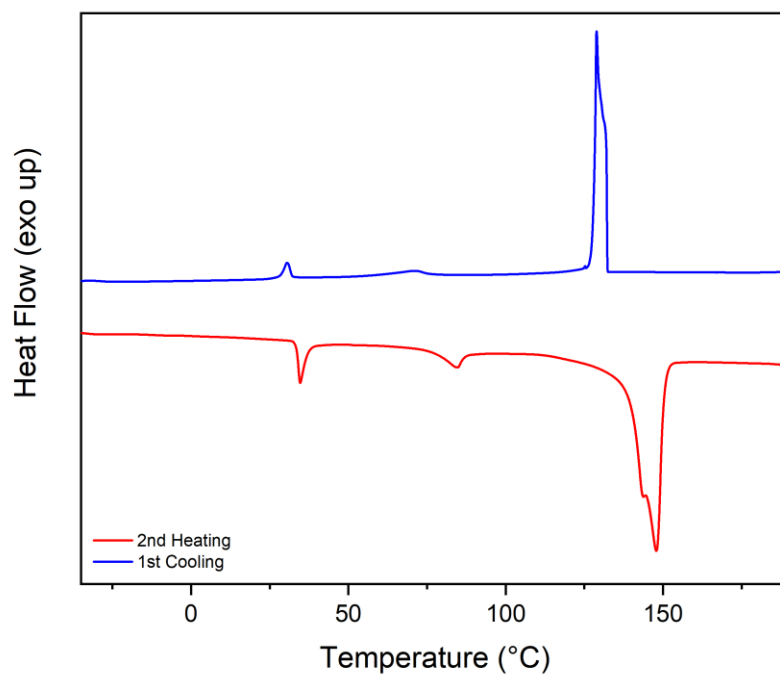
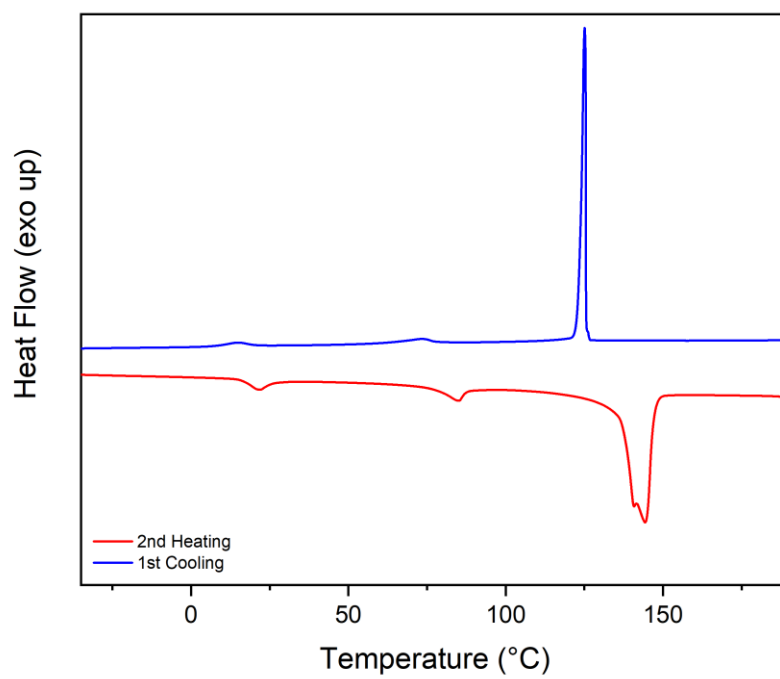
H3 x 3,4-Acid₁₄**H4 x 4-Acid₁₀**

