

**Elektrisch leitfähige Polymere  
auf Basis von  
flüssigkristallinen Thiophenderivaten**

**Synthese, Charakterisierung, Polymerisation,  
Ordnungseffekte**

**I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n**

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Noelle Monique Wrubbel

aus Wiesbaden

Düsseldorf

2004



Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Herr Prof. Dr. Helmut Ritter

Koreferentin: Frau Prof. Dr. Claudia Staudt-Bickel

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit  
von Januar 2002 bis März 2004  
am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie II  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf  
unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter  
angefertigt.

## Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater, Herrn *Prof. Dr. Helmut Ritter*, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seinem Arbeitskreis zu arbeiten. Ich möchte ihm besonders danken für die interessante Themenstellung dieser Arbeit sowie die häufigen Diskussionen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Firma *H. C. Starck GmbH* danke ich für die finanzielle und thematische Unterstützung. Namentlich gilt mein Dank Herrn *Dr. Knud Reuter* für die zahlreichen Diskussionen, Anregungen und Tipps sowie für die Durchführung der Polymerisationsversuche, Messungen und Untersuchungen. In diesem Sinn möchte ich auch Herrn *Dr. Alexander Karbach* und Frau *Dr. Doris Drechsler (Bayer Industry Services GmbH & Co. OHG)* für die Durchführung und Erläuterung der röntgen-diffraktometrischen Untersuchungen und AFM-Messungen danken.

Frau *Dr. Moniralsadat (Mina) Tabatabai* danke ich für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und das Korrekturlesen der Arbeit. Ebenso danke ich Herrn *Dr. Thomas Klabunde*, Herrn *Stefan Niedziella*, Herrn *Dr. Alois Steigel* und Frau *Sabine Stüwe* für das Korrekturlesen einzelner Abschnitte der Arbeit und die damit verbundenen hilfreichen Diskussionen.

Herrn *Peter Behm* und den Mitarbeitern des Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I danke ich für die Aufnahme von zahlreichen NMR-Spektren. Des weiteren danke ich Herrn *Dr. Peter Tommes* und Herrn *Ralf Bürgel* für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen der Monomere sowie der MALDI-TOF Analysen der Polymere. Frau *Gabriele Zerta* vom Institut für Pharmazeutische Chemie danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei meinen Mitarbeitern im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie II bedanken. Insbesondere danke ich Frau *Sonja Coors* für ihr engagiertes Mitwirken bei einigen Präparaten und Frau *Andrea Krlej* für die Durchführung der DSC-Messungen. Frau *Karin Mertens* und Frau *Maria Beuer* danke ich für organisatorische Tätigkeiten. Des weiteren bedanke ich mich bei Herrn *Patrick Casper* und Herrn *Christopher Steffens* für die Einrichtung und Pflege des Computer-Netzwerkes des Arbeitskreises, sowie die Instandhaltung der computergesteuerten Messanlagen. Herrn *Patrick Casper* danke ich auch für die Durchführung der GPC-Analysen und die große persönliche Unterstützung.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie für die wertvolle Hilfe, die stützende Zuversicht, die Geduld und die notwendigen Freiräume während meines gesamten Studiums.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>EINLEITUNG</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | DIE ENTDECKUNG ELEKTRISCH LEITFÄHIGER POLYMERE  | 1         |
| 1.1.1    | <i>Historische Entwicklung</i>  | 2         |
| 1.1.2    | <i>Polyheterocyclen</i>   | 4         |
| 1.1.3    | <i>Mechanismus der polymeren Leitfähigkeit<sup>1</sup></i>                                      | 6         |
| 1.1.4    | <i>Anwendung elektrisch leitfähiger Polymere</i>  | 7         |
| 1.2      | FLÜSSIGKRISTALLE  | 8         |
| 1.2.1    | <i>Unterscheidung der unterschiedlichen flüssigkristallinen Ordnungszustände</i>                | 11        |
| 1.2.2    | <i>Flüssigkristalline Polymere</i>  | 14        |
| 1.2.3    | <i>Anwendungen flüssigkristalliner Substanzen</i>   | 14        |
| 1.2.4    | <i>Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen</i>   | 16        |
| 1.3      | FLÜSSIGKRISTALLINE MONOMERE ZUR HERSTELLUNG KONJUGIERTER POLYMERE                               | 17        |
| 1.4      | AUFGABENSTELLUNG UND ZIELE  | 19        |
| <b>2</b> | <b>ALLGEMEINER TEIL</b>   | <b>21</b> |
| 2.1      | SYNTHESE VON FLÜSSIGKRISTALLINEN THIOPHENDERIVATEN  | 21        |
| 2.1.1    | <i>Synthese eines Cholesteryl-Derivats des 3,4-Ethylendioxythiophens</i>                        | 21        |
| 2.1.2    | <i>Aufbau flüssigkristalliner EDT-Derivate ausgehend von der mesogenen Einheit</i>              | 22        |
| 2.1.3    | <i>Aufbau flüssigkristalliner EDT-Derivate ausgehend von EDT-MeOH</i>                           | 24        |
| 2.2      | METHODEN ZUR ANALYSE DER NEUEN FLÜSSIGKRISTALLINEN MONOMERE                                     | 26        |
| 2.2.1    | <i>Untersuchung der synthetisierten Monomere mittels NMR-Spektroskopie</i>                      | 26        |
| 2.2.2    | <i>Ergebnisse der thermischen Analysen</i>  | 29        |
| 2.2.2.1  | <i>Untersuchungen mittels Differential Scanning Calorimetry</i>                                 | 30        |
| 2.2.2.2  | <i>Polarisationsmikroskopische Untersuchungen</i>   | 32        |
| 2.3      | ALLGEMEINE BESCHREIBUNG DER HERSTELLUNG VON UNDOTIERTEN POLYMEREN (31A-D BIS 38A-D)             | 40        |
| 2.3.1    | <i>Ergebnisse der MALDI-TOF-Messungen</i>   | 41        |
| 2.3.2    | <i>Ergebnisse der Gel Permeations Chromatographie (GPC)</i>                                     | 42        |
| 2.3.3    | <i>Übersicht über die Molekulargewichte der undotierten Polymere (31a-d bis 38a-d)</i>          | 44        |
| 2.4      | HERSTELLUNG UND TEMPERN VON DOTIERTEN, ELEKTRISCH-LEITFÄHIGEN POLYMEREN (39A-D BIS 46A-D)       | 46        |
| 2.4.1    | <i>Einfluss des Temperns der dotierten Polymerfilme (39a-d bis 46a-d) auf die Leitfähigkeit</i> | 47        |
| 2.4.2    | <i>Röntgendiffraktometrische Untersuchung eines dotierten Polymerfilms (47)</i>                 | 52        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 2.4.3     | <i>Untersuchung des dotierten Polymerfilm 47 mittels Rasterkraftmikroskopie</i> .....  | 54        |
| <b>3</b>  | <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....  | <b>58</b> |
| <b>4</b>  | <b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....  | <b>61</b> |
| 4.1       | ARBEITSGERÄTE, TRENNVERFAHREN UND MESSMETHODEN .....   | 61        |
| 4.2       | VERKNÜPFUNG VON MESOGENEN MIT EINER FLÜGELGRUPPE .....   | 63        |
| 4.2.1     | <i>4'-Pentyloxy-biphenyl-4-ol 6</i> .....  | 63        |
| 4.2.2     | <i>Synthese von 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurealkylestern</i> .....  | 63        |
| 4.2.2.1   | <i>4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäuremethylester 18</i> .....  | 64        |
| 4.2.2.2   | <i>4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäureethylester 19</i> .....   | 64        |
| 4.2.2.3   | <i>4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure-n-butylester 20</i> .....  | 65        |
| 4.3       | VERKNÜPFUNG VON EDT-MEOH MIT EINEM SPACER.....   | 66        |
| 4.3.1     | <i>Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veretherung von EDT-MeOH/PDT-OH</i> .....  | 66        |
| 4.3.1.1   | <i>4-(EDT-MeO)-n-butylbromid 17a</i> .....   | 66        |
| 4.3.1.2   | <i>5-(EDT-MeO)-n-pentylbromid 17b</i> .....  | 67        |
| 4.3.1.3   | <i>6-(EDT-MeO)-n-hexylbromid 17c</i> .....   | 68        |
| 4.3.1.4   | <i>8-(EDT-MeO)-n-octylbromid 17d</i> .....   | 69        |
| 4.4       | VERKNÜPFUNG VON MESOGENEN MIT DEN VERBINDUNGEN AUS 4.3 (17A-D).....  | 71        |
| 4.4.1     | <i>Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veretherung von Phenolen bzw. zur Veresterung von Carbonsäuren mit Alkylbromiden</i> ..... | 71        |
| 4.4.1.1   | Verknüpfung von 17a mit unterschiedlichen Mesogenen .....  | 71        |
| 4.4.1.1.1 | <i>4'-[4-(EDT-MeO)-n-butoxy]-biphenyl-4-carbonsäurenitril 23a</i> .....  | 71        |
| 4.4.1.1.2 | <i>4'-[4-(EDT-MeO)-n-butoxy]-biphenyl-4-bromid 24a</i> .....   | 73        |
| 4.4.1.1.3 | <i>4'-[4-(EDT-MeO)-n-butoxy]-biphenyl-4-carbonsäuremethylester 25a</i> .....   | 75        |
| 4.4.1.1.4 | <i>4'-[4-(EDT-MeO)-n-butoxy]-biphenyl-4-carbonsäureethylester 26a</i> .....  | 77        |
| 4.4.1.1.5 | <i>4'-[4-(EDT-MeO)-n-butoxy]-biphenyl-4-carbonsäure-n-butylester 27a</i> .....   | 78        |
| 4.4.1.1.6 | <i>4'-n-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure[4-(EDT-MeO)-n-butyl]-ester 28a</i> .....   | 81        |
| 4.4.1.1.7 | <i>4'-[4-(EDT-MeO)-n-butoxy]-4-n-pentyloxy-biphenyl 29a</i> .....  | 82        |
| 4.4.1.1.8 | <i>4-[4-(EDT-MeO)-n-butoxy]-benzoesäuremethylester 30a</i> .....   | 84        |
| 4.4.1.2   | Verknüpfung von 17b mit unterschiedlichen Mesogenen .....  | 85        |
| 4.4.1.2.1 | <i>4'-[5-(EDT-MeO)-n-pentyloxy]-biphenyl-4-carbonsäurenitril 23b</i> . 85  |           |
| 4.4.1.2.2 | <i>4'-[5-(EDT-MeO)-n-pentyloxy]-biphenyl-4-bromid 24b</i> .....  | 87        |
| 4.4.1.2.3 | <i>4'-[5-(EDT-MeO)-n-pentyloxy]-biphenyl-4-carbonsäuremethylester 25b</i> .....  | 89        |
| 4.4.1.2.4 | <i>4'-[5-(EDT-MeO)-n-pentyloxy]-biphenyl-4-carbonsäureethylester 26b</i> .....   | 91        |
| 4.4.1.2.5 | <i>4'-[5-(EDT-MeO)-n-pentyloxy]-biphenyl-4-carbonsäure-n-butylester 27b</i> .....  | 92        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 4.4.1.2.6 | 4'- <i>n</i> -Propyl-biphenyl-4-carbonsäure[5-(EDT-MeO)- <i>n</i> -pentyloxy]-<br>ester 28b ..... | 94         |
| 4.4.1.2.7 | 4'-[5-(EDT-MeO)- <i>n</i> -pentyloxy]-4- <i>n</i> -pentyloxy-biphenyl 29b .....                   | 96         |
| 4.4.1.2.8 | 4-[5-(EDT-MeO)- <i>n</i> -pentyloxy]-benzoesäuremethylester 30b .....                             | 98         |
| 4.4.1.3   | Verknüpfung von 17c mit unterschiedlichen Mesogenen .....   | 100        |
| 4.4.1.3.1 | 4'-[6-(EDT-MeO)- <i>n</i> -hexyloxy]-biphenyl-4-carbonsäurenitril 23c .....                       | 100        |
| 4.4.1.3.2 | 4'-[6-(EDT-MeO)- <i>n</i> -hexyloxy]-biphenyl-4-bromid 24c .....                                  | 102        |
| 4.4.1.3.3 | 4'-[6-(EDT-MeO)- <i>n</i> -hexyloxy]-biphenyl-4-carbonsäure-<br>methylester 25c .....             | 103        |
| 4.4.1.3.4 | 4'-[6-(EDT-MeO)- <i>n</i> -hexyloxy]-biphenyl-4-carbonsäure-<br>ethylester 26c .....              | 105        |
| 4.4.1.3.5 | 4'- <i>n</i> -Propyl-biphenyl-4-carbonsäure[6-(EDT-MeO)- <i>n</i> -hexyl]-<br>ester 28c .....     | 107        |
| 4.4.1.3.6 | 4'-[6-(EDT-MeO)- <i>n</i> -hexyloxy]-4- <i>n</i> -pentyloxy-biphenyl 29c .....                    | 109        |
| 4.4.1.3.7 | 4-[6-(EDT-MeO)- <i>n</i> -hexyloxy]-benzoesäuremethylester 30c .....                              | 110        |
| 4.4.1.4   | Verknüpfung von 17d mit unterschiedlichen Mesogenen .....   | 112        |
| 4.4.1.4.1 | 4'-[8-(EDT-MeO)- <i>n</i> -octyloxy]-biphenyl-4-carbonsäurenitril 23d .....                       | 112        |
| 4.4.1.4.2 | 4'-[8-(EDT-MeO)- <i>n</i> -octyloxy]-biphenyl-4-bromid 24d .....                                  | 114        |
| 4.4.1.4.3 | 4'-[8-(EDT-MeO)- <i>n</i> -octyloxy]-biphenyl-4-carbonsäure-<br>methylester 26d .....             | 116        |
| 4.4.1.4.4 | 4'-[8-(EDT-MeO)- <i>n</i> -octyloxy]-biphenyl-4-carbonsäure-<br>ethylester 26d .....              | 117        |
| 4.4.1.4.5 | 4'-[8-(EDT-MeO)- <i>n</i> -octyloxy]-biphenyl-4-carbonsäure-<br><i>n</i> -butylester 27d .....    | 120        |
| 4.4.1.4.6 | 4'- <i>n</i> -Propyl-biphenyl-4-carbonsäure[8-(EDT-MeO)- <i>n</i> -octyl]-<br>ester 28d .....     | 122        |
| 4.4.1.4.7 | 4'-[8-(EDT-MeO)- <i>n</i> -octyloxy]-4- <i>n</i> -pentyloxy-biphenyl 29d .....                    | 124        |
| 4.4.1.4.8 | 4-[8-(EDT-MeO)- <i>n</i> -octyloxy]-benzoesäuremethylester 30d .....                              | 126        |
| 4.5       | SYNTHESE VERSCHIEDENER MESOGENER VERBINDUNGEN .....   | 127        |
| 4.5.1     | <i>Cholesteryl-(EDT-methyl)-carbonat 3</i> .....  | 127        |
| 4.5.2     | <i>Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veresterung von EDT-MeOH</i> .....                            | 129        |
| 4.5.2.1   | (4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-essigsäure-(EDT-methyl)ester 14a .....                                | 129        |
| 4.5.2.2   | 4-(4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-buttersäure-(EDT-methyl)ester 14b .....                             | 131        |
| 4.5.2.3   | 5-(4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure-(EDT-methyl)-<br>ester 14c .....                      | 132        |
| 4.5.2.4   | 5-(4'-Brom-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure-(EDT-methyl)ester<br>15c .....                         | 134        |
| 4.5.2.4.1 | Edukt: 5-(4'-Brom-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure <sup>57</sup> 12c .....                         | 134        |
| 4.5.2.4.2 | 5-(4'-Brom-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure-(EDT-methyl)-<br>ester 15c .....                       | 136        |
| 4.6       | POLYMERISATION DER EDT-MEOH / PDT-OH-DERIVATE .....   | 138        |
| 4.6.1     | <i>Synthese undotierter Polymere</i> .....  | 138        |
| 4.6.2     | <i>Synthese dotierter, leitfähiger Polymere</i> .....   | 138        |
| <b>5</b>  | <b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....   | <b>139</b> |



# Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

## Allgemein

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Å                        | Ångström ( $10^{-10}$ m)  |
| aliph.                   | aliphatisch   |
| arom.                    | aromatisch  |
| DC                       | Dünnschichtchromatographie  |
| DMF                      | N,N-Dimethylformamid  |
| DMSO                     | Dimethylsulfoxid  |
| DSC                      | Differential Scanning calorimetry                                     |
| EDT                      | 3,4-Ethylendioxythiophen  |
| EDT-MeOH                 | 3,4-[(Hydroxymethylen)ethylen]dioxythiophen                           |
| EI                       | Elektronenstoß-Ionisation   |
| et al.                   | et alii   |
| eV                       | Elektronenvolt  |
| FT-IR                    | Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie                        |
| g                        | Gramm   |
| GPC                      | Gelpermeationschromatographie   |
| T                        | Temperatur  |
| h                        | Stunde  |
| i                        | isotrop   |
| IR                       | Infrarot (Spektroskopie)  |
| k                        | kristallin  |
| L                        | Liter   |
| LC                       | liquid crystal = Flüssigkristall                                      |
| LCD                      | liquid crystal display = Flüssigkristallanzeige                       |
| m                        | Masse   |
| M                        | $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  |
| MALDI-TOF                | matrix assisted laser desorption ionization – time of flight          |
| MeOH                     | Methanol  |
| min                      | Minute  |
| mmol                     | Millimol = $10^{-3}$ mol  |
| mL                       | Milliliter  |
| $M_n$                    | zahlenmittleres Molekulargewicht                                      |
| $M_w$                    | gewichtsgemittelttes Molekulargewicht                                 |
| MS                       | Massenspektrometrie   |
| NaCl <sub>aq. sat.</sub> | kaltgesättigte Natriumchlorid-Lösung                                  |
| $n_D^{25}$               | Brechungsindex bei 25°C   |
| nm                       | Nanometer = $10^{-9}$ m   |
| NMR                      | kernmagnetische Resonanzspektroskopie<br>(nuclear magnetic resonance) |
| OTos                     | Tosylat   |
| PD                       | Polydispersität   |
| PDT-OH                   | 3,4-(2-Hydroxypropylen)dioxythiophen                                  |

|                  |                                   |
|------------------|-----------------------------------|
| PEDT             | Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)    |
| $P_n$            | Polymerisationsgrad               |
| RI               | refractive index = Brechungsindex |
| RT               | Raumtemperatur                    |
| s                | Sekunde                           |
| S                | Siemens                           |
| Smp.             | Schmelzpunkt                      |
| THF              | Tetrahydrofuran                   |
| TosOH            | <i>p</i> -Toluolsulfonsäure       |
| UV               | Ultraviolett                      |
| V                | Volumen                           |
| Val.             | Valenzschwingung                  |
| $\nu$            | Wellenlänge                       |
| $\nu^{-1}$       | Wellenzahl                        |
| $\Omega/\square$ | Ohm/square = Ohm/Messfläche       |

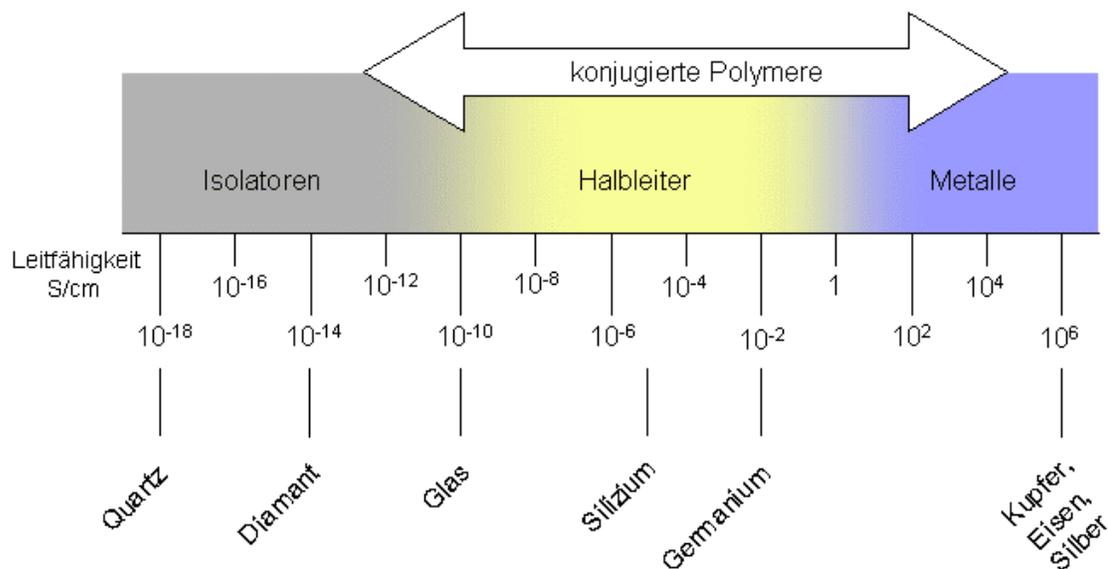
### *NMR-Spektroskopie*

|          |                                |
|----------|--------------------------------|
| d        | Dublett                        |
| dd       | Dublett vom Dublett            |
| „d“      | Multiplett eines Phenylprotons |
| Hz       | Hertz                          |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante             |
| m        | Multiplett                     |
| MHz      | Mega Hertz                     |
| ppm      | parts per million              |
| s        | Singulett                      |
| t        | Triplett                       |
| $\delta$ | chemische Verschiebung         |

# 1 Einleitung

## 1.1 Die Entdeckung elektrisch leitfähiger Polymere

Die meisten Polymere zählen physikalisch gesehen zu den Isolatoren, d. h. sie sind nicht elektrisch leitfähig. Aus diesem Grund werden Sie auch z. B. als Dielektrikum in Kondensatoren oder zur Ummantelung von Kabeln eingesetzt. 1977 änderten jedoch drei Wissenschaftler, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa, diese klassische Betrachtungsweise der Polymere mit ihrer Entdeckung, dass Poly(acetylen) fast genauso gut leitfähig sein kann wie ein Metall.<sup>1</sup>



**Abbildung 1:** Leitfähigkeit von elektrisch leitfähigen Polymeren im Vergleich zu anderen Materialien<sup>1</sup>

Elektrisch leitfähige Polymere sind polykonjugierte Ketten bestehend alternierend aus Einfach- ( $\sigma$ -Bindung) und Doppelbindungen ( $\pi$ -Bindung)  $[(-C=C-C=C-C=C-)]_n$ . Das einfachste Beispiel hierfür ist Poly(acetylen). Die Kohlenstoffatome sind im Fall der Einfachbindung  $sp^3$  hybridisiert und im Fall der Doppelbindung  $sp^2$  hybridisiert. Die  $\pi$ -Elektronen der  $p_z$ -Orbitale sind stark delokalisiert und leicht polarisierbar, was dazu führt, dass die elektrischen und optischen Eigenschaften der polykonjugierten Systeme sich stark von konventionellen Systemen unterscheiden. Das Ausmaß der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen entlang der Hauptkette des Polymers spielt eine entscheidende Rolle für die elektrischen und optischen Eigenschaften des polykonjugierten Systems.<sup>2</sup> Konjugation entlang der Hauptkette ist jedoch nicht genug, um ein leitfähiges Material vorliegen zu haben. Das Polymer muss zusätzlich noch dotiert (der Begriff wurde in Analogie zur Dotierung von Halbleitern gewählt) werden, um es leitfähig zu machen. Dotierung bedeutet, dass dem Polymer entweder Elektronen zugefügt oder entzogen werden. Dies erreicht man z. B. durch eine Behandlung mit Halogenen, die zusätzliche Ladungsträger in Form von „Löchern“ in

das Material injizieren. Ein „Loch“ ist eine Position im Polymer, wo ein Elektron fehlt. Wenn ein solches Loch gefüllt wird, indem ein Elektron von einer benachbarten Position hinspringt, entsteht an dieser Stelle ein neues Loch. Über diesen Prozess wird das Loch immer weiter gereicht. Die Leitfähigkeit wird durch das Springen der Ladung von einer Polymerkette zur Nächsten erreicht. Heeger, MacDiarmid und Shirakawa synthetisierten dotiertes Poly(acetylen) mit einer Leitfähigkeit von  $10^3$  S/cm, was höher war als die Leitfähigkeit jedes vorher bekannten Polymers. Im Vergleich zeigt Teflon eine Leitfähigkeit von  $10^{-18}$  S/cm, während die Metalle Silber und Kupfer Leitfähigkeiten um  $10^6$  S/cm haben.<sup>1</sup>

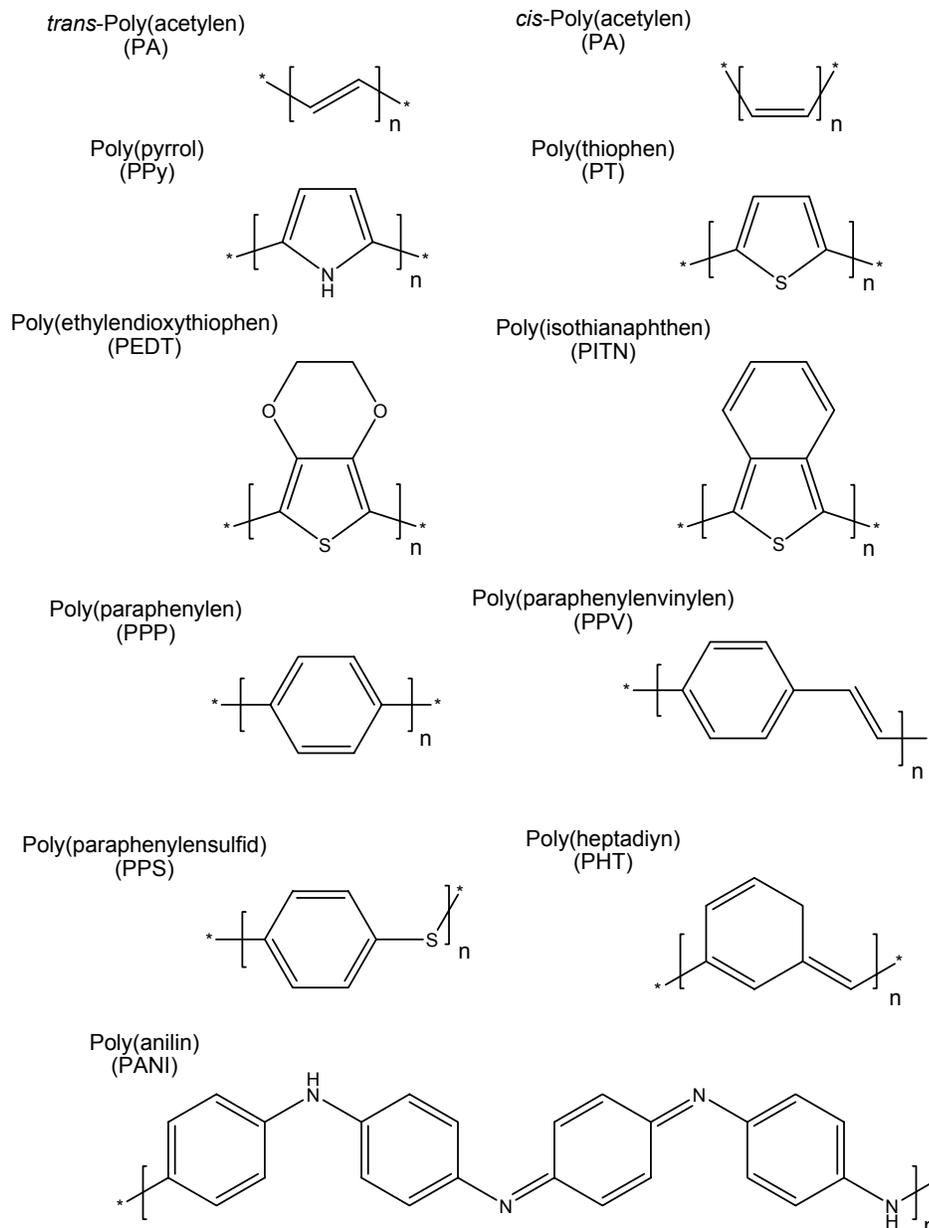
### 1.1.1 Historische Entwicklung

Obwohl die erfolgreiche Polymerisation von Acetylen erstmals bereits 1958 von Natta *et al.*<sup>3</sup> beschrieben wurde, dauerte es noch zwei Jahrzehnte, bis man entdeckte, wie man Poly(acetylen) verändern muss, um ein elektrisch leitfähiges Polymer zu erhalten. In der Zwischenzeit war das Material hauptsächlich nur für Spektroskopiker and Theoretiker von Interesse, die Poly(acetylen) als letztes Mitglied der Polyen-Familie sahen. Im Laufe ihrer Studien wurde klar, dass Poly(acetylen) elektronisch am Besten als Halbleiter mit einer breiten Bandlücke und einer niedrigen intrinsischen Leitfähigkeit beschrieben werden kann.<sup>4</sup>

Poly(anilin) ist ein weiteres leitfähiges Polymer, das jedoch schon wesentlich früher entdeckt wurde. Bereits 1862 erhielt H. Letheby ein teilweise leitfähiges Material durch anodische Oxidation von Anilin in Schwefelsäure. Ein Jahrhundert später, Anfang der 1970er, entdeckte man ein anorganisches, explosives Polymer, Poly(schwefelnitrid)  $(\text{SN})_x$ , das bei extrem niedrigen Temperaturen ( $T_c = 0,26$  K) ein Supraleiter ist.<sup>1</sup>

1968 bewiesen Berets und Smith, dass man die Leitfähigkeit von gepressten Poly(acetylen)kugeln über einen Bereich zwischen  $10^{-9}$  bis  $10^{-2}$  S/cm variieren kann, wenn das Material vorher verschiedenen Lewis Säuren oder Basen ausgesetzt wurde.<sup>4</sup> Man kannte Poly(acetylen) als ein schwarzes Pulver, bis Shirakawa *et al.* 1967 einen silbrigen Film aus Acetylen mittels eines Ziegler-Natta Katalysators herstellten (sie benutzen versehentlich die 1000fache Menge des Katalysators, was zu dieser Entdeckung führte).<sup>5</sup> Trotz seines metallischen Aussehens war das Polymer jedoch nicht elektrisch leitfähig.<sup>1</sup> 1977 entdeckten Shirakawa, MacDiarmid und Heeger gemeinsam, dass man Poly(acetylen) um den Faktor  $10^9$  leitfähiger machen konnte, wenn man es mittels Dämpfen aus Chlor, Brom oder Iod oxidierte.<sup>6</sup> Ende der 1980er Jahre wurden sogar Leitfähigkeiten des Poly(acetylen)s erreicht, die in der Größenordnung von Kupfer liegen.<sup>4</sup>

Abbildung 2 zeigt einige Beispiele von elektrisch-leitfähigen Polymeren. Der Übersicht halber wurden die Polymere in ihrer neutralen, undotierten Form dargestellt. Auch in den weiteren Abbildungen dieser Arbeit werden die Polymere in dieser Art dargestellt.



**Abbildung 2:** Beispiele einiger konjugierter Polymere (im dotierten Zustand sind diese elektrisch leitfähig)<sup>7</sup>

Poly(acetylen) bleibt zwar das Polymer mit der höchsten Leitfähigkeit, es war jedoch nicht das erste Polymer, das kommerziell verwertet wurde. Dies liegt an der Oxidationsempfindlichkeit des Poly(acetylen) in Gegenwart von Sauerstoff; zudem ist das Polymer auch noch feuchtigkeitsempfindlich. Poly(pyrrol) und Poly(thiophen) hingegen können direkt in ihrer dotierten Form hergestellt werden und sind zudem stabiler an der Luft (siehe auch nächstes Kapitel 1.1.2 Polyheterocyclen). Die Leitfähigkeiten sind zwar mit ca.  $10^2$  S/cm relativ niedrig, aber für die meisten Anwendungen ist dies ausreichend.<sup>1</sup>

### 1.1.2 Polyheterocyclen

Wie man schon in Abbildung 2 erkennen konnte, zählen nicht nur Materialien wie Poly(acetylen) oder Poly(paraphenylenvinyl)en) o. ä. zu den elektrisch leitfähigen bzw. konjugierten Polymeren, sondern auch die sogenannten Polyheterocyclen (PHC). Unter einem Polyheterocyclen versteht man eine Kohlenstoffkette mit einer ähnlichen Struktur wie Poly(acetylen), wo die konjugierte Polymerkette durch ein Heteroatom stabilisiert wird. Typische Beispiele für PHCs sind Poly(pyrrol) oder auch Poly(thiophen). Diese leitfähigen Polymere unterscheiden sich von Poly(acetylen) durch ihre höhere Stabilität und ihre strukturelle Vielseitigkeit, die es erlaubt die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften durch Veränderung der Monomerstruktur zu beeinflussen. Poly(pyrrol) wurde als erstes leitfähiger Polyheterocyclen synthetisiert. Es wurde wie die meisten PHCs elektrochemisch synthetisiert.

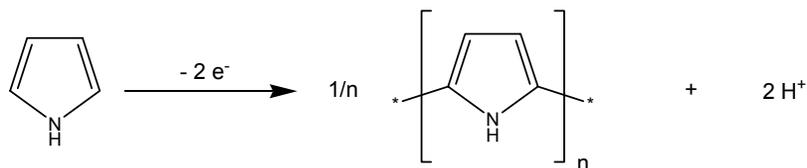
Die Vorteile der elektrochemischen Synthese von PHCs sind, dass man die Polymerisation instrumentell gut kontrollieren kann und man erhält das Polymer in Form eines Films, den man weiter elektrochemisch modifizieren kann. Die Elektrochemie spielt also sowohl eine synthetische als auch eine analytische Rolle. Nach Poly(pyrrol) wurde die Technik der elektrochemischen Polymerisation rasch auf andere heterocyclische Verbindungen, wie Thiophen, Furan oder Indol, übertragen. Abbildung 3 zeigt die verschiedenen Syntheserouten für die Polymerisation von PHCs. Man unterscheidet die elektrochemische und die chemische Polymerisation. Jede dieser Routen kann sowohl oxidativ als auch reduktiv durchgeführt werden; es unterscheiden sich jedoch die Edukte. Während man oxidativ direkt mit den Wiederholungseinheiten der PHCs arbeiten kann, braucht man für die reduktive Route die entsprechenden dihalogenierten Aromaten.

Die Bedingung für die Durchführbarkeit der elektrochemischen Synthese der PHCs sind, dass von der produzierten Spezies bevorzugt das Polymer gebildet wird und dass die Oxidation (oder Reduktion, je nach Syntheseroute) des Monomers in einem geeigneten Lösungsmittelsystem durchgeführt werden kann. Unter einem geeigneten Lösungsmittelsystem versteht man, dass das Monomer darin löslich ist und dass das Lösungsmittel selbst nicht oxidierbar bzw. reduzierbar ist. Die elektrochemische Synthese hat den Vorteil, dass das Material direkt auf der Elektrode abgeschieden wird. Somit kann man dann an der Elektrode Analysen über den Wachstumsprozess und weitere Experimente mittels elektrochemischer und/oder spektroskopischer Methoden durchführen. Außerdem erlaubt die elektrochemische Polymerisation eine Steuerung der Filmdicke über die Spannung an den Elektroden.

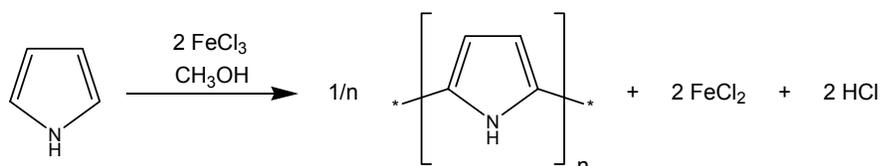
Die anodische Kupplung wird normalerweise bevorzugt, weil man erstens dafür die unmodifizierten Monomere verwenden kann und zweitens das gebildete Polymer leichter oxidierbar (dotierbar) ist und somit gleich in der leitfähigen Form hergestellt wird. Das Material kann kontinuierlich bis zu einer beachtlichen Filmdicke von mehreren Millimetern abgeschieden werden. Die Methode wird üblicherweise für die am meisten untersuchten Polymere, wie z. B. Poly(pyrrol) und Poly(thiophen), verwendet.<sup>8</sup>

**Oxidationsroute**

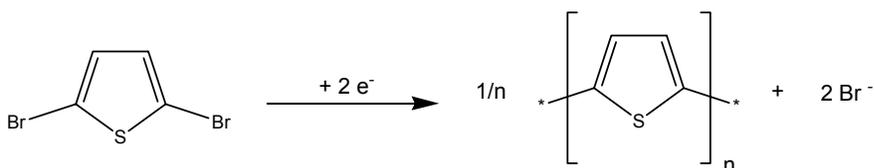
elektrochemische Polymerisation (anodische Kupplung)



chemische Polymerisation (oxidative Kupplung)

**Reduktionsroute**

elektrochemische Polymerisation (kathodische Kupplung)



chemische Polymerisation (Kondensation)

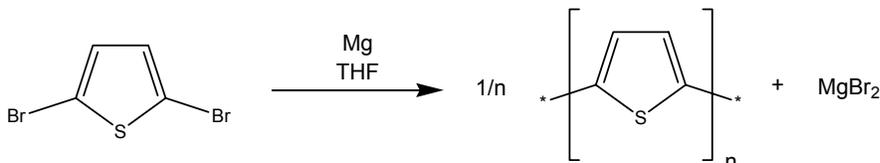
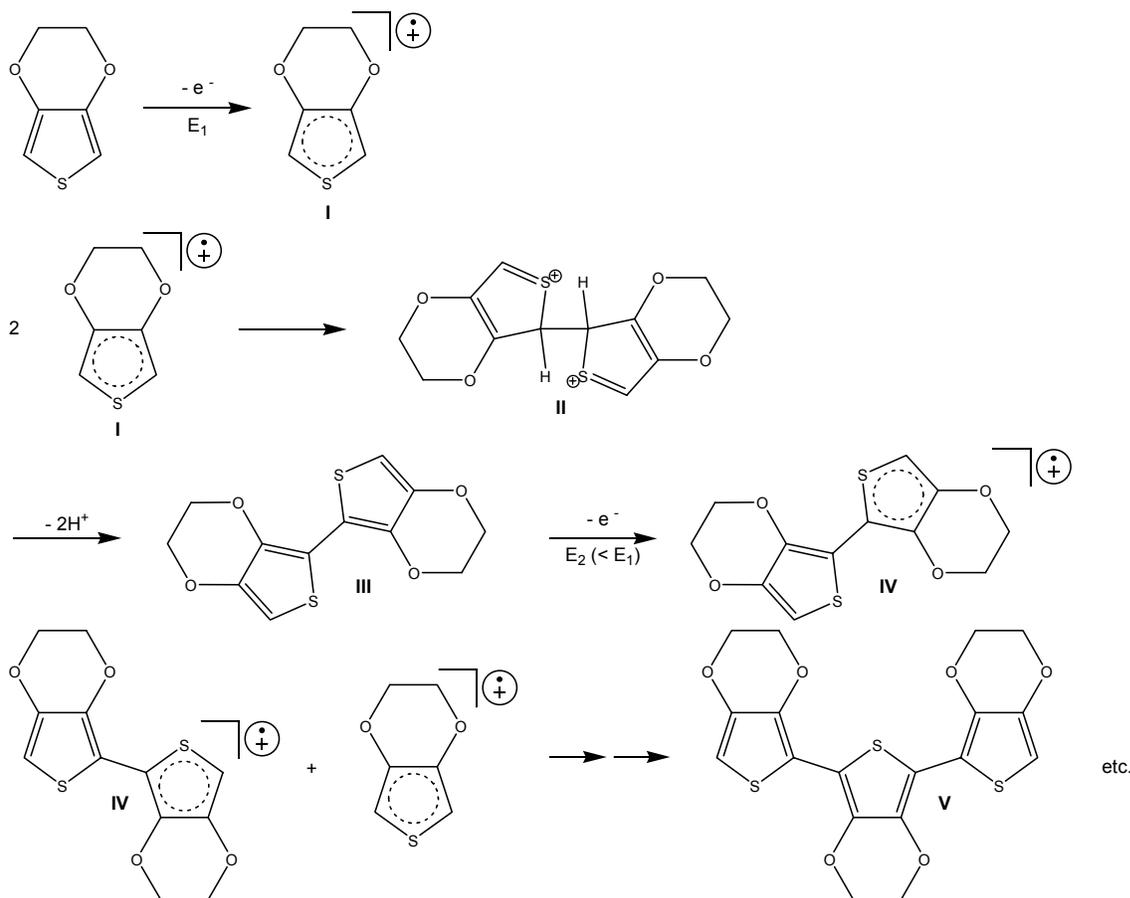
**Abbildung 3:** Vergleich der oxidativen und reduktiven Routen zur Synthese von Polyheterocyclen<sup>8</sup>

Abbildung 4 zeigt ein Schema, das darstellt, in welcher Weise die oxidative Kupplung von Heteroaromaten mechanistisch abläuft. Dieses Schema bedient sich Ethylen-dioxythiophen als Beispiel; es steht stellvertretend für andere heteroaromatische Verbindungen wie man sie beispielsweise schon in Abbildung 2 kennen gelernt hat. Im ersten Schritt der oxidativen Kupplung wird das Monomer zu einem Radikalkation **I** oxidiert. Zwei solcher Radikalkationen **I** reagieren im zweiten Schritt miteinander unter Ausbildung eines Dihydrodimer-Kations **II**. Nach dem Abspalten zweier Protonen und Rearomatisierung bildet sich im dritten Schritt ein Dimer **III** aus. Das Dimer **III** oxidiert leichter zu einem Radikalkation als das Monomer selbst (da Aktivierungsenergie  $E_2 < E_1$ ). Dieses Dimer-Radikalkation **IV** koppelt im letzten Schritt mit einem monomeren Radikalkation letztendlich unter Bildung eines Trimer **V**.<sup>8</sup> Der beschriebene Vorgang wiederholt sich so lange, bis das Oligomer unlöslich wird. Bei einer chemisch-oxidativen Kupplung fällt das Oligomer als Pulver aus,

während es sich bei der anodischen Kupplung an der Elektrodenoberfläche als Film abscheidet.<sup>9</sup>



**Abbildung 4:** Schema der oxidativen Kupplung von 3,4-Ethylenedioxythiophen (EDT) zu Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDT)<sup>8</sup>

### 1.1.3 Mechanismus der polymeren Leitfähigkeit<sup>1</sup>

Theoretisch wird erwartet, dass die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert über die gesamte Länge der Polymerkette sind und dass die Bandlücke für eine hinreichend lange Kette verschwindend gering wird. Betrachtet man die Elektronendichte, erwartet man eine gleichmäßige Verteilung entlang der gesamten Kette. In anderen Worten, es wird erwartet, dass alle Bindungslängen gleich sind. Jedoch ist ein Grund, warum Poly(acetylen) und andere konjugierte Polymere Halbleiter sind, dass die Bindungslängen eben nicht gleich lang sind. Man erkennt eindeutig, dass jede zweite Bindung eine Art Doppelbindungscharakter hat.

Die Rolle des Dotierungsmittels ist es, entweder ein Elektron zu entfernen oder eines der Polymerkette hinzuzufügen. Zum Beispiel entzieht Iod ( $I_2$ ) dem Polymer ein Elektron unter Bildung von  $I_3^-$ . Wenn ein Elektron vom obersten Valenzband eines halbleitenden Polmers, wie z. B. Poly(acetylen) oder Poly(pyrrol), entfernt wird, delokalisiert das entstandene Loch nicht vollständig, wie es eigentlich vom

klassischen Bandmodell vorausgesagt wird. Man kann sich modellhaft vorstellen, dass ein Elektron von einem Kohlenstoffatom in der Polymerkette lokal entfernt wird; es entstünde ein Radikalkation. Das Radikalkation ist lokalisiert, dies kann man teilweise auf die Coulomb-Anziehung zum Gegenion ( $I_3^-$ ) zurückführen.  $I_3^-$  hat jedoch eine geringe Mobilität. Damit sich die Ladung entlang der Kette leicht bewegen kann, braucht man eine hohe Konzentration an Gegenionen, zwischen den sich die Ladung bewegen kann. Dies erklärt auch, warum eine so hohe Dotierung notwendig ist.

Ein wichtiger Punkt bezüglich der Leitfähigkeit ist, dass die Ladung von einer Kette auf die Nächste springen kann. Dies setzt eine große Ordnung voraus, damit sich die Ketten so nah wie möglich zueinander anordnen können.

### 1.1.4 Anwendung elektrisch leitfähiger Polymere

Leitfähige Polymere besitzen eine Vielzahl von Anwendungen in modernen elektronischen Komponenten. Es folgt eine Aufzählung der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der konjugierten Polymere, wobei dabei nicht zwischen den dotierten leitfähigen Polymeren und den undotierten Halbleitern unterschieden wird. Konjugierte Polymere sind für die Anwendung auf Gebieten wie z. B. der Datenspeicherung, der optischen Signalverarbeitung, der Unterdrückung elektromagnetischer Störungen (EMI) und der Sonnenenergieumwandlung, sowie in wiederaufladbaren Batterien, lichtemittierenden Dioden, Feldeffekttransistoren, Leiterplatten, Sensoren und antistatischen Materialien von Interesse.<sup>10</sup> In letzter Zeit wurden vermehrt die nichtlinearen optischen Eigenschaften und die Elektrolumineszenz in den  $\pi$ -Elektronen-reichen Materialien auf ihre potentiellen Anwendungen untersucht.<sup>2</sup>

Das Besondere an leitfähigen Polymeren ist, dass man sie kostengünstig aus Lösungen herstellen kann, um Polymerfilme zu erhalten. Theoretisch könnten Displays und ICs (Integrated Circuits) z. B. mit Hilfe einer einfacher Tintenstrahldrucker-Technik hergestellt werden. Viele leitfähigen Polymere sind in ihrer dotierten Form jedoch unlöslich und unschmelzbar. Mit Baytron<sup>®</sup> P hat man ein elektrisch leitfähiges dotiertes Polymer, das aus 3,4-Ethylendioxythiophen-Einheiten besteht und im Wasser als Mikrodispersion vorliegt. Als Gegenion dient Poly(styrolsulfonsäure), die auch dafür sorgt, dass das Polymer nicht ausfällt.

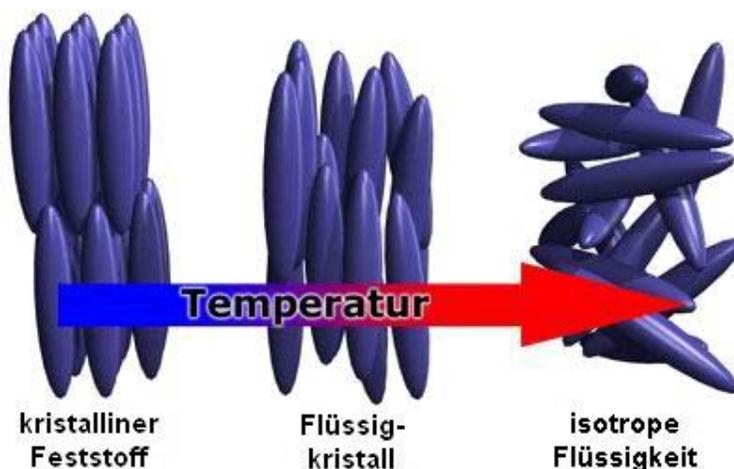
Baytron<sup>®</sup> P wird von Agfa zur Beschichtung von Fotofilmen verwendet, um punktuelle statische Entladungen zu vermeiden, die sonst zu einer Belichtung der entsprechenden Stellen führen würden. Ein weitere Anwendung als antistatische Schicht hat Baytron<sup>®</sup> P bei Kathodenstrahlröhren in Bildschirmen von Samsung. Desweiteren wird Baytron<sup>®</sup> P als Löcher-injizierende Schicht in polymeren LEDs (light emitting diodes/devices) verwendet. Baytron<sup>®</sup> M, also das Monomer 3,4-Ethylendioxythiophen selbst, wird in Kondensatoren und bei Bohrlochkontaktierungen von Platinen in situ mit Eisen-III-tosylat polymerisiert und dann dort als Elektrodenmaterial verwendet.<sup>11</sup>

Andere leitfähige Polymere wie z. B. Poly(anilin) können aufgrund ihrer vielen Protonierungs- und Oxidationsformen die unterschiedlichsten Farben annehmen. Diese

elektrochromen Eigenschaften kann man nutzen, um z. B. „smart windows“ (schaltbare Fenster) herzustellen, die durch Anlegen einer Spannung die Farbe wechseln und Sonnenlicht absorbieren können. Ein Vorteil gegenüber Flüssigkristallen ist, dass man die Polymere großflächig herstellen kann und es keine Einschränkung bezüglich des Lichteinfallswinkel gibt.<sup>1</sup>

## 1.2 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle als Übergangsphase zwischen den Feststoffen und den isotropen Flüssigkeiten wurden 1888 von dem österreichischen Botaniker Friedrich Reinitzer entdeckt.<sup>12</sup> Reinitzer führte Experimente mit Cholesterinbenzoat durch und stellte dabei fest, dass die Substanz zwar bei 145,5°C schmilzt, jedoch milchig trüb bleibt. Erst bei einer Temperatur von 178,5°C wurde die Probe klar. Der Vorgang wiederholte sich beim Abkühlen in umgekehrter Reihenfolge. Die Probe besaß also zwischen 145,5 und 178,5°C die viskosen/fließfähigen Eigenschaften von Flüssigkeiten und gleichzeitig die optischen/lichtbrechenden Eigenschaften von Kristallen.<sup>13</sup> Zunächst dachte Reinitzer, dass das Verhalten auf Verunreinigungen zurückzuführen sei; weitere Aufreinigungsschritte brachten jedoch keine Veränderung bezüglich des ungewöhnlichen Verhaltens. Mit Hilfe des deutschen Physikers Otto Lehmann stellten er weitere Untersuchungen an und sie kamen zu dem Schluss, dass Reinitzer einen neuen Aggregatzustand entdeckt hatte.<sup>14</sup> Bis heute sind etwa 50.000 organische Verbindungen bekannt, die beim Schmelzen nicht direkt in den isotropen flüssigen Zustand übergehen, sondern eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen durchlaufen.<sup>15</sup>



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Phasenübergänge von kristallin über flüssigkristallin zu isotrop flüssig<sup>16</sup>

Abbildung 5 zeigt die charakteristischen Eigenschaften der drei erwähnten Aggregatzustände. In einem kristallinen Feststoff herrscht eine große Ordnung, die einzelnen Moleküle können sich quasi nicht gegeneinander bewegen/verschieben. Im Gegensatz dazu herrscht in einer isotropen Flüssigkeit keine Ordnung. Die Moleküle können sich innerhalb der Flüssigkeit frei bewegen und haben keine Vorzugs-

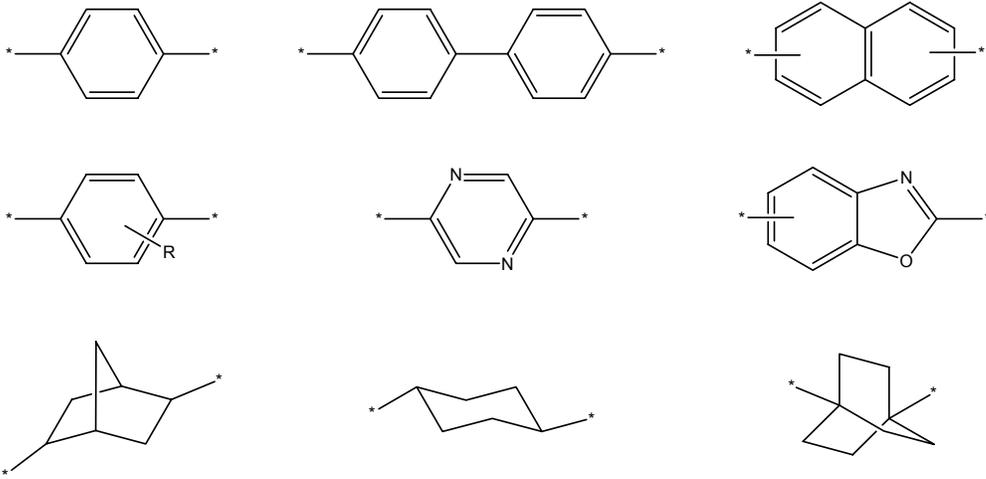
richtung. Der flüssigkristalline Zustand (= Mesophase) liegt zwischen diesen beiden Extrema. Die Moleküle zeigen die Tendenz sich nach einer Vorzugsrichtung auszurichten, obwohl sie trotzdem wie andere Flüssigkeiten fließfähig sind. Dabei weisen die mesogenen Moleküle eine Richtungsfernordnung auf, jedoch keine Positionsfernordnung, wie sie beispielsweise in Kristallen auftritt<sup>15</sup>. In der flüssigkristallinen Phase können sich die Moleküle unterschiedlich zueinander anordnen. In Abschnitt 1.2.1 werden die verschiedenen flüssigkristallinen Phasen beschrieben.

Prinzipiell muss man zwei verschiedene Arten von Flüssigkristallen unterscheiden: die oben beschriebenen thermotropen Flüssigkristalle und die lyotropen Flüssigkristalle. Bei den lyotropen Flüssigkristallen bildet sich die Mesophase nur in Gemischen aus. Dazu muss das flüssigkristalline Molekül in einem passenden Lösungsmittel gelöst sein. Die Mesophase zeigt sich bei diesen mindestens binären Gemischen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur. Bekannte Beispiele für lyotrope Verbindungen sind Salze langkettiger aliphatischer Carbonsäuren (Seifen)<sup>13</sup>. Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich jedoch ausschließlich mit thermotropen Flüssigkristallen.

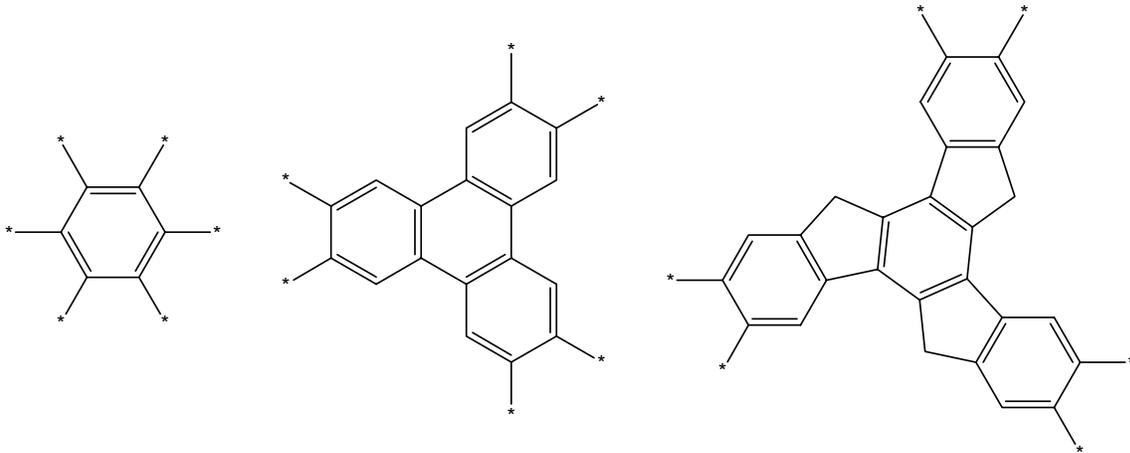
Die meisten flüssigkristallinen Moleküle sind stäbchenförmig (kalamitisch) und haben eine Länge von etwa 20 bis 40 Å. Es gibt aber auch scheibchenförmige (diskotische) Flüssigkristalle.<sup>17</sup> Das Bauprinzip der Flüssigkristalle ist recht einfach. Das Molekül muss eine ausgeprägte Formanisotropie aufweisen. Dazu gehört, dass das Molekül ca. vier- bis sechsmal so lang sein muss, wie es dick ist. Zusätzlich muss es einen formstabilen Grundkörper, die mesogene Einheit, besitzen. Um den Schmelzpunkt herabzusetzen, sollte das Molekül in der Längsachse zumindest eine flexible Alkylkette aufweisen.<sup>15</sup>

Nachfolgend sind einige Beispiele aufgezählt, aus welchen Bausteinen thermotrope Flüssigkristalle aufgebaut sein können.<sup>18</sup> Prinzipiell sind kalamitische Flüssigkristalle aus einer oder mehreren cyclischen Einheit aufgebaut, die entweder über Zwischengruppen oder direkt miteinander verknüpft sein können. Bei der Zwischengruppe sollte auf eine gerade Anzahl der Atome in direkter Verbindung zwischen den cyclischen Einheiten geachtet werden. Als Abschluss hat das Molekül dann noch eine bzw. mehrere Flanken- oder Flügelgruppen. Die cyclischen Einheit können auch mit Flanken- oder Flügelgruppen substituiert sein. Für diskotische Flüssigkristalle ist der Aufbau ähnlich, nur dass die cyclische Einheit durch eine diskotische Basiseinheit ersetzt wird.

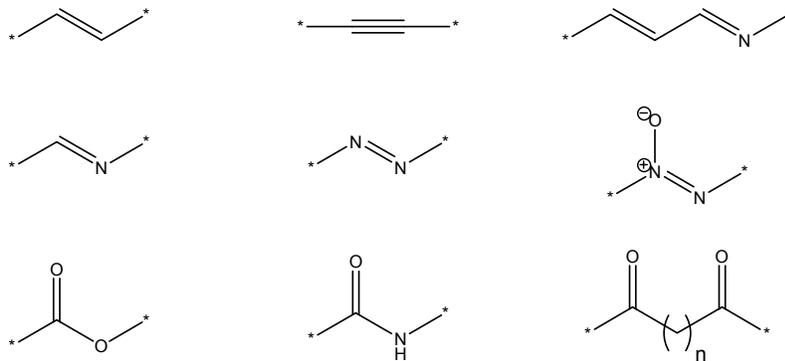
cyclische Einheit:



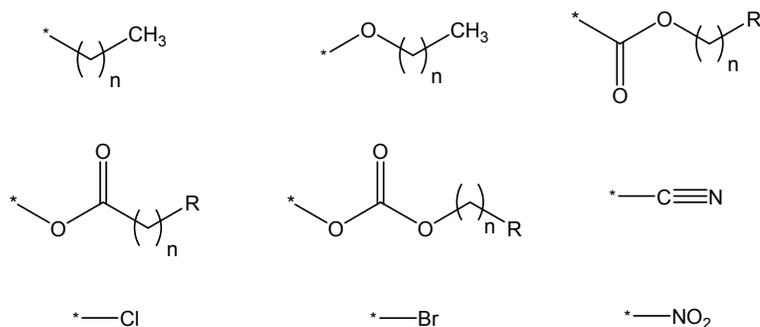
diskontinuierliche Einheit:



Zwischengruppe:

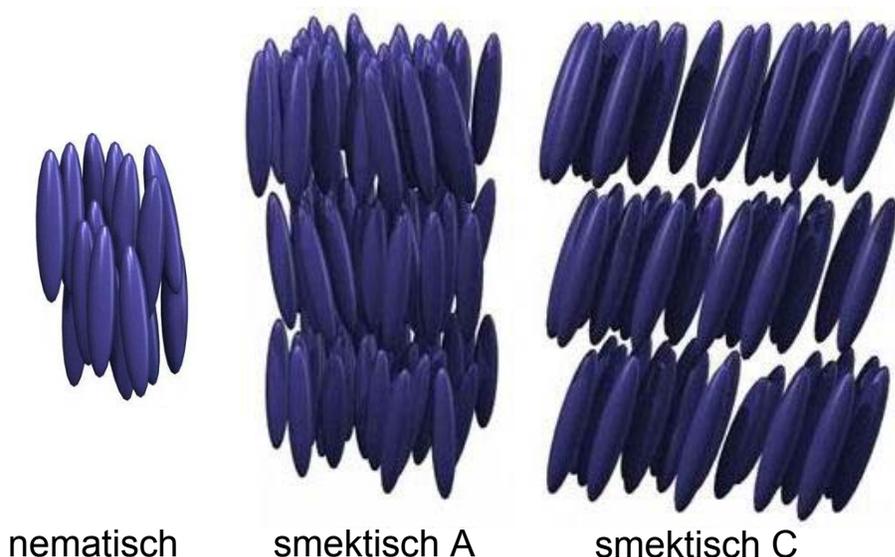


Flanken- oder Flügelgruppe:



### 1.2.1 Unterscheidung der unterschiedlichen flüssigkristallinen Ordnungszustände

In Abbildung 6 sieht man die relative Anordnung der mesogenen, stäbchenförmigen Moleküle in nematischen bzw. smektischen, flüssigkristallinen Phasen. Die nematische Phase zeichnet sich dadurch aus, dass die Moleküle keine Ordnung bezüglich ihrer Position aufweisen, sich jedoch entlang ihrer Molekülachse ausrichten. Die Orientierung eines Moleküls ist jedoch nicht als konstant anzusehen, es handelt sich um eine flüssige Phase, in der die Moleküle ständig fließen und sich bewegen, wodurch sie ihre Position und im begrenzten Ausmaß auch ihre Orientierung ändern können. Die Flüssigkristalle zeigen auch nicht exakt in eine Richtung, im Durchschnitt ergibt sich aber eine bevorzugte Ausrichtung, dessen Achse als Direktor bezeichnet wird.<sup>17</sup>



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Ausrichtung von mesogenen Molekülen in nematischen und smektischen flüssigkristallinen Phasen<sup>16</sup>

In smektischen Phasen haben die mesogenen Moleküle hingegen eine Ordnung bezüglich ihrer Orientierung und zusätzlich dazu noch eine gewisse Ordnung bezüglich ihrer Position. Die Moleküle ordnen sich in Schichten an, die im Fall von

Phasen der Art smektisch A ( $S_A$ ) rechtwinklig zum Direktor angeordnet sind. Bei Phasen der Art smektisch C ( $S_C$ ) sind die Moleküle innerhalb der Schicht leicht gekippt, d. h. der Direktor ist im Vergleich zur Ausrichtung der Schichten nicht mehr rechtwinklig angeordnet.<sup>16</sup> Sowohl die Phase  $S_A$  als auch  $S_C$  weisen eine zufällige Anordnung der Moleküle innerhalb einer Schicht auf. Dagegen sind z. B. die Moleküle der Phase  $S_B$  innerhalb einer Schicht geometrisch angeordnet (hexagonal, monoklin oder monoklin verdrillt).<sup>19</sup> Insgesamt sind 12 Variationen der smektischen Phase bekannt.<sup>12</sup> Da zwischen den Molekülen kaum noch Wechselwirkungskräfte bestehen, können sich die Schichten leicht gegeneinander verschieben. Die hohe Viskosität und Oberflächenspannung der smektischen Phasen hängt mit diesem hohen Ordnungszustand zusammen.<sup>19</sup>

Die chiral-nematische (oder cholesterische) flüssigkristalline Phase besteht aus nematischen, mesogenen Molekülen, die ein chirales Zentrum aufweisen. Durch das chirale Zentrum entstehen intermolekulare Kräfte, die bewirken, dass sich die Moleküle leicht gedreht zueinander anordnen. Man kann sich die Anordnung so vorstellen, dass unendlich dünne nematische Schichten vorliegen, deren Direktor immer um einen bestimmten Winkel zur nächsten Schicht gedreht ist.<sup>12</sup> Man erhält eine helikale Struktur. Der Abstand von einer Schicht bis zur nächsten mit der gleichen Anordnung (vollständige Drehung des Direktor) wird als Ganghöhe bezeichnet.<sup>13</sup> Die Ganghöhe variiert je nach Temperatur. Die charakteristische irisierende Farbe der cholesterischen Phase ergibt sich nach der Theorie von de Vries aus der selektiven Reflektion der rechts- oder der linkszirkular polarisierten Komponente des Lichts (Zirkulardichroismus). Dabei wird die reflektierte Wellenlänge durch die Ganghöhe und den mittleren Brechungsindex beeinflusst.<sup>19</sup>

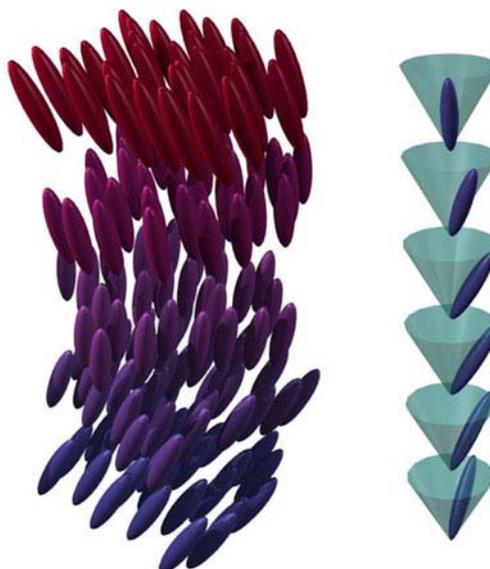
Abbildung 7 zeigt die schematische Darstellung einer chiral-nematischen flüssigkristallinen Phase. Zur Unterscheidung der Schichten mit unterschiedlichem Direktor wurde für jede Schicht eine andere Farbe gewählt. Im rechten Teil der Zeichnung sieht man eine noch weiter vereinfachte Darstellung der chiral-nematischen Phase, in der pro Schicht nur ein Molekül gezeigt wird.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung einer chiral-nematischen flüssigkristallinen Phase (= cholesterisch)<sup>20</sup>

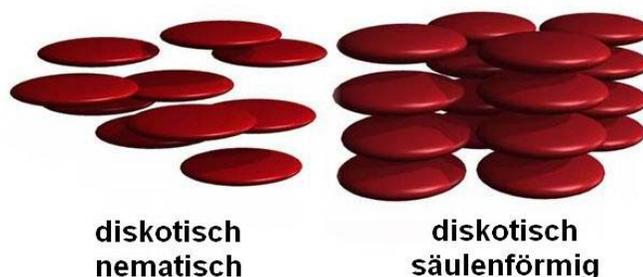
Das chirale Gegenstück zur Phase smektisch C wird mit einem Stern (\*) gekennzeichnet. In dieser Phase rotiert der Direktor um ein paar Grad von Schicht zu

Schicht. Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung der Phase smektisch C\*. Die einzelnen Schichten wurden wieder unterschiedlich farbig dargestellt. Rechts wird eine vereinfachte Form gezeigt, in der man die Drehung des Direktors gut erkennen kann.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung einer chiralen, smektischen flüssigkristallinen Phase (C\*)<sup>20</sup>

Wie schon unter 1.2 erwähnt gibt es nicht nur kalamitische, sondern auch diskotische flüssigkristalline Phasen. Auch hier unterscheidet man verschiedene Ordnungszustände. In Abbildung 9 sieht man links eine diskotisch-nematische Phase. Die scheibenförmigen Moleküle ordnen sich parallel zueinander an. Der Direktor steht dabei senkrecht zur Molekülebene. Eine höhere Ordnung ist rechts in der Abbildung dargestellt; die Moleküle sind dort nicht nur parallel angeordnet, sondern sie stapeln sich auch übereinander, so dass eine säulenförmige (kolumnare) Anordnung entsteht.



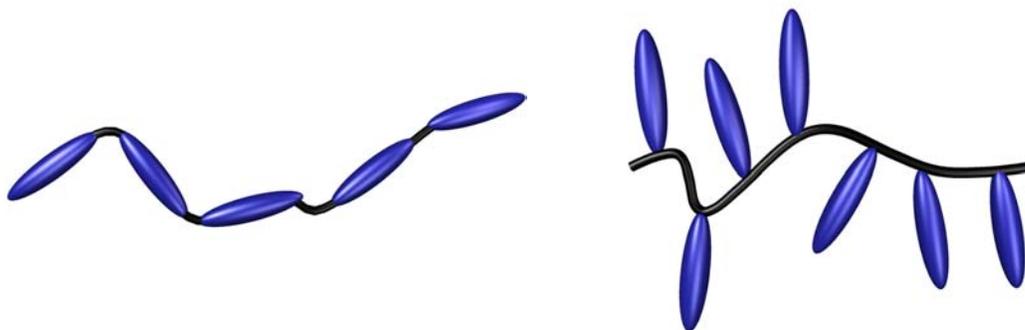
**Abbildung 9:** Schematische Darstellung diskotischer flüssigkristalliner Phasen<sup>21</sup>

## 1.2.2 Flüssigkristalline Polymere

Bei flüssigkristallinen Polymeren sind die Strukturmerkmale die gleichen wie bei den niedermolekularen Verbindungen (siehe 1.2). Polymere mit thermotropen Mesophasen setzen sich normalerweise ebenfalls aus cyclischen Einheiten, Zwischengruppe und Flügelgruppen zusammen. Man unterscheidet zwischen LC-Hauptkettenpolymeren und LC-Seitenkettenpolymeren (siehe Abbildung 10).

LC-Hauptkettenpolymeren werden durch Polykondensationen oder –additionen hergestellt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass zwischen den mesogenen Einheiten flexible Spacer in das Polymer eingebunden sind. Lässt man diese Spacer weg, entstehen normalerweise lyotrope Flüssigkristalle. Hierfür müssen zwei Bedingungen erfüllt werden: Die Hauptkette muss komplett gestreckt (steif) sein und das Polymer muss noch so gut in einem Lösungsmittel löslich sein, dass die kritische Konzentration zur Bildung von Mesophasen erreicht wird. Ein Beispiel hierfür ist z. B. Kevlar (siehe 1.2.3).

Zur Herstellung von LC-Seitenkettenpolymeren gibt es zwei Möglichkeiten. Man kann z. B. ein Monomer mit einer mesogenen Einheit verknüpfen und dieses dann homo- oder copolymerisieren. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Mesogene genügend Bewegungsfreiheit haben, um sich entsprechend ausrichten zu können. Dazu muss entweder eine sehr flexible Polymerkette verwendet werden oder der Spacer zwischen der Polymerkette und der cyclischen Einheit muss lang genug gewählt werden. Des Weiteren muss darauf geachtet werden, dass die Konzentration der mesogenen Einheiten im Polymermolekül hoch genug ist, damit überhaupt Fernwechselwirkungen aufgebaut werden können. Die zweite Möglichkeit zur Herstellung eines LC-Seitenkettenpolymers ist eine polymeranaloge Reaktion. Die mesogene Einheit wird dabei an ein vorhandenes Polymerrückgrat geknüpft. Neben vielen reaktiven Polymeren (z. B. Poly(carbonsäuren)) finden hier bevorzugt Poly(siloxane) Anwendung, an die das Mesogen mittels Platinkatalyse gebunden wird.<sup>13</sup>

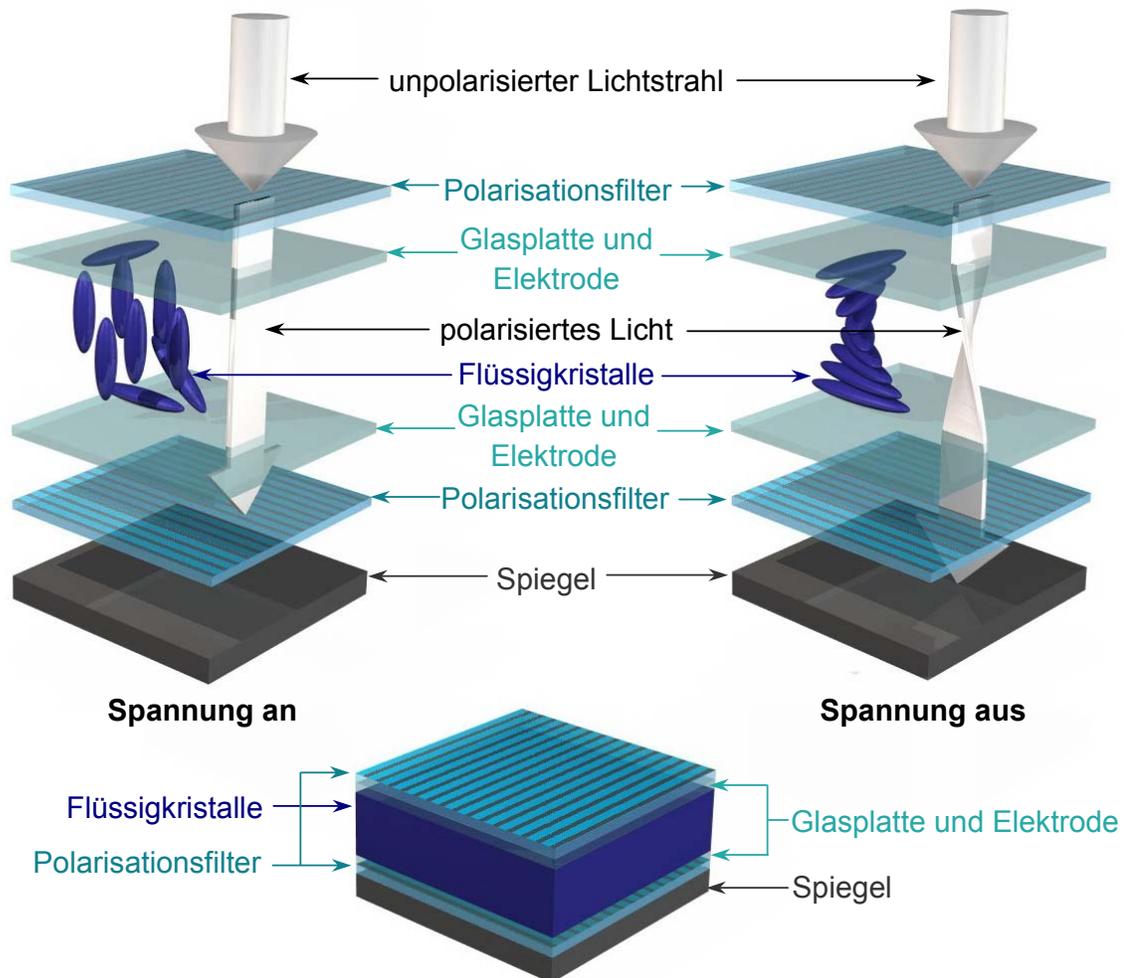


**Abbildung 10:** Flüssigkristalline Polymere  
links: LC-Hauptkettenpolymer, rechts: LC-Seitenkettenpolymer<sup>22</sup>

## 1.2.3 Anwendungen flüssigkristalliner Substanzen

Flüssigkristalle werden seit Mitte der 60er Jahre in den heute weit verbreiteten Flüssigkristallanzeigen und –bildschirmen (LCDs = Liquid Crystal Displays)

verwendet. LCDs sind mit einem weltweiten Marktvolumen von ca. 28 Milliarden US\$ pro Jahr zu einer etablierten Schlüsseltechnologie avanciert.<sup>17</sup> Die einfachste Ausführung eines LCDs kennt man in Form der 7-Segmentanzeigen in Uhren und Taschenrechnern; komplexere LCDs werden als Farbbildschirm von Laptops, Taschenfernseher und Handydisplays verwendet.<sup>23</sup>



**Abbildung 11:** Aufbau eines LCD-Displays<sup>22</sup>

Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau eines LCDs. Nach dem ersten Polarisationsfilter in horizontaler Ausrichtung befindet sich in der Zelle eine Schicht flüssigkristalliner Substanz und danach wieder ein Polarisationsfilter, diesmal in vertikaler Ausrichtung. Bei der Auswahl der flüssigkristallinen Substanz muss man beachten, dass sie im gesamten für die Anwendung des LCDs typischen Temperaturbereich flüssigkristallin bleiben muss. Ohne die Flüssigkristalle könnten durch die beiden Polarisationsfilter kein Licht dringen, da das durch den ersten Polarisationsfilter horizontal-polarisierte Licht am zweiten vertikal ausgerichteten Polarisationsfilter nicht durchdringen kann. Die Flüssigkristall-Moleküle sind helikal angeordnet und weisen innerhalb der Zelle eine Drehung von 90° auf, sofern die Zelle nicht unter Strom steht. Die Kristalle haben die Fähigkeit das Licht zu „leiten“ und in seiner Polarisation zu steuern. Es "folgt", vereinfacht erklärt, der Windung der

Kristalle und so dreht sich die Polarisationsrichtung des Lichtes um genau 90 Grad. Dadurch kann es durch die gesamte Zelle hindurchwandern, wird dort vom Spiegel reflektiert und wandert erneut durch die komplette Zelle hindurch. Der entsprechende Bereich erscheint hell. Legt man nun eine Spannung an die Zelle an, verlieren die Kristalle ihre Ordnung und können das Licht nicht mehr drehen. Die beiden Polfilter sperren das Licht: der entsprechende Bereich bleibt dunkel.<sup>24</sup>

Flüssigkristalline Substanzen können auch als Farbstoffe oder Effektfarben verwendet werden.<sup>25</sup> Insbesondere bei Temperaturmessungen macht man es sich zunutze, dass cholesterische flüssigkristalline Substanzen temperaturabhängig durch Änderung der Ganghöhe ihre Farbe ändern. Anwendung findet dies z. B. in Thermometer oder in sogenannten „Stimmungssteinen“, die für Schmuck verwendet werden (je nach Körpertemperatur ändert sich die Farbe des Steins).<sup>26</sup>

Flüssigkristalline Hauptkettenpolymere wie Kevlar werden wegen ihrer herausragenden Eigenschaften (hohe Festigkeit, hohe Widerstandsfähigkeit) als hochentwickelte Materialien (Advanced Materials) bezeichnet. Kevlar wird als stabile Faser (z. B. in schusssicheren Westen) und in Formteilen verwendet. Flüssigkristalline Substanzen werden aber auch in Membranen sowie als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie oder Reaktionen verwendet.<sup>25</sup>

## 1.2.4 Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen

Temperaturabhängige Verfahren wie z. B. die Polarisationsmikroskopie, DSC (Differential Scanning Calorimetry) und Viskositätsmessungen sind dafür geeignet die Temperatur der Phasenübergänge zu ermitteln. Mittels Röntgenstrukturanalysen und der Ermittlung der Mischbeziehungen in binären Systemen können flüssigkristalline Ordnungszustände bestimmt werden. Die Polarisationsmikroskopie ermöglicht es ebenfalls, Rückschlüsse über die Art der flüssigkristallinen Phase zu ziehen.

- **Polarisationsmikroskopie**

Der Aufbau eines Polarisationsmikroskops ist ähnlich dem eines LCD-Display wie er in Abbildung 11 dargestellt wird. Die Probe befindet sich hier zwischen zwei Objektträgern auf einer Heizbank, die zwischen zwei gekreuzten Polarisationsfiltern positioniert ist. Betrachtet man eine isotrope Flüssigkeit, kann das polarisierte Licht nicht durch den zweiten Polarisationsfiltern gelangen, der rechtwinklig zur Polarisationssebene des Lichts steht. Die Probe erscheint schwarz. Kristalle und Flüssigkristalle (egal welcher Art) weisen jedoch Doppelbrechung auf. Das polarisierte Licht wird von der Probe um einen gewissen Winkel gedreht und der Beobachter sieht die typischen Strukturen der Mesophase.<sup>13</sup> Man erkennt aufgehellte Strukturen in Interferenzfarben. Diese sogenannten Texturen treten in den unterschiedlichsten Formen auf, z. B. als Schlieren, Fäden, Streifen, Marmorierung, Körnung, Mosaik, Zellen, Fächer oder Maserung.<sup>19</sup> Heizt man die Probe langsam auf bzw. kühlt sie definiert ab, erhält man durch Beobachtung die Daten der Phasenübergänge.

Über die Texturen kann man Rückschlüsse auf die Art der flüssigkristallinen Phase treffen.

- **Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

Mittels DSC kann man thermische Übergänge ermitteln. Hierzu werden eine Probe und eine Referenz gleichmäßig erhitzt. Schmilzt die Probe, muss man ihr mehr Heizenergie zuführen, damit zwischen ihr und der Referenz keine Temperaturdifferenz auftritt. Die zusätzliche Energiezufuhr entspricht der Schmelzenthalpie. Analysiert man eine mesogene Substanz mittels DSC sieht man nicht nur einen Schmelzpeak im Diagramm Temperatur vs. Energiedifferenz (zwischen Probe und Referenz). Für jeden Phasenübergang (z. B. kristallin → smektisch, smektisch → nematisch, nematisch → isotrop) sieht man je einen Peak.

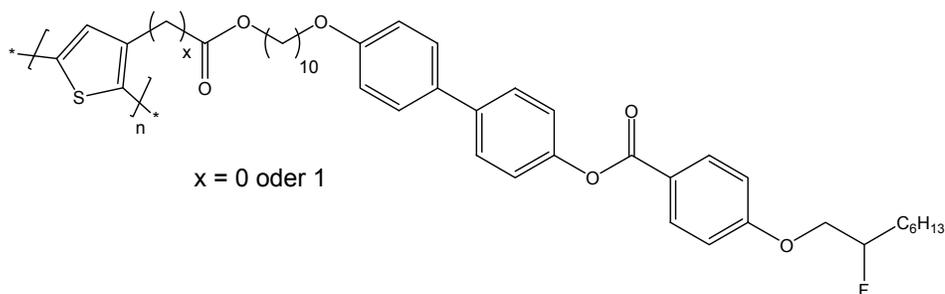
### 1.3 Flüssigkristalline Monomere zur Herstellung konjugierter Polymere

$\pi$ -konjugierte Polymere bzw. deren Monomere, die mesogene Gruppen beinhalten (d. h. Gruppen, welche die Bildung flüssigkristalliner Phase begünstigen), sind bereits Literatur bekannt. Besonders die Gruppe um Nobelpreisträger Hideki Shirakawa an der University of Tsukuba, Japan, hat sich intensiv mit flüssigkristallinen, konjugierten Polymeren bzw. konjugierten Polymeren mit mesogenen Einheiten beschäftigt. Der Hauptaugenmerk der Forschung bezieht sich hierbei auf substituiertes, flüssigkristallines Poly(acetylen).<sup>27</sup> So polymerisierten sie z. B. Acetylen, das mit einer mesogenen Seitengruppe derivatisiert war. Das flüssigkristalline Polymer wurde aus der mesogenen Phase heraus makroskopisch orientiert, indem es Scherkräften und Magnetfeldern von 0,7 – 1,0 T ausgesetzt wurde.<sup>28</sup> Die Leitfähigkeit der Substanz (nach Dotierung mit Iod) wurde dadurch um zwei Größenordnungen verbessert.<sup>29</sup> Die Gruppe beschäftigt sich aber auch mit anderen leitfähigen, flüssigkristallinen Polymeren, wie z. B. substituiertes Poly(pyrrol),<sup>30</sup> Poly(*p*-phenylen),<sup>31</sup> Poly(arylenvinyl),<sup>31, 32</sup> Poly(anilin)<sup>33</sup> und Poly(thiophen)<sup>30</sup>. Sie arbeiteten z. B. an der uni-axialen Orientierung von flüssigkristallinem *N*-substituierten Poly(pyrrol)<sup>34</sup> und der optischen Anisotropie von flüssigkristallinem Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenbutadiynyl)<sup>35</sup> durch Reibung.

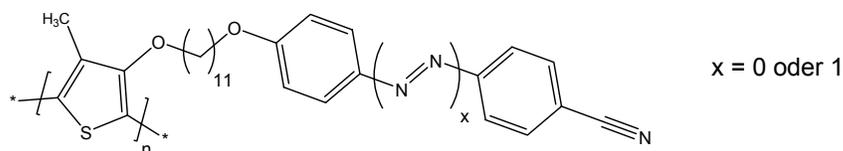
Bevor Shirakawa *et al.* an flüssigkristallinen, konjugierten Polymeren forschten, polymerisierten sie Acetylen aus der mesogenen Phase eines flüssigkristallinen Lösungsmittels heraus. Das so erhaltene Poly(acetylen) wies eine hohe Ordnung auf.<sup>36</sup> Sie benutzen die gleiche Technik auch in Kombination mit Magnetfeldern.<sup>37</sup> Später polymerisierten sie Acetylen in einem chiral-nematischen Lösungsmittel und erhielten dadurch helikales Poly(acetylen).<sup>38</sup>

Natürlich beschäftigen sich nicht nur Shirakawa *et al.* mit flüssigkristallinen, konjugierten Polymeren. Beispielhaft werden im Folgenden weitere Arbeitsgruppen genannt, die sich mit dem Thema beschäftigen: Garito *et al.*,<sup>39</sup> Brown *et al.*,<sup>40</sup> Koide *et al.*,<sup>41</sup> Nuyken *et al.*,<sup>42</sup> Wang *et al.*<sup>43</sup> und Sheares *et al.*<sup>44</sup>.

Die meisten bisher erwähnten Forschungsarbeiten beschäftigen sich nicht mit Poly(thiophen)-Derivaten. Im Folgenden wird auf Poly(thiophen)-Derivate mit mesogenen Seitengruppen näher eingegangen.<sup>10</sup> Shirakawa *et al.* synthetisierten flüssigkristalline Poly(thiophen)-Derivate durch Dehalogenierung von 2,5-Dibromthiophenderivaten.<sup>45</sup> Als Beispiel solcher Verbindungen sei die folgende Struktur mit ferroelektrischen, flüssigkristallinen Seitengruppen gezeigt:



In anderen Arbeiten erreichten sie eine höhere Orientierung von flüssigkristallinen Poly(thiophen)-Derivaten durch Reibung, während sich das Polymer im flüssigkristallinen Zustand befand (siehe auch die oben erwähnten Poly(pyrrole)<sup>34</sup>).<sup>46</sup> Sie synthetisierten außerdem Poly(phenylhexyl-substituierte thiophene), die undotiert eine Leitfähigkeit von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  S/cm aufwiesen. Nach der Dotierung mit Iod wurde die Leitfähigkeit auf  $10^{-3}$  S/cm erhöht. Filme dieser Polymere weisen nach Dotierung eine Leitfähigkeit von  $10^{-2}$  S/cm auf. Die Leitfähigkeit steigt mit der Länge des Spacers.<sup>47</sup> Des weiteren berichten Shirakawa *et al.* über ein kationisches, Viologen-substituiertes, flüssigkristallines Poly(thiophen)-Derivat, beschreiben dessen Redoxverhalten und die elektrische Leitfähigkeit von  $3,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm im I<sub>2</sub>-dotierten Zustand.<sup>48</sup> Roncali *et al.* beschreiben die Synthese von 4-Cyan-4'-[8-(3-thienyl)oxy]biphenyl, dessen flüssigkristallines Verhalten und die elektrochemische Polymerisation zum entsprechenden Poly(thiophen). Die elektrische Leitfähigkeit dieses Poly(thiophen)-Derivates wird mit 0,01 bis 0,1 S/cm angegeben.<sup>49</sup> Yagci *et al.* beschreiben die Herstellung des flüssigkristallinen 3-Thiophenessigsäure-cholesteryl-esters, der oxidativ, sowohl chemisch als auch elektrochemisch, zu Poly(thiophen) polymerisiert wurde. Dieses Poly(thiophen)-Derivat wies eine Leitfähigkeit von 0,05 S/cm auf.<sup>50</sup> Koide *et al.* synthetisierten flüssigkristalline Poly(thiophen)-Derivate über eine oxidativ-chemische Polymerisation mit Eisen-III-chlorid.<sup>51</sup> Die Produkte wurden mittels UV-vis-Spektroskopie untersucht. Die mit Iod dotierten Polymerfilme weisen eine Leitfähigkeit von  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  S/cm auf.<sup>52</sup> In weiteren Forschungsarbeit wiesen Koide *et al.* eine verbesserte Leitfähigkeit durch Temperung von flüssigkristallinen Poly(thiophen)-Derivate nach, die in folgender Strukturformel beispielhaft dargestellt sind.<sup>53</sup>

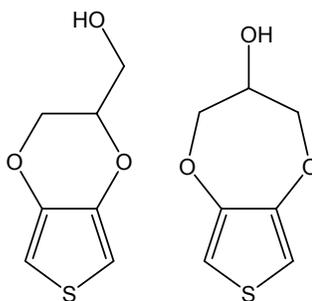


Uryo *et al.* synthetisierten anisotrope Poly(thiophen)-Netzwerke aus Poly(acrylaten) mit mesogenen Seitengruppen, die an ihrem Ende mit einer Thiophen-Einheit verknüpft waren.<sup>54</sup>

Kumar *et al.* beschreiben die Synthese von einem 3,4-Ethylendioxythiophen-Derivat mit einem sperrigen Substituenten sowie dessen elektrochemische Polymerisation zum entsprechenden Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-Derivat. Sie stellten Untersuchungen bezüglich der verbesserten Transparenz der erhaltenen Polymere an. Obwohl der sperrige Substituent eine mesogene Gruppe darstellt, werden keinerlei Hinweise auf das flüssigkristalline Verhalten des Monomers oder Polymers bzw. Untersuchungen diesbezüglich gegeben.<sup>55</sup>

## 1.4 Aufgabenstellung und Ziele

Das Hauptziel der Arbeit war, die Leitfähigkeit von Poly(thiophen)-Derivaten zu verbessern. Dies sollte durch die Anknüpfung von mesogenen Seitengruppen an die Poly(thiophen)-Kette erreicht werden. Durch diese flüssigkristallinen Einheiten erhoffte man sich eine Selbstorganisation des Polymers, so dass die konjugierte Hauptkette so planar wie möglich vorliegt. Eine erhöhte Planarität der Poly(thiophen)-Kette sorgt für eine erhöhte Konjugation entlang des Grundgerüsts des Polymers, was gleichzeitig zu einem besseren Ladungstransport führen sollte. Außerdem können sich die Polymerketten besser übereinander stapeln („ $\pi$ -stacking“ der aromatischen, flüssigkristallinen Gruppen), so dass die Ladung besser von einer konjugierten Kette zur Nächsten springen kann.