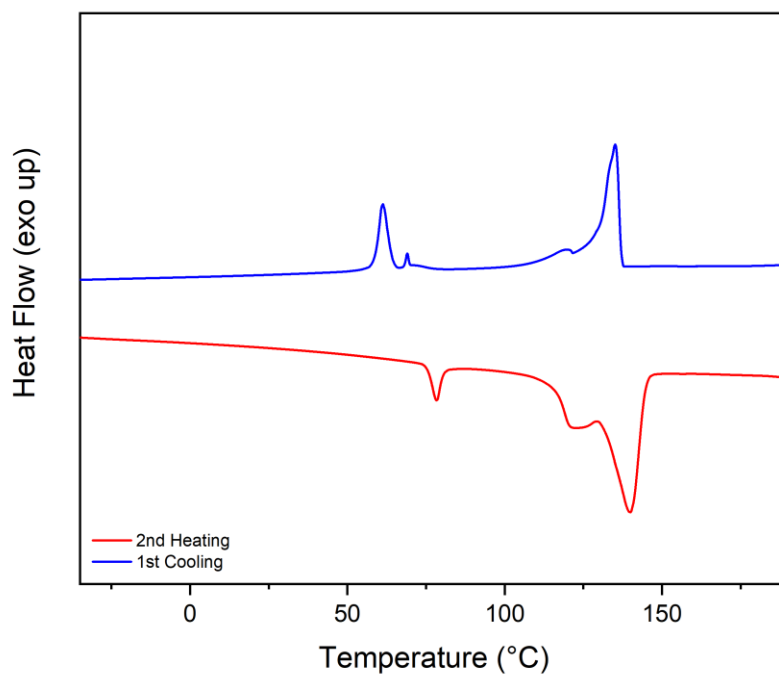
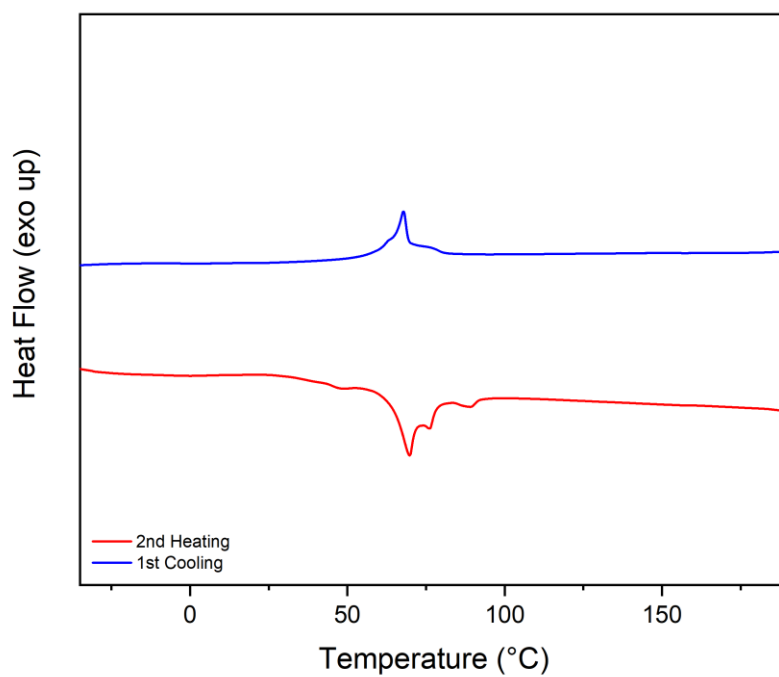
H4 x 3,4-Acid₁₀**H4 x 3,5-Acid₁₀**