**Abbildung 12:** Die Edukte 3,4-[(Hydroxymethylen)ethylen]dioxothiophen (EDT-MeOH) und 3,4-(2-Hydroxypropylen)dioxothiophen (PDT-OH)

Als Edukt diente hierfür ein 3,4-Ethylendioxythiophen-Derivat, das am Dioxinring mit einer Hydroxymethylgruppe substituiert ist (= EDT-MeOH). Da dieses Edukt jedoch ein technisches Produkt von Bayer bzw. H. C. Starck ist, wird es immer im Gemisch mit ca. 20 % seines Strukturisomers 3,4-(2-Hydroxypropylen)dioxothiophen (= PDT-OH) geliefert (siehe Abbildung 12). Das PDT-OH entsteht bei der Synthese von EDT-MeOH während der Umsetzung eines 3,4-Dihydroxythiophenderivats mit Epibromhydrin.<sup>56</sup> Alle synthetisierten flüssigkristallinen Derivate des EDT-MeOH werden also im Gemisch mit dem entsprechenden PDT-OH-Derivat vorliegen.

Die Verwendung von EDT als Basiseinheit des Monomers unterscheidet diese Arbeit von anderen ähnlichen Arbeiten, die sich zwar auch mit flüssigkristallinen Thiophen-

derivaten beschäftigen (wie unter 1.3 beschrieben), aber i. A. nicht ein EDT-Derivat hierfür benutzen.

Die flüssigkristallinen Monomere sollten zur Polymerisation von dotierten und undotierten Polymeren verwendet werden. Die undotierten Polymere dienen dabei der Analyse der Molmasse, da sie im Gegensatz zu den dotierten Polymeren löslich sind. Anhand der dotierten Polymere sollten die Ordnungseffekte der flüssigkristallinen Seitengruppen untersucht werden.

3,4-Ethylendioxythiophen-Derivate (bzw. auch die entsprechenden 3,4-Propylenedioxythiophen-Derivate) haben gegenüber Thiophen selbst den Vorteil, dass die Positionen 3 und 4 zur Polymerisation nicht zur Verfügung stehen. Durch die Substitution an diesen Stellen ist dort kein reaktives H mehr vorhanden, die Polymerisation wird wie gewünscht nur in den Positionen 2 und 5 stattfinden. Es kommt dadurch zu keinen strukturellen Defekten. Eine Kopplung in den anderen Positionen würde die Konjugation im Polymer unterbrechen und zu verkürzten Konjugationslängen führen, was die Leitfähigkeit herabsetzen würde.<sup>10</sup>

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Synthese von flüssigkristallinen Thiophenderivaten

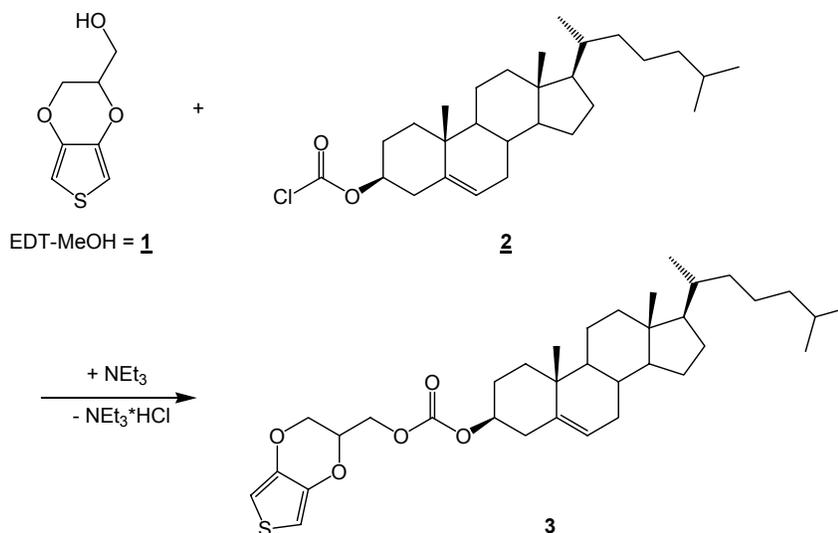
Im Rahmen des Forschungsprojektes sollten flüssigkristalline Thiophenderivate auf Basis von 3,4-[(Hydroxymethylen)ethylen]dioxythiophen (EDT-MeOH) hergestellt und untersucht werden. Die alkoholische Funktion des EDT-MeOH wurde verwendet, um mesogene Seitengruppen in das Molekül mittels Veresterungen und Veretherungen einzuführen. Das Edukt liegt, wie bereits in der Einleitung erwähnt, aufgrund des gewählten Syntheseweges immer im Gemisch mit seinem Strukturisomer 3,4-(2-Hydroxypropylen)dioxythiophen (PDT-OH) vor (siehe 1.4). Bei einigen Synthesen wurde versucht, die höhere Reaktivität der primären Hydroxygruppe des EDT-MeOH auszunutzen, um die Reaktion bevorzugt dort stattfinden zu lassen und eine höhere Ausbeute an EDT-Derivat zu erhalten. Hierfür wurden die Edukte so eingewogen, dass ein Äquivalent des jeweiligen Reagenz auf ein Äquivalent EDT-MeOH trifft. Generell kann man aber davon ausgehen, dass alle Produkte als Gemisch des EDT- und des PDT-Derivates anfallen. Die höhere Reaktivität der primären Hydroxygruppe bewirkt lediglich eine Aufkonzentrierung des EDT-Derivates; ganz verdrängen wird es das PDT-Derivat jedoch nicht. Im allgemeinen Teil wurde darauf verzichtet, für jedes diskutierte Produkt die entsprechende PDT-Verbindung zu zeichnen und gesondert zu erwähnen. Im experimentellen Teil findet man jedoch die Diskussion beider Verbindungen im Rahmen der jeweiligen Analyseergebnisse.

Im Folgenden wird chronologisch die Entwicklung der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Der Hauptanteil der Arbeit beruht auf den Synthesen, die unter 2.1.3 beschrieben werden.

#### 2.1.1 Synthese eines Cholesteryl-Derivats des 3,4-Ethylendioxythiophens

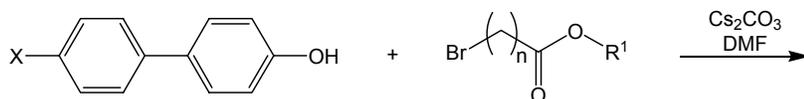
Es wurde Cholesteryl-(EDT-methyl)-carbonat **3** durch die Reaktion von EDT-MeOH **1** (im Gemisch mit ca. 20 % PDT-OH) mit Cholesterylchlorformiat **2** hergestellt. EDT-MeOH reagiert empfindlich auf Säuren, weswegen Triethylamin als Hilfsbase zum Abfangen des entstehenden HCl eingesetzt wurde.

Das Produkt wurde säulenchromatographisch und durch Umkristallisation aufgereinigt. Die Ausbeute der Reaktion war nach den Aufreinigungsschritten jedoch sehr niedrig (14 %). Ein dotiertes (leitfähiges) Polymer konnte aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht hergestellt werden. Die Polymerisation eines undotierten Polymers verlief ebenfalls nicht zufriedenstellend. Das Ergebnis der Polymerisation war nicht klar definierbar, da sich das Produkt nicht aufarbeiten ließ.



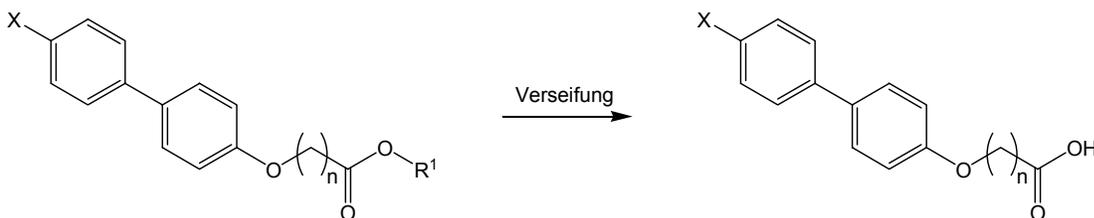
## 2.1.2 Aufbau flüssigkristalliner EDT-Derivate ausgehend von der mesogenen Einheit

Um die Löslichkeit der synthetisierten EDT-MeOH-Derivate zu erhöhen, sollte im Gegensatz zur Verbindung **3** ein flexibler Spacer zwischen die mesogene Einheit und der EDT-Einheit eingeführt werden. Zum Aufbau dieser Verbindungen wurde zunächst ein Spacer an eine mesogene Einheit geknüpft.



| Name     | -X                               |
|----------|----------------------------------|
| <b>4</b> | -CN                              |
| <b>5</b> | -Br                              |
| <b>6</b> | -OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |

| Name      | n | R <sup>1</sup>     |
|-----------|---|--------------------|
| <b>7a</b> | 1 | <i>tert</i> -Butyl |
| <b>7b</b> | 3 | Ethyl              |
| <b>7c</b> | 4 | Methyl             |



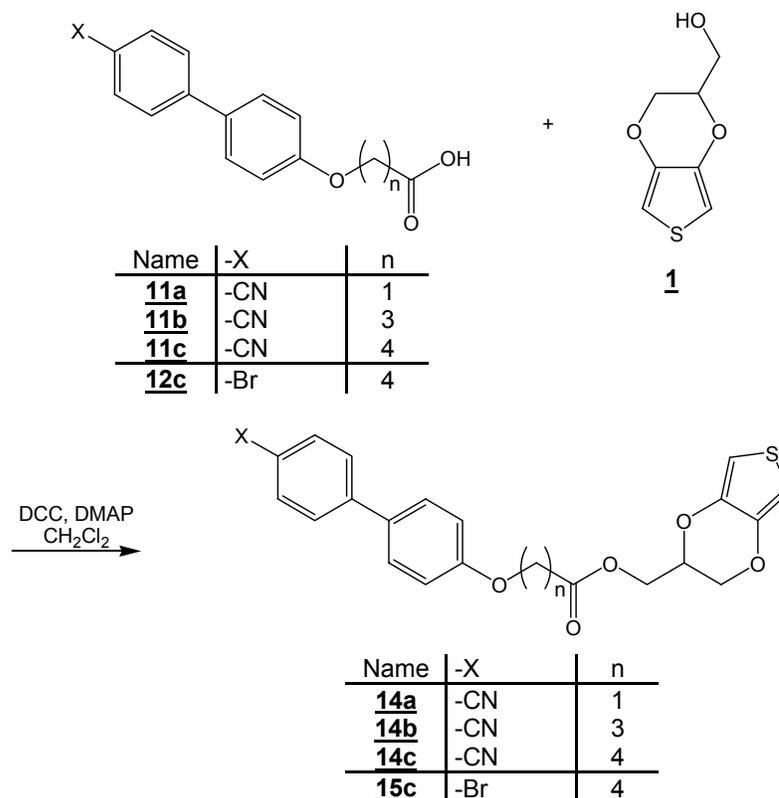
| Name       | -X                               | n | R <sup>1</sup>     |
|------------|----------------------------------|---|--------------------|
| <b>8a</b>  | -CN                              | 1 | <i>tert</i> -Butyl |
| <b>8b</b>  | -CN                              | 3 | Ethyl              |
| <b>8c</b>  | -CN                              | 4 | Methyl             |
| <b>9b</b>  | -Br                              | 3 | Ethyl              |
| <b>9c</b>  | -Br                              | 4 | Methyl             |
| <b>10c</b> | -OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 4 | Methyl             |

| Name       | -X                               | n | Verseifung           |
|------------|----------------------------------|---|----------------------|
| <b>11a</b> | -CN                              | 1 | CF <sub>3</sub> COOH |
| <b>11b</b> | -CN                              | 3 | LiOH                 |
| <b>11c</b> | -CN                              | 4 | NaOH                 |
| <b>12b</b> | -Br                              | 3 | LiOH                 |
| <b>12c</b> | -Br                              | 4 | NaOH                 |
| <b>13c</b> | -OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 4 | NaOH                 |

Das Schema oben zeigt die durchgeführten Verknüpfungen von verschiedenen langen Spacern an Biphenylen mit unterschiedlichen Flügelgruppen. Als Basismolekül für den Spacer werden 2-Bromessigsäure-*tert*-butylester **7a**, 4-Brombuttersäureethyl-

ester **7b** sowie 5-Bromvaleriansäuremethylester **7c** verwendet. Diese  $\omega$ -Brom-carbonsäureester werden mittels  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Hilfsbase in einer Williamson'schen Ethersynthese an die phenolische Hydroxygruppe des Mesogens (**4** - **6**) geknüpft. Im Anschluss an diese Reaktion muss der Ester verseift werden, um eine freie Carbonsäure zur Verfügung zu haben, die dann im nächsten Schritt am EDT-MeOH angreifen kann. Die Synthese der Nitrilverbindungen funktionierte wie in der Literatur beschrieben.<sup>57</sup> Versuchte man jedoch die Arbeitsvorschrift auf Mesogene mit anderen Flügelgruppen anzuwenden, gab es nach der Esterverseifung teilweise Löslichkeitsprobleme. Lediglich die Synthese von 5-(4'-Brom-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure **12c** war zusätzlich zu den Synthesen der Nitrilverbindungen (**11a** - **11c**) erfolgreich. Auf die Synthesen, die aufgrund von Löslichkeitsproblemen abgebrochen werden mussten, wird im experimentellen Teil nicht eingegangen.

Im nächsten Schritt wird der Ester aus den jeweiligen Carbonsäuren und EDT-MeOH mittels *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) als Kupplungsreagenz und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) als Hilfsbase hergestellt. Es stellte sich heraus, dass ein alternativer Syntheseweg, bei dem die Carbonsäure in ein Carbonsäurechlorid mittels z. B. Oxalylchlorid umgewandelt wird, nicht durchführbar ist. EDT-MeOH reagiert selbst bei Reaktionen bei Raumtemperatur und unter Zusatz von Hilfsbasen zu empfindlich auf das freigesetzte HCl. Bei dieser alternativen Syntheseroute käme es zu einer großen Anzahl an Nebenreaktionen. Eine dieser Reaktionen ist die Di- bzw. Trimerisierung des Monomers, wobei die außenständigen Monomereinheiten dann zu Dihydrothiophen-Einheiten werden.<sup>58</sup>

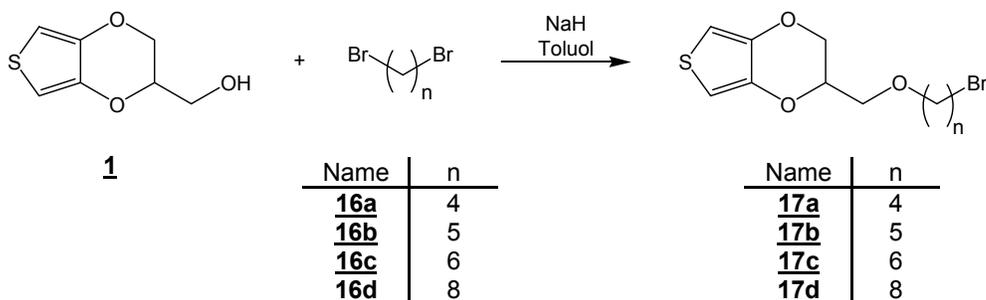


Von den vier auf diese Art synthetisierten flüssigkristallinen Estern des EDT-MeOH war nur die Verbindung **15c** polymerisierbar. Die Nitrilverbindungen **14a** - **14c** zeigten bei der Polymerisation das gleiche Verhalten wie das unter 2.1.1 beschriebene Cholesteryl-derivat (d. h. Löslichkeitsprobleme bei der Herstellung dotierter Polymere und keine Reaktion/undefinierbare Reaktion bei dem Versuch der Synthese eines undotierten Polymers).

### 2.1.3 Aufbau flüssigkristalliner EDT-Derivate ausgehend von EDT-MeOH

Nachdem die unter 2.1.2 beschriebenen Synthesen nur mäßig erfolgreich waren und dazu nur in einem Fall ein Polymer erhalten werden konnte, wurde ein neues Syntheschema entwickelt. Die vorherigen Synthesen waren recht aufwändig; man führte eine 3-Stufen Reaktion (Veretherung, Verseifung, Veresterung) durch, um nur ein flüssigkristallines EDT-Derivat zu erhalten, das säulenchromatographisch gereinigt werden musste.

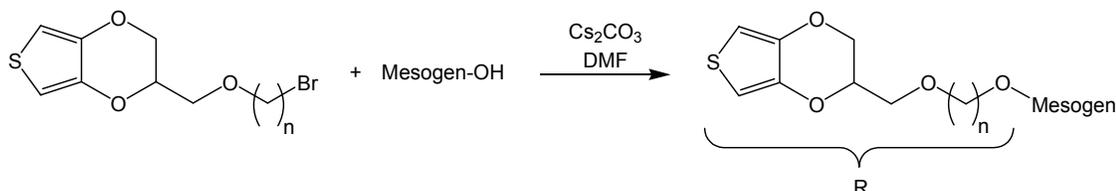
Eine umgekehrte Synthese, bei der zuerst der Spacer an das EDT-MeOH geknüpft wird, ist effektiver. Man kann auf diese Art in einem Schritt das Edukt für vielfältige weitere Synthesen herstellen. Die erste Stufe der Synthese eines flüssigkristallinen EDT-Derivats ist bei diesem Syntheseweg für eine bestimmte Spacerlänge immer gleich. Die Synthesen unterscheiden sich lediglich im zweiten Schritt durch die unterschiedliche eingesetzte mesogene Einheit.



Im ersten Schritt wird EDT-MeOH **1** mit Natriumhydrid versetzt, um das Alkoholat des EDT-MeOH herzustellen. Zu diesem intermediär erzeugten Alkoholat gibt man ein  $\alpha,\omega$ -Dibromalkan **16a** – **16d** in ca. fünffachen Überschuss. Eine Disubstitution des  $\alpha,\omega$ -Dibromalkans soll durch den Überschuss weitestgehend unterdrückt werden. Nach erfolgreicher Synthese wird das überschüssige  $\alpha,\omega$ -Dibromalkan, soweit möglich, abdestilliert. Danach folgt eine säulenchromatographische Aufreinigung, um das disubstituierte Produkt vom Zielmolekül, dem monosubstituierten Produkt **17a** – **17d**, abzutrennen. Es wurden noch weitere Synthesen dieser Art durchgeführt, die oben im Schema nicht aufgezählt sind, da sie nicht erfolgreich waren. Zum Einen wurde mit 1,3-Dibrompropan eine analoge Reaktion versucht, die wahrscheinlich aufgrund von Eliminierungsreaktionen nicht durchführbar war. Des Weiteren wurde auch *trans*-1,4-(Dibromomethylen)cyclohexan verwendet. Das Cyclohexanderivat

war jedoch wahrscheinlich sterisch zu anspruchsvoll, so dass die nukleophile Substitution nicht stattfinden konnte.

Im zweiten Schritt der Synthese werden die Verbindungen **17a** – **17d** mit einer mesogenen Einheit (**4** - **6**, **18** - **22**) verknüpft. Es wird in den meisten Fällen eine Williamson'sche Ethersynthese an einer phenolischen OH-Gruppe durchgeführt, analog zum ersten Schritt der unter 2.1.2 beschriebenen Synthese. In einem Fall wird bei gleichen Reaktionsbedingungen unter Verwendung von 4'-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure **21** ein Ester **28a** – **28d** hergestellt. Die Estersynthese erfolgt durch Alkylierung des entsprechenden Carbonsäureanions.



| Name       | n | Name      | Mesogen-OH | Name         | R-Mesogen |
|------------|---|-----------|------------|--------------|-----------|
| <b>17a</b> | 4 | <b>4</b>  |            | <b>23a-d</b> |           |
| <b>17b</b> | 5 | <b>5</b>  |            | <b>24a-d</b> |           |
| <b>17c</b> | 6 | <b>18</b> |            | <b>25a-d</b> |           |
| <b>17d</b> | 8 | <b>19</b> |            | <b>26a-d</b> |           |
|            |   | <b>20</b> |            | <b>27a-d</b> |           |
|            |   | <b>21</b> |            | <b>28a-d</b> |           |
|            |   | <b>6</b>  |            | <b>29a-d</b> |           |
|            |   | <b>22</b> |            | <b>30a-d</b> |           |

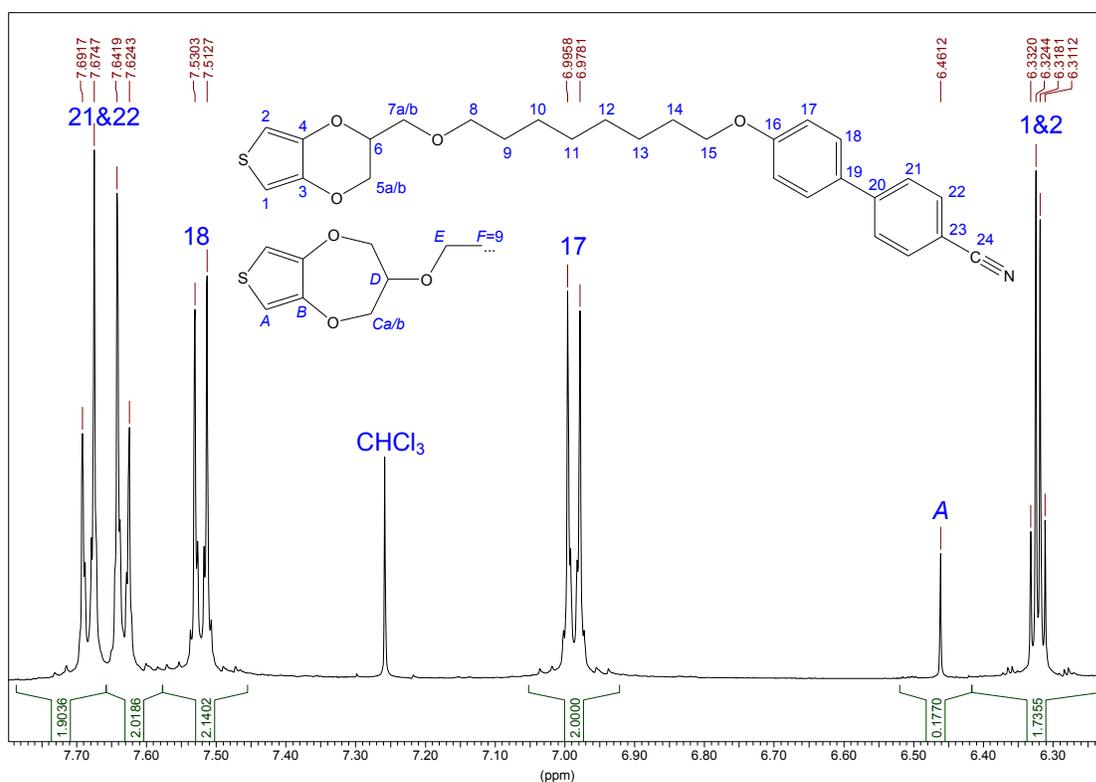
Es gelang eine Vielzahl von flüssigkristallinen Verbindungen über diesen Syntheseweg herzustellen. Es stellte sich zudem heraus, dass die Rohprodukte im zweiten Schritt i. A. durch Umkristallisation (aus einer Mischung aus Methanol und Methylenchlorid) aufgereinigt werden konnten. Diese Methode ist recht einfach und ersetzt in den meisten Fällen die säulenchromatographische Reinigung.

Die Nitrilverbindung (mit einem *n*-Hexylspacer) **23c** ist bereits Literatur bekannt. Kumar *et al.* beschreiben sie in einem Artikel als EDT-MeOH-Derivat mit einer sperrigen Seitengruppe, erwähnen jedoch nicht, dass es sich dabei um eine flüssigkristalline Seitengruppe handelt. Sie stellten die Nitrilverbindung **23c** über einen anderen Syntheseweg her, bei dem zunächst das 4'-Hydroxy-biphenyl-4-carbonsäurenitril mit dem Spacer verknüpft worden war und dann erst die Veretherung mit dem EDT-MeOH durchgeführt wurde.<sup>55</sup>

## 2.2 Methoden zur Analyse der neuen flüssigkristallinen Monomere

### 2.2.1 Untersuchung der synthetisierten Monomere mittels NMR-Spektroskopie

Im Folgenden wird das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Nitrilverbindung (mit einem *n*-Octylspacer) **23d** dargestellt und diskutiert. Es soll als Beispiel für die anderen Thiophenderivate dienen, die prinzipiell ähnliche Spektren aufweisen, da die Grundeinheiten EDT, Alkylspacer und aromatisches Mesogen (meist Biphenyl) in allen Verbindungen auftauchen. Die Flügelgruppe des Mesogens beeinflusst natürlich die Lage der Signale der aromatischen Protonen, man kann also nicht davon ausgehen, dass die Reihenfolge der Aromatensignale in allen Verbindungen gleich ist. Die Zuordnung der Signale erfolgte i. A. durch Betrachtung der Kopplungskonstanten, der Substituenten-Inkrementen und der Dacheffekte. Des weiteren wurde das Programm ACD HNMR Predictor (Version 5.11) verwendet, um die Lage der Signale zu berechnen und zu vergleichen. Betrachtet man die Spektren von Verbindungen mit gleicher Flügelgruppe, aber unterschiedlicher Spacerlänge, erkennt man, dass sich die Signale an sich nicht unterscheiden (mit Ausnahme natürlich der zusätzlichen bzw. fehlenden Alkylsignale für den Spacer).



**Abbildung 13:** Aromatischer Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **23d**

Abbildung 13 zeigt einen Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **23d**. Die aromatischen Protonen der Biphenylgruppe erscheinen zwischen 6,9 und

7,8 ppm. Man erkennt, dass es sich bei den Protonen 21 und 22 um ein AA'BB'-System handelt, während es sich bei den Protonen 17 und 18 um ein AA'XX'-System handelt. Die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den Kernen ist im AA'BB'-System geringer als im AA'XX'-System und man erkennt einen Dacheffekt. Die Signale der Phenylprotonen wurden im experimentellen Teil als „d“ beschrieben, da sie auf den ersten Blick eine Ähnlichkeit zu Dubletts haben. Betrachtet man diese „Dubletts“ genauer, erkennt man die zusätzlichen Peaks des Multipletts. Die „Kopplungskonstante“ (Parameter N) des A,A',B,B'-Systems 21,21',22,22' von 8,83 Hz setzt sich aus der großen <sup>3</sup>J-Kopplung von 21 zu 22 sowie der relativ kleinen <sup>5</sup>J-Kopplung von 21 zu 22' bzw 22 zu 21' zusammen.<sup>59</sup> Analoges gilt für das A,A',X,X'-System 17,17',18,18'.

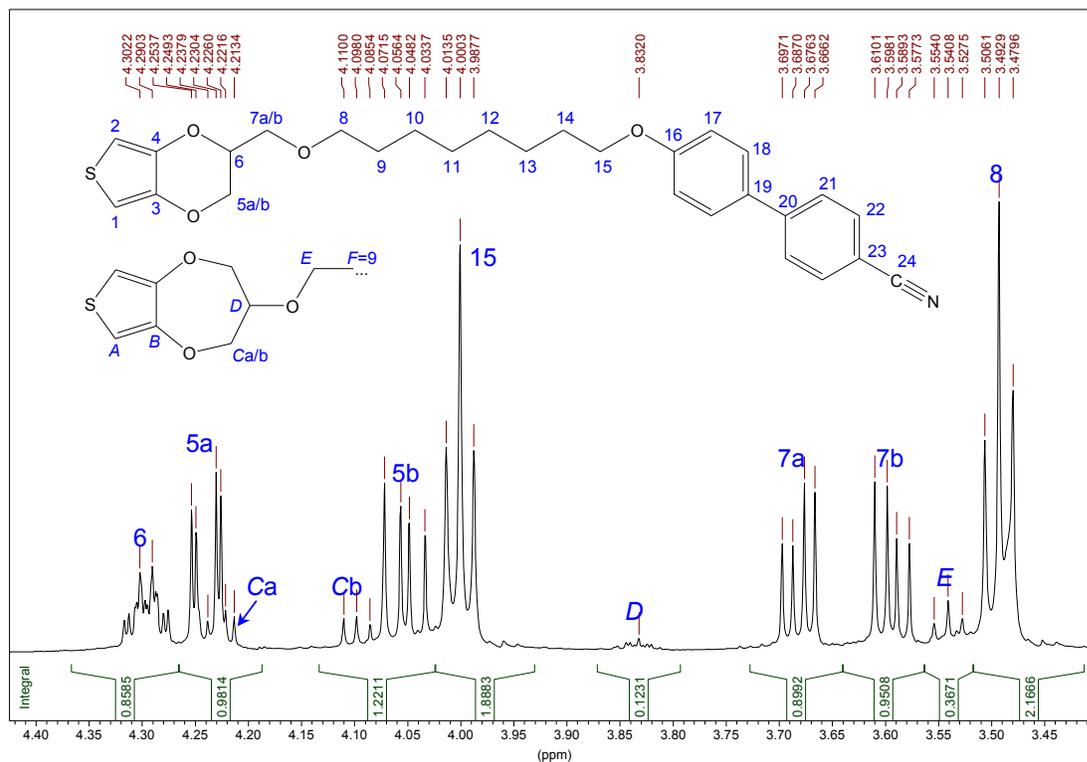
Die Thiophenprotonen haben eine chemische Verschiebung von 6,2 bis 6,5 ppm. Hierbei muss man die Protonen des EDT-Derivates von denjenigen des PDT-Derivates unterscheiden. Die Signale sind klar voneinander getrennt, wodurch das molare Verhältnis der beiden Strukturisomere zueinander mittels der Integrale bestimmt werden kann.

Die Protonen des PDT-Derivates sind chemisch äquivalent und das dazugehörige Singulett weist eine chemische Verschiebung von 6,46 ppm auf. Das EDT-Derivat ist unsymmetrisch substituiert, was dazu führt, dass die beiden Thiophenprotonen chemisch nicht äquivalent sind. Sie koppeln miteinander und erscheinen als zwei Dubletts bei 6,33 und 6,31 ppm mit einer gemittelten <sup>4</sup>J-Kopplungskonstante von 3,6 Hz.

In einigen Fällen kommt es sowohl bei den aromatischen als auch bei den aliphatischen Signalen vor, dass die Computer-ermittelten Kopplungswerte der Multipletts der koppelnden Protonen leicht voneinander abweichen. Es wurde in diesen Fällen im experimentellen Teil die jeweils ermittelten Werte und nicht der Mittelwert angegeben. Die leichte Abweichung (im obigen Fall sind die Werte jeweils 3,78 Hz und 3,47 Hz) kommt durch den Routinemessbetrieb zustande, bei dem das Magnetfeld nicht immer optimiert und auf eine optimale digitale Auflösung verzichtet wurde.<sup>60</sup> Dies hat zur Folge, dass die Signale nicht ideal aufgelöst sind und die Spitzen der Peaks unter Umständen leicht unsymmetrisch sind.

Wenn eine Gruppe der generellen Struktur CH<sub>2</sub>-R einem chiralen Zentrum benachbart ist, sind die beiden Wasserstoffe chemisch nicht äquivalent (=diastereotop).<sup>61</sup> Diastereotope Wasserstoffe zeigen im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum immer zwei unterschiedliche Signale, es sei denn, dass die Resonanzfrequenz zufällig gleich ist (isochron).<sup>62</sup> Im Fall der EDT-Derivate sind also zwei diastereotope CH<sub>2</sub>-Gruppen (5a/b und 7a/b) im Molekül vorhanden. Man sieht für beide Gruppen jeweils zwei Kopplungen, die vicinale und die geminale Kopplung, was im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum jeweils als Dublett von Dublett für das eine und auch für das andere Proton der CH<sub>2</sub>-Gruppe erscheint (siehe Abbildung 14). Die geminale Kopplungskonstante der Protonen 7a/b beträgt 10,40 Hz. Die beiden Dublett von Dubletts liegen bei 3,68 und 3,59 ppm und sind nahezu symmetrisch zueinander. Die beiden Dublett von Dubletts der CH<sub>2</sub>-Gruppe 5a/b erscheinen hingegen stark unterschiedlich. Zusätzlich zu der Diastereotopie kommt in diesem Fall noch hinzu, dass die beiden Wasserstoffe in einem Ringsystem

liegen. Die vicinale Kopplung von 5a zu 6 unterscheidet sich aufgrund des unterschiedlichen Diederwinkels stark von der vicinalen Kopplung von 5b zu 6.<sup>63</sup> Die Signale der Gruppe 5a/b liegen bei 4,24 und 4,05 ppm und weisen eine geminale Kopplungskonstante von 11,66 Hz bzw. 11,51 Hz auf. Wertet man die Signale genauer aus und gleicht die unsymmetrischen Peakspitzen aus, erhält man in beiden Fällen eine geminale Kopplung von 11,66 Hz.



**Abbildung 14:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1VIII** (von 3,40 – 4,40 ppm)

Natürlich sieht man in Abbildung 14 nicht nur die Signale des EDT-Derivates sondern auch die des Strukturisomers. Da das PDT-Derivat in geringerer Konzentration vorliegt, ist die Intensität seiner Signale niedriger. Man erkennt dennoch das Dublett von Dublett des Protons Cb bei 4,09 ppm, obwohl es leicht von dem Signal des Protons 5b überlagert wird. Das zweite Proton Ca wird vom Signal von 5a überdeckt. Bei den Spektren anderer Verbindungen sieht man die Signale von Ca häufig nicht. Betrachtet man die geminale Kopplungskonstante von Ca/b (12,45 Hz), erkennt man eine Erhöhung im Vergleich zur geminalen Kopplungskonstante von 5a/b. Der Unterschied ist zwar relativ gering, er lässt sich jedoch durchgehend bei allen untersuchten Verbindungen beobachten. Die Erhöhung lässt sich durch die Vergrößerung des Rings erklären. Der 7-Ring des PDT-Derivats ist im Vergleich zum 6-Ring des EDT-Derivats ein Schritt in Richtung offenkettiger Verbindungen, die eine höhere geminale Kopplungskonstante aufweisen.

Das Ringproton D hat eine chemische Verschiebung von ca. 3,83 ppm und erscheint als Multipllett. Der Unterschied zwischen den beiden Isomeren wirkt sich aber nicht nur auf die Signale der Ringe selbst aus, sondern auch auf die Signale der Nachbar-

schaft. Die Protonen 8 sind nicht äquivalent zu *E*. Man erkennt zwei unterschiedliche Triplets, wobei das Signal der Protonen *E* leicht in Richtung Tieffeld verschoben ist. Je länger die Alkylkette des Spacers, desto klarer sind die Signale von 8 und *E* getrennt. Bei kürzeren Spacerlängen wird das Triplet von *E* häufig komplett von dem Signal von 7b überlagert.

Die Signale der mittleren Alkylgruppen des Spacers wurden hier nicht graphisch gezeigt. Sie liegen i. A. zwischen 1,2 und 2,0 ppm und sind meist nicht klar aufgelöst (Multipletts). Zusätzlich kommen je nach Verbindung noch weitere Signale von Alkylgruppen der Flügelgruppe hinzu.

## 2.2.2 Ergebnisse der thermischen Analysen

Die flüssigkristallinen Thiophenderivate wurden mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und einem beheizbaren Polarisationsmikroskop thermisch untersucht (siehe 1.2.4). Der Vorteil des DSC ist hierbei, dass sich die Phasenübergänge der Verbindungen objektiv bestimmen lassen. Dabei wird die Probe mit einer genau definierten Heizrate aufgeheizt bzw. abgekühlt. So lange kein Phasenübergang vorliegt, besitzt jede Verbindung in erster Näherung eine konstante Wärmekapazität. Erst an den Umwandlungspunkten wird zusätzlich die Umwandlungsenthalpie benötigt bzw. abgegeben, was sich in der Messkurve als Peak äußert.

Ein weiterer Vorteil ist der vergrößerte Temperaturbereich, der dem DSC zur Verfügung steht. Das benutzte Polarisationsmikroskop kann in der verwendeten Messanordnung nur von Raumtemperatur aufwärts betrieben werden. Das DSC wird hingegen mittels flüssigem Stickstoff gekühlt, wodurch ein niedrigerer Temperaturbereich zugänglich ist.

Der Vorteil des Polarisationsmikroskops ist die flexiblere Messart. Bei kleinsten Veränderungen der Probe kann die Heizrate reduziert werden oder die Probe wird getempert, wobei die Temperatur über einen längeren Zeitraum konstant gehalten wird. Im relevanten Temperaturbereich, also kurz vor den Phasenübergängen, die man zuvor mit einer hohen Heizrate grob bestimmt hat, wählt man eine sehr niedrige Heizrate. In einigen Fällen waren im DSC keine flüssigkristallinen Phasen zu erkennen, die jedoch im Polarisationsmikroskop durch niedrige Heizraten und Tempern erkennbar wurden.

Der wesentliche Nachteil des Polarisationsmikroskops ist die subjektive Beurteilung der thermischen Veränderung der Probe. Die Ergebnisse sind aus diesem Grund immer abhängig von der Einschätzung des Betrachters. In einigen Fällen ist es z. B. schwer zu beurteilen, ob die Probe gerade schmilzt und noch kristalline Blättchen in der Schmelze sichtbar sind oder ob tatsächlich eine flüssigkristalline Phase vorliegt. Möchte man die Ergebnisse der DSC- und der Polarisationsmikroskop-Messungen miteinander vergleichen, sollte man beachten, dass die Temperaturen im Fall des Polarisationsmikroskops leicht verschoben sein können. Dies liegt an der Messanordnung; die Probe wird auf einem Ofen beheizt, der in der Mitte ein Loch hat, das die Beobachtung der Phasenübergänge ermöglicht. An der Stelle des Loches ist die Probe also nicht direkt beheizt. Dies hat zur Folge, dass ein Temperaturgefälle vor-

liegt. Während der Phasenübergang im beheizten Bereich bereits überschritten sein kann, ist die Beobachtungsstelle leicht kühler. Der Phasenübergang tritt also verzögert ein, was einen höheren Wert vortäuscht. Dieser Effekt sollte jedoch nicht allzu groß sein, da die Beobachtungsstelle vergleichsweise klein ist.

### 2.2.2.1 Untersuchungen mittels Differential Scanning Calorimetry

Im Folgenden wird der DSC-Scan der Diphenylnitril-Verbindung **23a** diskutiert (siehe Abbildung 15). Die Verbindung ist analog zu der Verbindung **23d** zu sehen, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unter 2.2.1 betrachtet wurde (für das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum wurde sich für **23d** anstelle von **23a** entschieden, da dieses besser aufgelöst war). Genau wie Verbindung **23d** hat **23a** eine Nitrilgruppe als Flügel der mesogenen Einheit. Der Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungen besteht in der Länge des Spacers (**23a** *n*-Butyl, **23d** = *n*-Octyl). Thermisch sind diese Nitrilverbindungen besonders interessant, da sie nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur eine flüssigkristalline Phase aufweisen (siehe auch die Polarisationsmikroskop-Aufnahmen unter 2.2.2.2).

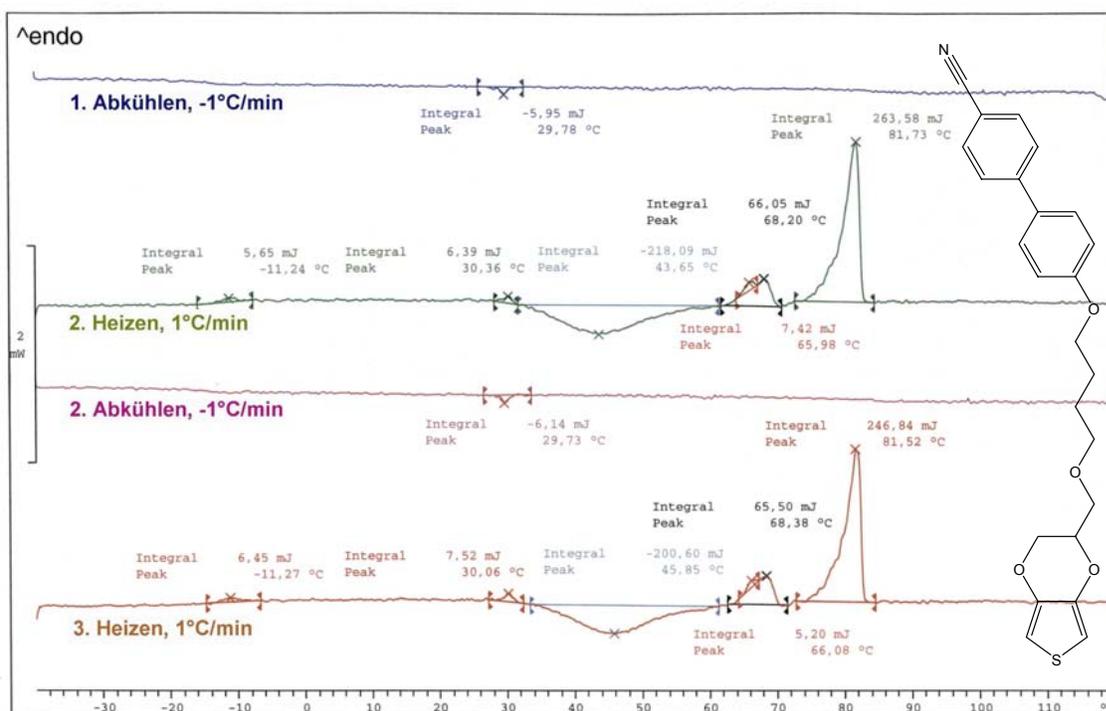


Abbildung 15: DSC-Scan von **23a**

Der DSC-Scan in Abbildung 15 zeigt die Phasenübergänge der Verbindung **23a** während des Heizens und des Abkühlens. Nach oben gerichtete Peaks zeigen einen endothermen Phasenübergang an, wobei die Probe Energie aufnimmt. Dies ist beispielsweise beim Schmelzvorgang oder einem Phasenübergang von flüssigkristallin zu isotrop der Fall. Diese thermische Energie wird dabei in Bewegungsenergie umgesetzt, d. h. der Ordnungsgrad in der Probe nimmt ab.

Umgekehrt gehören negative Peaks zu exothermen Prozessen, wie z. B. Kristallisation oder einem Phasenübergang von isotrop zu flüssigkristallin.

Es wurde darauf verzichtet, das thermische Verhalten der Substanz während des 1. Heizens zu zeigen, da es abhängig von der Kristallinität der Ausgangsprobe ist. Das Verhalten ist unterschiedlich, je nachdem auf welche Art die Kristalle entstanden sind. Außerdem lässt sich beim ersten Heizen für **23a** kein flüssigkristallines Verhalten feststellen.

Der DSC-Scan wurde mit einer niedrigen Heizrate von 1°C/min bzw. -1°C/min in den Grenzen von -40°C bis 120°C durchgeführt. Während des Abkühlens lässt sich ein Phasenübergang bei ca. 30°C beobachten, der vermutlich dem Übergang zwischen einer isotropen Phase und einer kristallinen Phase entspricht. Während des Aufheizens lassen sich zwei Bereiche mit flüssigkristallinen Phasen erkennen. Einmal zwischen -11°C und 30°C und der zweite Bereich zwischen 66°C und 82°C. Im letzteren Bereich sieht man sogar noch eine zweite Phasenumwandlung, d. h. eine flüssigkristalline Phase höherer Ordnung wandelt sich in eine mit niedrigerer Ordnung um. Dieser Übergang ist durch die aufgespaltene Spitze des Schmelzpeaks mit dem zweiten Maximum bei 68°C gut zu erkennen. Zwischen den beiden flüssigkristallinen Bereich kristallisiert die Probe während des Aufheizens über einen breiten Temperaturbereich. Das Minimum dieses Kristallisationspeaks liegt bei ca. 43 – 46°C.

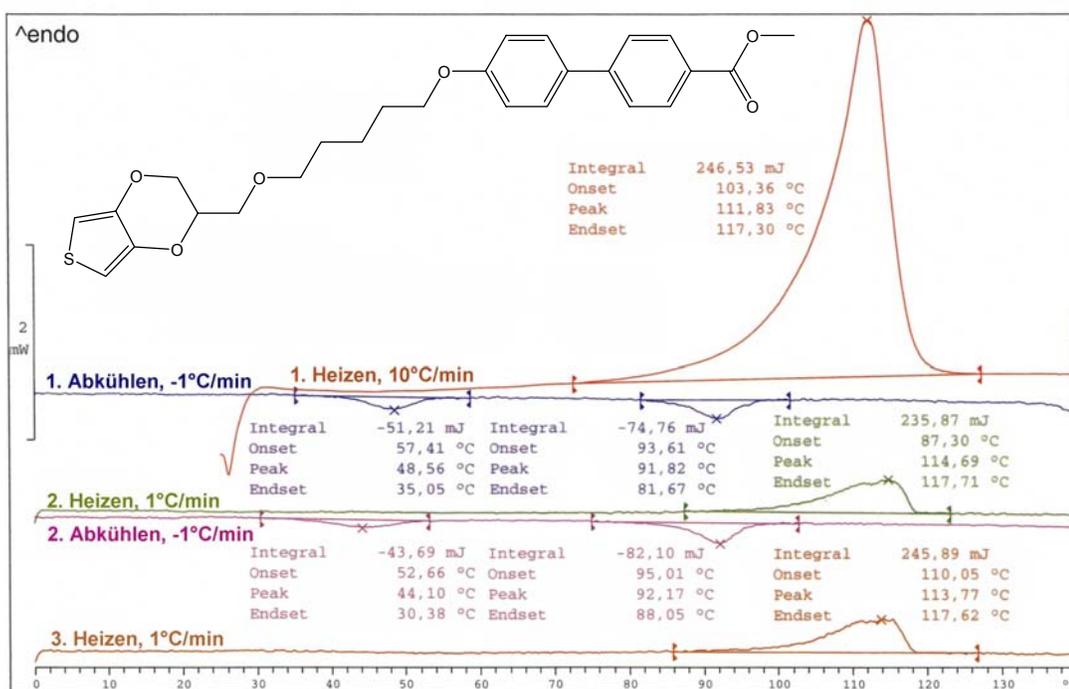


Abbildung 16: DSC-Scan von **25b**

Als Vergleich wird in Abbildung 16 ein DSC-Scan der Biphenylcarbonsäuremethylester-Verbindung **25b** gezeigt. In diesem Beispiel kann man die flüssigkristalline Phase in der Abkühlkurve gut erkennen (zwischen 92°C und 49°C bzw. 44°C, je nach Scan). Dies steht im starken Gegensatz zu den Abkühlkurven der Diphenylnitrilverbindung **23a**, wo lediglich ein Phasenübergang zu sehen ist. Für **25b** lässt sich in der Heizkurve die flüssigkristalline Phase nur erahnen. Der Schmelzpeak ist sehr breit und die Spitze des Peaks nicht klar definiert. Bei **23a** hingegen sind die Übergänge in den Heizkurven gut definiert.

### 2.2.2.2 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

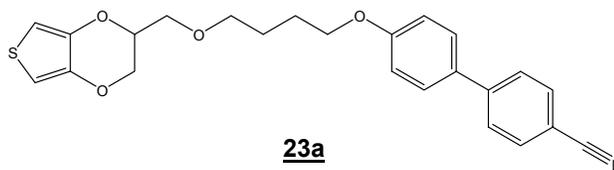
Für einige Proben waren keine flüssigkristallinen Phasen im DSC feststellbar. Man sieht in diesen Scans lediglich einzelne Schmelz- und Kristallisationspeaks. Wurden die Proben jedoch mit dem Polarisationsmikroskop genauer untersucht, konnte man häufig trotz der negativen DSC Ergebnisse flüssigkristalline Phasen nachweisen, die allerdings nur in einem recht engen Temperaturintervall und durch längeres Tempern zu sehen waren.

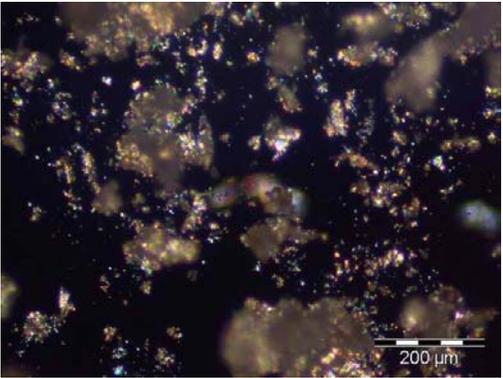
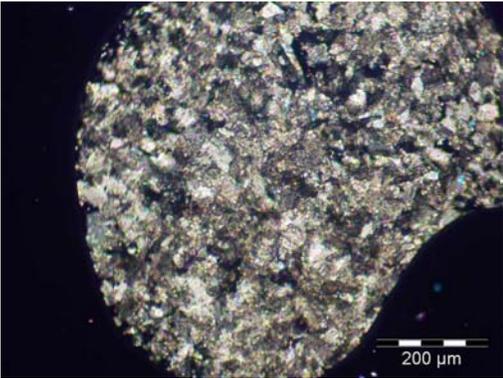
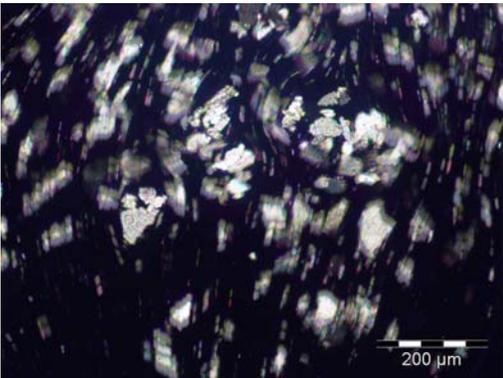
Es soll nun zum Vergleich mit den unter 2.2.2.1 diskutierten DSC-Scans die Ergebnisse der Polarisationsmikrop-Messungen der flüssigkristallinen Monomere **23a** und **25b** dargestellt werden. Die Temperaturen der Polarisationsmikroskop-Messungen sind auf ganze Zahlen gerundet. Im experimentellen Teil werden die Temperaturen jedoch mit einer Dezimalstelle aufgelistet. Dabei ist zu beachten, dass die Temperaturen wie unter 2.2.2 beschrieben mit einem methodischen Fehler behaftet und tendenziell zu höheren Werten verschoben sind.

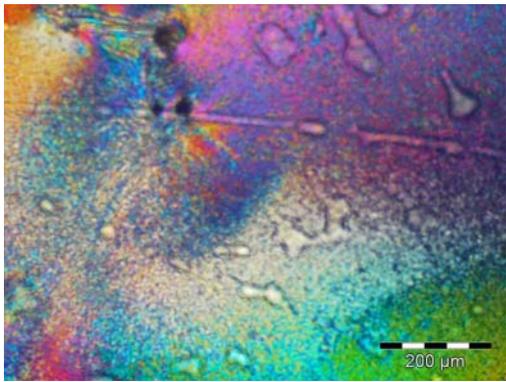
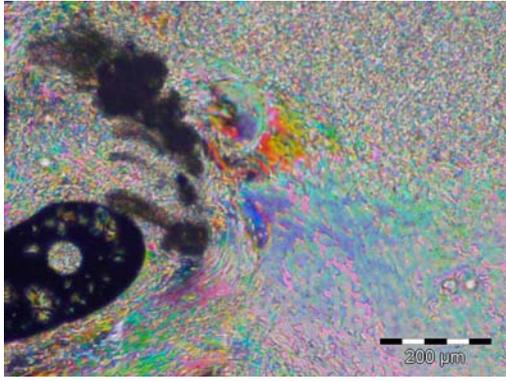
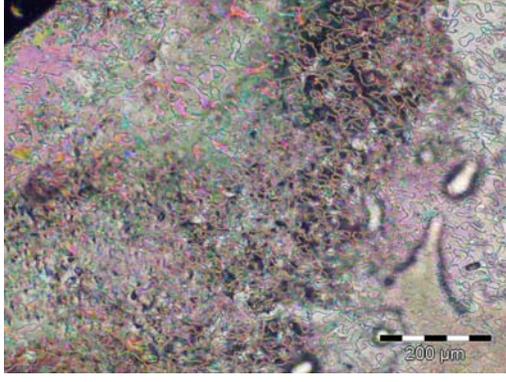
Die Heizrate war bei allen Messungen unterschiedlich. Sie betrug 5-10°C/min für Temperaturspannen, bei denen die Proben kristallin sind; ca. 10°C bevor der Phasenübergang zu flüssigkristallin (LC) erreicht war, wurde die Heizrate auf 1°C/min reduziert. Um sich die Phasenveränderungen genau betrachten zu können, wurde zwischendurch getempert. Die Heizrate während des Abkühlens betrug – 5°C/min; sobald eine Veränderung zu sehen war, wurde sie jedoch auch gesenkt.

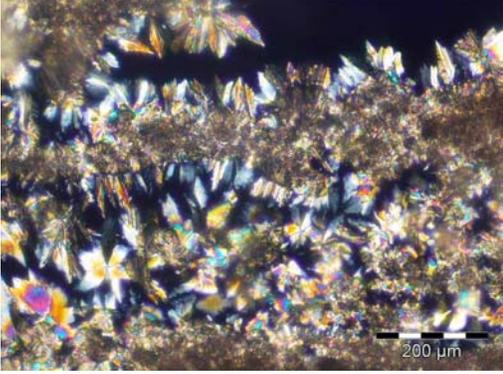
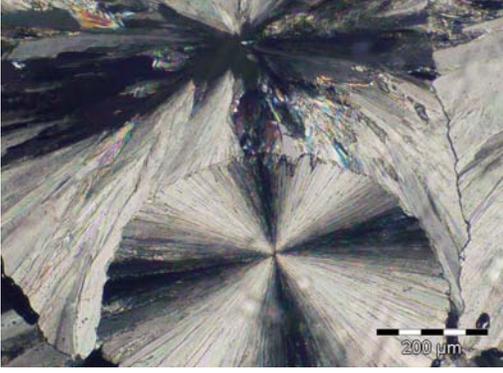
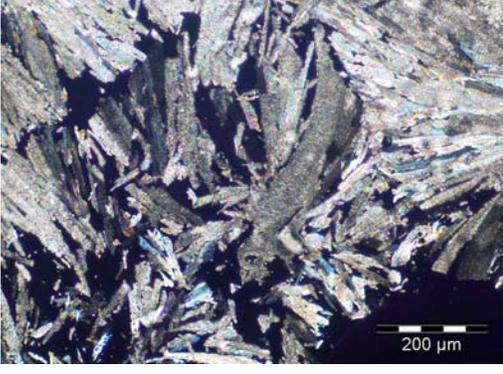
Zunächst werden die Polarisationsmikroskop-Aufnahmen der Verbindung **23a** in Tabelle 1 gezeigt.

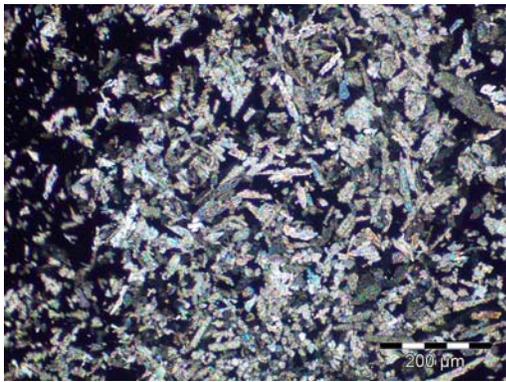
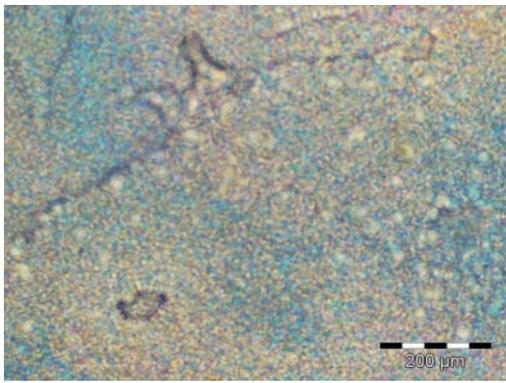
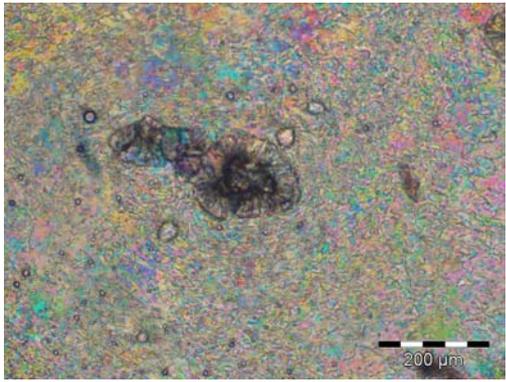
Das Schmelzverhalten des Monomers **23a** und die Beurteilung der Phasenübergänge anhand der Fotos in Tabelle 1 sind im Einklang mit dem in Abbildung 15 gezeigten DSC-Scan der Diphenylnitril-Verbindung. Man erkennt eine leichte Verschiebung der angegebenen Daten zu höheren Temperaturen, was aber, wie bereits erwähnt, darauf zurückzuführen ist, dass die Beobachtungsstelle selbst nicht beheizt ist. Da eine Kühlung unterhalb Raumtemperatur mit der benutzten Messanordnung nicht möglich ist, konnte nur der Temperaturbereich oberhalb von ca. 25°C betrachtet werden. Im Unterschied zum DSC-Scan werden beim Abkühlen im Temperaturbereich von ca. 31-32°C sowohl flüssigkristalline als auch kristalline Zustände beobachtet. Die Übergänge liegen bei der Verbindung jedoch so dicht zusammen, so dass bei der DSC-Messung die einzelnen Phasen nicht separat angezeigt werden.

**Tabelle 1:** Thermisches Verhalten der Verbindung **23a**

| Polarisationsmikroskop-Aufnahmen  | Temperatur                        | Status  |
|---|-----------------------------------|---|
| <b>1. Heizen</b>  |                                   |   |
|    | Raumtemperatur<br>(vor 1. Heizen) | kristallin  |
|   | 84°C                              | <b>Phasenübergang</b> kristallin ⇒ LC   |
|  | 87°C                              | LC, Flüssigkristalle fließen selbsttätig,<br>Probe ist schon fast isotrop,<br>nur noch einzelne Blättchen |
|   | 89°C<br>(Klärtemperatur)          | <b>Phasenübergang</b> LC ⇒ isotrop  |

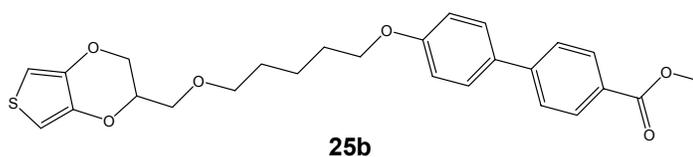
| Polarisationsmikroskop-Aufnahmen  | Temperatur     | Status  |
|---|----------------|---|
| <b>1. Abkühlen</b>  |                |   |
|    | 32°C           | <b>Phasenübergang</b> isotrop ⇒ LC                                      |
|   | 32°C           | flüssigkristallin<br>(Deckgläser wurden gegen-<br>einander Verschoben)  |
|  | 32°C           | Veränderung der LC-Phase nach<br>Tempern, Probe wird zunehmend<br>zäher |
|   | Raumtemperatur | Probe kristallisiert nicht nach<br>Tempern bei Raumtemperatur           |

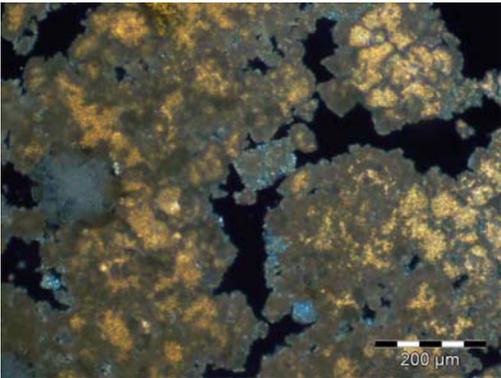
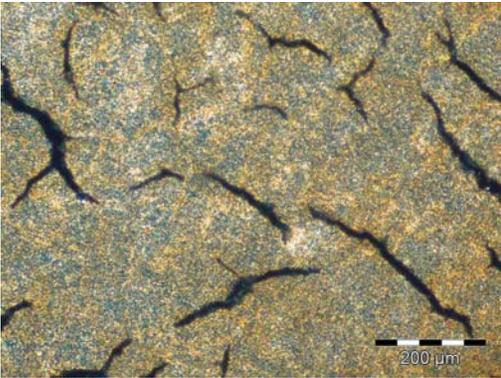
| Polarisationsmikroskop-Aufnahmen  | Temperatur   | Status  |
|---|--|---|
|    | <p>34°C<br/>(nach 30 min<br/>Tempern bei<br/>30°C)</p> | <p><b>Phasenübergang</b> LC/isotrop ⇒<br/>kristallin<br/>nur noch einzelne LC-Bereiche,<br/>ansonsten isotrop bzw.<br/>beginnende<br/>Kristallisation</p> |
|   | <p>34°C</p>  | <p>kristallin<br/>kleinere Kristalle am Rand der<br/>Probe</p>  |
|  | <p>46°C</p>  | <p>kristallin,<br/>Sphärolithe sind vollständig<br/>zusammen gewachsen</p>  |
|  | <p>84°C</p>  | <p><b>Phasenübergang</b> kristallin ⇒ LC</p>  |

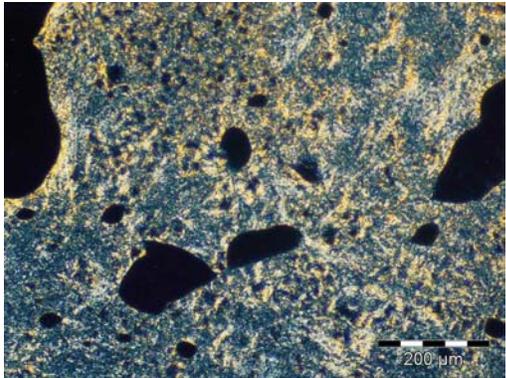
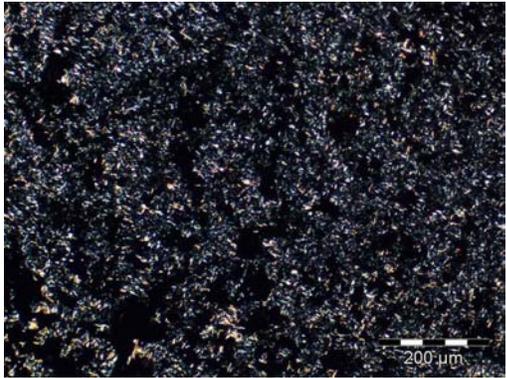
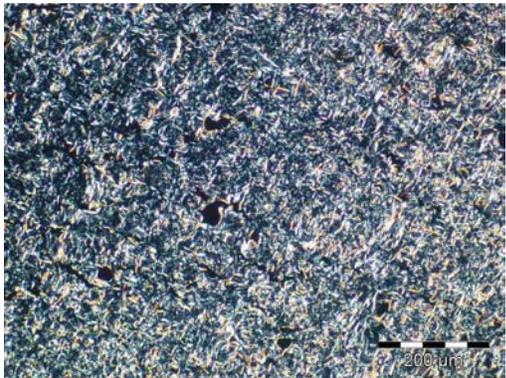
| Polarisationsmikroskop-Aufnahmen  | Temperatur | Status   |
|---|------------|--|
| <b>2. Heizen (Fortsetzung)</b>  |            |  |
|    | 86°C       | Sphärolithe sind vollständig aufgebrochen, nur noch an Beobachtungsstelle LC |
| <b>2. Abkühlen</b>  |            |  |
|   | 32°C       | <b>Phasenübergang</b> isotrop ⇒ LC   |
|  | 31°C       | LC-Phase wird zunehmend zäher, einzelne Sphärolithe beginnen zu wachsen      |

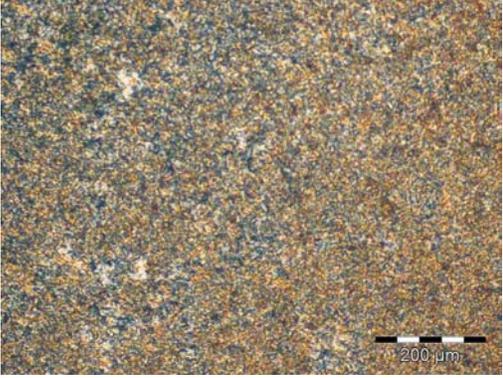
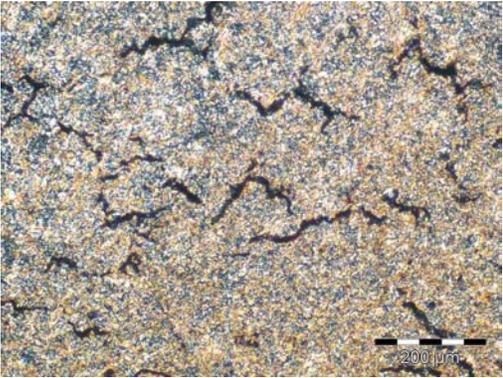
Zum Vergleich mit den DSC-Scan des Diphenylcarbonsäuremethylester-Derivats **25b** in Abbildung 16 wird hier auch noch dessen Schmelzverhalten gezeigt. Im Gegensatz zu der DSC-Messung kann man anhand der Polarisationsmikroskop-Aufnahmen auch schon während des 1. Heizens flüssigkristalline Phasen erkennen (Die untersuchten Proben stammten von dem gleichen Ansatz der Substanz **25b**, d. h. die Kristallinität war sowohl bei der DSC- als auch bei der Polarisationsmikroskop-Messung Fällern gleich). Bei der Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop ließ sich jedoch während des Abkühlens nicht der Phasenübergang zwischen flüssigkristallin und kristallin erkennen. Die Probe wurde mit sinkender Temperatur immer zäher, ohne dass man einen klaren Übergang erkennen konnte.

**Tabelle 2:** Thermisches Verhalten der Verbindung **25b**



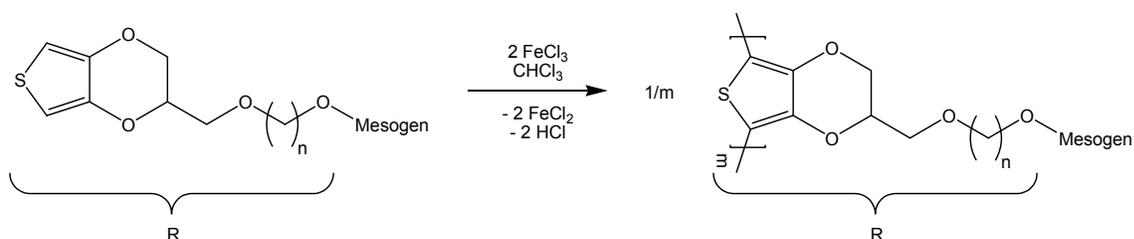
| Polarisationsmikroskop-Aufnahmen  | Temperatur | Status                                |
|---|------------|---------------------------------------|
| <b>1. Heizen</b>  |            |                                       |
|   | 102°C      | <b>Phasenübergang</b> kristallin ⇒ LC |
|  | 109°C      | LC-Phase besser erkennbar             |

| Polarisationsmikroskop-Aufnahmen  | Temperatur                | Status                                    |
|---|---------------------------|---|
| <b>1. Heizen (Fortsetzung)</b>  |                           |   |
|    | 114°C                     | Veränderung der LC-Phase                  |
|   | 123°C<br>(Klärtemperatur) | <b>Phasenübergang LC ⇒ isotrop</b>        |
| <b>1. Abkühlen</b>  |                           |   |
|   | 101°C                     | <b>Phasenübergang isotrop ⇒ LC</b>        |
|  | 93°C                      | flüssigkristallin, Probe wird immer zäher |

| Polarisationsmikroskop-Aufnahmen  | Temperatur                | Status  |
|---|---------------------------|---|
| <b>1. Abkühlen (Fortsetzung)</b>  |                           |   |
|    | Raumtemperatur            | kristallin<br>Der Phasenübergang von LC $\Rightarrow$ kristallin war nicht erkennbar, die Probe wurde allmählich immer zäher  |
| <b>2. Heizen</b>  |                           |   |
|   | 110°C                     | <b>Phasenübergang</b> kristallin $\Rightarrow$ LC   |
|   | 121°C<br>(Klärtemperatur) | <b>Phasenübergang</b> LC $\Rightarrow$ isotrop  |
| <b>2. Abkühlen</b>  |                           |   |
|  | 100°C                     | <b>Phasenübergang</b> isotrop $\Rightarrow$ LC<br><br>Der Phasenübergang von LC $\Rightarrow$ kristallin war wieder nicht erkennbar (Bild der kristallinen Phase analog zu Bild nach 1. Abkühlen) |

## 2.3 Allgemeine Beschreibung der Herstellung von undotierten Polymeren (31a-d bis 38a-d)

Die undotierten Polymere sind Halbleiter, sie weisen also eine nicht so hohe Leitfähigkeit aus wie die entsprechenden dotierten Polymere. Ihre Herstellung ist dennoch wichtig für die Arbeit, da die dotierten Polymer als unlöslicher Film anfallen. Um aber eine Vorstellung von der Größenordnung des Molekulargewichts der Polymer zu bekommen, wurden die löslichen undotierten Polymere im Labor von Dr. Reuter bei der Firma H. C. Starck hergestellt. Man kann zwar nicht davon ausgehen, dass die so erhaltenen Molmassen genau denen der elektrisch-leitfähigen Polymere entsprechen, da aber die Herstellungsverfahren einander ähneln, ist diese Annahme zulässig.



| Name         | R-Mesogen | Name         | R-Mesogen |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| <u>23a-d</u> |           | <u>31a-d</u> |           |
| <u>24a-d</u> |           | <u>32a-d</u> |           |
| <u>25a-d</u> |           | <u>33a-d</u> |           |
| <u>26a-d</u> |           | <u>34a-d</u> |           |
| <u>27a-d</u> |           | <u>35a-d</u> |           |
| <u>28a-d</u> |           | <u>36a-d</u> |           |
| <u>29a-d</u> |           | <u>37a-d</u> |           |
| <u>30a-d</u> |           | <u>38a-d</u> |           |

| Abkürzung | n |
|-----------|---|
| <u>a</u>  | 4 |
| <u>b</u>  | 5 |
| <u>c</u>  | 6 |
| <u>d</u>  | 8 |

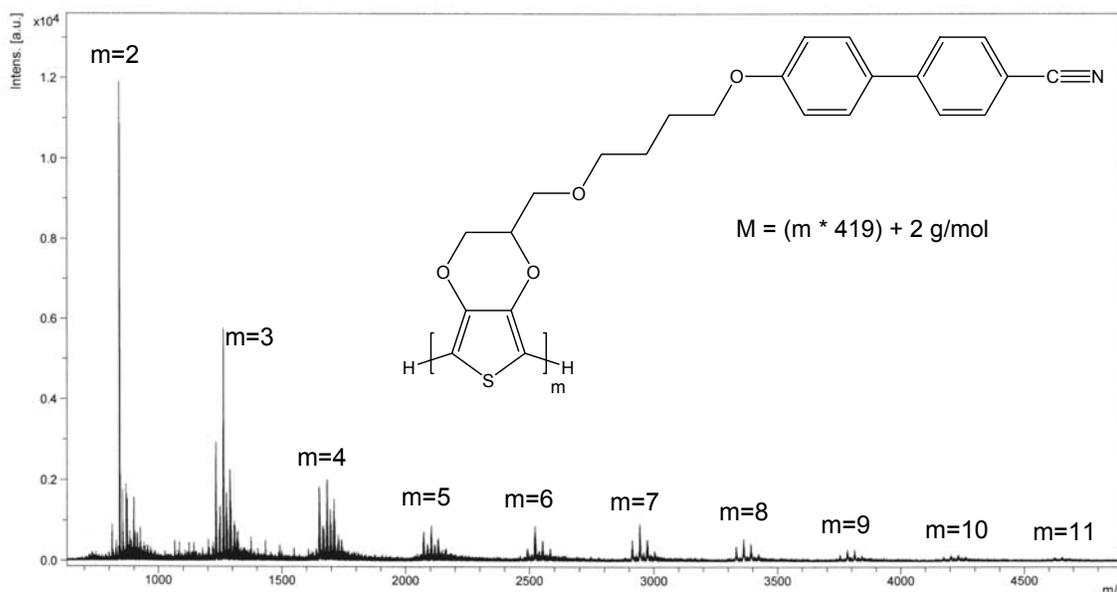
Die Polymere werden aus den unter 2.1 beschriebenen Thiophenderivaten durch eine oxidative Kupplung in Chloroform chemisch polymerisiert. Als Oxidationsmittel dient Eisen-III-chlorid, das in zwei Portionen zugegeben wird. Im Gegensatz zu Polymerisationen des EDT selbst oder von EDT-MeOH-alkylethern (mit kurzem Alkylrest) muss das Oxidationsmittel nicht in einem Überschuss zugegeben werden,

um eine Dotierung zu verhindern.<sup>64</sup> Es wird sogar in einem leichten Überschuss eingesetzt. Die erhaltenen Polymere sind in gängigen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrahydrofuran oder *N,N*-Dimethylformamid löslich.

Zur Bestimmung der Molmassen wurde bei H. C. Starck zunächst eine Endgruppenanalyse mittels der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Polymere durchgeführt. Für diese Endgruppenanalyse wurden die endständigen Thiophenprotonen betrachtet. Die Analyse war jedoch insofern problematisch, als dass die Polymere immer noch Reste des entstandenen Eisen-II-chlorid und des Edukts Eisen-III-chlorid enthalten. Diese Eisenverbindungen sind paramagnetisch und beschleunigen die Relaxation von Protonen im <sup>1</sup>H-NMR stark. Aufgrund dieses Phänomens werden die Signale im Spektrum verbreitert und je nach Konzentration der paramagnetischen Verbindung ist der Effekt so groß, dass die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nicht mehr auswertbar sind.<sup>65</sup> Im Folgenden wird auf die Methoden der Molmassenbestimmung eingegangen, die an der Heinrich-Heine-Universität durchgeführt werden konnten.

### 2.3.1 Ergebnisse der MALDI-TOF-Messungen

Abbildung 17 soll beispielhaft ein MALDI-TOF Spektrum eines undotierten Polymers zeigen. In diesem Fall wurde die Verbindung **31a** ausgewählt, die als Monomer (**23a**) bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften bereits unter 2.2.2 diskutiert wurde.



**Abbildung 17:** MALDI-TOF Spektrum von **31a**

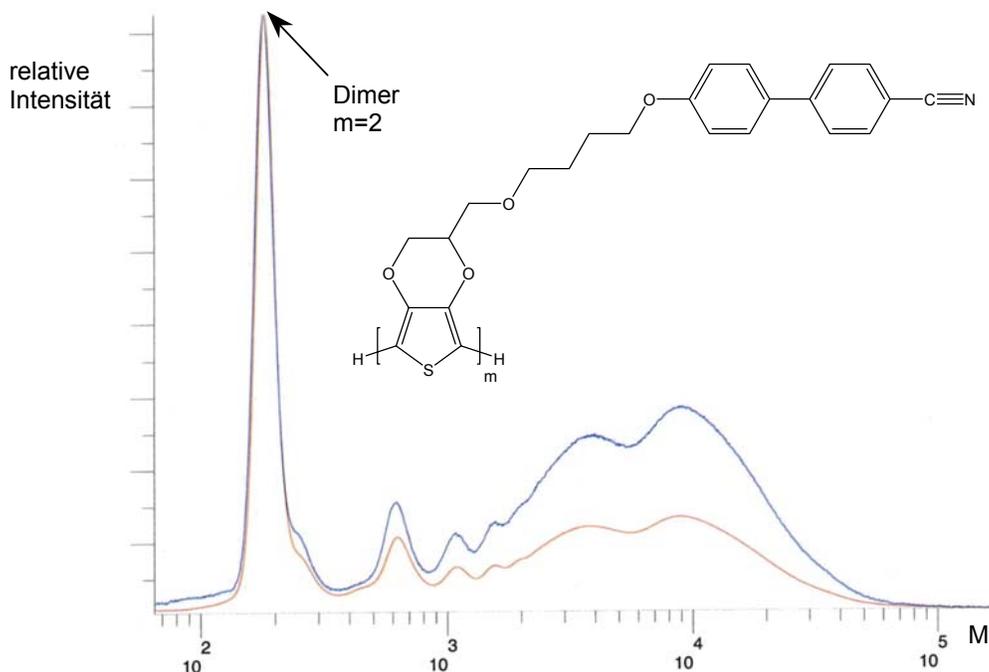
Zur Bestimmung der Molmasse wurden die Polymerproben in Chloroform gelöst und auf eine Matrix aus Dithranol (1,8,9-Anthracen-triol) aufgebracht. Wie man an dem Spektrum sieht, sind die Peaks nicht ideal aufgelöst. Normalerweise sieht man pro Molmasse einen Hauptpeak und weitere Nebenpeaks aufgrund der Isotopenverteilung. Zusätzliche Peaks wären noch durch eine Aduktbildung mit Ammonium-, Kalium- oder Natriumionen erklärbar. In Abbildung 17 sind jedoch mehr Peaks als

erwartet im Spektrum zu erkennen. Insbesondere für die kleineren Molmassen, wo die Aufspaltung aufgrund von Isotopenverteilungen einen geringeren Einfluss haben sollte, sieht man viele zusätzliche, nicht erklärbare Peaks. Da die Spektren nicht gut aufgelöst sind und ein hohes Untergrundrauschen aufweisen, kann man nicht direkt Rückschlüsse auf die Molekulargewichtsverteilung ziehen. Das MALDI-TOF Spektrometer wurde erst relativ neu an der Heinrich-Heine-Universität angeschafft, d. h. die Einstellungen sind noch nicht vollständig optimiert. Dies erklärt die relativ breiten, unscharfen Peaks.

Wenn auch keine genauen, quantitativen Aussagen über die Intensität der einzelnen Signale möglich sind, kann man dennoch grob die Molmassenverteilung erkennen. Es fällt auf, dass die Dimere und Trimere am häufigsten vorhanden sind. Höhere Molmassen bis zu einem Polymerisationsgrad von ca. 11 sind mit einer stark abfallenden Häufigkeit in dem Spektrum in Abbildung 17 zu erkennen. Die Spektren der anderen polymeren Verbindungen bewegen sich in der gleichen Größenordnung. In einzelnen Fällen lassen sich auch Polymerisationsgrade bis 17 beobachten. Bei den erhaltenen Produkten handelt es nicht um Polymere, sondern um Oligomere. Wie man unter 2.4.1 sieht, sind die dotierten Filme trotz ihres niedrigen Molekulargewichts leitfähig. Zur Vereinfachung wird auch in den folgenden Textpassagen immer von Polymeren gesprochen, obwohl es sich eigentlich um Oligomere handelt.

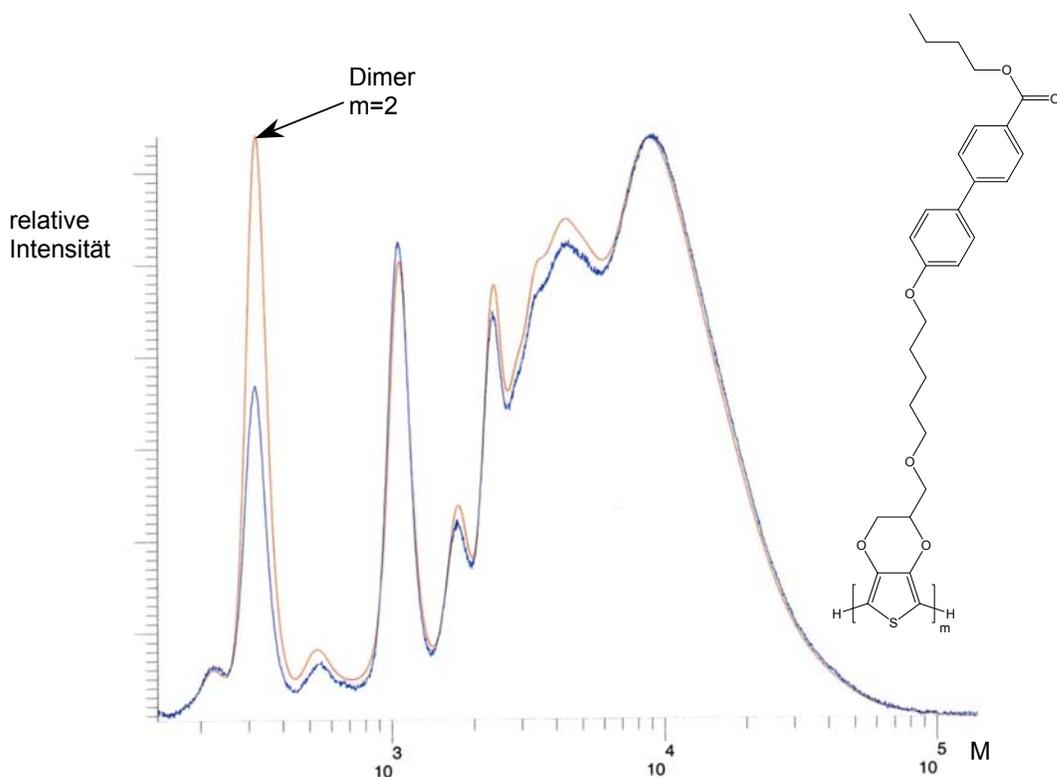
### 2.3.2 Ergebnisse der Gel Permeations Chromatographie (GPC)

Die Polymere wurden nicht nur mittels MALDI-TOF auf ihre Molmasse überprüft, sondern auch mit GPC. In Abbildung 18 wird das Chromatogramm der Verbindung **31a** gezeigt, dessen MALDI-TOF-Spektrum in Abbildung 17 bereits zu sehen war. Die **blaue** Kurve entspricht dem Signal des RI-Detektors (refractive index = Brechungsindex), während das Signal des UV-Detektors (254 nm) **rot** dargestellt ist. Man kann gut erkennen, dass sich die beiden Detektoren in der relativen Intensität ihrer Signale zwar unterscheiden, aber eine ähnliche Molmassenverteilung aufweisen.



**Abbildung 18:** GPC-Chromatogramm von **31a**

Der schmale Peak bei niedrigen Molmassen ergibt, wenn man ihn einzeln auswertet eine Zahlenmittel des Molekulargewichts von 180 (RI) bzw. 190 (UV) g/mol, die Polydispersität ist bei beiden Detektoren 1,0. Dieser Wert liegt unterhalb der Molmasse des einzelnen Monomers (421 g/mol), dies kann jedoch durch die Kalibrierung erklärt werden. Die Anlage wurde auf Poly(styrol) bis zu einer minimalen Molmasse von 500 g/mol kalibriert. Die Molmasse des zu untersuchenden Peaks befindet sich also außerhalb des kalibrierten Bereichs, was eine Verfälschung des Ergebnisses bedingt. Zudem muss beachtet werden, dass die Poly(thiophen)derivate andere Eigenschaften als Poly(styrol) haben. Die GPC bietet also keine Möglichkeit zur exakten Bestimmung des Molekulargewichts, dient aber recht gut der Beurteilung der Molmassenverteilung (Polydispersität), was bei den MALDI-TOF-Spektren wiederum nicht exakt möglich ist. Anhand des Vergleichs zur entsprechenden MALDI-TOF-Messung kann man davon ausgehen, dass der oben erwähnte Peak bei 180 g/mol dem Dimer entspricht, das eine tatsächliche Masse von 840 g/mol hat. Diese Annahme wird auch durch eine GPC-Messung des Monomers bestätigt, bei der der Peak des Monomers bei ca. 20 g/mol liegt (anstelle der tatsächlichen 421 g/mol). Der rechte Teil des Chromatogramms wurde als ein Peak ausgewertet und ergab ein Zahlenmittel von 2300 (UV) bzw. 2700 (RI) g/mol mit einer Polydispersität von 3,5 bzw. 3,2.



**Abbildung 19:** GPC-Chromatogramm von **35b**

Abbildung 19 zeigt zum Vergleich das Chromatogramm des Polymeren **35b**. In diesem Chromatogramm lassen sich noch mehr Einzelpeaks ausmachen und auch zu höheren Molmassen hin sieht man noch einzelne Spitzen von Peaks, die ineinander übergehen. Die ausführliche Auswertung dieses und weiterer Chromatogramme findet man in Tabelle 3.

### 2.3.3 Übersicht über die Molekulargewichte der undotierten Polymere (**31a-d** bis **38a-d**)

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der MALDI-TOF- (s. 2.3.1) und GPC-Messungen (s.2.3.2) zusammengefasst. Repräsentativ für die GPC-Messungen wird das Zahlenmittel  $M_n$  der Signale des RI-Detektors angegeben. Als Maß für die Breite der Verteilung wird diese Angabe durch die Polydispersität ergänzt ( $PD = M_w / M_n$ ). Aus den MALDI-TOF-Spektren wurden die Grenzen des Polymerisationsgrades angegeben, d. h. der kleinste im Spektrum erkennbare Polymerisationsgrad (i. A. Dimer) und der höchste gerade noch sichtbare Polymerisationsgrad werden aufgezählt. Diese Polymerisationsgrade entsprechen dem  $m$ , das in den Strukturformeln der Polymere angegeben ist.

Die Werte in der Tabelle wurden auf zwei signifikante Stellen gerundet, bzw. für Zahlenmittel unter 100 g/mol auf eine signifikante Stelle.