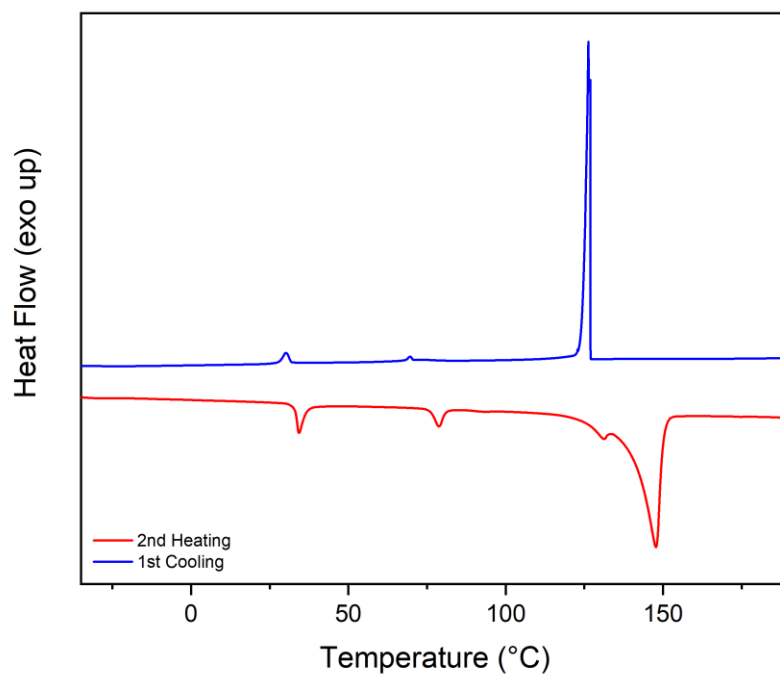
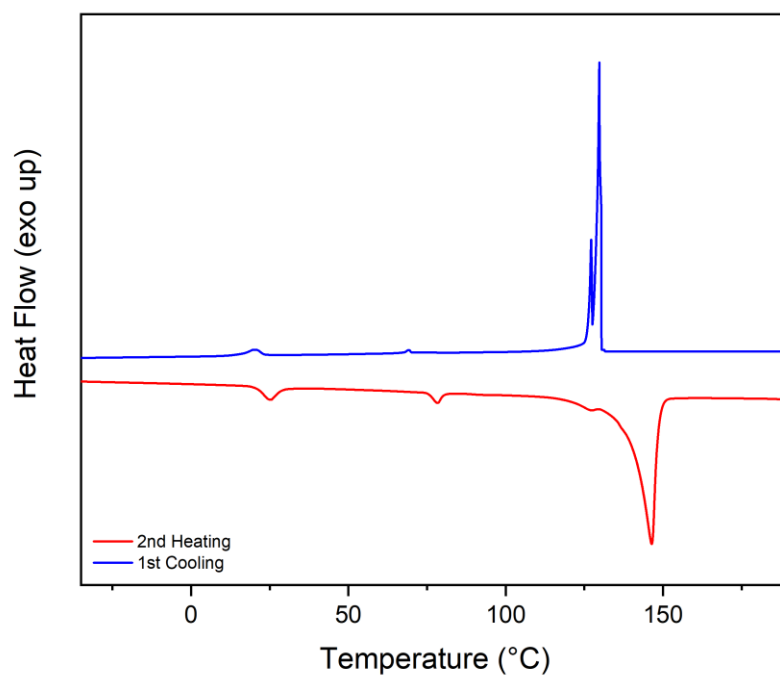
H4 x 3,4,5-Acid₁₀**H4 x 3-Acid₁₀**

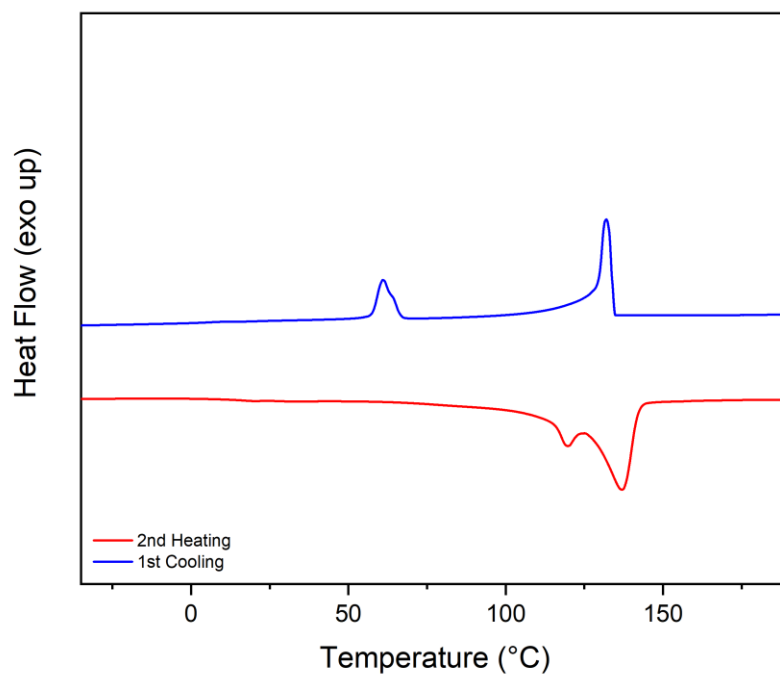
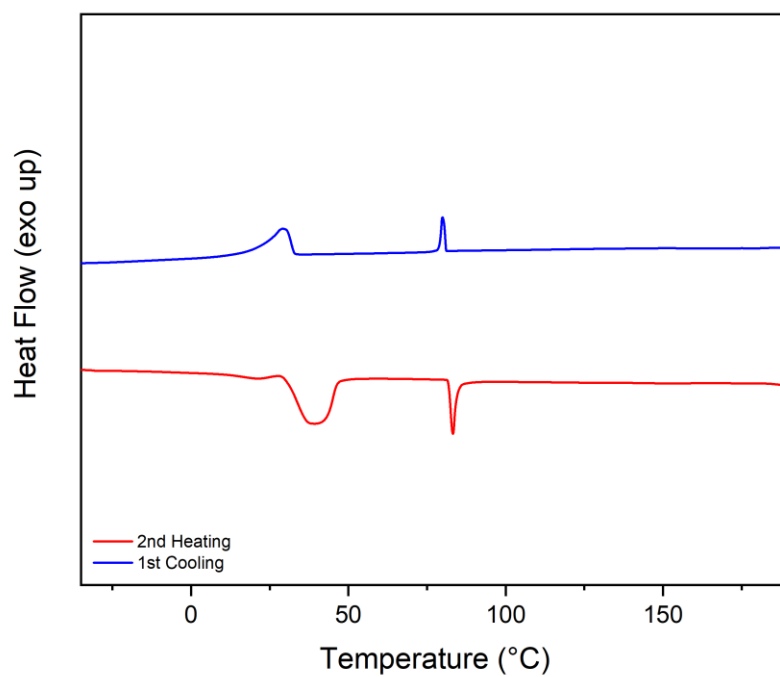
3,4-TTT x 4-Acid₁₀**3,5-TTT x 3,5-Acid₁₀**