**Tabelle 3:** Übersicht über das Zahlenmittel ( $M_n$ ) der Molekulargewichte, Polydispersitäten (PD) und Polymerisationsgrad ( $P_n$ ) der undotierten Polymerezunehmende Spacerlänge  $n$  ( $n$  = Anzahl der Methylengruppen im Spacer)  $\rightarrow$ 

|           | <u>a</u> ( $n = 4$ ) |            |                  | <u>b</u> ( $n = 5$ )       |                          |       | <u>c</u> ( $n = 6$ ) |                   |       | <u>d</u> ( $n = 8$ ) |                   |       |
|-----------|----------------------|------------|------------------|----------------------------|--------------------------|-------|----------------------|-------------------|-------|----------------------|-------------------|-------|
|           | GPC                  |            | MALDI            | GPC                        |                          | MALDI | GPC                  |                   | MALDI | GPC                  |                   | MALDI |
|           | $M_n$                | PD         | $P_n$            | $M_n$                      | PD                       | $P_n$ | $M_n$                | PD                | $P_n$ | $M_n$                | PD                | $P_n$ |
| <b>31</b> | 180<br>2700          | 1,0<br>3,2 | 2-11             | 210<br>660<br>4300         | 1,0<br>1,0<br>2,0        | 2-10  | 230<br>780<br>5400   | 1,0<br>1,0<br>2,3 | 2-11  |                      |                   |       |
| <b>32</b> | 140<br>2800          | 1,2<br>2,6 | 2-10             | 200<br>3200                | 1,1<br>2,4               | 2-13  |                      |                   |       | 280<br>3100          | 1,0<br>1,7        | 2-11  |
| <b>33</b> |                      |            |                  |                            |                          |       |                      |                   |       | 250<br>950<br>5400   | 1,1<br>1,0<br>1,8 | 2-9   |
| <b>34</b> | 240<br>3000          | 1,1<br>2,2 | 2-12             | 290<br>4100                | 1,1<br>2,3               | 2-13  | 300<br>940<br>5200   | 1,3<br>1,0<br>1,9 | 2-10  |                      |                   |       |
| <b>35</b> |                      |            |                  | 290<br>550<br>1100<br>5300 | 1,0<br>1,0<br>1,0<br>1,9 | 2-9   |                      |                   |       |                      |                   |       |
| <b>36</b> | 280<br>4200          | 1,1<br>2,0 | 2-13             | 250<br>880<br>4400         | 1,1<br>1,0<br>1,5        | 2-10  | 290<br>5200          | 1,0<br>1,9        | 2-12  |                      |                   |       |
| <b>37</b> | 1400                 | 3,4        | nicht<br>möglich | 280<br>630<br>3800         | 1,1<br>1,0<br>1,8        | 2-10  |                      |                   |       |                      |                   |       |
| <b>38</b> | 120<br>2000          | 1,1<br>2,3 | 3-17             | 80<br>510<br>4200          | 1,4<br>1,0<br>2,1        | 2-11  | 140<br>3100          | 1,2<br>2,3        | 2-14  | 190<br>740<br>7200   | 1,0<br>1,0<br>1,9 | 2-11  |

rot: nicht komplett löslich in  $\text{CHCl}_3$ 

blau: nicht komplett löslich in THF

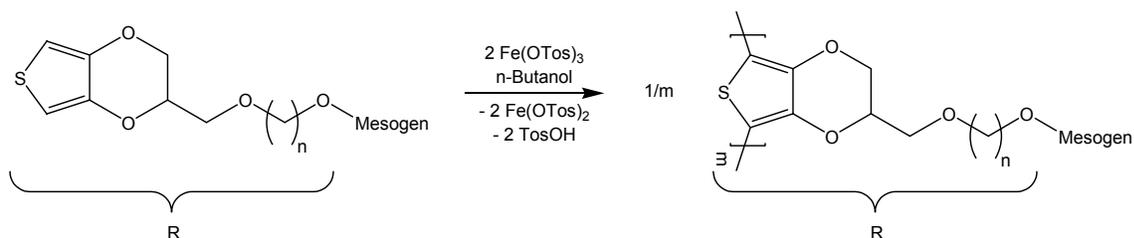
nur der lösliche Anteil konnte analysiert werden

GPC: Poly(styrol)-Standard

Aufgrund der geringen Ausbeute bei der Polymerisation der undotierten Polymere konnten einige Proben bisher nicht mittels MALDI-TOF oder GPC untersucht werden. Anhand der vorhandenen Daten, die in der Tabelle aufgezählt werden, erkennt man, dass alle Polymerisationsgrade in etwa in einer Größenordnung von 2 – 10 liegen. Man kann davon ausgehen, dass die nicht untersuchten Polymerproben auch im Bereich dieser Werte liegen.

## 2.4 Herstellung und Tempern von dotierten, elektrisch-leitfähigen Polymeren (39a-d bis 46a-d)

Die dotierten Polymere werden ebenfalls über eine oxidative Kupplung hergestellt. Als Oxidationsmittel wird Eisen-III-tosylat verwendet, das die Monomere polymerisiert und direkt im Anschluss daran dotiert (siehe 4.6.2). Die Polymerisation erfolgt als Film auf einer Glasoberfläche aus einer *n*-Butanol-Lösung (24 µm Nassfilm-Schichtdicke). Die Herstellung dieser Filme wurde analog zur Herstellung von EDT-Filmen (unsubstituiert) bei 80°C durchgeführt. Nach der Polymerisation werden die Filme gewaschen, um das entstandene Eisen-II-tosylat und Reste von Eisen-III-tosylat zu entfernen.



Zur Vereinfachung der Strukturformel wurde das dotierte Polymer in seiner undotierten Form dargestellt.

| Name         | R-Mesogen | Name         | R-Mesogen |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| <u>23a-d</u> |           | <u>39a-d</u> |           |
| <u>24a-d</u> |           | <u>40a-d</u> |           |
| <u>25a-d</u> |           | <u>41a-d</u> |           |
| <u>26a-d</u> |           | <u>42a-d</u> |           |
| <u>27a-d</u> |           | <u>43a-d</u> |           |
| <u>28a-d</u> |           | <u>44a-d</u> |           |
| <u>29a-d</u> |           | <u>45a-d</u> |           |
| <u>30a-d</u> |           | <u>46a-d</u> |           |

| Abkürzung | n |
|-----------|---|
| <u>a</u>  | 4 |
| <u>b</u>  | 5 |
| <u>c</u>  | 6 |
| <u>d</u>  | 8 |

Um die elektrischen Eigenschaften der Polymerfilme (39a-d bis 46a-d) zu untersuchen, wird der Oberflächenwiderstand gemessen. Hierfür werden zwei 2 cm lange Silberkontakte mit Leitsilber-Paste in einem Abstand von 2 cm aufgetragen.

Im Anschluss daran wird der Polymerfilm bei 150°C 30 min lang getempert. Man kann davon ausgehen, dass während dieses Temperschlittes keine Nachdotierung stattfinden kann, da das restliche Eisen-III-tosylat zuvor durch das Waschen des Films weitestgehend entfernt wurde. Eine erneute Widerstandsmessung wird nach Abkühlen des Polymerfilms auf Raumtemperatur durchgeführt.

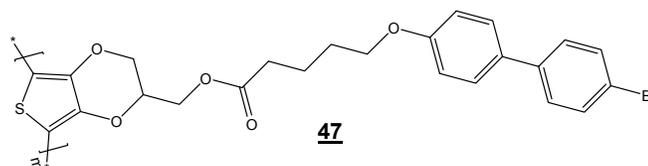
### 2.4.1 Einfluss des Temperns der dotierten Polymerfilme (39a-d bis 46a-d) auf die Leitfähigkeit

In Tabelle 4 werden die Ergebnisse des Temperns zusammengefasst. Die Zahlen in der jeweils linken Spalte geben dabei den elektrischen Oberflächenwiderstand vor dem Tempern und die Zahlen in der rechten Spalte den elektrischen Oberflächenwiderstand nach dem 30 minütigen Tempern bei 150°C an. Die Widerstände in der Tabelle wurden auf 2 signifikante Stellen (bzw. für Zahlen unter 100 auf 1 signifikante Stelle) gerundet. Es ist zu beachten, dass es sich nicht um die spezifischen elektrischen Oberflächenwiderständen handelt, da die Schichtdicke der Filme nicht mit eingerechnet wurde.

Es muss hierbei erwähnt werden, dass die elektrischen Oberflächenwiderstände stark schwanken, je nachdem unter welchen äußeren Bedingungen (Luftfeuchtigkeit, Raumtemperatur etc.) die Polymerfilme hergestellt wurden. Das bedeutet, dass eine Probe bei einer Wiederholungsmessung (d. h. der Film wurde an einem anderen Tag polymerisiert und analysiert) einen stark veränderten Widerstand aufweisen kann. Die Schwankung der Werte liegt erfahrungsgemäß bei einem Faktor von 1,5. Um unterscheiden zu können, welche Werte in Tabelle 4 direkt vergleichbar sind, wurden hochgestellte Zahlen zu den jeweiligen Daten dazugefügt. Diese Zahlen (1-5) geben an, welcher Messreihe die Werte angehören. Um möglichst viele Werte direkt miteinander vergleichen zu können, wurden einige Messungen in einer separaten Messreihe (mit der Zahl 5 gekennzeichnet) wiederholt, bei der sämtliche noch vorhandenen Monomere am gleichen Tag polymerisiert und analysiert wurden.

In der Tabelle 4 bezeichnet die Spalte ganz außen links den Namen der jeweiligen Verbindung (siehe S. 46, um den Namen die entsprechende mesogene Einheit zuzuordnen zu können). Die Spacerlänge wurde für jede Verbindung variiert. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Spacerlängen sind in der Tabelle 4 spaltenförmig von a bis d entsprechend dem Namen der Verbindungen aufgetrennt.

Ergänzend zu Tabelle 4 sei noch das Polymer 47 genannt, das auf gleiche Art wie die Polymere 39a-d bis 46a-d aus dem Monomer 15c synthetisiert wurde.



Dieses dotierte Polymer weist einen elektrischen Oberflächenwiderstand von 840  $\Omega/\square$  vor dem Tempern und 230  $\Omega/\square$  nach dem Tempern auf. Das  $\square$  steht für square, also der vermessenen Oberfläche, die in unserem Fall 2 auf 2 cm groß war.

**Tabelle 4:** Änderung des elektrischen Oberflächenwiderstandes der dotierten Polymerfilme durch Tempern

zunehmende Spacerlänge n (n = Anzahl der Methylengruppen im Spacer) →

|           | <b>a</b> (n=4)              |                   |     | <b>b</b> (n=5)              |                  |     | <b>c</b> (n=6)              |                   |     | <b>d</b> (n=8)              |                   |     |
|-----------|-----------------------------|-------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|-------------------|-----|-----------------------------|-------------------|-----|
|           | Oberflächenwiderstand [Ω/□] |                   | f   | Oberflächenwiderstand [Ω/□] |                  | f   | Oberflächenwiderstand [Ω/□] |                   | f   | Oberflächenwiderstand [Ω/□] |                   | f   |
|           | vorher                      | nachher           |     | vorher                      | nachher          |     | vorher                      | nachher           |     | vorher                      | nachher           |     |
| <b>39</b> | 580                         | 160 <sup>2</sup>  | 3,6 | 1200                        | 130 <sup>3</sup> | 8,9 | 700                         | 250 <sup>1</sup>  | 2,8 | 990*                        | 290 <sup>3</sup>  | 3,4 |
|           |                             |                   |     |                             |                  |     | 600                         | 100 <sup>5</sup>  | 6,0 |                             |                   |     |
| <b>40</b> | 390                         | 100 <sup>2</sup>  | 3,8 | 600                         | 190 <sup>3</sup> | 3,2 | 710                         | 320 <sup>1</sup>  | 2,2 | 2600*                       | 790 <sup>3</sup>  | 3,2 |
|           |                             |                   |     |                             |                  |     | 820                         | 280 <sup>5</sup>  | 3,0 | 2300                        | 1200 <sup>5</sup> | 1,9 |
| <b>41</b> | 12000                       | 1400 <sup>3</sup> | 8,6 | 3700                        | 760 <sup>3</sup> | 4,8 | 3400                        | 890 <sup>3</sup>  | 3,8 | 570                         | 190 <sup>4</sup>  | 3,1 |
|           | 18000                       | 920 <sup>5</sup>  | 20  |                             |                  |     | 8500                        | 2400 <sup>5</sup> | 3,5 | 360                         | 170 <sup>5</sup>  | 2,2 |
| <b>42</b> | 260                         | 70 <sup>2</sup>   | 3,8 | 170                         | 60 <sup>3</sup>  | 2,9 | 540                         | 160 <sup>2</sup>  | 3,4 | 610                         | 260 <sup>3</sup>  | 2,3 |
|           |                             |                   |     | 260                         | 70 <sup>5</sup>  | 3,6 | 230                         | 90 <sup>5</sup>   | 2,5 | 870                         | 230 <sup>5</sup>  | 3,8 |
| <b>43</b> |                             |                   |     | 190                         | 70 <sup>4</sup>  | 2,6 |                             |                   |     | 610**                       | 290 <sup>3</sup>  | 2,1 |
|           | 310                         | 60 <sup>5</sup>   | 5,1 | 610                         | 70 <sup>5</sup>  | 9,4 |                             |                   |     |                             |                   |     |
| <b>44</b> | 320                         | 80 <sup>2</sup>   | 4,1 | 330                         | 80 <sup>4</sup>  | 4,4 | 470                         | 110 <sup>3</sup>  | 4,3 |                             |                   |     |
|           |                             |                   |     | 450                         | 80 <sup>5</sup>  | 6,0 | 580                         | 150 <sup>5</sup>  | 3,9 | 200                         | 130 <sup>5</sup>  | 1,5 |
| <b>45</b> | 710                         | 180 <sup>2</sup>  | 4,1 | 180                         | 90 <sup>4</sup>  | 2,0 | 1400                        | 310 <sup>1</sup>  | 4,5 | 2800                        | 1400 <sup>3</sup> | 2,1 |
|           |                             |                   |     | 340                         | 130 <sup>5</sup> | 2,5 | 940                         | 320 <sup>5</sup>  | 3,0 |                             |                   |     |
| <b>46</b> | 230                         | 70 <sup>3</sup>   | 3,2 | 380                         | 90 <sup>4</sup>  | 4,3 | 120                         | 80 <sup>1</sup>   | 1,6 | 130                         | 90 <sup>4</sup>   | 1,5 |
|           | 400                         | 130 <sup>5</sup>  | 3,1 |                             |                  |     |                             |                   |     |                             |                   |     |

vorher: Originalprobe, ungetempert

nachher: nach 30 min Tempern bei 150°C

Die hochgestellten Zahlen 1-5 geben die Messreihe an, bei der die Polymerisation und Analyse durchgeführt wurden

f = Oberflächenwiderstand vor dem Tempern / Oberflächenwiderstand nach dem Tempern

\* bei 100°C getrocknet      \*\* bei 120°C getrocknet      alle weiteren Proben bei 80°C getrocknet

getrocknet = polymerisiert und dotiert

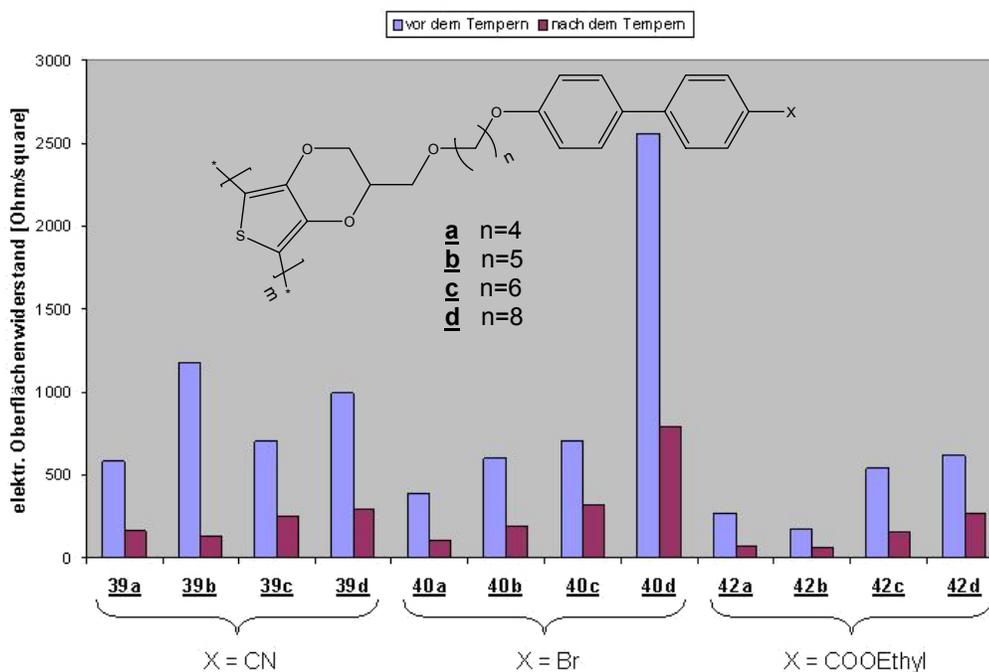
□ = 2 \* 2 cm große Messfläche

Es ist bemerkenswert, dass die oben aufgezählten Derivate des EDT-MeOH einen Tempereffekt aufweisen. Der elektrische Oberflächenwiderstand ist nach Temperung gesunken, was bedeutet, dass die Leitfähigkeit des jeweiligen Films gestiegen ist. Eine ähnliche Beobachtungen machten bereits Koide *et al.*, als sie flüssigkristalline Poly(thiophen)-Derivate, die nicht auf EDT basierten, einem Tempervorgang unterzogen.<sup>53</sup> Die elektrische Leitfähigkeit der Polymere nahm durch das Tempern zu, jedoch war der Effekt bei ihnen nicht so stark ausgeprägt, wie es bei den oben dargestellten Verbindungen der Fall ist (siehe 1.3).

Die Basisverbindung PEDT [Poly(3,4-ethyldioxythiophen)] weist einen Oberflächenwiderstand zwischen  $35 - 100 \Omega/\square$  (meist  $50 - 70 \Omega/\square$ ) auf, der sich nicht durch Tempern verändert. Ebenso weisen Poly(EDT-methyl-alkylether) keinen solchen Tempereffekt auf.

In Tabelle 4 sieht man für die Reihe der Verbindung **41a-d** (Biphenyl-Mesogen mit einer COOmethyl Flügelgruppe), dass der Faktor  $f$ , um den der Oberflächenwiderstand abgenommen hat, relativ hoch ist; man muss dabei jedoch beachten, dass der Ausgangswiderstand schon vergleichsweise hoch liegt. Das bedeutet, dass andere Polymerfilme, bei denen der Tempereffekt (kleineres  $f$ ) weniger stark ausgeprägt ist, dennoch ein besseres Ergebnis liefern, da ihr elektrischer Oberflächenwiderstand letztendlich niedriger ist, d. h. diese Filme sind besser elektrisch leitfähig.

Zur besseren Übersicht wurde ein Teil der elektrischen Oberflächenwiderstände in Abbildung 20 graphisch aufgearbeitet. Die blauen Balken geben den elektrischen Oberflächenwiderstand vor dem Tempern und die violetten Balken den elektrischen Oberflächenwiderstand nach dem Tempern an. Man erkennt für die meisten Verbindungen eine deutliche Reduzierung des Widerstandes.



**Abbildung 20:** Elektrische Oberflächenwiderstand der dotierten Polymerfilme **39a-d**, **40a-d** und **42a-d** vor und nach Tempern

In Abbildung 20 und Tabelle 4 lässt sich der Trend erkennen, dass der Widerstand mit steigender Kettenlänge ebenfalls steigt. Der Oberflächenwiderstand ist anti-proportional zur Schichtdicke des Polymerfilms, was eigentlich für eine Verbesserung des Widerstands mit steigender Spacerlänge sprechen würde. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass zwar die Schichtdicke mit steigender Spacerlänge zunimmt, jedoch der für die Leitfähigkeit relevante Poly(thiophen)-Anteil im Film abnimmt. Die

steigende Spacerlänge verdünnt sozusagen die leitfähigen Anteile im Polymerfilm; der Abstand der einzelnen Poly(thiophen)-Ketten nimmt zu, was den erhöhten Oberflächenwiderstand erklärt.

Außerdem lässt sich beobachten, dass der Faktor  $f$ , um den der elektrische Oberflächenwiderstand sinkt, mit steigender Spacerlänge abnimmt. Während des Temperns können sich die mesogenen Seitengruppen neu anordnen. Die Beobachtung des sinkenden Faktors  $f$  lässt sich dadurch erklären, dass mit zunehmender Spacerlänge der Effekt der Neuorientierung der Mesogene weniger Auswirkung auf die Polymerkette hat. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit, d. h. eine Senkung des Widerstandes, kann aber nur durch eine Planarisierung der Thiopheneinheiten im Polymer und den dadurch verbundenen erniedrigten Abstand zwischen den Poly(thiophen)schichten erreicht werden.

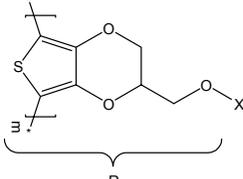
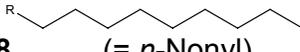
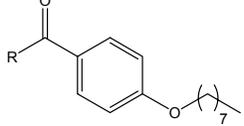
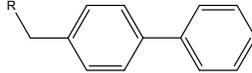
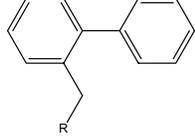
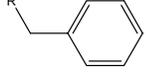
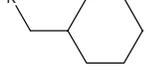
Interessant ist auch das Verhalten der Polymerfilme **46a-d**, die einen (PhenylCOOMethyl)-Substituenten beinhalten. Auf den ersten Blick würde man bei dieser Verbindungsklasse keine flüssigkristallinen Eigenschaften des Monomers und somit auch nicht einen Tempereffekt des Polymerfilms erwarten. Entgegen dieser Erwartung ist aber in allen Fällen ein Tempereffekt zu beobachten und die Oberflächenwiderstände sind sowohl vor als auch nach dem Tempern relativ niedrig im Vergleich zu den anderen Polymerfilmen. Bezüglich der niedrigen Widerstände spielt wieder die Verdünnung eine Rolle; das Mesogen der Verbindungen **46a-d** ist kürzer als die sonst verwendeten Biphenylderivate und somit können sich die Poly(thiophen)-Ketten bei diesen Verbindungen näher zueinander anordnen.

Aufgrund der ungewöhnlichen Ergebnisse bezüglich der Verbindungen mit dem (PhenylCOOMethyl)-Substituenten bei **46a-d** wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, bei denen verschiedene nicht flüssigkristalline EDT-MeOH-Derivate zu leitfähigen Polymerfilmen verarbeitet wurden. Man stellte fest, dass der Tempereffekt des Oberflächenwiderstandes nicht an das Vorhandensein von mesogenen Einheiten geknüpft ist, wie man in Tabelle 5 erkennen kann. Wie auch schon bei den Daten von Tabelle 4 erfolgte die Trocknung (= Polymerisation und Dotierung) bei 80°C.

Anhand der Daten in Tabelle 5 erkennt man, dass der Substituent am EDT-MeOH aromatisch sein muss, damit ein Tempereffekt beobachtet werden kann. Besonders gut nachzuweisen ist diese Beobachtung am Beispiel des Cyclohexylmethyl-Substituenten der Verbindung **53** im Vergleich zum Benzyl-Substituenten der Verbindung **52**. Die Verbindungen sind sich strukturell sehr ähnlich, eine signifikante Reduzierung des elektrischen Oberflächenwiderstandes nach Tempern ist aber nur im Fall der Benzyl-substituierten Verbindung **52** nachweisbar.

Der Tempereffekt ist also nicht zwangsläufig abhängig von den flüssigkristallinen Eigenschaften der Monomere. Aromatische Seitengruppen am EDT-MeOH erzielen den gleichen Effekt. Da alle verwendeten flüssigkristallinen Monomere auf aromatischen Mesogenen beruhen, ist die Beobachtung des Tempereffekts bei den Polymerfilmen dieser Verbindung im Einklang mit der hier aufgestellten Theorie bezüglich der aromatischen Seitengruppen.

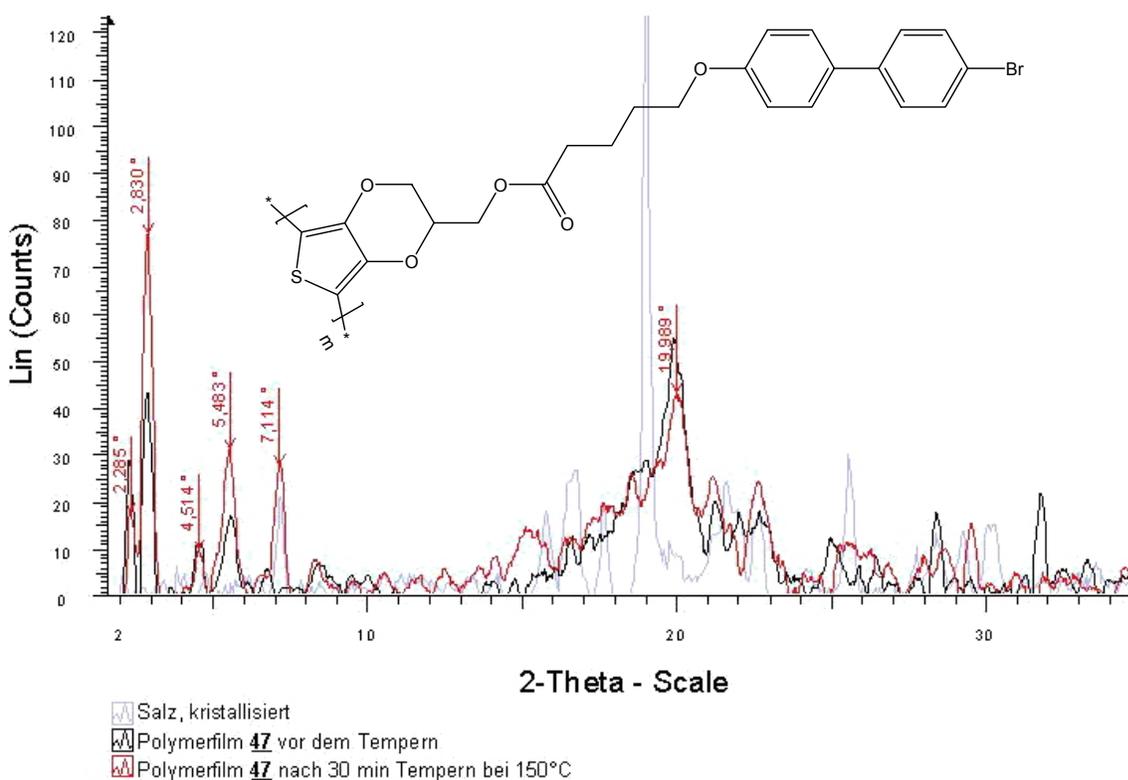
**Tabelle 5:** Elektrische Oberflächenwiderstände weiterer Verbindungen vor und nach dem Tempern

|                                | <b>Elektrischer Oberflächenwiderstand vor dem Tempern</b><br>$[\Omega/\square]$ | <b>Elektrischer Oberflächenwiderstand nach dem Tempern</b><br>$[\Omega/\square]$ |
|---|---|--|
| <b>48</b>  (= <i>n</i> -Nonyl) | 130   | 150  |
| <b>49</b>                      | 1200  | 200  |
| <b>50</b>                      | 310   | 80   |
| <b>51</b>                      | 2900  | 1200   |
| <b>52</b>                     | 450   | 180  |
| <b>53</b>                    | 1100  | 970  |

Die dotierten Polymerfilme sind zwar nicht mehr schmelzbar, aber es wird vermutet, dass sich die aromatischen Seitengruppen während des Tempervorgangs neu orientieren können („ $\pi$ -stacking“). Die erhöhte Ordnung in den Seitenketten wirkt sich auch auf die Poly(thiophen)kette selbst aus. Die Polymerkette kann sich planarer anordnen und die einzelnen Polymerschichten haben einen niedrigeren Abstand zueinander. Weitergehende Untersuchungen bezüglich der Ordnung im Polymerfilm werden im Kapitel 2.4.2 (Röntgendiffraktometrie) und 2.4.3 (AFM-Mikroskopie) beschrieben.

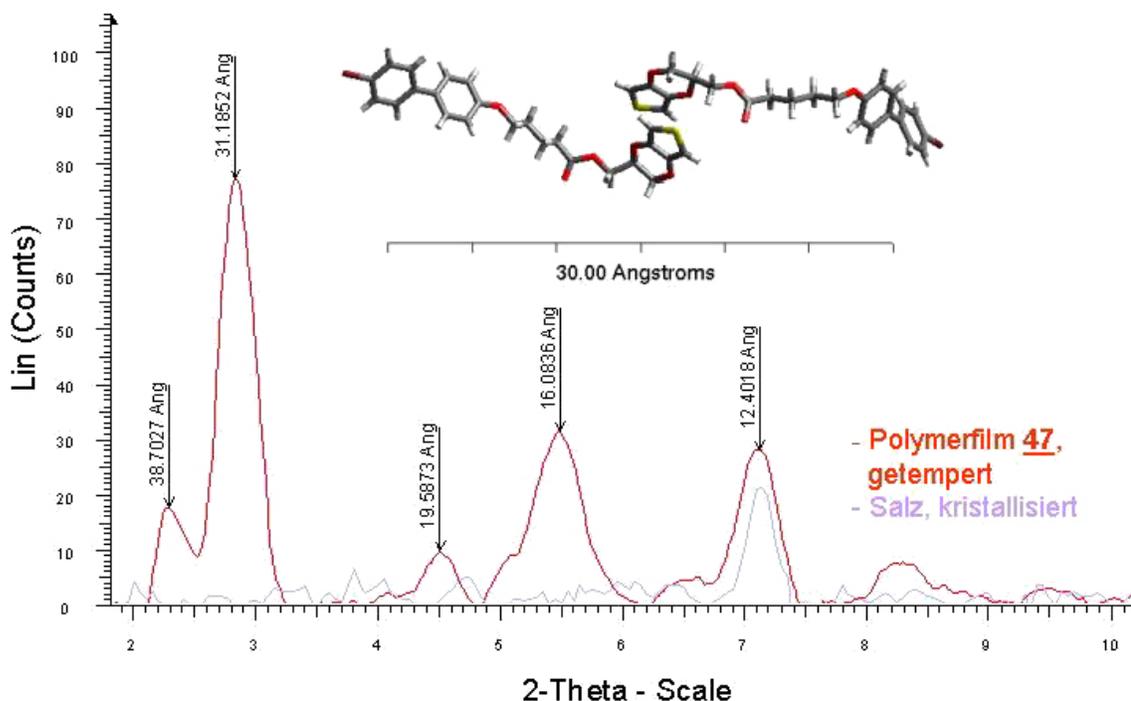
## 2.4.2 Röntgendiffraktometrische Untersuchung eines dotierten Polymerfilms (47)

Am Beispiel der Verbindung 47 wurde eine röntgendiffraktometrische Untersuchung durchgeführt, um die Ordnung im Polymerfilm vor und nach dem Tempervorgang zu überprüfen. Als Vergleich wurde auch Eisen-II-tosylat untersucht, um dessen Reflexe zuordnen zu können, da ja der Polymerfilm trotz des Waschens immer noch kleine Reste des Salzes enthält.



**Abbildung 21:** Röntgendiffraktometrische Untersuchung des dotierten Polymerfilms 47 vor (schwarz) sowie nach (rot) dem Tempern im Vergleich zu den Reflexen des Eisen-II-tosylats (blau)

In Abbildung 21 sieht man, dass die Reflexe im niedrigen Winkelbereich bis ca. 8° besonders gut ausgeprägt sind. Durch den Vergleich mit dem Salz (blaue Kurve) kann man erkennen, dass der Reflex bei 7,1° nicht dem Polymer zuzuordnen ist. Es bleiben also noch die Reflexe bei 2,3°, 2,8°, 4,5° und 5,5°. Von diesen vier Reflexen sind die beiden Reflexe bei 2,8° und 2,5° besonders stark ausgeprägt und erfahren durch den Tempervorgang eine Intensitätserhöhung, während die anderen beiden Signale nahezu gleich in ihrer Intensität bleiben.



**Abbildung 22:** Zuordnung der Reflexe der röntgendiffraktometrischen Untersuchung vom getemperten Polymerfilm 47

Der Bereich von  $2^\circ$  bis  $10^\circ$  ist in Abbildung 22 nochmals vergrößert dargestellt. Der Übersicht halber werden nur die Signale des getemperten Films im Vergleich zum Eisen-II-tosylat gezeigt. In Abbildung 22 sieht man außerdem die Zuordnung der Reflexe zu ihren entsprechenden Abständen in Ångström (Å). Um die Abstände im Molekül abschätzen zu können, wurden zwei Monomereinheiten in ihrer energetisch günstigen Form (nach Kraftfeldrechnung) und ihre Längenausdehnung in das Diagramm eingezeichnet. Diese zwei Monomere repräsentieren die Anordnung der Monomereinheiten zueinander im Polymer. Wie schon in Abbildung 4 gezeigt, ordnen sich die 3,4-Ethylendioxythiophen-Bausteine immer in entgegengesetzter Richtung an, so dass wenn ein Dioxinring nach oben ausgerichtet ist, die Dioxinringe der beiden benachbarten Monomereinheiten im Polymer in die entgegengesetzte Richtung zeigen (also um  $180^\circ$  gedreht vorliegen).

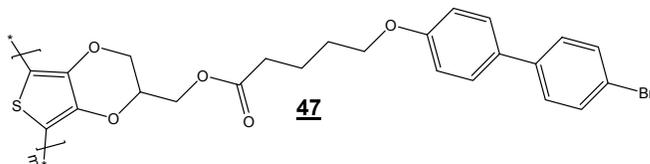
Man erkennt zwei sichtbare Abstände ( $16,1 \text{ \AA}$  und  $19,6 \text{ \AA}$ ), die in etwa im Bereich der Länge einer Wiederholungseinheit im Polymer (vom Thiophenring bis zum Ende der mesogenen Einheit) liegen. Die weiteren Abstände von  $31,2 \text{ \AA}$  und  $38,7 \text{ \AA}$  sind in etwa das Doppelte der kleineren Abstände. Sie entsprechen ca. der Länge von zwei benachbarten Monomereinheiten von der Flügelgruppe (-Br) des Mesogens des einen Bausteins zur Flügelgruppe des anderen.

Bei der Diskussion der Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ist zu beachten, dass hier keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Das Polymer ist für eine Strukturanalyse nicht kristallin genug. Die obige Diskussion der Reflexe liefert lediglich eine plausible Erklärung, wodurch die Reflexe zustande

kommen könnten, anhand des Vergleichs mit den geometrischen Ausmaßen des Thiophenderivates.

### 2.4.3 Untersuchung des dotierten Polymerfilm 47 mittels Rasterkraftmikroskopie <sup>66</sup>

Abbildung 23 zeigt Bilder des dotierten Polymerfilms 47 (in der Struktur unten zur Vereinfachung undotiert dargestellt), die an einem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope = AFM) aufgenommen wurden.



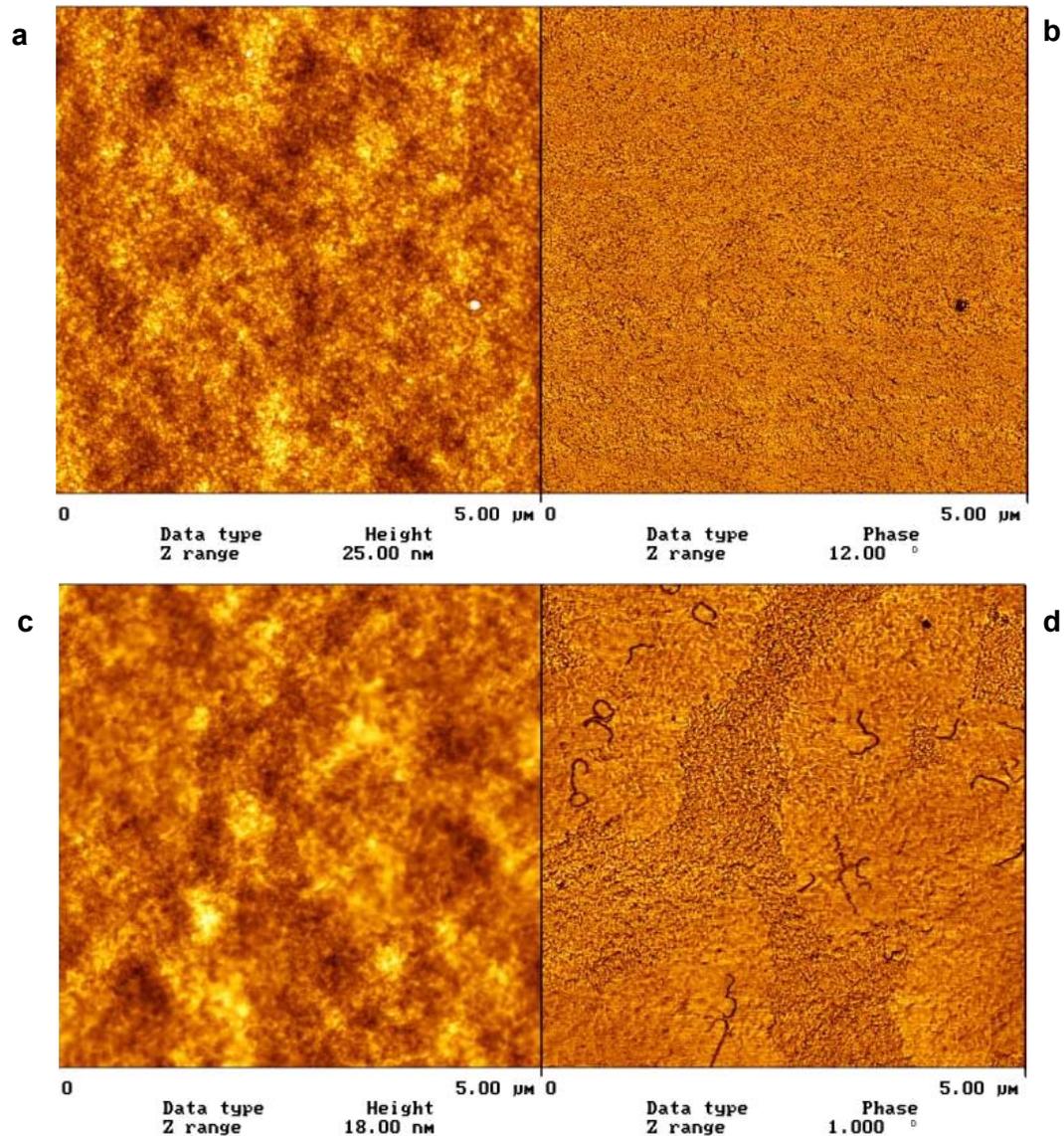
Es wurde dabei der Effekt des Temperns auf die Ordnungsstruktur des Polymers untersucht. Die oberen Bilder (a + b) zeigen den Polymerfilm vor dem Tempern und die beiden unteren Bilder (c + d) den Polymerfilm nach dem Tempern. Dabei ist zu beachten, dass die Aufnahmen an unterschiedlichen Filmen entstanden. Es wurden also nicht zuerst die Aufnahmen am ungetemperten Film gemacht und dann der gleiche Film nach dem Tempern vermessen.

Die jeweils linken Bilder (a + c) sind Darstellungen der Topographie, während die rechten Bilder (b + d) den Phasenkontrast wiedergeben. Der Phasenkontrast setzt sich sowohl aus dem Einfluss der Topographie als auch aus den adhäsiven Eigenschaften und der Steifigkeit der Probe (mechanische Eigenschaften) zusammen. Die Z range gibt bei der Topographie die Koordinate der Höhe an. Stellt man sich die Probe als Gebirge vor, so sind die Bergspitzen hell dargestellt und die Täler dunkel. Der höchste Berg im betrachteten Bildausschnitt hat dann die Höhe, die durch die Z range angegeben wird.

Die Proben wurden im Tapping Mode vermessen, d. h. der Cantilever mit der Spitze, die die Probe abtastet, schwingt. Bei den Phasenkontrast-Aufnahmen entspricht die Z range der Phasenverschiebung der gedämpften Schwingung, die durch die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche induziert wird. Die hellen Bereiche in den Phasenkontrast-Aufnahmen entsprechen einer harten Probenoberfläche mit einer geringen Adhäsion (zwischen Spitze und Oberfläche). Die dunklen Bereiche sind relativ weich und weisen eine hohe Adhäsion auf.

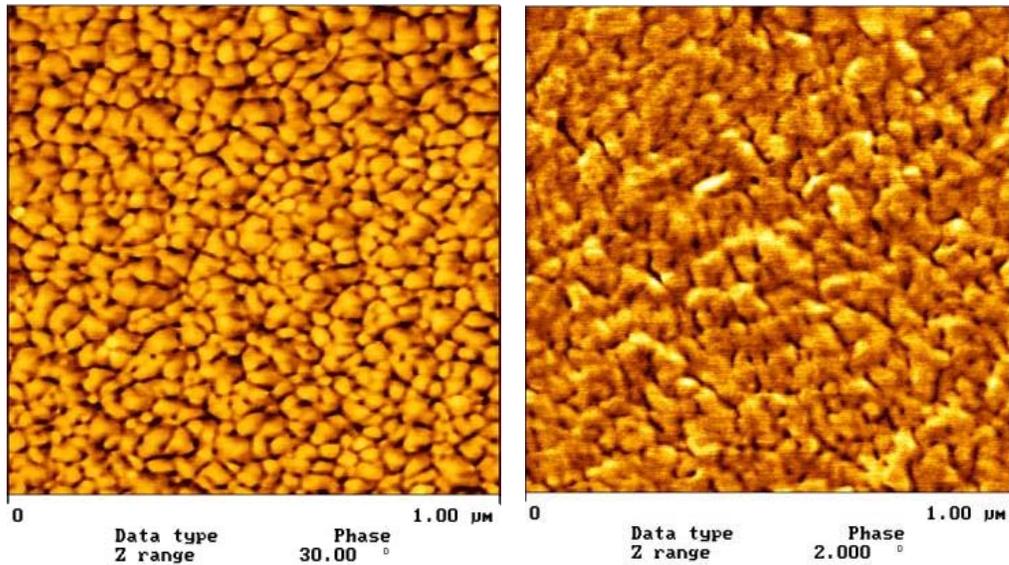
Man erkennt deutlich in Abbildung 23, dass sich die Oberfläche des Polymerfilms aufgrund des Tempervorgangs verändert hat. Vor dem Tempern erscheint die Oberfläche rau, aber homogen. Nach dem Tempern haben sich Inseln gebildet, bei denen die Oberfläche geglättet vorliegt. Dies erkennt man besonders deutlich in der Darstellung des Phasenkontrasts in Bild d (unten rechts), aber auch bei genauerer Betrachtung des Topographie-Bildes c. Das Bild c erscheint insgesamt verschwommener, da die Berge und Täler nach dem Tempern nicht mehr so stark ausgeprägt sind, bzw. die Oberflächenstruktur nicht mehr so körnig ist, die Übergänge sind weicher. Zu beachten ist auch, dass sich die Z range der Bilder a und c leicht

unterscheidet; in Bild c ist die Z range niedriger, die Topographie also insgesamt flacher.



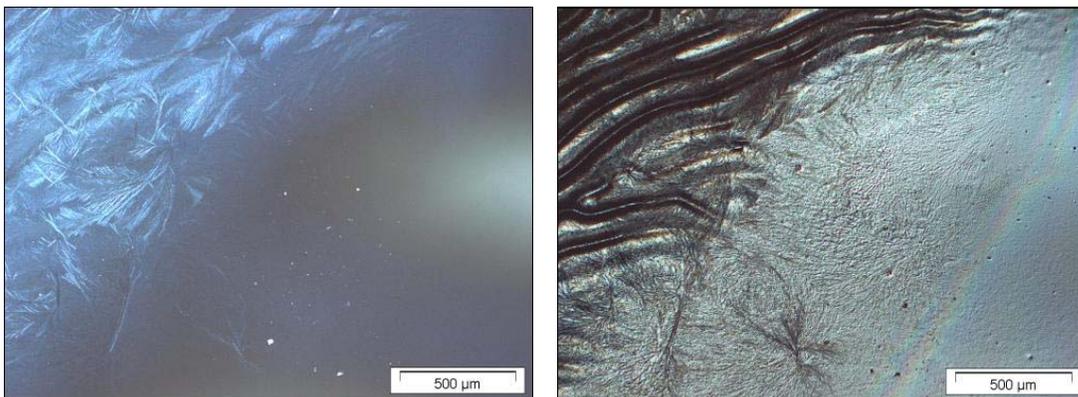
**Abbildung 23:** Vergleich der AFM-Aufnahmen des Polymerfilms **47** vor (Bild a + b) und nach dem Tempern (Bild c + d)  
 Bilder links (a + c) = Topographie  
 Bilder rechts (b + d) = Phasenkontrast

Für zukünftige Messungen wäre es noch interessant zu überprüfen, ob man durch längeres Tempern oder Tempern bei höheren Temperaturen ein Zusammenfließen der Inselbereiche erreichen könnte, d. h. ob die Oberfläche des Polymerfilms noch weiter geglättet werden kann, so dass ein homogener Film entsteht. Für den elektrischen Oberflächenwiderstand (siehe 2.4.1) wurde ermittelt, dass eine 30-minütige Temperung bei 150°C ideal ist und längeres Tempern oder Tempern bei einer höheren Temperatur keine weitere Verbesserung (d. h. Erniedrigung) des elektrischen Oberflächenwiderstandes bringt.



**Abbildung 24:** AFM-Aufnahmen des Polymerfilms 47 in kleineren Dimensionen  
Topographie-Bilder, links: vor dem Tempern, rechts: nach dem Tempern

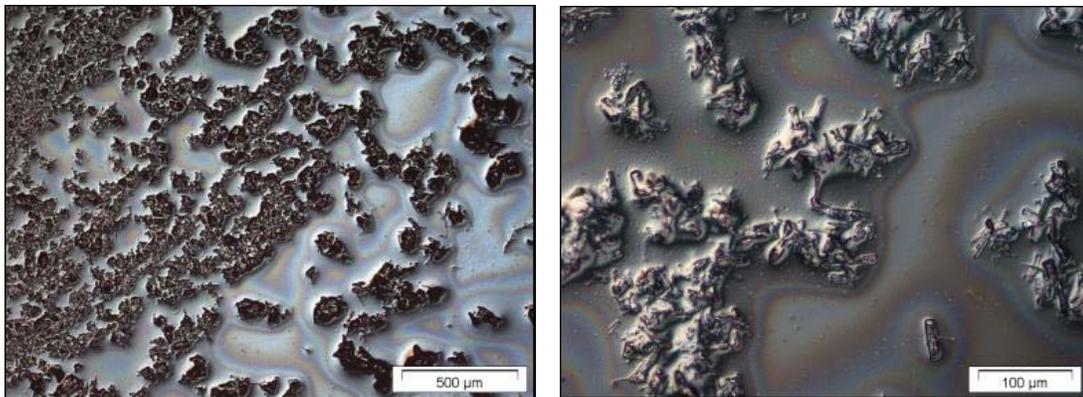
Abbildung 24 stellt AFM-Aufnahmen mit einer kleineren Dimension dar. Es handelt sich hierbei nicht um eine Ausschnittvergrößerung aus den Bildern in Abbildung 23, sondern um gesonderte Messungen, bei denen eine kleinere Probenfläche mit hoher Auflösung abgetastet wurde. In Abbildung 24 sieht man links die Phasenkontrast-Aufnahme der Probe vor dem Tempern und rechts den Phasenkontrast nach dem Tempern. Wieder wird das Zusammenfließen der einzelnen Körner durch das Tempern deutlich. Die linke Aufnahme ist homogen grobkörnig, während die rechte Aufnahme ein Verschmieren der groben Körnung zeigt. Es sind wesentlich weniger Täler zu sehen (dunkel dargestellt, je tiefer ein „Tal“, desto größer die Wechselwirkung mit der Spitze = hohe Adhäsion).



**Abbildung 25:** Lichtmikroskopische Aufnahmen eines getemperten Polymerfilms aus 47  
links: Polarisationsmikroskop-Aufnahme, rechts: DIC-Aufnahme

Wie man in Abbildung 25 erkennen kann, sind die getemperten Polymerfilme stark inhomogen. In der DIC-Aufnahme (DIC = differential interference contrast) rechts sieht man links oben eine Rillenstruktur mit größerer Schichtdicke. In der Mitte, am

Rand der Rillen, erkennt man sogar einzelne Sphärolithe, die in der DIC-Aufnahme dunkel und in der Polarisationsaufnahme hell sichtbar werden. Im Bereich unten rechts auf den Bildern erkennt man einen homogenen, dünnen Polymerfilm. Die bisherigen AFM-Aufnahmen, die in Abbildung 23 und Abbildung 24 zu sehen sind, wurden im homogenen Teil des Polymerfilms aufgenommen, also nicht in einem Teil der Probe, wo man schon im Lichtmikroskop eine Orientierung durch Kristallbildung o. ä. erkennen konnte. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden jedoch genau in diesem dickeren Teil der Probe, der Orientierung aufweist, durchgeführt. Um die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Analysemethoden Röntgendiffraktometrie und AFM-Mikroskopie miteinander vergleichen zu können und genauere Informationen über diesen kristallinen Teil des Polymerfilms zu erhalten, müsste man noch weitere AFM-Messungen in diesem Bereich der getemperten Polymerprobe durchführen.

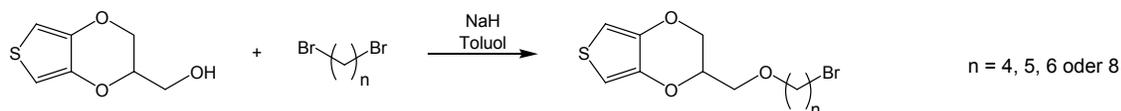


**Abbildung 26:** Betrachtung von Salzeinschlüssen im Polymerfilm anhand von DIC-Aufnahmen

Wie man durch den Vergleich mit Abbildung 26 erkennen kann, handelt es sich bei den kristallinen Bereichen in Abbildung 25 nicht um restliches Eisen-II- bzw. Eisen-III-tosylat, das nicht vollständig rausgewaschen wurde. Dieses Salz ist zwar in kleinen Mengen durchaus noch vorhanden, erscheint aber optisch in einer anderen Form, wie man in Abbildung 26 erkennen kann. Bei den AFM-Untersuchungen wurde es wegen der hohen Rauigkeit der Probenstelle bewusst vermieden in solchen Teilbereichen des Polymerfilms zu messen.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Forschungsprojekts wurden Derivate des 3,4-Ethylendioxythiophens (EDT) hergestellt, die flüssigkristalline Eigenschaften besitzen. Der Aufbau der mesogenen Strukturen erfolgte i. A. zunächst durch die Veretherung von 3,4-[(Hydroxymethylen)ethylen]dioxythiophen (EDT-MeOH) mit  $\alpha,\omega$ -Dibrom-*n*-alkan.



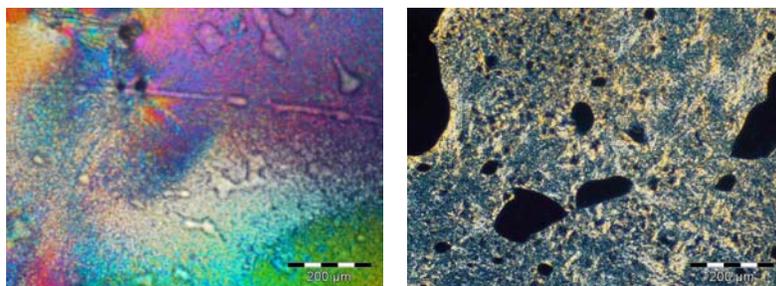
Im Anschluss daran wurde eine mesogene Einheit durch eine Veretherung oder eine Veresterung in das Molekül eingefügt.



Als Mesogene Einheit wurden meist 4-Hydroxybiphenyl-Derivate verwendet, die an Position 4' eine Flügelgruppe wie z. B.  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{COO-alkyl}$  oder  $-\text{O-alkyl}$  besitzen. Für die Veresterung wurde 4'-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure verwendet.

Da das Edukt EDT-MeOH im Gemisch mit seinem Strukturisomer 3,4-(2-Hydroxypropylen)dioxythiophen (PDT-OH) vorliegt, enthalten die daraus hergestellten Produkte immer zu einem gewissen Anteil auch das entsprechende PDT-Derivat.

Die flüssigkristallinen Monomere wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse und Massenspektrometrie auf Ihre Reinheit überprüft. Zur Charakterisierung der flüssigkristallinen Phase und Bestimmung der Phasenübergänge wurden sie mittels DSC und einem Polarisationsmikroskop mit beheizbarem Objektträger untersucht.



**Abbildung 27:** Beispiele einiger flüssigkristalliner Phasen der synthetisierten EDT-Derivate

Die Monomere wurden dann oxidativ polymerisiert, um das entsprechende konjugierte Polymer herzustellen. Durch eine Reaktion mit Eisen-III-chlorid in Lösung wurden die undotierten (halbleitenden) Poly(thiophen)-Derivate hergestellt, die der Analyse des

Molekulargewichts dienen. Hierzu wurden sie mittels GPC und MALDI-TOF analysiert. Es ergaben sich Polymerisationsgrad zwischen 2 und ca. 10.

Von den synthetisierten flüssigkristallinen Monomeren wurden auch leitfähige Polymerfilme durch eine oxidative Polymerisation mit Eisen-III-tosylat hergestellt. Das Eisen-III-tosylat diente hierbei sowohl als Oxidations- als auch Dotierungsmittel. Die dotierten Poly(thiophen)-Filme wurden auf ihren elektrischen Oberflächenwiderstand überprüft. Es ergaben sich Werte, die durchschnittlich höher als die des Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDT) selbst lagen. Die Leitfähigkeit der synthetisierten Produkte war also niedriger als die der Basisverbindung, dessen Leitfähigkeit nach Möglichkeit verbessert werden sollte. Die Filme wurden daraufhin einer Temperung unterzogen. Die Werte des elektrischen Oberflächenwiderstandes waren nach diesem Tempervorgang niedriger als vorher, die Leitfähigkeit der Filme war also gestiegen. Die Werte des elektrischen Oberflächenwiderstandes lagen nach der Temperung in etwa in der Größenordnung des PEDT, welches selbst keinen Tempereffekt aufweist.

Als Erklärung des Tempereffekts dient die Vorstellung, dass sich die flüssigkristallinen Seitengruppen des leitfähigen Polymerfilms durch das Tempern neu ausrichten können. Diese Neuorientierung wirkt sich auch auf das Polymerrückgrat selbst aus, das dadurch planarisiert wird. Je höher der Grad der Planarisierung, desto besser ist die Konjugation innerhalb der Poly(thiophen)-Kette und desto näher können sich die Polymerkette zueinander anordnen. Dies führt zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit des Polymers, da die Ladung besser von einer Kette zur Nächsten springen kann.

Um diese Theorie zu bestätigen, wurden die dotierten Polymerfilme mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Die röntgendiffraktometrischen Messungen ergaben eine Intensivierung einiger Reflexe nach dem Tempern. Dies spricht für die Neuorientierung der Seitengruppen. Die AFM-Aufnahmen bestätigten, dass es zu einer Planarisierung der Polymeroberfläche während des Temperns kommt. Die ursprünglich grobkörnige Oberfläche verschmiert während dem Tempern und wird insgesamt glatter. Um die Ergebnisse aus den röntgendiffraktometrischen und den AFM-Messungen direkt miteinander vergleichen zu können, müssen jedoch noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Messung der elektrischen Oberflächenwiderstände an unterschiedlich substituierten Derivaten des Poly(EDT-MeOH) ergaben, dass für das Auftreten des Tempereffekts die flüssigkristallinen Seitengruppen nicht zwingend notwendig sind. Der elektrische Oberflächenwiderstand verbessert sich auch bei Verbindungen mit aromatischen Seitengruppen, die nicht mesogen sind. Der Tempereffekt tritt jedoch nicht bei Alkyl-substituiertem Poly(EDT-MeOH) auf. Zusammenfassend kann man also sagen, dass der Tempereffekt aufgrund der Orientierung der aromatischen Strukturelemente zueinander auftritt („ $\pi$ -stacking“). Da die synthetisierten Poly(EDT-MeOH)-Derivate alle aromatische Einheiten in ihrem Mesogen beinhalten, fallen sie also auch unter die Gruppe von Verbindungen, bei denen diese Selbstorganisation während des Temperns auftreten kann.

Um die Ordnungseffekte im Polymer noch besser untersuchen zu können, wäre eine Trennung der EDT-MeOH-Derivate von den entsprechenden PDT-OH-Derivaten sinnvoll. Dies ist im Eduktgemisch EDT-MeOH/PDT-OH selbst nicht möglich, aber die Vorstufen der Edukte können säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Unter Umständen ist auch eine Trennung der flüssigkristallinen Derivate selbst möglich, was aber mit einem höheren Aufwand verbunden wäre. Durch die Trennung der Isomere und die Verwendung des reinen EDT-MeOH in den Synthesen könnte man den Einfluss der verschiedenen Mesogene besser herausstellen, da die Ordnung nicht durch das entsprechende PDT-Derivat gestört würde.

EDT-MeOH liegt in einem racemischen Gemisch vor. Eine Trennung der Enantiomeren wäre interessant, da man dadurch die Chiralität des 6-Rings zur Bildung von flüssigkristallinen cholesterischen Phasen nutzen könnte. Erste Untersuchungen in diese Richtung sind schon durchgeführt worden. Der Versuch der enzymatischen Trennung des Racemats durch selektive Verseifung des Acetat des EDT-MeOH mittels „Porc Liver Esterase“ war jedoch nicht erfolgreich. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels einer chiralen Säule an der HPLC verfolgt.

Als Fortführung der Arbeit könnte man natürlich auch den Einfluss weiterer Mesogene auf die elektrische Leitfähigkeit der Poly(EDT)-Derivate untersuchen. Es ist denkbar, dass statt der in dieser Arbeit verwendeten Biphenyl-basierten Mesogene andere flüssigkristalline Seitengruppen untersucht werden, die z.B. cyclische Einheiten mittels Amidbrücken verknüpfen. Durch diese stärker polarisierten Einheiten im Mesogen könnte die Ordnung im Polymer unter Umständen noch stärker beeinflusst werden (z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen). Hierbei muss man jedoch aufpassen, dass die Monomere in den für die Polymerisation verwendeten Lösungsmitteln noch löslich sind.

Weiterführende Untersuchungen könnten sich z. B. mit polymerisierbaren oder allgemein reaktiven Gruppen am Mesogen beschäftigen. Man könnte dadurch die Selbstorganisation der flüssigkristallinen Seitengruppen während des Temprens ausnutzen und diese höhere Ordnung durch Vernetzung (z. B. mittels UV-Initiierung) fixieren.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Arbeitsgeräte, Trennverfahren und Messmethoden

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die zu kaufenden Chemikalien ohne weitere Aufreinigung bei den Reaktionen eingesetzt. Wurde Wasser als Reaktionsmedium eingesetzt, so handelte es sich stets um entmineralisiertes Wasser.

Das Edukt 3,4-[(Hydroxymethylen)ethylen]dioxithiophen (EDT-MeOH) wurde von der Firma H. C. Starck zur Verfügung gestellt. Es wurde immer im Gemisch mit 3,4-[2-Hydroxypropylen]dioxithiophen (PDT-OH) geliefert, dessen Anteil i. A. ca. 20 % war. Das technische Produkt wurde vor Benutzung aufgereinigt, indem Resten an Estern zunächst in einer 2-Phasenreaktion mittels wässriger Natronlauge verseift wurden. Vor der Trocknung des gereinigten Produktes musste die organische Phase mit 1 M HCl und danach mit NaCl<sub>aq. sat.</sub> ausgeschüttelt werden, da es sonst zu einer Zersetzung während des Vakuumtrocknens kommt.

Im Folgenden werden zur Vereinfachung der Namen die beiden Edukte und ihre Derivate durch die jeweiligen Abkürzungen bezeichnet (d. h. EDT-MeOH, PDT-OH oder auch bei Derivaten EDT-methyl-, EDT-MeO- bzw. PDT-O-).

Die 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie die 125 MHz <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker DRX500 bei Raumtemperatur durchgeführt. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebungen wurden auf TMS für CDCl<sub>3</sub> und für DMSO-d<sub>6</sub> auf das Signal des Lösungsmittels als internen Standard bezogen. Die deuterierten Lösungsmittel Chloroform-d<sub>1</sub> (99.8 Atom-% Deuterium), und DMSO-d<sub>6</sub> (99.8 Atom-% Deuterium) wurden von der Deutero GmbH bezogen. Die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren erfolgte durch Betrachtung der Kopplungskonstanten, der Substituenten-Inkrementen und der Dacheffekte. Des Weiteren wurde das Programm ACD HNMR bzw. CNMR Predictor (Version 5.11) verwendet.

Mit einem Fouriertransformations-IR-Spektrometer FT-IR-5SXB der Firma Nicolet wurden **FT-IR-Spektren** aufgezeichnet. Hierbei erfolgte die Kalibrierung der Wellenzahlen mittels eines HeNe-Lasers. Die ATR-Messungen erfolgten mit einer specac golden-gate Diamant ATR-Einheit.

Die **Massenspektren** wurden durch das Mikroanalytische Labor des Instituts für Anorganische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem doppel fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer des Typs Varian MAT 311A aufgenommen. Es wurde bei allen Proben die Elektronenstoß-Ionisation (EI) angewendet. Die **MALDI-TOF**-Analysen wurden von dem gleichen Institut an einem Bruker Ultraflex TOF durchgeführt. Als Matrix diente Dithranol (1,8,9-Anthracen-triol)

Die **Elementaranalysen** wurden von dem Mikroanalytischen Labor des Instituts für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem Perkin Elmer Series II CHN-Analyser 2400 durchgeführt.

Mit Hilfe eines Büchi Melting Point B-545 wurden die **Schmelzpunkte** bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Es wurde ein Olympus BH-2 **Polarisationsmikroskop** verwendet, das mit einer Olympus DP12 Digitalkamera direkt mit dem Computer (Software: Olympus DP-Soft Version 3.1) verbunden war. Zum Heizen der Proben wurde eine Linkam THM 600 Mikroskop-Heizkammer (ohne Saphir bzw. Quarz in der Durchlichtlochblende = Beobachtungsstelle) verwendet, die mit einem Linkam TMS 91 Temperaturprogrammer geregelt wurde. Die jeweilige Heizrate ist bei den Messungen angegeben.

Die **DSC-Messungen** wurden an einer DSC30 von Mettler Toledo mit TC15 Controller und der STAR<sup>e</sup> Software (Version 6.10) durchgeführt. Die Kalibrierung der Geräte erfolgte mit Indium und Blei. Die jeweilige Heizrate ist bei den Messungen angegeben.

Die **GPC-Messungen** wurden mit THF als Eluent bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 1 mL min<sup>-1</sup> an einer GPC-Anlage bestehend aus einem Interface der Firma hs GmbH (hs 2600), einer Waters 510 Pumpe und einem Probensammler S5200 der Firma SFD durchgeführt. Es handelt sich um ein Säulensystem der Partikelgröße 10 µm (MZ-HEMA, MZ Analysentechnik). Dabei wurden eine Vorsäule der Porosität 40 Å sowie drei Hauptsäulen der Porositäten 40, 100, 300 Å verwendet. Als Detektoren wurden ein Waters 486 Turnable Absorbance Detector (UV-Detektor, 254 nm) und ein Waters 410 Differential Refraktometer (RI-Detektor) verwendet. Die Datenaufnahme und die Auswertung wurden mit Software der Firma hs-GmbH (Version 6.1.13) durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 523.000 D. Als interner Standard wurde Toluol hinzugesetzt.

Die Messungen am **Rasterkraftmikroskop** (AFM) wurden von Bayer Industry Services GmbH & Co. OHG an einem Digital Instruments D3000 durchgeführt. Es wurde eine Silizium-Spitze verwendet, die mit einem Wasserabsorptionsfilm beschichtet ist. Die Messungen wurden im Tapping-Mode gemacht.

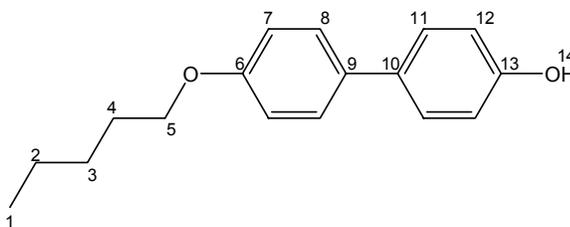
Die **röntgendiffraktometrischen Untersuchungen** wurden ebenfalls von Bayer Industry Services durchgeführt. Hierfür wurde ein Bruker GADDS (General Area Detector Diffraction System) und Cu K $\alpha$ -Strahlung (1,54 Å) verwendet. Die Probe (Polymerfilm) befand sich auf einer Kaptonfolie. Die Lichtmikroskopischen Aufnahmen, die ebenfalls im Kapitel 2.4.3 gezeigt sind, wurden an einem Zeiss Axioplan Mikroskop aufgenommen.

## 4.2 Verknüpfung von Mesogenen mit einer Flügelgruppe

### 4.2.1 4'-Pentyloxy-biphenyl-4-ol **6**

3,22 g (17,3 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,62 g (17,3 mmol) 1-Brompentan und 2,53 g (18,3 mmol)  $K_2CO_3$  werden in 150 mL Aceton p.a. suspendiert, 26 h unter Rückfluss gekocht und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, verworfen und dem Filtrat wird am Rotationsverdampfer das Aceton komplett entzogen. Der entstandene gelbliche Niederschlag wird durch eine säulenchromatographische Trennung aufgereinigt (4 Hexan : 1 Ethylacetat).

**Ausbeute:** 2,07 g (8,08 mmol = 46,7 % d. Theorie) cremefarbene, blättchenartige Kristalle



**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,45, 7,43 (2\* „d“, je 2H, 9,03 Hz bzw. 8,53 Hz, 8-H, 11-H); 6,94, 6,88 (2\* „d“, je 2H, 8,78 Hz, 7-H, 12-H); 4,73 (s, 1H, 14-H); 3,99 (t, 2H, 5-H); 1,92 – 1,69 (m, 2H, 4-H); 1,55 – 1,23 (m, 4H, 2-H, 3-H); 0,94 (t, 3H, 1-H)

**$^{13}C$ -NMR** (125 Hz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 157,89 (6-C); 156,84 (13-C); 132,96 (9-C); 131,11 (10-C); 127,52, 127,31 (8-C, 11-C); 115,97 (12-C); 115,07 (7-C); 67,77 (5-C); 28,77 (4-C); 28,08 (3-C); 22,25 (2-C); 14,26 (1-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3424 (-OH); 3034 (arom. C-H-Val.); 2955, 2931, 2862 (aliph. C-H-Val.); 1608, 1575, 1493 (arom. C=C-Val.); 807 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1596, 1471, 1448, 1397, 1373, 1241, 1210, 1174, 1136, 1075 1033, 1018, 889

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = 256  $M^+$  70,6 %  
186  $C_{12}H_9O_2^+$  100 %

**Elementaranalyse** ( $C_{17}H_{20}O_2$ ):

berechnet: 79,65 % C 7,86 % H

gefunden: 79,49 % C 7,79 % H

**Smp:** 158,1°C

### 4.2.2 Synthese von 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurealkylestern

4 g (18,7 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure werden in 100 mL *n*-Alkylalkohol vorgelegt. 1,34 mL (2,17 g = 18,4 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid werden unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung wird unter Rückfluss

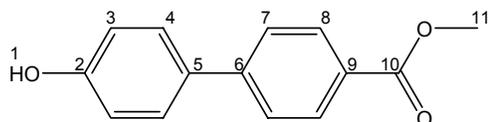
gekocht, bis im DC keine 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure mehr zu erkennen ist. Das Lösemittel sowie das überschüssige Thionylchlorid werden am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Hochvakuum weiter getrocknet.

#### 4.2.2.1 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäuremethylester **18**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.2.2 durchgeführt.

*n*-Alkylalkohol = Methanol

**Ausbeute:** 4,20 g (18,4 mmol = 100 % d. Theorie) gelbliches Pulver



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub> mit wenig DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 9,32 (s, 1H, 1-H); 8,03 („d“, 2H, 8,53 Hz, 8-H); 7,62 („d“, 2H, 8,78 Hz, 7-H); 7,49 („d“, 2H, 8,51 Hz, 4-H); 6,91 („d“, 2H, 8,51 Hz, 3-H); 3,91 (s, 3H, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 166,65 (10-C); 157,97 (2-C); 145,29 (6-C); 130,30 (9-C); 129,91 (8-C); 128,13 (7-C); 127,66 (5-C); 126,01 (4-C); 116,00 (3-C); 51,90 (11-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3391 (-OH); 3042, 3009 (arom. C-H-Val.); 2955 (aliph. C-H-Val.); 1679 (arom. C=O-Val.); 1599, 1585, 1496 (arom. C=C-Val.); 829 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1532, 1456, 1430, 1405, 1365, 1315, 1298, 1289, 1271, 1214, 1191, 1136, 1118, 1016, 954, 861, 848, 772, 719, 699

**MS** (EI, 70 eV): m/z = 270 M<sup>+</sup> 100 %  
197 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 79,2 %

**Elementaranalyse** (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>):

berechnet: 73,67 % C 5,30 % H

gefunden: 73,73 % C 5,28 % H

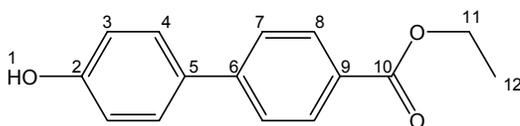
**Smp:** 230°C

#### 4.2.2.2 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäureethylester **19**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.2.2 durchgeführt.

*n*-Alkylalkohol = Ethanol

**Ausbeute:** 4,46 g (18,4 mmol = 100 % d. Theorie) farblose Kristalle



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,08 („d“, 2H, 8,51 Hz, 8-H); 7,60 („d“, 2H, 8,51 Hz, 7-H); 7,52 (d, 2H, 8,51 Hz, 4-H); 6,96 („d“, 2H, 8,51 Hz, 3-H); 5,83 (s, 1H, 1-H); 4,41 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub>: 7,09 Hz, 11-H); 1,42 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub>: 7,09 Hz, 12-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 167,49 (10-C); 156,55 (2-C); 145,69 (6-C); 132,82, 128,77 (5-C, 9-C); 130,51, 129,00, 126,85 (4-C, 7-C, 8-C); 116,30 (3-C); 61,58 (11-C); 14,74 (12-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 3386 (-OH); 3023 (arom. C-H-Val.); 2991 (aliph. C-H-Val.); 1672 (arom. C=O-Val.); 1600, 1587, 1495 (arom. C=C-Val.); 833 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1529, 1440, 1364, 1293, 1284, 1267, 1215, 1196, 1187, 1118, 1110, 1020, 1001, 777, 724, 700

|                              |     |   |         |
|------------------------------|-----|---|---------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 242 | M <sup>+</sup>  | 92,6 %  |
|                              | 214 | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 19,6 %  |
|                              | 197 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 100,0 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>):

berechnet: 74,36 % C 5,82 % H

gefunden: 73,18 % C 5,67 % H

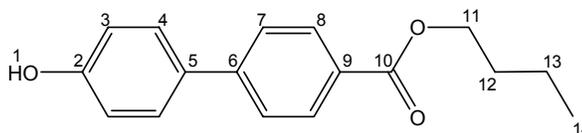
**Smp:** 142,5°C

#### 4.2.2.3 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure-*n*-butylester **20**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.2.2 durchgeführt.

*n*-Alkylalkohol = *n*-Butanol

**Ausbeute:** 4,98 g (18,4 mmol = 100 % d. Theorie) farblose Kristalle



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,08 („d“, 2H, 8,20 Hz, 8-H); 7,61 („d“, 2H, 8,20 Hz, 7-H); 7,52 („d“, 2H, 8,51 Hz, 4-H); 6,94 („d“, 2H, 8,51 Hz, 3-H); 5,32 (s, 1H, 1-H); 4,35 (t, 2H, 11-H); 1,77 (m, 2H, 12-H); 1,50 (m, 2H, 13-H); 0,99 (t, 3H, 14-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 166,90 (10-C); 156,03 (2-C); 145,18 (6-C); 132,58 (9-C); 130,09 (8-C); 128,61, 126,46 (4-C, 7-C); 128,55 (5-C); 115,87 (3-C); 64,94 (11-C); 30,81 (12-C); 19,31 (13-C); 13,79 (14-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 3379 (-OH); 2981, 2963, 2932, 2893, 2876 (aliph. C-H-Val.); 1685 (arom. C=O-Val.); 1604, 1591, 1500 (arom. C=C-Val.); 835 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1528, 1469, 1443, 1388, 1313, 1287, 1261, 1218, 1182, 1131, 993, 949, 864, 815, 770, 724, 705

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 270 | M <sup>+</sup>  | 6,7 %  |
|                              | 214 | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 23,2 % |
|                              | 197 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 11,4 % |
|                              | 57  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                  | 73,3 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>):

berechnet: 75,53 % C 6,71 % H

gefunden: 75,49 % C 6,63 % H

**Smp:** 96,0°C

## 4.3 Verknüpfung von EDT-MeOH mit einem Spacer

### 4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veretherung von EDT-MeOH/PDT-OH

4 g (0,1 mmol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) werden zwei Mal mit trockenem Toluol gewaschen und danach in 100 mL Toluol suspendiert. Es wird unter Stickstoff gearbeitet. Die Suspension wird auf 80°C erhitzt und 10 g (58,1 mmol) EDT-MeOH/PDT-OH ca. 80:20 (**1**) gelöst in 80 mL Toluol werden innerhalb von ca. 45 min zugetropft. Die farblose Suspension wird dabei braun. Nach einer weiteren Stunde wird das entsprechende α,ω-Dibromalkan (**16a-d**) im ca. fünffachen Überschuss hinzugefügt. Die Lösung wird bis zu 5 h bei 80°C gerührt, dann wird die Heizung ausgestellt und bei Raumtemperatur weitere 12 – 20 h gerührt. Am Ende der Reaktionszeit werden ca. 8 mL Wasser zum Abbruch der Reaktion vorsichtig hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird zwei Mal mit je 90 mL 1 M HCl ausgeschüttelt. Die Toluol-Phase wird noch mal mit 180 mL 1N HCl ausgeschüttelt. Die gesammelten HCl-Phasen werden drei Mal mit 90 mL Chloroform extrahiert und danach wird das CHCl<sub>3</sub> verworfen. Die HCl-Phase wird dann drei Mal mit 50 mL Toluol extrahiert. Die gesammelten Toluol-Phasen werden drei Mal mit je 120 mL NaCl<sub>aq. sat.</sub> ausgeschüttelt. Die Toluol-Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das überschüssige α,ω-Dibromalkan kann evtl. im Ölpumpenvakuum bei 60°C abdestilliert werden. Das Rohprodukt wird durch säulenchromatographische Trennung gereinigt (*n*-Hexan : Ethylacetat 4:1).

#### 4.3.1.1 4-(EDT-MeO)-*n*-butylbromid **17a**

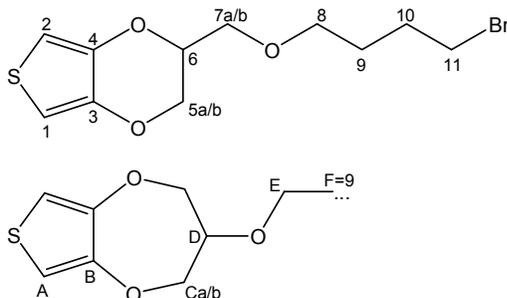
Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.3.1 durchgeführt.

45 mL (82,35 g = 0,381 mol) 1,4-Dibrombutan **16a**

5 h bei 80°C, 12 h bei Raumtemperatur gerührt

Das überschüssige 1,4-Dibrombutan wird vor der säulenchromatographischen Reinigung abdestilliert.

**Ausbeute:** 8,15 g (26,5 mmol = 45,7 % d. Theorie) grünlich-braune Flüssigkeit  
Gehalt an 7-Ring Isomer: 12%



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6,47 (s, 12% 2H, A-H); 6,34, 6,33 (2\*d, je 88% 1H,  $^4J_{1,2}$ : 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,37 – 4,27 (m, 88% 1H, 6-H); 4,23 (dd, 88% 1H + 12% 2H,  $^2J_{5a,5b}$ : 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,10 (dd, 12% 4H, Cb-H); 4,05 (dd, 1H,  $^2J_{5a,5b}$ : 11,66 Hz, 5b-H); 3,88 – 3,80 (m, 12% 1H, D-H); 3,69 (dd, 88% 1H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7a-H); 3,60 (dd, 88% 1H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7b-H); 3,59 (t, 12% 2H, E-H); 3,54 (t, 88% 2H, 8-H); 3,44 (t, 2H, 11-H); 2,07 – 1,64 (2\*m, je 2H, 9-H, 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 149,46 (B-C); 141,92, 141,86 (3-C, 4-C); 105,74 (A-C); 100,11, 99,03 (1-C, 2-C); 78,34 (D-C); 71,92, 69,15 (C-C, E-C); 72,99, 71,30, 69,58, 66,52 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C); 34,00 (11-C); 29,89, 28,51 (9-C, 10-C); 28,88 (F-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2938, 2918, 2868 (aliph. C-H-Val.); weitere Banden bei: 3110, 1482, 1452, 1427, 1374, 1247, 1184, 1123, 1019, 856, 758

|                              |     |  |        |
|------------------------------|-----|--|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 306 | $\text{M}^+$                                     | 27,6 % |
|                              | 227 | $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}^+$ | 25,4 % |
|                              | 156 | $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}^+$       | 21,3 % |
|                              | 135 | $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}^+$                | 40,2 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}_3\text{S}$ ):

berechnet: 43,01 % C 4,92 % H

gefunden: 43,11 % C 4,88 % H

#### 4.3.1.2 5-(EDT-MeO)-n-pentylbromid **17b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.3.1 durchgeführt, der Ansatz wurde jedoch verdoppelt.

8 g (0,2 mol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) in 200 mL Toluol

20 g (116,2 mmol) EDT-MeOH/PDT-OH (**1**) ca. 80:20, gelöst in 160 mL Toluol innerhalb von 1,5 h zutropfen

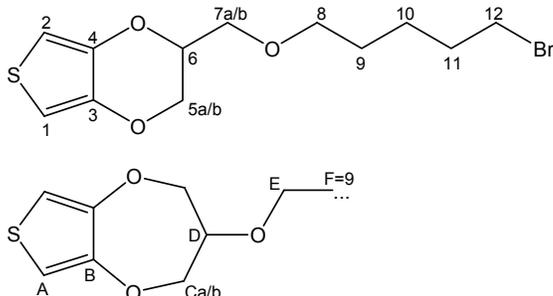
79,5 mL (134 g = 0,581 mol) 1,5-Dibrompentan **17b**

2 h bei 80°C, 12 h bei Raumtemperatur gerührt

zum Ausschütteln wurden die Lösungsmittel- bzw. Lösungsmengen ebenfalls verdoppelt

Das überschüssige 1,5-Dibrompentan wird vor der säulenchromatographischen Reinigung abdestilliert.

**Ausbeute:** 19,49 g (60,7 mmol = 52,1 % d. Theorie) grünliches Öl  
Gehalt an 7-Ring Isomer: 7%



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6,46 (s, 7% 2H, A-H); 6,32, 6,31 (2\*d, je 93% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,35 – 4,26 (m, 93% 1H, 6-H); 4,22 (dd, 93% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5a-H); 4,21 (dd, 7% 2H, <sup>2</sup>J<sub>Ca,Cb</sub>: 12,61 Hz, Ca-H); 4,08 (dd, 7% 2H, <sup>2</sup>J<sub>Ca,Cb</sub>: 12,61 Hz, Cb-H); 4,04 (dd, 93% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5b-H); 3,86 – 3,79 (m, 7% 1H, D-H); 3,67 (dd, 93% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 93% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 7% 2H, E-H); 3,50 (t, 93% 2H, 8-H); 3,40 (t, 2H, 12-H); 1,87 (m, 2H, 11-H); 1,67 – 1,56 (m, 2H, 9-H); 1,56 – 1,45 (m, 2H, 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 149,50 (B-C); 141,96, 141,91 (3-C, 4-C); 105,70 (A-C); 100,08, 99,98 (1-C, 2-C); 78,33 (D-C); 70,97, 69,94 (C-C, E-C); 73,01, 72,00, 69,57, 66,58 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C); 34,10 (12-C); 32,89 (11-C); 29,07, 25,15 (9-C, 10-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2937, 2865 (aliph. C-H-Val.); weitere Banden bei: 3111, 1482, 1451, 1427, 1374, 1183, 1122, 1019, 857, 756

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 320 | M <sup>+</sup>  | 15,7 % |
|                              | 241 | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 10,6 % |
|                              | 149 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Br <sup>+</sup>                | 12,8 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>3</sub>S):

berechnet: 44,87 % C 5,33 % H

gefunden: 45,10 % C 5,36 % H

**n<sub>D</sub><sup>25</sup>**: 1,5431

#### 4.3.1.3 6-(EDT-MeO)-*n*-hexylbromid **17c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.3.1 durchgeführt.

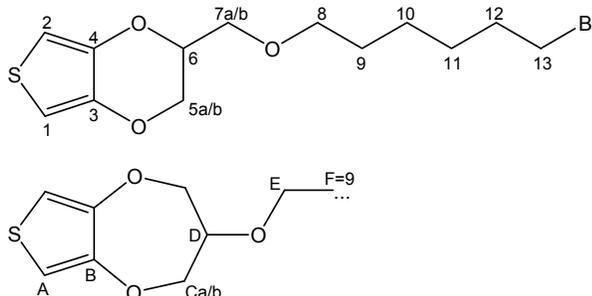
3,03 g (0,076 mol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl)

45 mL (71 g = 0,291 mol) 1,6-Dibromhexan **16c**

100 min bei 80°C, 20 h bei Raumtemperatur gerührt

Das braune Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (zunächst mit Ethylacetat : *n*-Hexan 1:19, anschließend 1:4).

**Ausbeute:** 12,95 g (38,6 mmol = 66,5 % d. Theorie) gelbliche, bäumchenartige Kristalle, Gehalt an 7-Ring Isomer: 16%



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6,47 (s, 16% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 84% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz bzw. 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,36 – 4,26 (m, 84% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,22 (dd, 16% 2H, Ca-H); 4,09 (dd, 16% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,86 – 3,80 (m, 16% 1H, D-H); 3,68 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,60 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,55 (t, 16% 2H, E-H); 3,50 (t, 84% 2H, 8-H); 3,41 (t, 2H, 13-H); 1,86 (m, 2H, 12-H); 1,66 – 1,55 (m, 2H, 9-H); 1,51 – 1,33 (2\*m, 4H, 10-H, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 149,11 (B-C); 141,57, 141,53 (3-C, 4-C); 105,28 (A-C); 99,67, 99,57 (1-C, 2-C); 77,89 (D-C); 71,64, 69,71 (C-C, E-C); 72,63, 71,77, 69,14, 66,19 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C); 33,84 (13-C); 32,66 (12-C); 29,69 (F-C); 29,32, 27,91, 25,23 (9-C, 10-C, 11-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2937, 2878, 2860, 2814 (aliph. C-H-Val.); weitere Banden bei: 3109, 1484, 1451, 1381, 1245, 1187, 1125, 1088, 1067, 1012, 981, 937, 886, 861, 775, 730

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 334 | M <sup>+</sup>  | 63,5 % |
|                              | 255 | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 30,6 % |
|                              | 156 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 46,2 % |
|                              | 142 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 17,1 % |
|                              | 83  | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                  | 100 %  |

**Elementaranalyse** (C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>3</sub>S):

berechnet: 46,57 % C 5,71 % H

gefunden: 46,79 % C 5,72 % H

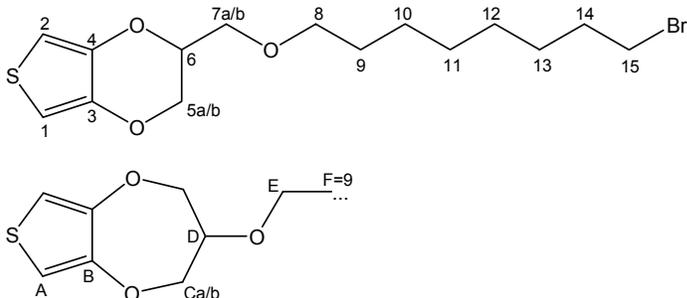
**Smp:** 43,2°C

#### 4.3.1.4 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid **17d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.3.1 durchgeführt, jedoch mit THF als Lösungsmittel anstelle von Toluol (bei gleichen Mengen). 45 mL (71 g = 0,291 mol) 1,8-Dibromoctan **17d**

2 h bei 80°C, 20 h bei Raumtemperatur gerührt  
 Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

**Ausbeute:** 11,83 g (32,6 mmol = 56,1 % d. Theorie) gelblicher Feststoff  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 12%



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6,47 (s, 12% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 88% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,38 – 4,26 (m, 88% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 88% 1H + 12% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,09 (dd, 12% 2H, Cb-H, überlagert von 5b-H); 4,06 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,87 – 3,79 (m, 12% 1H, D-H); 3,68 (dd, 88% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 88% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 12% 2H, E-H); 3,49 (t, 88% 2H, 8-H); 3,41 (t, 2H, 15-H); 1,85 (m, 2H, 14-H); 1,67 – 1,23 (3\*m, 10H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 141,61, 141,57 (3-C, 4-C); 105,28 (A-C); 99,68, 99,56 (1-C, 2-C); 77,86, 71,70, 69,97 (C-C, D-C, E-C); 72,66, 71,70 (7-C, 8-C); 69,12, 66,25 (5-C, 6-C); 34,00, 32,78 (14-C, 15-C); 29,48, 29,21, 28,69, 28,09, 25,92 (9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2931, 2875, 2854 (aliph. C-H-Val.); weitere Banden bei: 3113, 3106, 1486, 1467, 1446, 1378, 1307, 1228, 1187, 1126, 1117, 1071, 1017, 1004, 976, 937, 885, 775, 724, 707

**MS** (EI, 70 eV): m/z = 362 M<sup>+</sup> 26,4 %  
 283 C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>S<sup>+</sup> 11,7 %  
 156 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup> 44,4 %

**Elementaranalyse** (C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>3</sub>S):

berechnet: 49,59 % C 6,38 % H

gefunden: 49,38 % C 6,06 % H

**Smp:** 55,3°C

## 4.4 Verknüpfung von Mesogenen mit den Verbindungen aus 4.3 (17a-d)

### 4.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veretherung von Phenolen bzw. zur Veresterung von Carbonsäuren mit Alkylbromiden

1 Äquivalent Mesogen (entweder substituiertes Phenol oder substituierte Biphenyl-carbonsäure), 1 Äquivalent Produkt beschrieben unter 4.3 (17a-d) und 1 Äquivalent  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  werden in DMF p.a. suspendiert und 3-7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Suspension werden ca. 100 mL  $\text{NaHCO}_3$  aq. sat. gegeben und die Lösung wird mit zwei Mal mit je ca. 100 mL Chloroform extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit ca. 100 mL  $\text{NaHCO}_3$  erneut ausgeschüttelt und danach zwei Mal mit je ca. 100 mL  $\text{NaCl}$  aq. sat. ausgeschüttelt. Die Chloroform-Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer und an der Ölpumpe entfernt.

#### Aufreinigung Variante A:

Das Rohprodukt wird aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert. Das Rohprodukt wird hierfür in Methanol vorgelegt, wobei es sich nicht löst. Dann wird solange Methylenchlorid hinzugegeben, bis sich der Niederschlag vollständig löst. Man lässt das Methylenchlorid langsam abdampfen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

#### Aufreinigung Variante B:

Falls die Aufreinigung wie unter A beschrieben nicht funktioniert, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt mit einer Laufmittelmischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat.