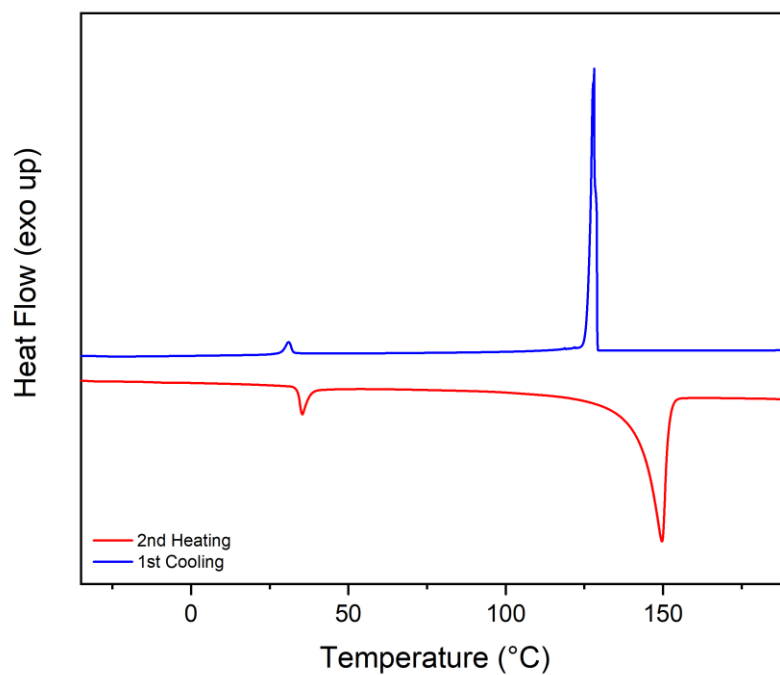
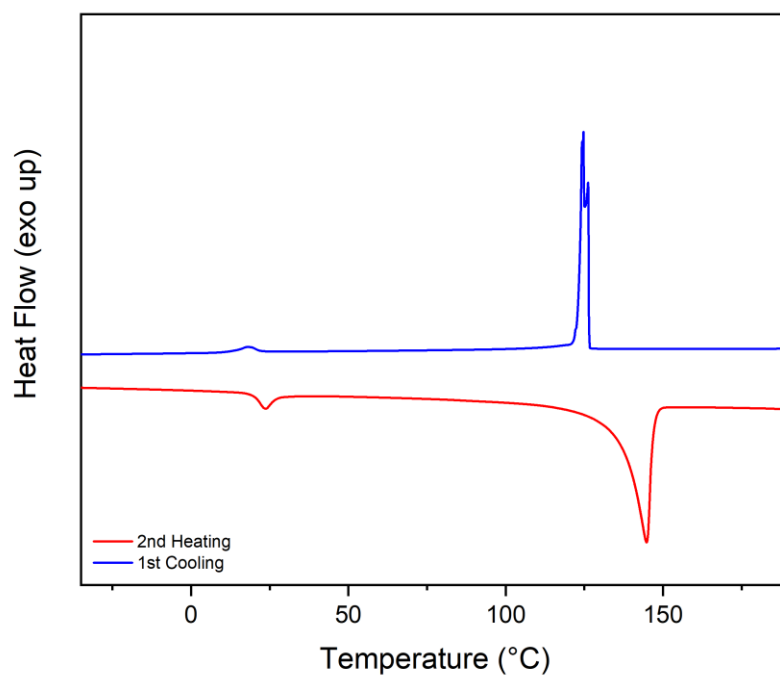
3,4-TTT x 4-Amid₁₀**3,4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀**

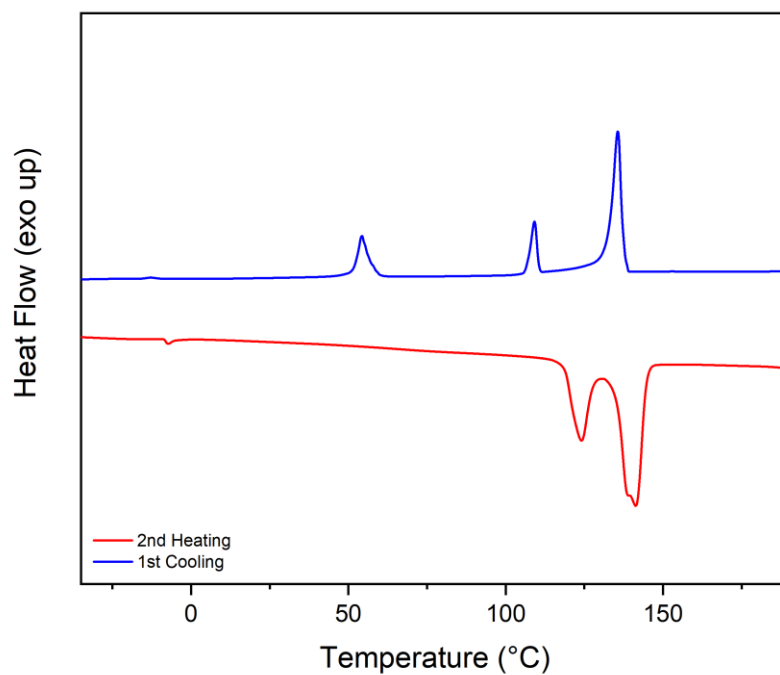
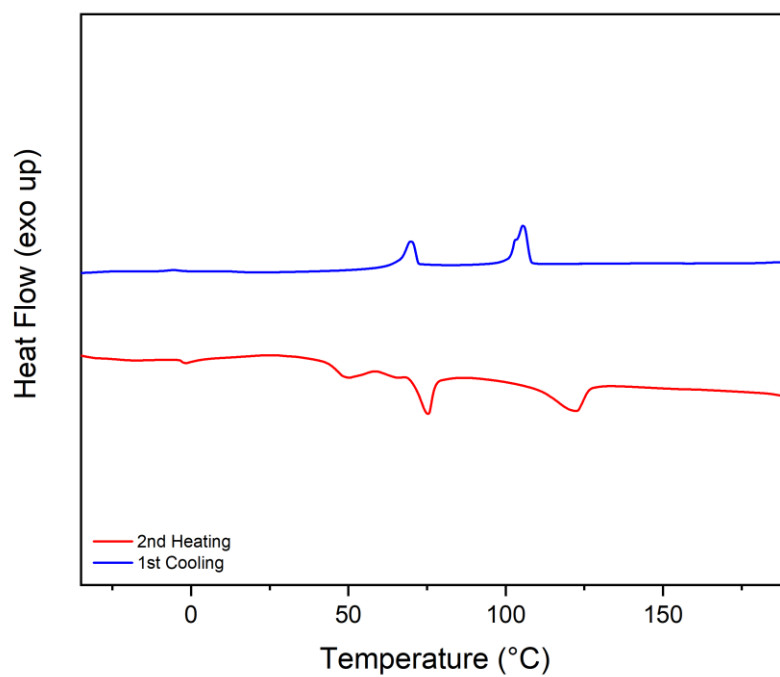
3,4-TTT x 3,4-Amid₁₀**3,4-TTT x 3,4-Amid₁₂**