### 4.4.1.1 Verknüpfung von 17a mit unterschiedlichen Mesogenen

#### 4.4.1.1.1 4'-[4-(EDT-MeO)-*n*-butoxy]-biphenyl-4-carbonsäurenitril 23a

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,61 g (3,12 mmol) 4'-Hydroxy-biphenyl-4-carbonsäurenitril 4

1,01 g (3,29 mmol) 4-(EDT-MeO)-*n*-butylbromid 17a (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.1

1,08 g (3,31 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$

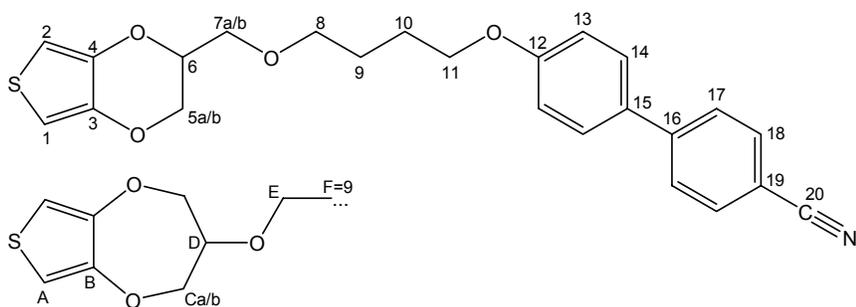
32 mL DMF p.a.

4 Tage Reaktionszeit

zur besseren Phasentrennung werden bei der ersten Extraktion 50 mL Wasser hinzugegeben

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,09 g (2,59 mmol = 82,8 % d. Theorie) hellbraune, feste Kristalle  
Gehalt an 7-Ring Isomer: 13 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,68 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 7,63 („d“, 2H, 8,83 Hz, 17-H); 7,52 (d, 2-H, 8,83 Hz, 14-H); 6,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 13-H); 6,47 (s, 13% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 87% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,34 – 4,27 (m, 87% 1H, 6-H); 4,23 (dd, 87% 1H + 13% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,12 (dd, 13% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 87% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5b-H, teilweise überlagert von 11-H); 4,04 (t, 2H, 11-H); 3,91 – 3,83 (m, 13% 1H, D-H); 3,71 (dd, 87% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,63 (dd, 87% 1H + 13% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,59 (t, 87% 2H, 8-H); 2,00 – 1,73 (2\*m, je 2H, 9-H, 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 160,03 (12-C); 145,63 (16-C); 141,95, 141,93 (3-C, 4-C); 132,97 (18-C); 131,78 (15-C); 128,75, 127,48 (14-C, 17-C); 119,52 (20-C); 115,47 (13-C); 110,45 (19-C); 100,11, 100,01 (1-C, 2-C); 78,35, 69,77 (D-C, E-C); 73,05, 71,90 (7-C, 8-C); 69,60, 68,13, 66,57 (5-C, 6-C, 11-C); 26,96 (F-C); 26,58, 26,40 (9-C, 10-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2949, 2935, 2866, 2806 (aliph. C-H-Val.); 2223 (-C≡N-Val.); 1602, 1580, 1485 (arom. C=C-Val.); 816 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3125, 3109, 1529, 1495, 1448, 1429, 1375, 1290, 1268, 1247, 1186, 1124, 1058, 1015, 969, 941, 809, 762, 705

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 421 | M <sup>+</sup>  | 42,4 % |
|                              | 227 | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 100 %  |
|                              | 195 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sup>+</sup>                | 14,6 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 77,4 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>S):

berechnet: 68,39 % C    5,50 % H    3,32 % N  
 gefunden: 68,59 % C    5,68 % H    3,30 % N

**Polarisationsmikroskop** (siehe Tabelle 1)

1. Heizen (< 1°C/min):

k 84,4°C LC 89,2°C i

nach 1. Abkühlen bei 32°C immer noch flüssigkristallin

2. Heizen (< 1°C/min):

LC Phase verschwindet bei ca. 33,5°C und Probe kristallisiert aus

k 83,6 C LC 87,5°C i

nach 2. Abkühlen bei 30°C immer noch flüssigkristallin

**DSC** (s. Abbildung 15)1. *Heizen* (10°C/min):

|                |                  |                 |
|----------------|------------------|-----------------|
| Onset: 81,25°C | Maximum: 84,22°C | Endset: 88,12°C |
|----------------|------------------|-----------------|

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

|                |                  |                 |
|----------------|------------------|-----------------|
| Onset: 30,55°C | Minimum: 29,78°C | Endset: 28,80°C |
|----------------|------------------|-----------------|

2. *Heizen* (1°C/min):

|                          |                   |                 |
|--------------------------|-------------------|-----------------|
| 1. Peak: Onset: -16,76°C | Maximum: -11,22°C | Endset: -6,27°C |
|--------------------------|-------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 2. Peak: Onset: 29,35°C | Maximum: 30,36°C | Endset: 31,12°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 3. Peak: Onset: 39,80°C | Minimum: 43,65°C | Endset: 49,57°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 4. Peak: Onset: 65,11°C | Maximum: 65,98°C | Endset: 66,80°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 5. Peak: Onset: 65,14°C | Maximum: 68,20°C | Endset: 69,93°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 6. Peak: Onset: 78,93°C | Maximum: 81,73°C | Endset: 82,69°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

|                |                  |                 |
|----------------|------------------|-----------------|
| Onset: 30,54°C | Minimum: 29,73°C | Endset: 28,98°C |
|----------------|------------------|-----------------|

2. *Heizen* (1°C/min):

|                          |                   |                 |
|--------------------------|-------------------|-----------------|
| 1. Peak: Onset: -12,31°C | Maximum: -11,27°C | Endset: -9,88°C |
|--------------------------|-------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 2. Peak: Onset: 29,24°C | Maximum: 30,06°C | Endset: 30,87°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 3. Peak: Onset: 43,92°C | Minimum: 45,85°C | Endset: 50,76°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 4. Peak: Onset: 64,87°C | Maximum: 66,08°C | Endset: 67,12°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 5. Peak: Onset: 64,07°C | Maximum: 68,38°C | Endset: 70,02°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 6. Peak: Onset: 79,18°C | Maximum: 81,52°C | Endset: 82,59°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

**4.4.1.1.2 4'-[4-(EDT-MeO)-*n*-butoxy]-biphenyl-4-bromid 24a**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,67 g (6,70 mmol) 4'-Bromo-biphenyl-4-ol 5

2,16 g (7,03 mmol) 4-(EDT-MeO)-*n*-butylbromid 17a (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.1

2,29 g (7,03 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 mL DMF p.a.

4 Tage Reaktionszeit

zur besseren Phasentrennung werden bei der ersten Extraktion 50 mL Wasser hinzugegeben

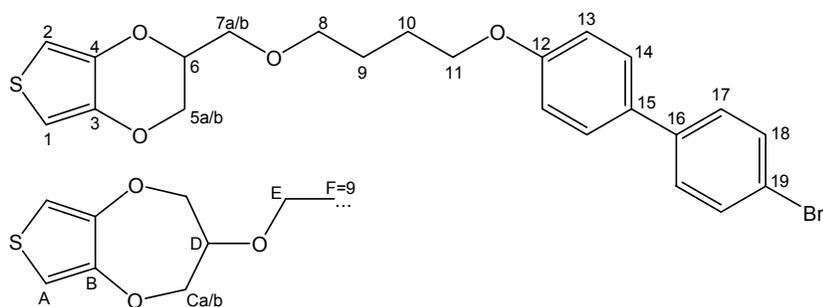
Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 2,90 g (6,1 mmol = 91,0 % d. Theorie) cremefarbene, kristalline Blättchen

Gehalt an 7-Ring Isomer: 12 %

0,11 g (0,23 mmol = 3,5 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 39 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,52 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 7,46 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 7,40 („d“, 2H, 8,83 Hz, 17-H); 6,95 („d“, 2H, 8,83 Hz, 13-H); 6,47 (s, 12% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 88% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,34 – 4,27 (m, 88% 1H, 6-H); 4,23 (dd, 88% 1H + 12% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,12 (dd, 12% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 88% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,02 (t, 2H, 11-H); 3,91 – 3,82 (m, 12% 1H, D-H); 3,70 (dd, 88% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,62 (dd, 88% 1H + 12% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,58 (t, 88% 2H, 8-H); 1,95 – 1,72 (2\*m, je 2H, 9-H, 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 159,22 (12-C); 141,96, 141,93 (3-C, 4-C); 140,14 (16-C); 132,78 (15-C); 132,18 (18-C); 128,68, 128,36 (14-C, 17-C); 121,15 (19-C); 115,27 (13-C); 100,11, 100,01 (1-C, 2-C); 78,34, 67,50, 69,81, (C-C, D-C, E-C); 73,04, 71,93 (7-C, 8-C); 69,59, 68,05, 66,58 (5-C, 6-C, 11-C); 26,98 (F-C); 26,61, 26,41 (9-C, 10-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2954, 2926, 2872, 2805 (aliph. C-H-Val.); 1604, 1579, 1481 (arom. C=C-Val.); 807 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3110, 1522, 1491, 1472, 1426, 1380, 1312, 1286, 1251, 1191, 1130, 1008, 997, 818, 749

**MS** (EI, 70 eV): m/z =

|     |   |         |
|-----|---|---------|
| 474 | M <sup>+</sup>  | 21,4 %  |
| 227 | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 100,0 % |
| 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 69,7 %  |

**Elementaranalyse** (C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>4</sub>S):

berechnet: 58,11 % C 4,88 % H

gefunden: 57,92 % C 4,84 % H

### Polarisationsmikroskop

1. Heizen (< 1°C/min):

100°C Aufbrechen erster Kristalle

108,7°C Probe beginnt zu schmelzen

109,9°C LC ca. 124,7°C (kein klarer Phasenübergang, bis 132°C immer noch vereinzelt bewegliche Blättchen sichtbar)

1. Abkühlen (-5°C/min):

104,1°C bewegliche Blättchen sichtbar

< 99,5°C Probe kristallisiert nach Druck auf Deckglas aus

2. Heizen (< 1°C/min):

108,1°C erstes Anschmelzen der Sphärolithbereiche

109,7°C Kristalle brechen auf und Probe ist teilweise flüssigkristallin  
 ca. 120°C isotrop (kein klarer Phasenübergang, es werden allmählich nur weniger Blättchen sichtbar)

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min, 5 min bei 140°C halten):

Onset: 103,96°C Maximum: 107,74°C Endset: 111,64°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min, 15 min bei -20°C halten):

1. Peak: Onset: 96,46°C Minimum: ca. 95,09°C Endset: 93,88°C

(= ungefähre Daten der kleinen Schulter rechts vom Hauptpeak)

2. Peak: Onset: 94,50°C Minimum: 92,62°C Endset: 90,69°C,

2. *Heizen* (1°C/min, 5 min bei 140°C halten):

1. Peak: Onset: 102,88°C Maximum: ca. 104,00°C Endset: 104,85°C

(= ungefähre Daten der kleinen Schulter links vom Hauptpeak)

2. Peak: Onset: 103,88°C Maximum: 106,34°C Endset: 107,49°C,

2. *Abkühlen* (- 1°C/min, 15 min bei -20°C halten):

1. Peak: Onset: 88,47°C Minimum: 87,16°C Endset: 85,97°C, (groß)

2. Peak: Onset: 84,87°C Minimum: 84,80°C Endset: 84,56°C, (klein)

**4.4.1.1.3 4'-[4-(EDT-MeO)-*n*-butoxy]-biphenyl-4-carbonsäuremethylester 25a**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,90 g (3,94 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäuremethylester 18, s. 4.2.2.1

1,21 g (3,94 mmol) 4-(EDT-MeO)-*n*-butylbromid 17a (20 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.1

1,39 g (4,27 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

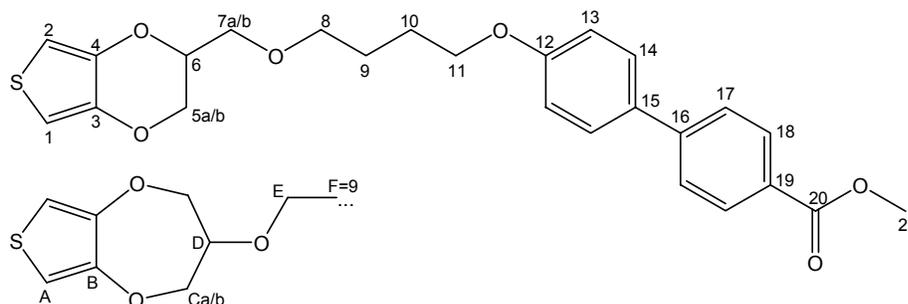
32 mL DMF p.a.

6 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,19 g (2,61 mmol = 66,4 % d. Theorie) beiger Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 25 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,07 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 7,61 („d“, 2H, 8,51 Hz, 17-H); 7,55 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,97 („d“, 2H, 8,51 Hz, 13-H); 6,47 (s, 25% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 75% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,40 – 4,27 (m, 75% 1H, 6-H); 4,23 (dd, 75% 1H + 25% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5a-H, verdeckt Ca-H); 4,12 (dd, 25% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 75% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5b-H, überlagert von 11-H); 4,03 (t, 2H, 11-H); 3,93 (s, 3H, 21-H); 3,89 – 3,82 (m, 25% 1H, D-H); 3,71 (dd,

75% 1H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7a-H); 3,63 (dd, 75% 1H + 25% 2H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,58 (t, 75% 2H, 8-H); 2,04 - 1,85 (m, 2H, 10-H); 1,85 – 1,70 (m, 2H, 9-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 166,05 (20-C); 158,23 (12-C); 144,20 (16-C); 140,54, 140,51 (3-C, 4-C); 131,25 (15-C); 129,07 (18-C); 127,32, 125,41 (14-C, 17-C); 127,16 (19-C); 113,87 (13-C); 98,68, 98,59 (1-C, 2-C); 76,91 (D-C); 70,56 (C-C); 71,62, 70,50 (7-C, 8-C); 68,36 (E-C); 68,17, 66,65, 65,15 (5-C, 6-C, 11-C); 51,06 (21-C); 25,55 (F-C); 25,17, 24,99 (9-C, 10-C)

**IR** (Diamant)  $\text{v}^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2947, 2917, 2872 (aliph. **C-H**-Val.); 1712 (arom. **C=O**-Val.); 1601, 1580, 1484 (arom. **C=C**-Val.); 829 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3111, 1529, 1432, 1378, 1288, 1276, 1253, 1189, 1108, 1020, 959, 860, 771, 729, 719, 698

**MS** (EI, 70 eV): m/z =

|     |  |        |
|-----|--|--------|
| 454 | $\text{M}^+$                                     | 10,9 % |
| 228 | $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3^+$         | 51,8 % |
| 227 | $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}^+$ | 45,1 % |
| 197 | $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2^+$            | 58,2 % |
| 155 | $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}^+$       | 29,0 % |
| 141 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S}^+$       | 13,3 % |
| 135 | $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2^+$               | 68,5 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}$ ):

berechnet: 66,06 % C 5,77 % H

gefunden: 65,89 % C 5,78 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

k 60,7°C LC 119°C nahezu i (es sind noch Punkte zu sehen; bis ca. 122°C LC-Phasen sichtbar, bei Druck auf Deckglas; letzte Punkte verschwinden bei 195°C)

1. *Abkühlen* (ab 120°C –2°C/min, davor –10°C/min):

i 114,8°C k

2. *Heizen* (< 1°C/min ab 100°C):

k 117,2 – 120,8°C nahezu i (restliche Kristalle verschwinden erst bei ca. 195°C)

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

1. Peak: Onset: 61,61°C      Maximum: 77,05°C      Endset: 87,80°C

2. Peak: Onset: 109,58°C      Maximum: 113,57°C      Endset: 116,47°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 111,40°C      Minimum: 110,90°C      Endset: 109,08°C

2. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 109,16°C      Maximum: 111,69°C      Endset: 112,50°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 111,38°C      Minimum: 110,94°C      Endset: 109,55°C



|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 468 | M <sup>+</sup>  | 36,2 % |
|                              | 227 | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 100 %  |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 62,4 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 66,65 % C 6,02 % H

gefunden: 66,43 % C 6,05 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

k 97,0°C LC ca. 122,2°C i

(bis 148°C sind noch einzelne bewegliche Blättchen an Beobachtungsstelle sichtbar)

1. *Abkühlen* (– 5°C/min):

i 84,4°C k

2. *Heizen* (< 1°C/min):

k 84,3°C LC 91,7°C i (restliche Kristalle verschwinden erst bei ca. 193°C)

2. *Abkühlen* (– 5°C/min bis 100°C, dann –2°C/min):

100°C erstes Sphärlithwachstum am Rand

i 86,3°C LC (Übergang von LC zu k nicht klar erkennbar, wird immer zäher, bei ca. 82°C fest)

**DSC**

1. *Heizen* (5°C/min, 5 min bei 160°C halten):

Onset: 95,88°C      Maximum: 97,94°C      Endset: 100,07°C

1. *Abkühlen* (– 1°C/min, 10 min bei –20°C halten):

Onset: 80,29°C      Minimum: 80,26°C      Endset: 79,54°C

2. *Heizen* (1°C/min, 5 min bei 160°C halten):

Onset: 80,68°C      Maximum: 81,42°C      Endset: 81,93°C

2. *Abkühlen* (– 1°C/min):

Onset: 80,27°C      Minimum: 80,24°C      Endset: 79,50°C

⇒ keine Anzeichen für flüssigkristalline Zustände

**4.4.1.1.5 4'-[4-(EDT-MeO)-*n*-butoxy]-biphenyl-4-carbonsäure-*n*-butylester 27a**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,93 g (3,44 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure-*n*-butylester 20, s. 4.2.2.3

1,06 g (3,45 mmol) 4-(EDT-MeO)-*n*-butylbromid 17a (20 % 7-Ring Isomer), analog zu 4.3.1.1

1,14 g (3,50 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

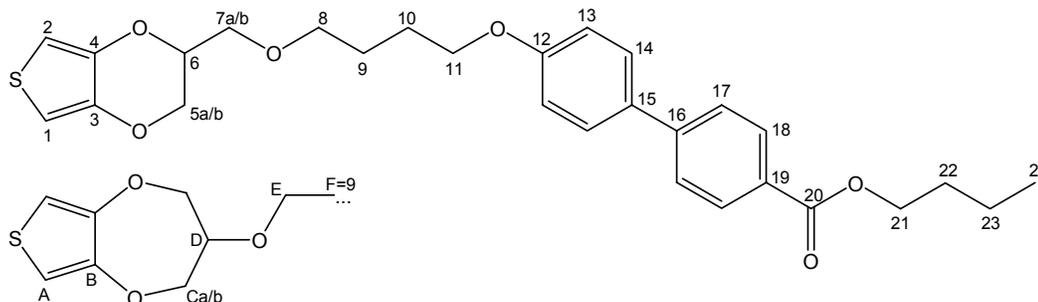
32,5 mL DMF p.a.

6 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante B mit 4 *n*-Hexan : 1 Ethylacetat als Laufmittel

**Ausbeute:** 0,67 g (1,35 mmol = 39,2 % d. Theorie) farbloser Niederschlag nach Lagerung, davor milchig viskoses Öl  
Gehalt an 7-Ring Isomer: 17 %

0,49 g (0,98 mmol = 28,7 % d. Theorie) milchig viskoses Öl  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 27 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,08 („d“, 2H, 18-H); 7,61 („d“, 2H, 17-H); 7,55 („d“, 2H, 14-H); 6,97 („d“, 2H, 13-H); 6,47 (s, 17% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 83% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,34 (t, 2H, 21-H), 4,32 – 4,27 (m, 83% 1H, 6-H, überlagert von t von 21-H); 4,23 (dd, 83% 1H + 17% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,12 (dd, 17% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5b-H, überlagert von 11-H); 4,03 (t, 2H, 11-H); 3,92 – 3,81 (m, 17% 1H, D-H); 3,70 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,62 (dd, 83% 1H + 17% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,58 (t, 2H, 8-H); 2,00 – 1,70 (2\*m, Σ6H, 9-H, 10-H, 22-H); 1,50 (m, 2H, 23-H); 0,99 (t, 3H, 24-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165,09 (20-C); 157,66 (12-C); 143,55 (16-C); 140,00, 139,97 (3-C, 4-C); 130,79 (15-C); 128,49, 126,78, 124,85 (14-C, 17-C, 18-C); 127,02 (19-C); 113,33 (13-C); 98,14, 98,05 (1-C, 2-C); 71,09, 69,96 (7-C, 8-C); 67,63, 66,11, 64,61 (5-C, 6-C, 11-C); 63,23 (21-C); 29,26 (22-C); 24,63, 24,45 (9-C, 10-C); 17,74 (23-C); 12,23 (24-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 3039 (arom. C-H-Val.); 2957, 2931, 2895, 2868 (aliph. C-H-Val.); 1702 (arom. C=O-Val.); 1604, 1489 (arom. C=C-Val.); 827 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3113, 1526, 1472, 1378, 1309, 1285, 1264, 1250, 1185, 1131, 1102, 1097, 1024, 1020, 1009, 999, 964, 938, 883, 863, 804, 769, 758, 722, 700

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 496 | M <sup>+</sup>  | 35,4 % |
|                              | 227 | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 100 %  |
|                              | 214 | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 10,3 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 51,6 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 67,72 % C 6,49 % H

gefunden: 67,92 % C 6,37 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. Heizen (< 1°C/min):

59,4°C 1. Anschmelzen

k 60,9°C LC 62,5°C i (letzte kristalline Punkte verschwinden erst bei 117°C)

1. Abkühlen (-2°C/min):

Probe bildet erst bei mehreren Stunden Tempern bei Raumtemperatur flüssig-kristalline Phasen aus

2. *Heizen* (< 1°C/min):

LC 30°C i

2. *Abkühlen* (< -1°C/min):

spontane Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen bei 28,7°C

### DSC

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 57,97°C                      Maximum: 60,44°C                      Endset: 65,56°C

(Peak ist aufgespalten an der Spitze, 2. Maximum bei 61,62°C)

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

1. Peak: Onset: 25,98°C              Minimum: 25,57°C                      Endset: 24,78°C

2. Peak: Onset: 11,07°C              Minimum: 10,21°C                      Endset: 8,97°C

3. Peak: Onset: 4,73°C                Minimum: 4,22°C                      Endset: 3,63°C

2. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: -5,32°C              Maximum: -3,42°C                      Endset: -1,71°C

2. Peak: Onset: 5,29°C                Maximum: 6,60°C                      Endset: 7,09°C

3. Peak: Onset: 9,95°C                Maximum: 10,75°C                      Endset: 11,35°C

(klein, breit)

4. Peak: Onset: 25,69°C              Maximum: 26,59°C                      Endset: 28,13°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

1. Peak: Onset: 26,03°C              Minimum: 25,60°C                      Endset: 24,81°C

2. Peak: Onset: 11,51°C              Minimum: 10,64°C                      Endset: 9,61°C

3. Peak: Onset: 4,82°C                Minimum: 4,39°C                      Endset: 3,69°C

3. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: -5,32°C              Maximum: -3,79°C                      Endset: -2,50°C

2. Peak: Onset: 5,37°C                Maximum: 6,63°C                      Endset: 7,10°C

3. Peak: Onset: 10,13°C              Maximum: 10,67°C                      Endset: 11,63°C

(klein, breit)

4. Peak: Onset: 25,74°C              Maximum: 26,59°C                      Endset: 28,08°C

#### 4.4.1.1.6 4'-*n*-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure[4-(EDT-MeO)-*n*-butyl]ester **28a**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,81 g (3,37 mmol) 4'-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure **21**

1,09 g (3,55 mmol) 4-(EDT-MeO)-*n*-butylbromid **17a** (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.1

1,09 g (3,35 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

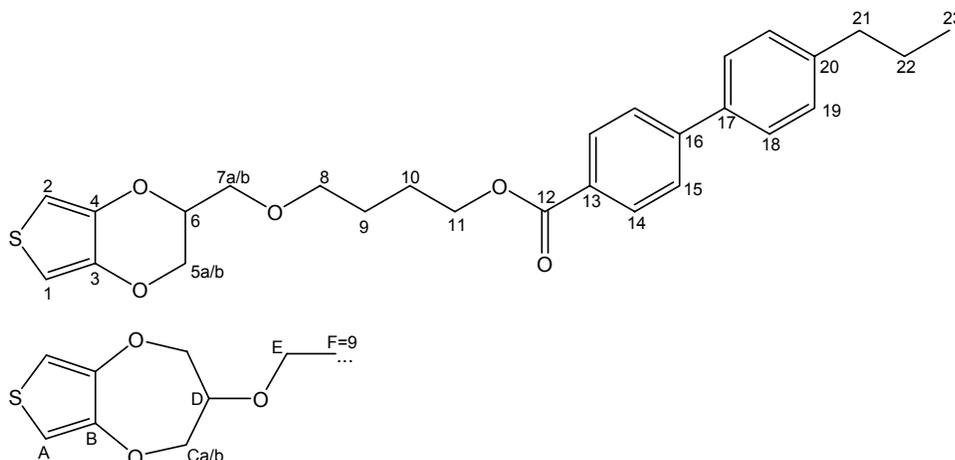
32,5 mL DMF p.a.

6 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,16 g (2,48 mmol = 73,7 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 5 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,09 („d“, 2H, 8,51 Hz, 14-H); 7,65 („d“, 2H, 8,20 Hz, 15-H); 7,54 („d“, 2H, 7,88 Hz, 18-H); 7,27 („d“, 2H, 8,20 Hz, 19-H); 6,47 (s, 5% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 95% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz bzw. 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,36 (t, 2H, 11-H); 4,34 – 4,27 (m, 95% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 95% 1H + 5% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,12 (dd, 5% 2H, Cb-H); 4,07 (dd, 95% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,90 – 3,82 (m, 5% 1H, D-H); 3,70 (dd, 95% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,62 (dd, 95% 1H + 5% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,58 (t, 95% 2H, 8-H); 2,64 (t, 2H, 21-H); 1,94 – 1,73 (2\*m, 4H, 9-H, 10-H); 1,68 (m, 2H, 22-H); 0,97 (t, 3H, 23-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 166,96 (12-C); 146,00, 143,33, 137,72 (16-C, 17-C, 20-C); 141,96, 141,91 (3-C, 4-C); 130,44, 129,47, 127,50, 127,21 (14-C, 15-C, 18-C, 19-C); 129,16 (13-C); 100,11, 100,00 (1-C, 2-C); 73,02, 71,79 (7-C, 8-C); 69,62, 66,57, 65,05 (5-C, 6-C, 11-C); 38,10 (21-C); 26,64, 25,94, 24,93 (9-C, 10-C, 22-C); 14,27 (23-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2952, 2927, 2869 (aliph. C-H-Val.); 1707 (arom. C=O-Val.); 1608, 1578, 1485 (arom. C=C-Val.); weitere Banden bei: 3118, 3099, 1376, 1283, 1203, 1182, 1111, 1026, 964, 913, 861, 788, 770

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 466 | M <sup>+</sup>  | 49,1 % |
|                              | 295 | C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | 8,8 %  |
|                              | 227 | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 40,4 % |
|                              | 223 | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>                | 100 %  |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 30,0 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>S):

berechnet: 69,50 % C 6,48 % H

gefunden: 69,57 % C 6,46 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. Heizen (< 1°C/min):

71,4°C 1. Anschmelzen

74,4°C zäh fließfähig

75,3°C LC 79,8°C i

2. Heizen (< 1°C/min):

k 77,0°C LC 79,6°C i

**DSC**

1. Heizen (10°C/min, 5 min bei 110°C halten):

Onset: 72,70°C Maximum: 74,94°C Endset: 78,06°C

1. Abkühlen (- 5°C/min, 30 min bei -20°C halten):

Onset: 3,84°C Minimum: -0,72°C Endset: -7,12°C

2. Heizen (5°C/min, 5 min bei 110°C halten):

1. Peak: Onset: 13,73°C Minimum: 15,44°C Endset: 17,32°C

2. Peak: Onset: 70,03°C Maximum: 73,63°C Endset: 75,50°C

2. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: 4,14°C Minimum: -3,49°C Endset: -10,41°C

**4.4.1.1.7 4'-[4-(EDT-MeO)-*n*-butoxy]-4-*n*-pentyloxy-biphenyl 29a**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,92 g (3,59 mmol) 4'-Pentyloxy-biphenyl-4-ol **6**, s. 4.2.1

1,20 g (3,91 mmol) 4-(EDT-MeO)-*n*-butylbromid **17a** (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.1

1,29 g (3,96 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

35 mL DMF p.a.

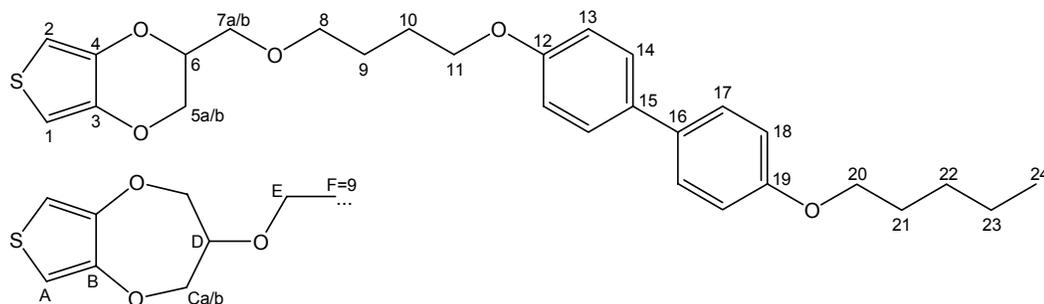
5 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

Alle erhaltenen Niederschläge verfärben sich oberflächlich schwarz nach längerem Luftkontakt.

**Ausbeute:** 1,48 g (3,07 mmol = 85,4 % d. Theorie) cremefarbener Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 14 %



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,45 („d“, 4H, 8,83 Hz, 14-H, 17-H); 6,94, 6,93 ( $2^*$ „d“, je 2H, 8,83 Hz, 13-H, 18-H); 6,47 (s, 14% 2H, A-H); 6,33, 6,32 ( $2^*$ d, je 86% 1H,  $^4J_{1,2}$ : 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,36 – 4,27 (m, 86% 1H, 6-H); 4,23 (dd, 86% 1H + 14% 2H,  $^2J_{5a,5b}$ : 11,50 Hz, 5a-H, verdeckt Ca-H); 4,11 (dd, 14% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 86% 1H,  $^2J_{5a,5b}$ : 11,66 Hz, 5b-H); 4,01, 3,98 ( $2^*$ t, je 2H, 11-H, 20-H); 3,90 – 3,82 (m, 14% 1H, D-H); 3,70 (dd, 86% 1H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7a-H); 3,62 (dd, 86% 1H + 14% 2H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,58 (t, 86% 2H, 8-H); 1,96 – 1,71 (m, 6H, 9-H, 10-H, 21-H); 1,51 – 1,33 (m, 4H, 22-H, 23-H); 0,94 (t, 3H, 24-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 156,65, 156,45 (12-C, 19-C); 139,98 (3-C, 4-C); 131,88, 131,65 (15-C, 16-C); 126,08 (14-C, 17-C); 113,13 (13-C, 18-C); 98,10, 97,99 (1-C, 2-C); 71,04, 69,95, 67,57, 66,47, 66,01, 64,59 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C, 11-C, 20-C); 27,42, 26,63, 24,62, 24,43 (9-C, 10-C, 21-C, 22-C); 20,89 (23-C); 12,45 (24-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2952, 2932, 2868 (aliph. C-H-Val.); 1606, 1568, 1484 (arom. C=C-Val.); 807 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3110, 3070, 3039, 1500, 1375, 1272, 1244, 1179, 1122, 1021, 824, 756

|                              |     |  |        |
|------------------------------|-----|--|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 482 | $\text{M}^+$                                     | 14,4 % |
|                              | 256 | $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2^+$         | 12,2 % |
|                              | 227 | $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}^+$ | 12,3 % |
|                              | 186 | $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2^+$         | 100 %  |
|                              | 155 | $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}^+$       | 13,4 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{S}$ ):

berechnet: 69,68 % C 7,10 % H

gefunden: 69,38 % C 7,31 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. Heizen (<  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

71,2°C zäh fließfähig

k 76,9°C LC 81,9°C i

2. Heizen (<  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

73,9°C Sphärolithe brechen auf

k 78,9°C LC 81,7°C i

## DSC

1. Heizen (10°C/min):

Onset: 76,43°C      Maximum: 78,06°C      Endset: 81,01°C

1. Abkühlen (- 5°C/min):

Onset: 75,44°C      Minimum: 74,61°C      Endset: 70,86°C

2. Heizen (5°C/min):

Onset: 73,80°C      Maximum: 77,09°C      Endset: 78,55°C

2. Abkühlen (- 5°C/min):

Onset: 75,38°C      Minimum: 74,61°C      Endset: 70,78°C

⇒ keine Anzeichen für flüssigkristalline Phasen

### 4.4.1.1.8 4-[4-(EDT-MeO)-*n*-butoxy]-benzoesäuremethylester **30a**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,54 g (3,55 mmol) 4-Hydroxybenzoesäuremethylester **22**

1,23 g (4,00 mmol) 4-(EDT-MeO)-*n*-butylbromid **17a** (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.1

3,39 g (10,4 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

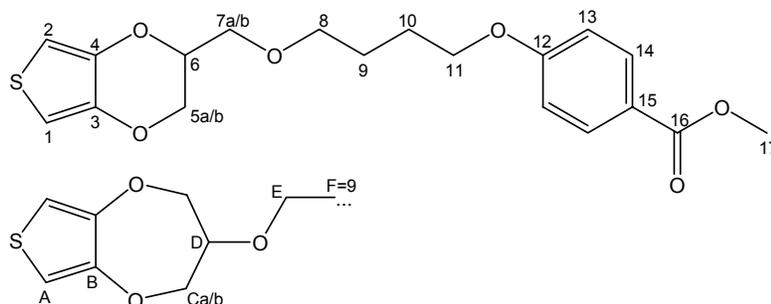
30 mL DMF p.a.

4 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante B mit 4 *n*-Hexan : 1 Ethylacetat als Laufmittel

**Ausbeute:** 1,15 g (3,04 mmol = 85,6 % d. Theorie) gelbliches, viskoses Öl

Gehalt an 7-Ring Isomer: 16 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,97 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,89 („d“, 2H, 8,83 Hz, 13-H); 6,47 (s, 16% 2H, A-H); 6,32 („s“, 84% 2H, 1-H, 2-H); 4,39 – 4,26 (m, 84% 1H, 6-H); 4,23 (dd, 84% 1H + 16% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,12 (dd, 16% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,82 Hz, 5b-H, überlagert von 11-H); 4,03 (t, 2H, 11-H); 3,88 (s, 3H + 16% 1H, 17-H, überlagert D-H); 3,70 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,62 (dd, 84% 1H + 16% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,57 (t, 84% 2H, 8-H); 1,98 – 1,84, 1,84 – 1,69 (2\*m, je 2H, 9-H, 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165,84 (16-C); 161,73 (12-C); 140,51, 140,48 (3-C, 4-C); 130,55 (14-C); 141,41 (15-C); 113,00 (13-C); 98,68, 98,59 (1-C, 2-C); 71,60, 70,52 (7-C, 8-C); 68,16, 66,71, 65,11 (5-C, 6-C, 11-C); 50,82 (17-C); 25,11, 24,87 (9-C, 10-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2948, 2872 (aliph. **C-H**-Val.); 1711 (arom. **C=O**-Val.); 1604, 1578, 1483 (arom. **C=C**-Val.); weitere Banden bei: 3111, 1510, 1433, 1374, 1278, 1249, 1185, 1167, 1103, 1018, 847, 769, 696

**MS** (EI, 70 eV): m/z =

|     |   |        |
|-----|---|--------|
| 378 | M <sup>+</sup>  | 16,5 % |
| 227 | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 26,0 % |
| 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 32,1 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 60,00 % C 5,86 % H

gefunden: 60,20 % C 6,01 % H

### Polarisationsmikroskop

1. *Heizen* (< 1°C/min):

k 40,8°C LC 48,7°C i

Kristallisiert beim Abkühlen mit -2°C/min nicht mehr aus, auch nicht nach längerem Stehen bei Raumtemperatur

### DSC

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 39,57°C      Maximum: 44,88°C      Endset: 50,06°C

1. *Abkühlen* (-1°C/min; Minimum -150°C):

Kristallisiert nicht mehr aus

1. *Heizen* + 2. *Abkühlen* (1°C/min bzw. -1°C/min):

keine Peaks

⇒ keine Anzeichen für flüssigkristalline Phasen

## 4.4.1.2 Verknüpfung von **17b** mit unterschiedlichen Mesogenen

### 4.4.1.2.1 4'-[5-(EDT-MeO)-*n*-pentyloxy]-biphenyl-4-carbonsäurenitril **23b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,58 g (2,97 mmol) 4'-Hydroxy-biphenyl-4-carbonsäurenitril **4**

0,99 g (3,08 mmol) 5-(EDT-MeO)-*n*-pentylbromid **17b** (7 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.2

1,01 g (3,10 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

30 mL DMF p.a.

4 Tage Reaktionszeit

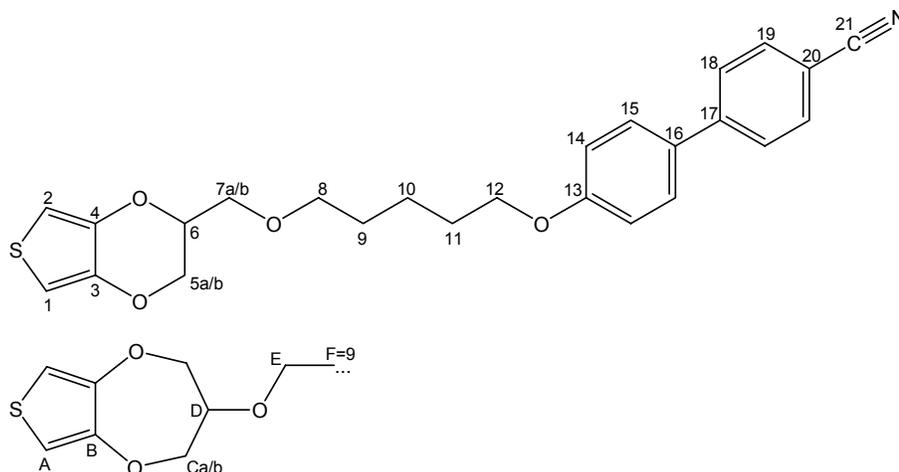
Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,10 g (2,53 mmol = 85,0 % d. Theorie) cremefarbener Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 5 %

0,11 g (0,25 mmol = 8,5 % d. Theorie) beige Kristalle

Gehalt an 7-Ring Isomer: 39 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,69 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,63 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 7,52 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,47 (s, 5% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 95% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,35 – 4,27 (m, 95% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 95% 1H + 5% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,11 (dd, 5% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 95% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,02 (t, 2H, 12-H); 3,90 – 3,81 (m, 5% 1H, D-H); 3,70 (dd, 95% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,61 (dd, 95% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,56 Hz, 7b-H); 3,59 (t, 5% 2H, E-H, überlagert von 7b-H); 3,54 (t, 95% 2H, 8-H); 1,89 – 1,79, 1,74 - 1,63 (2\*m, je 2H, 9-H, 11-H); 1,62 – 1,50 (m, 2H, 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 160,09 (13-C); 145,65 (17-C); 141,97, 141,93 (3-C, 4-C); 132,97 (19-C); 131,74 (16-C); 128,74, 127,48 (15-C, 18-C); 119,52 (21-C); 115,46 (14-C); 110,44 (20-C); 100,10, 99,99 (1-C, 2-C); 73,04, 72,17 (7-C, 8-C); 69,59, 68,30, 66,60 (5-C, 6-C, 12-C); 29,67, 29,38 (9-C, 11-C); 23,07 (10-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2941, 2912, 2867 (aliph. C-H-Val.); 2226 (-C≡N-Val.); 1599, 1580, 1487 (arom. C=C-Val.); 820 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3122, 3112, 1432, 1398, 1377, 1291, 1254, 1218, 1194, 1186, 1117, 1073, 1049, 1023, 1009, 981, 941, 886, 863, 770, 706

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 435 | M <sup>+</sup>  | 16,1 % |
|                              | 241 | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 62,2 % |
|                              | 195 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sup>+</sup>                | 38,4 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 42,2 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>S):

|            |           |          |          |
|------------|-----------|----------|----------|
| berechnet: | 68,94 % C | 5,79 % H | 3,22 % N |
| gefunden:  | 69,00 % C | 5,79 % H | 2,99 % N |

**Polarisationsmikroskop**

1. Heizen (< 1°C/min):

k 101,4°C LC 103,2°C i

2. Heizen (< 1°C/min):

k 101,4°C LC 104,1°C i

**DSC****1. Heizen (10°C/min):**

|                |                  |                  |
|----------------|------------------|------------------|
| Onset: 96,86°C | Maximum: 99,70°C | Endset: 103,82°C |
|----------------|------------------|------------------|

**1. Abkühlen (- 1°C/min):**

|                         |                  |                           |
|-------------------------|------------------|---------------------------|
| 1. Peak: Onset: 40,44°C | Minimum: 40,26°C | Endset: 39,76°C, (scharf) |
| 2. Peak: Onset: 40,55°C | Minimum: 36,57°C | Endset: 32,40°C, (breit)  |

**2. Heizen (1°C/min):**

|                |                  |                 |
|----------------|------------------|-----------------|
| Onset: 95,75°C | Maximum: 97,84°C | Endset: 98,88°C |
|----------------|------------------|-----------------|

(flach ansteigend, stark abfallend)

**2. Abkühlen (- 1°C/min):**

|                         |                  |                           |
|-------------------------|------------------|---------------------------|
| 1. Peak: Onset: 40,46°C | Minimum: 40,30°C | Endset: 39,82°C, (scharf) |
| 2. Peak: Onset: 40,79°C | Minimum: 36,33°C | Endset: 32,26°C, (breit)  |

**4.4.1.2.2 4'-[5-(EDT-MeO)-*n*-pentyloxy]-biphenyl-4-bromid 24b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,43 g (5,74 mmol) 4'-Bromo-biphenyl-4-ol 5

1,93 g (6,01 mmol) 5-(EDT-MeO)-*n*-pentylbromid 17b (7 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.2

2,56 g (7,86 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 mL DMF p.a.