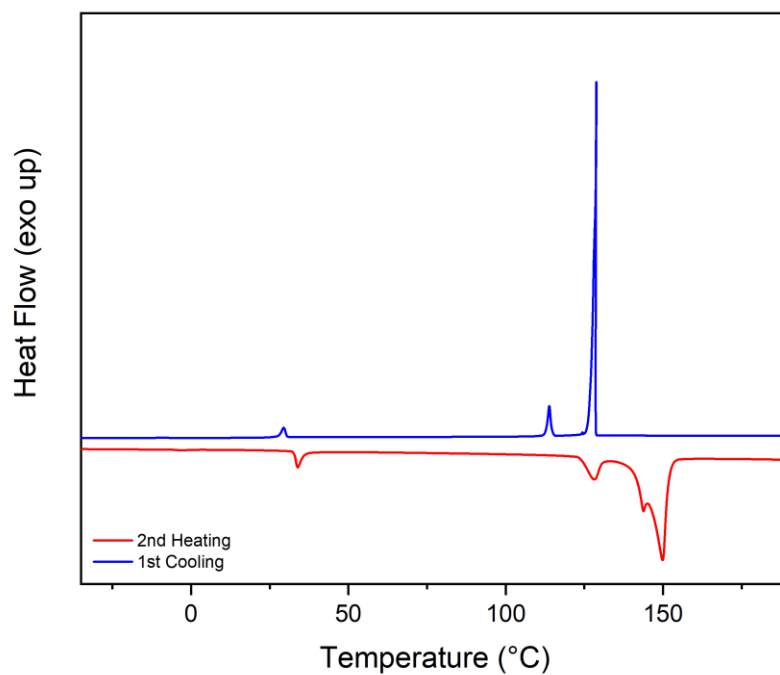
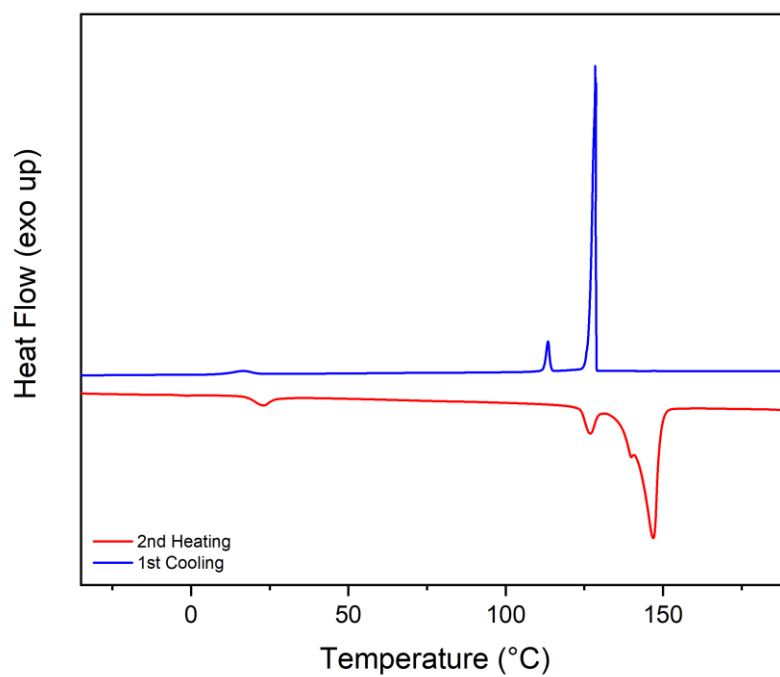
3,5-TTT x 4-Amid₁₀**3,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀**

3,5-TTT x 3,4-Amid₁₀**3,5-TTT x 3,4-Amid₁₂**

4-TTT x 4-Amid₁₀**4-TTT x 3,4,5-Amid₁₀**

4-TTT x 3,4-Amid₁₀**4-TTT x 3,4-Amid₁₂**

3,4,5-TTT x 4-Amid₁₀**3,4,5-TTT x 3,4,5-Amid₁₀**

3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₀**3,4,5-TTT x 3,4-Amid₁₂**

10 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstrøm
Äq.	Äquivalente
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
COSY	correlation spectroscopy
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
d. Th.	der Theorie
EKL	effektive Konjugationslänge
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
EtOAc	Essigsäureethylester
EPA	Elektronenpaarakzeptor
EPD	Elektronenpaardonor
Fa.	Firma
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
g	Gramm
ges	gesättigt(er)
Gew.-%	Gewichtsprozent
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	highest occupied molecular orbital
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Molar

Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
μL	Mikroliter
min	Minuten
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
pH	potentia Hydrogenii
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
pTsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
ppm	parts per million
rac.	racemisch
R _F	Retentionsfaktor
s	Sekunde(n)
S _N	Nukleophile Substitution
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Tos	Tosyl (<i>para</i> -Toluolsulfonsäuregruppe)
t _R	Retentionszeit
UV-Vis	ultraviolet-visible (deutsch: ultraviolett-sichtbar)