4 Tage Reaktionszeit

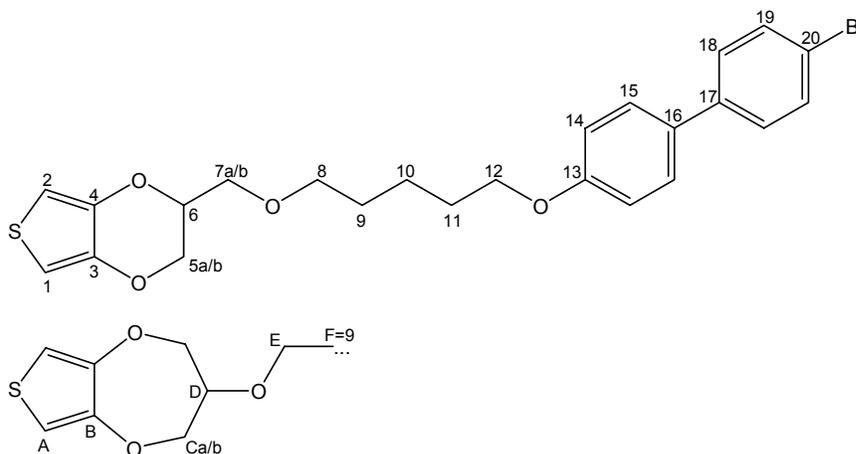
Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 2,44 g (4,99 mmol = 86,9 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 6 %

0,17 g (0,35 mmol = 6,1 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 31 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,52 („d“, 2H, 8,20 Hz, 15-H); 7,46 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,40 („d“, 2H, 8,51 Hz, 14-H); 6,95 (d, 2-H, 8,51 Hz, 18-H); 6,46 (s, 6% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 94% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz bzw. 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,36 – 4,27 (m, 94% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 94% 1H + 6% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,67 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,10 (dd, 6% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 94% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,50 Hz, 5b-H); 3,99 (t, 2H, 12-H); 3,88 – 3,80 (m, 6% 1H, D-H); 3,69 (dd, 94% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz,

7a-H); 3,60 (dd, 94% 1H + 6% 2H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,53 (t, 2H, 8-H); 1,83, 1,67 (2\*m, je 2H, 9-H, 11-H); 1,62 – 1,47 (m, 2H, 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 159,28 (13-C); 141,98, 141,94 (3-C, 4-C); 140,16 (17-C); 132,73 (16-C); 132,17 (19-C); 128,67, 128,35 (15-C, 18-C); 121,13 (20-C); 115,27 (14-C); 100,10, 99,98 (1-C, 2-C); 73,04, 72,20 (7-C, 8-C); 69,58, 68,25, 66,61 (5-C, 6-C, 12-C); 29,69, 29,44 (9-C, 11-C); 23,08 (10-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2942, 2912, 2870 (aliph. C-H-Val.); 1604, 1579, 1482 (arom. C=C-Val.); 816 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3112, 1219, 1473, 1380, 1285, 1251, 1195, 1128, 1078, 1066, 1022, 1007, 996, 940, 914, 887, 861, 834, 805, 760, 733, 706

|                              |     |  |        |
|------------------------------|-----|--|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 488 | $\text{M}^+$                                     | 38,9 % |
|                              | 241 | $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{S}^+$ | 54,7 % |
|                              | 155 | $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}^+$       | 38,6 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BrO}_4\text{S}$ ):

berechnet: 58,90 % C 5,15 % H

gefunden: 59,11 % C 5,11 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. Heizen (< 1°C/min):

k 109,1°C LC ca. 120°C i

1. Abkühlen (-5°C/min):

k 82,5°C i

2. Heizen (< 1°C/min):

k 107,7°C LC ca. 126°C i

2. Abkühlen (-5°C/min):

k 81,2°C i

**DSC**

keine LC Phasen bei kleiner Heizrate sichtbar, große Heizrate schlecht

interpretierbar

1. Heizen (10°C/min):

Onset: 104,81°C                      Maximum: 106,60°C                      Endset: 110,67°C

1. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: 92,50°C                      Minimum: 90,85°C                      Endset: 89,87°C

bzw. bei -10°C/min:

1. Peak: Onset: 85,78°C                      Minimum: 83,34°C                      Endset: 80,71°C, (breit)

2. Peak: Onset: 80,25°C                      Minimum: 78,25°C                      Endset: 75,25°C, (hoch)

3. Peak: Onset: 64,22°C                      Minimum: 53,26°C                      Endset: 37,80°C,

(sehr breit)

1. und 2. Peak sind überlagert

2. Heizen (1°C/min):

Onset: 101,69°C                      Maximum: 103,86°C                      Endset: 104,93°C

2. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: 92,04°C                      Minimum: 90,48°C                      Endset: 89,40°C

bzw. bei -10°C/min:

1. Peak: Onset: 88,52°C              Minimum: 85,93°C                      Endset: 83,51°C, (breit)  
 2. Peak: Onset: 79,25°C              Minimum: 78,35°C                      Endset: 75,49°C, (scharf)  
 3. Peak: Onset: 63,99°C              Minimum: 51,94°C                      Endset: 37,25°C,  
 (sehr breit)

#### 4.4.1.2.3 4'-[5-(EDT-MeO)-*n*-pentyloxy]-biphenyl-4-carbonsäuremethylester **25b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,00 g (4,46 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäuremethylester **18**, s. 4.2.2.1

1,47 g (4,58 mmol) 5-(EDT-MeO)-*n*-pentylbromid **17b** (7 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.2

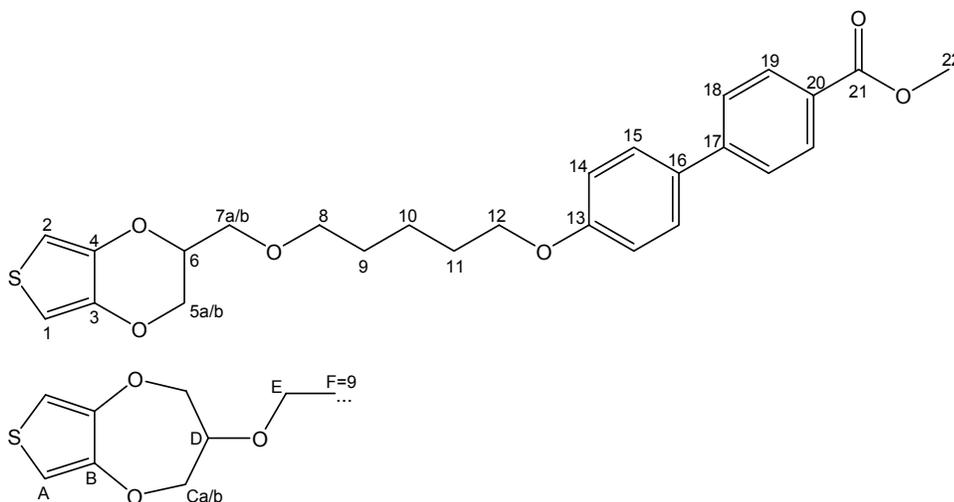
1,53 g (4,70 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

40 mL DMF p.a.

5 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante B mit 4 *n*-Hexan : 1 Ethylacetat als Laufmittel

**Ausbeute:** 1,98 g (4,23 mmol = 96,4 % d. Theorie) beiger Niederschlag,  
 oxidationsempfindlich  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 10 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,07 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,62 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 7,56 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,97 („d“, 2H, 8,51 Hz, 14-H); 6,47 (s, 10% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 90% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,40 – 4,27 (m, 90% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 90% 1H + 10% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,12 (dd, 10% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,03 (t, 2H, 12-H, überlagert 5b-H); 3,93 (s, 3H, 22-H); 3,88 – 3,81 (m, 10% 1H, D-H); 3,70 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,72 Hz, 7a-H); 3,61 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,58 (t, 10% 2H, E-H, überlagert von 7b-H); 3,54 (t, 90% 2H, 8-H); 1,92 – 1,77, 1,75 – 1,64 (2\*m, je 2H, 9-H, 11-H); 1,60 – 1,49 (m, 2H, 10-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 167,49 (21-C); 159,71 (13-C); 145,64 (17-C); 141,96, 141,93 (3-C, 4-C); 132,63, 128,57 (16-C, 20-C); 130,49, 128,74, 126,83 (15-C, 18-C, 19-C); 115,30 (14-C); 100,10, 99,98 (1-C, 2-C); 73,03, 72,20 (7-C, 8-C); 69,58, 68,25, 66,61 (5-C, 6-C, 12-C); 52,48 (22-C); 29,68, 29,42 (9-C, 11-C); 23,07 (10-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2945, 2867 (aliph. **C-H**-Val.); 1710 (arom. **C=O**-Val.); 1601, 1581, 1492 (arom. **C=C**-Val.); 829 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3114, 1531, 1474, 1432, 1377, 1289, 1277, 1251, 1196, 1128, 1110, 1072, 1021, 772

|                              |     |  |        |
|------------------------------|-----|--|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 468 | $\text{M}^+$                                     | 51,3 % |
|                              | 241 | $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{S}^+$ | 54,3 % |
|                              | 228 | $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3^+$         | 50,3 % |
|                              | 197 | $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2^+$            | 32,3 % |
|                              | 155 | $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}^+$       | 36,5 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}$ ):

berechnet: 66,65 % C 6,02 % H

gefunden: 66,38 % C 6,14 % H

**Polarisationsmikroskop** (siehe Tabelle 2)

1. *Heizen* (<  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  ab  $100^\circ\text{C}$ ):

k  $105,2^\circ\text{C}$  LC  $121,0^\circ\text{C}$  i

1. *Abkühlen* ( $-5^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

i  $101,4^\circ\text{C}$  LC (Phasenübergang zu kristallin nicht beobachtbar, Probe wird immer zäher während des Abkühlens, bei  $92,7^\circ\text{C}$  definitiv noch LC)

2. *Heizen* (<  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

k  $109,6^\circ\text{C}$  LC  $121,4^\circ\text{C}$  i

2. *Abkühlen* ( $-2^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

i  $100,0^\circ\text{C}$  LC (Phasenübergang zu kristallin nicht beobachtbar, Probe wird immer zäher während des Abkühlens)

**DSC** (s. Abbildung 16)

1. *Heizen* ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

|                               |                                 |                                |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Onset: $103,36^\circ\text{C}$ | Maximum: $111,83^\circ\text{C}$ | Endset: $117,30^\circ\text{C}$ |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|

1. *Abkühlen* ( $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

|                                       |                                |                               |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1. Peak: Onset: $93,61^\circ\text{C}$ | Minimum: $91,82^\circ\text{C}$ | Endset: $81,67^\circ\text{C}$ |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|

|                                       |                                |                               |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 2. Peak: Onset: $57,41^\circ\text{C}$ | Minimum: $48,56^\circ\text{C}$ | Endset: $35,05^\circ\text{C}$ |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|

2. *Heizen* ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

|                              |                                 |                                |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Onset: $87,30^\circ\text{C}$ | Maximum: $114,69^\circ\text{C}$ | Endset: $117,71^\circ\text{C}$ |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|

2. *Abkühlen* ( $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

|                                       |                                |                               |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1. Peak: Onset: $95,01^\circ\text{C}$ | Minimum: $92,17^\circ\text{C}$ | Endset: $88,08^\circ\text{C}$ |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|

|                                       |                                |                               |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 2. Peak: Onset: $52,66^\circ\text{C}$ | Minimum: $44,10^\circ\text{C}$ | Endset: $30,38^\circ\text{C}$ |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|

3. *Heizen* ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

|                               |                                 |                                |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Onset: $110,05^\circ\text{C}$ | Maximum: $113,77^\circ\text{C}$ | Endset: $117,62^\circ\text{C}$ |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|

**4.4.1.2.4 4'-[5-(EDT-MeO)-*n*-pentyloxy]-biphenyl-4-carbonsäureethylester 26b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,08 g (4,46 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäureethylester 19, s. 4.2.2.2

1,50 g (4,67 mmol) 5-(EDT-MeO)-*n*-pentylbromid 17b (7 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.2

1,55 g (4,76 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

40 mL DMF p.a.

4 Tage Reaktionszeit

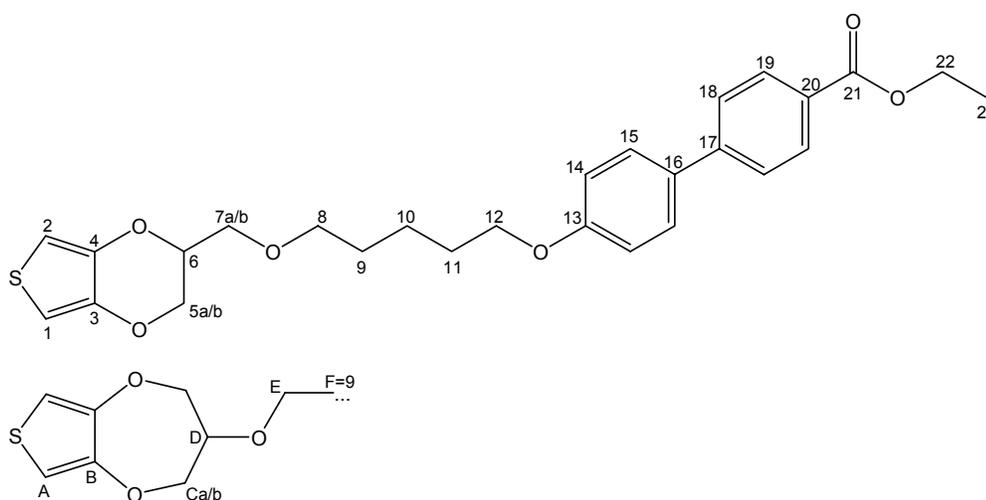
Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,85 g (3,84 mmol = 86,0 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 4 %

0,18 g (0,37 mmol = 8,4 % d. Theorie) beiger Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 30 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,08 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,61 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 7,55 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,97 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,47 (s, 4% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 96% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,39 (q, 2H, 22-H), 4,35 – 4,27 (m, 96% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 96% 1H + 4% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,11 (dd, 4% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 96% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,01 (t, 2H, 12-H); 3,91 – 3,82 (m, 4% 1H, D-H); 3,69 (dd, 96% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,61 (dd, 96% 1H + 4% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,54 (t, 96% 2H, 8-H); 1,87 – 1,79, 1,73 – 1,63, 1,59 – 1,51 (3\*m, je 2H, 9-H, 10-H, 11-H); 1,41 (t, 3H, 23-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 167,00 (21-C); 159,68 (13-C); 145,52 (17-C); 141,97, 141,93 (3-C, 4-C); 132,70 (16-C); 130,44, 128,73, 126,79 (15-C, 18-C, 19-C); 128,94 (20-C); 115,29 (14-C); 100,09, 99,98 (1-C, 2-C); 73,04, 72,19 (7-C, 8-C); 69,58, 68,25, 66,61 (5-C, 6-C, 12-C); 61,29 (22-C); 29,68, 29,42 (9-C, 11-C); 23,08 (10-C); 14,78 (23-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2946, 1899, 2869 (aliph. **C-H**-Val.); 1703 (arom. **C=O**-Val.); 1600, 1581, 1489 (arom. **C=C**-Val.); 826 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3107, 1531, 1471, 1444, 1376, 1285, 1275, 1250, 1195, 1106, 1066, 1019, 997, 976, 937, 907, 888, 863, 771, 718, 704, 696

**MS** (EI, 70 eV): m/z =

|     |   |        |
|-----|---|--------|
| 482 | M <sup>+</sup>  | 68,5 % |
| 241 | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 67,5 % |
| 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 40,6 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 67,20 % C 6,27 % H

gefunden: 67,28 % C 6,23 % H

### Polarisationsmikroskop

1. *Heizen* (< 1°C/min):

k 87,7°C LC 91,6°C i

2. *Heizen* (< 1°C/min):

70,8°C bereits LC, jedoch nach Tempern rekristallisiert

k 87,8°C LC 94,0°C i

### DSC

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 84,45°C

Maximum: 86,63°C

Endset: 90,08°C,

1. *Abkühlen* (- 10°C/min):

1. Peak: Onset: 65,19°C

Minimum: 64,06°C

Endset: 61,24°C, (scharf)

2. Peak: Onset: 16,05°C

Minimum: 12,17°C

Endset: 4,12°C, (breit)

2. *Heizen* (10°C/min):

1. Peak: Onset: 21,37°C

Maximum: 26,17°C

Endset: 30,23°C, (breit)

2. Peak: Onset: 65,37°C

Maximum: 66,83°C

Endset: 69,72°C, (scharf)

2. *Abkühlen* (- 10°C/min):

1. Peak: Onset: 65,09°C

Minimum: 64,06°C

Endset: 61,23°C, (scharf)

2. Peak: Onset: 15,79°C

Minimum: 11,83°C

Endset: 5,17°C, (breit)

#### 4.4.1.2.5 4'-[5-(EDT-MeO)-*n*-pentyloxy]-biphenyl-4-carbonsäure-*n*-butylester 27b

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,86 g (3,18 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure-*n*-butylester 20, s. 4.2.2.3

1,02 g (3,18 mmol) 5-(EDT-MeO)-*n*-pentylbromid 17b (7 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.2

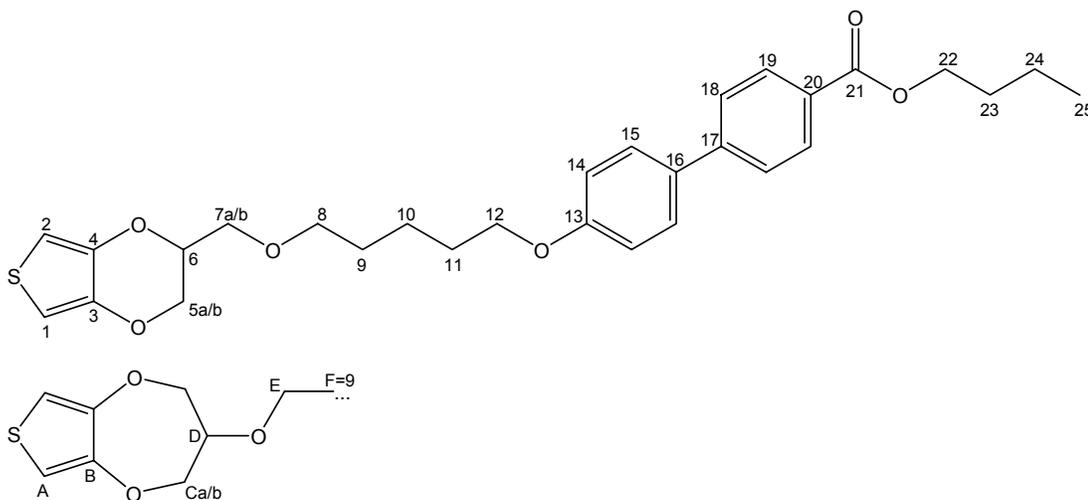
1,29 g (3,96 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

40 mL DMF p.a.

4 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante B mit 8 *n*-Hexan : 1 Ethylacetat als Laufmittel

**Ausbeute:** 0,66 g (1,29 mmol = 40,7 % d. Theorie) gelbliches viskoses Öl  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 4 %  
 0,93 g (1,82 mmol = 57,4 % d. Theorie) farbloser Niederschlag nach Lagerung, davor klares, farbloses Öl  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 12 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,08 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,61 („d“, 2H, 8,20 Hz, 18-H); 7,55 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,47 (s, 12% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 88% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,34 (t, 2H, 22-H), 4,32 – 4,27 (m, 88% 1H, 6-H, überlagert von 22-H); 4,24 (dd, 88% 1H + 12% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,11 (dd, 12% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 88% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,01 (t, 2H, 12-H); 3,88 – 3,81 (m, 12% 1H, D-H); 3,69 (dd, 88% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,61 (dd, 88% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,58 (t, 12% 2H, E-H, überlagert von 7b-H); 3,54 (t, 88% 2H, 8-H); 1,92 – 1,44 (5\*m, je 2H, 9-H, 10-H, 11-H, 23-H, 24-H); 0,99 (t, 3H, 25-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 167,06 (21-C); 159,69 (13-C); 145,53 (17-C); 141,98, 141,94 (3-C, 4-C); 132,71 (16-C); 130,45, 128,73, 126,80 (15-C, 18-C, 19-C); 128,97 (20-C); 115,31 (14-C); 100,09, 99,98 (1-C, 2-C); 73,04, 72,19 (7-C, 8-C); 69,58, 68,25, 66,61 (5-C, 6-C, 12-C); 65,18 (22-C); 31,22 (23-C); 29,68, 29,42 (9-C, 11-C); 23,08 (10-C); 19,70 (24-C); 14,78 (25-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2940, 2867 (aliph. C-H-Val.); 1706 (arom. C=O-Val.); 1602, 1581, 1483 (arom. C=C-Val.); 828 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3110, 1528, 1380, 1288, 1276, 1253, 1199, 1185, 1108, 1042, 1022, 998, 963, 948, 888, 859, 770, 729, 719, 698

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 510 | M <sup>+</sup>  | 67,8 % |
|                              | 241 | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 50,2 % |
|                              | 214 | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 24,2 % |
|                              | 197 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | 15,0 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 37,3 % |
|                              | 57  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>                    | 28,6 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 68,21 % C 6,71 % H

gefunden: 68,05 % C 6,94 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

ca. 30°C Probe beginnt an einigen Stellen anzuschmelzen

k 42,5°C LC 53,2°C i

(Probe kristallisiert nach längerem Stehen bei Raumtemperatur nicht mehr aus)

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 37,46°C                      Maximum: 46,43°C                      Endset: 51,92°C

1. *Abkühlen* (-1°C/min):

1. Peak: Onset: 18,53°C                      Maximum: 18,15°C                      Endset: 17,64°C, (schmal)

2. Peak: Onset: -21,45°C                      Maximum: -23,55°C                      Endset: -25,10°C, (breit)

2. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 14,44°C                      Maximum: 21,67°C                      Endset: 25,46°C, (breit)

2. Peak: Onset: 37,31°C                      Maximum: 37,49°C                      Endset: 39,56°C, (breit)

2. *Abkühlen* (-1°C/min):

1. Peak: Onset: 18,67°C                      Maximum: 18,28°C                      Endset: 17,70°C, (schmal)

2. Peak: Onset: -21,70°C                      Maximum: -23,56°C                      Endset: -25,04°C, (breit)

3. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 17,13°C                      Maximum: 21,95°C                      Endset: 27,71°C, (breit)

2. Peak: Onset: 33,94°C                      Maximum: 37,31°C                      Endset: 39,46°C, (breit)

**4.4.1.2.6 4'-n-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure[5-(EDT-MeO)-n-pentyl]ester 28b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,41 g (5,87 mmol) 4'-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure 21

1,98 g (6,16 mmol) 5-(EDT-MeO)-n-pentylbromid 17b (7 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.2

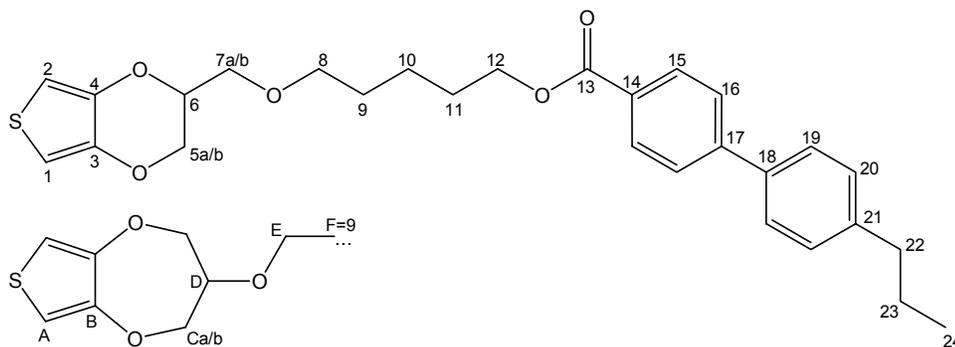
2,06 g (6,32 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 mL DMF p.a.

5 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante B mit Chloroform als Laufmittel

**Ausbeute:** 2,15 g (4,47 mmol = 76,2 % d. Theorie) gelblicher Niederschlag nach Lagerung im Gefrierschrank, davor klare Flüssigkeit  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 2 %  
 0,55 g (1,14 mmol = 19,5 % d. Theorie) gelblicher Niederschlag nach Lagerung im Gefrierschrank, davor klare Flüssigkeit  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 27 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,09 („d“, 2H, 8,20 Hz, 15-H); 7,65 („d“, 2H, 8,20 Hz, 16-H); 7,54 („d“, 2H, 8,20 Hz, 19-H); 7,27 („d“, 2H, 7,88 Hz, 20-H); 6,46 (s, 2% 2H, A-H); 6,32, 6,30 (2\*d, je 98% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz bzw. 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,36 (t, 2H, 12-H); 4,34 – 4,28 (m, 98% 1H, 6-H); 4,23 (dd, 98% 1H + 2% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,12 (dd, 2% 2H, Cb-H); 4,07 (dd, 98% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,87 – 3,79 (m, 2% 1H, D-H); 3,68 (dd, 98% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,60 (dd, 98% 1H + 2% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,53 (t, 98% 2H, 8-H); 2,64 (t, 2H, 22-H); 1,81 (m, 2H, 23-H); 1,74 – 1,59 (2\*m, 4H, 9-H, 11-H); 1,59 - 1,42 (m, 2H, 10-H); 0,97 (t, 3H, 24-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 166,58 (13-C); 145,55, 142,90, 137,33 (17-C, 18-C, 21-C); 141,58, 141,541 (3-C, 4-C); 130,03, 129,06, 127,09, 126,79 (15-C, 16-C, 19-C, 20-C); 128,84 (14-C); 99,68, 99,56 (1-C, 2-C); 72,29, 71,70 (7-C, 8-C); 69,17, 66,19, 64,81 (5-C, 6-C, 12-C); 38,70 (22-C); 29,18, 28,56 (9-C, 11-C); 24,52, 22,68 (10-C, 23-C); 13,86 (24-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2949, 2927, 2883, 2865 (aliph. C-H-Val.); 1704 (arom. C=O-Val.); 1607, 1485 (arom. C=C-Val.); 836 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3111, 1449, 1375, 1302, 1271, 1261, 1183, 1116, 1071, 1016, 995, 964, 942, 912, 885, 859, 797, 769, 757, 738, 700

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 480 | M <sup>+</sup>  | 36,6 % |
|                              | 241 | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 19,6 % |
|                              | 240 | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | 30,3 % |
|                              | 223 | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>                | 100 %  |
|                              | 156 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 19,3 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>S):

berechnet: 69,97 % C 6,71 % H

gefunden: 68,12 % C 6,49 % H

## Polarisationsmikroskop

1. Heizen (< 1°C/min):

44,4°C einige Kristalle beginnen anzuschmelzen

k 45,4°C LC 47,0°C i (Probe kristallisiert beim Abkühlen nur sehr langsam aus)

2. Heizen (< 1°C/min):

43,6°C 1. Aufbrechen der Kristalle

k 44,8°C LC 46,1°C i

## DSC

1. Heizen (10°C/min):

Onset: 42,97°C Maximum: 46,09°C Endset: 49,91°C

1. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: -2,03°C Minimum: -5,35°C Endset: -8,46°C

2. Heizen (1°C/min):

1. Peak: Onset: 2,95°C Maximum: 4,89°C Endset: 5,71°C

2. Peak: Onset: 40,60°C Maximum: 42,16°C Endset: 43,00°C

2. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: -2,97°C Minimum: -5,65°C Endset: -7,95°C

3. Heizen (1°C/min):

1. Peak: Onset: 4,06°C Maximum: 5,03°C Endset: 5,80°C

2. Peak: Onset: 40,98°C Maximum: 42,23°C Endset: 43,05°C

### 4.4.1.2.7 4'-[5-(EDT-MeO)-*n*-pentyloxy]-4-*n*-pentyloxy-biphenyl **29b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,49 g (1,91 mmol) 4'-Pentyloxy-biphenyl-4-ol **6**, s. 4.2.1

0,65 g (2,02 mmol) 5-(EDT-MeO)-*n*-pentylbromid **17b** (7 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.2

0,78 g (2,39 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

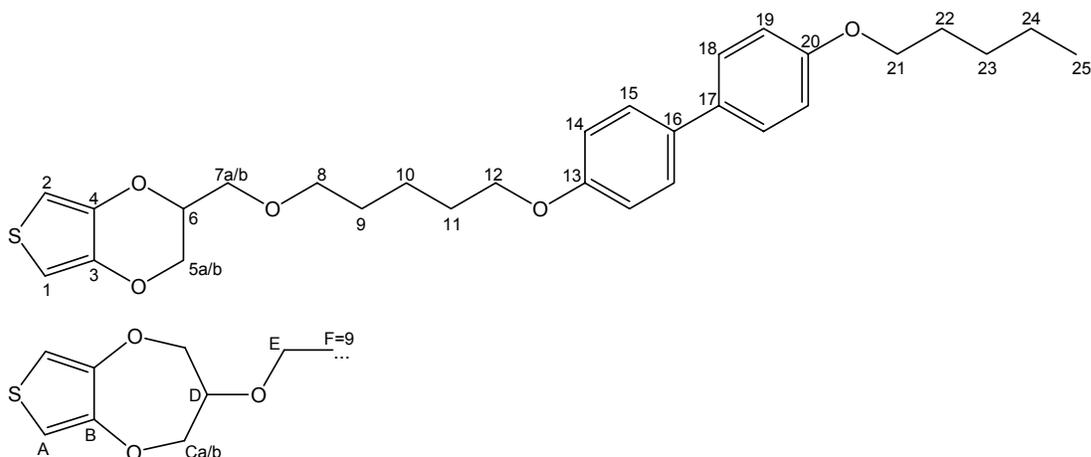
20 mL DMF p.a.

5 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 0,78 g (1,57 mmol = 82,1 % d. Theorie) gelblicher Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 7 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,45 (d, 4H, 8,83 Hz, 15-H, 18-H); 6,94, 6,93 (2\*„d“, je 2H, 8,83 Hz bzw. 8,51 Hz, 14-H, 19-H); 6,47 (s, 7% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 93% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,35 – 4,27 (m, 93% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 93% 1H + 7% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,10 (dd, 7% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 93% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,99, 3,98 (2\*t, je 2H, 12-H, 21-H); 3,88 – 3,80 (m, 7% 1H, D-H); 3,69 (dd, 93% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,61 (dd, 93% 1H + 7% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,53 (t, 93% 2H, 8-H); 1,93 – 1,74 (m, 4H, 11-H, 22-H); 1,74 – 1,62 (m, 2H, 9-H); 1,62 – 1,33 (m, 6H, 10-H, 23-H, 24-H); 0,94 (t, 3H, 25-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 159,43, 159,30 (13-C, 20-C); 142,78, 142,73 (3-C, 4-C); 134,62, 134,46 (16-C, 17-C); 128,47 (15-C, 18-C); 115,90 (14-C, 19-C); 100,88, 100,76 (1-C, 2-C); 73,83, 73,01 (7-C, 8-C); 70,37, 69,27, 69,00, 67,41 (5-C, 6-C, 12-C, 21-C); 30,48, 30,27, 30,21, 29,42 (9-C, 11-C, 22-C, 23-C); 23,87, 23,68 (10-C, 24-C); 15,24 (25-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2935, 2863 (aliph. C-H-Val.); 1606, 1568, 1486 (arom. C=C-Val.); 823 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3114, 1274, 1428, 1393, 1379, 1272, 1244, 1179, 1122, 1094, 1074, 1049, 1031, 1009, 995, 939, 912, 886, 859, 807, 752, 708

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 496 | M <sup>+</sup>  | 30,1 % |
|                              | 256 | C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 14,9 % |
|                              | 186 | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 100 %  |

**Elementaranalyse** (C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>S):

berechnet: 70,13 % C 7,31 % H

gefunden: 70,23 % C 7,44 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min ab 65°C, ab 90°C 2°C/min):

65,0°C Kristalle brechen auf

69,6°C Kristalle und Schmelze gleichzeitig zu sehen, scheint nicht LC zu sein

77,7°C evtl. LC, man sieht kleine Blättchen, die sehr gut beweglich sind

111°C isotrop bis auf einige Blättchen, die erst bei 160°C verschwinden

1. *Abkühlen* (- 10°C/min bis 77,7°C, dann -2°C/min):

i 77,7 – 76,4°C k

2. *Heizen* (< 1°C/min ab 65°C, ab 90°C 2°C/min):

77,1°C zäh fließfähig nach Druck auf Deckglas

80,8°C isotrop bis auf einige Blättchen am Rand, die erst bei 146°C verschwinden

## DSC

1. Heizen (10°C/min):

Onset: 71,48°C      Maximum: 75,90°C      Endset: 79,11°C

1. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: 71,40°C      Minimum: 70,78°C      Endset: 70,09°C

2. Heizen (1°C/min):

Onset: 71,71°C      Maximum: 73,81°C      Endset: 75,38°C

2. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: 71,21°C      Minimum: 70,94°C      Endset: 70,13°C

3. Heizen (1°C/min):

Onset: 72,12°C      Maximum: 73,85°C      Endset: 75,05°C

⇒ keine Anzeichen für flüssigkristalline Phasen

### 4.4.1.2.8 4-[5-(EDT-MeO)-*n*-pentyloxy]-benzoesäuremethylester **30b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,95 g (6,24 mmol) 4-Hydroxybenzoesäuremethylester **22**

2,07 g (6,44 mmol) 5-(EDT-MeO)-*n*-pentylbromid **17b** (7 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.2

2,10 g (6,44 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

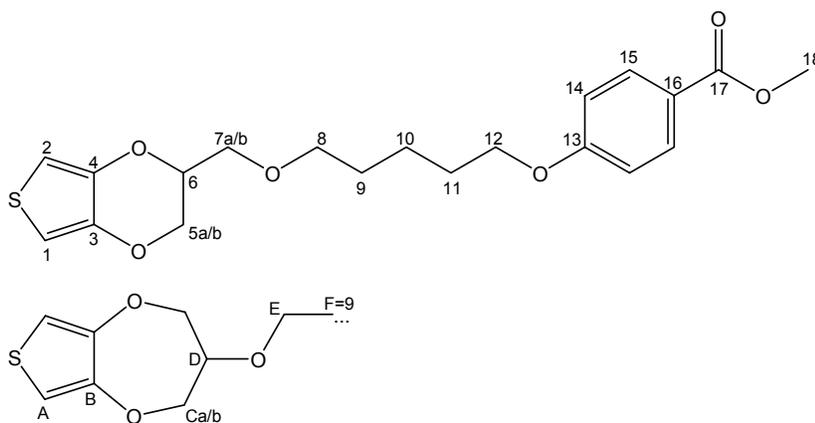
50 mL DMF p.a.

5 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,71 g (4,36 mmol = 69,8 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 3 %



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,89 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,47 (s, 3% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 97% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz bzw. 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,35 – 4,27 (m, 97% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 97% 1H + 3% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,10 (dd, 3% 2H, Cb-H); 4,06 (dd, 97% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5b-H); 4,01 (t, 2H, 12-H); 3,88 (s, 3H, 18-H, überlagert D-H); 3,69 (dd, 97% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,61 (dd, 97% 1H + 3% 2H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,56 Hz, 7b-H, überlagert E-H); 3,53 (t, 97% 2H, 8-H); 1,92 – 1,73, 1,73 – 1,61 (2\*m, je 2H, 9-H, 11-H), 1,61 – 1,47 (m, 2H, 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165,58 (17-C); 161,51 (13-C); 140,24, 140,21 (3-C, 4-C); 130,26 (15-C); 121,08 (16-C); 112,72 (14-C); 98,37, 98,27 (1-C, 2-C); 71,31, 70,43 (7-C, 8-C); 67,87, 66,61, 64,87 (5-C, 6-C, 12-C); 50,53 (18-C); 27,94, 27,57 (9-C, 11-C); 21,32 (10-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2950, 2908, 2877 (aliph. **C-H**-Val.); 1704 (**ges. C=O**-Val.); 1604, 1488 (arom. **C=C**-Val.); weitere Banden bei: 3101, 1509, 1433, 1421, 1380, 1314, 1283, 1253, 1200, 1185, 1165, 1107, 1095, 1074, 1045, 1008, 986, 967, 936, 886, 862, 844, 835, 791, 782, 768, 736, 694

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 392 | M <sup>+</sup>  | 100 %  |
|                              | 241 | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 25,5 % |
|                              | 221 | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 11,3 % |
|                              | 156 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 33,0 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 61,21 % C 6,16 % H

gefunden: 61,34 % C 6,19 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

k 67,9°C LC 69,4°C i

1. *Abkühlen* (-5°C/min)

k 48,0°C i

2. *Heizen* (< 1°C/min)

k 64,0°C LC 68,7°C i

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 64,38°C                      Maximum: 66,21°C                      Endset: 70,54°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 41,84°C                      Minimum: 32,94°C                      Endset: 27,83°C (sehr  
breit)

2. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 54,39°C                      Maximum: 54,69°C                      Endset: 55,67°C

2. Peak: Onset: 55,29°C                      Minimum: 56,06°C                      Endset: 57,25°C

3. Peak: Onset: 61,17°C                      Maximum: 63,85°C                      Endset: 64,94°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 40,30°C                      Minimum: 35,78°C                      Endset: 30,42°C

3. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 51,54°C                      Maximum: 55,01°C                      Endset: 55,70°C

2. Peak: Onset: 55,44°C                      Minimum: 56,10°C                      Endset: 57,61°C

3. Peak: Onset: 61,43°C                      Maximum: 63,78°C                      Endset: 64,99°C

### 4.4.1.3 Verknüpfung von **17c** mit unterschiedlichen Mesogenen

#### 4.4.1.3.1 4'-[6-(EDT-MeO)-*n*-hexyloxy]-biphenyl-4-carbonsäurenitril **23c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,60 g (8,20 mmol) 4'-Hydroxy-biphenyl-4-carbonsäurenitril **4**

3,00 g (8,95 mmol) 6-(EDT-MeO)-*n*-hexylbromid **17c** (16 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.3

3,29 g (10,1 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

40 mL DMF p.a.

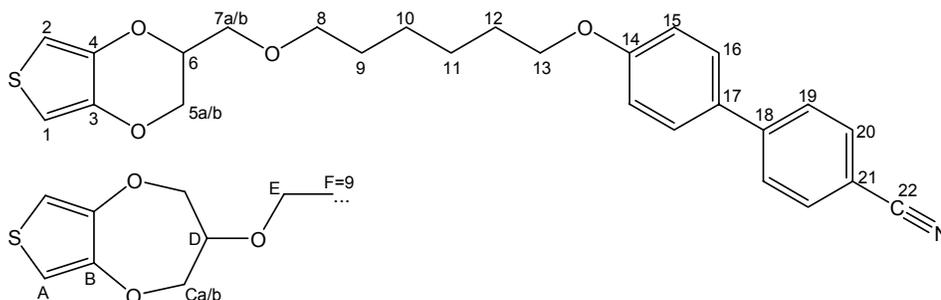
5 Tage Reaktionszeit

zur besseren Phasentrennung werden bei der zweiten Extraktion 25 mL NaCl aq. sat. hinzugegeben

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 3,51 g (7,8 mmol = 95,3 % d. Theorie) farbloses Pulver

Gehalt an 7-Ring Isomer: 15 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,61, 7,56 (2\*„d“, 4H, 8,51 Hz, 19-H, 20-H); 7,45 („d“, 2H, 8,83 Hz, 16-H); 6,91 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,39 (s, 15% 2H, A-H); 6,26, 6,24 (2\*d, je 85% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,26 – 4,20 (m, 85% 1H, 6-H); 4,16 (dd, 85% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,15 (dd, 15% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,03 (dd, 15% 2H, Cb-H); 3,98 (dd, 85% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,93 (t, 2H, 13-H); 3,81 – 3,73 (m, 15% 1H, D-H); 3,61 (dd, 86% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,53 (dd, 86% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,49 (t, 15% 2H, E-H); 3,44 (t, 85% 2H, 8-H); 1,75 (m, 2H, 12-H); 1,56 (m, 2H, 9-H); 1,49 – 1,32 (2\*m, 4H, 10-H, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 158,71 (14-C); 148,10 (B-C); 144,23 (18-C); 140,55, 140,52 (3-C, 4-C); 131,54 (20-C); 130,27 (17-C); 127,31 (16-C); 126,05 (19-C); 118,11 (22-C); 114,04 (15-C); 104,28 (A-C); 98,67, 98,55 (1-C, 2-C); 76,85, 70,62 (D-C, E-C); 71,62, 70,86, 68,12, 66,95, 65,19 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C, 13-C); 28,79 (F-C); 28,43, 28,12 (9-C, 12-C); 24,84, 24,81 (10-C, 11-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2939, 2923, 2869 (aliph. C-H-Val.); 2227 (-C≡N-Val.); 1603, 1579, 1485 (arom. C=C-Val.); 819 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3110, 1422, 1379, 1289, 1249, 1182, 1129, 1119, 1014, 773

|                              |     |   |         |
|------------------------------|-----|---|---------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 449 | M <sup>+</sup>  | 33,1 %  |
|                              | 255 | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 24,4 %  |
|                              | 195 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sup>+</sup>                | 41,9 %  |
|                              | 172 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup>   | 16,9 %  |
|                              | 156 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 36,3 %  |
|                              | 141 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 13,6 %  |
|                              | 83  | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                  | 100,0 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>S):

berechnet: 69,46 % C 6,05 % H 3,12 % N

gefunden: 68,36 % C 5,91 % H 3,05 % N

**Polarisationsmikroskop***1. Heizen* (< 1°C/min):

65,7°C 1. Anschmelzen der Kristalle

k 67,1°C LC 70,3°C i

*1. Abkühlen* (-0,5°C/min):

bei Raumtemperatur nach Tempern über Nacht noch LC bzw. teilkristallin an einigen Stellen

*2. Heizen* (< 1°C/min):

bis 39,1°C LC, danach nur noch einzelne Sphärolithe, die noch nicht geschmolzen sind

47,2° C Sphärolithe werden zu LC 50,9° C i

*2. Abkühlen* (schnell, nicht definierter Gradient):

bei Raumtemperatur flüssigkristallin

**DSC***1. Heizen* (10°C/min):

Onset: 62,12°C Maximum: 65,63°C Endset: 69,41°C

*1. Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 35,26°C Minimum: 34,79°C Endset: 33,85°C

bzw. bei -10°C/min:

Onset: 33,80°C Minimum: 30,83°C Endset: 26,58°C

*2. Heizen* (1°C/min):

Onset: 33,54°C Maximum: 34,10°C Endset: 34,91°C

bzw. bei 10°C/min:

1. Peak: Onset: -17,02°C Maximum: -12,79°C Endset: -63,05°C

2. Peak: Onset: 30,59°C Maximum: 34,18°C Endset: 37,28°C

*2. Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 34,41°C Minimum: 33,96°C Endset: 33,27°C

*3. Heizen* (1°C/min):

Onset: 33,60°C Maximum: 34,17°C Endset: 34,79°C

bei kleinen Heizraten von 1 bzw. -1°C/min jeweils immer nur ein sehr kleiner Peak sichtbar; bei Heizraten von 10 bzw. -10°C/min ist beim zweiten Heizen ein zweiter

Peak sichtbar, der auf flüssigkristalline Phasen schließen lässt. Beim schnelleren Heizen bzw. Kühlen erhält man jedoch ein schwerer auswertbares Diagramm.

#### 4.4.1.3.2 4'-[6-(EDT-MeO)-*n*-hexyloxy]-biphenyl-4-bromid **24c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,13 g (4,54 mmol) 4'-Bromo-biphenyl-4-ol **5**

1,69 g (5,04 mmol) 6-(EDT-MeO)-*n*-hexylbromid **17c** (16 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.3

1,81 g (5,56 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

30 mL DMF p.a.

3,5 Tage Reaktionszeit

Zu der Suspension werden 90 mL Puffer pH 7 gegeben und die Lösung wird zwei Mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

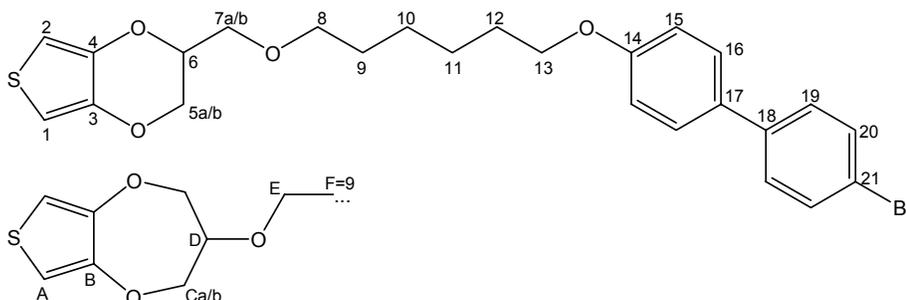
Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,90 g (3,78 mmol = 83,1 % d. Theorie) farblose Kristalle

Gehalt an 7-Ring Isomer: 14 %

0,12 g (0,24 mmol = 5,3 % d. Theorie) farblose, schimmernde Blättchen

Gehalt an 7-Ring Isomer: 20 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,52 („d“, 2H, 8,51 Hz, 16-H); 7,47 („d“, 2H, 8,83 Hz, 20-H); 7,41 („d“, 2H, 8,51 Hz, 15-H); 6,95 („d“, 2H, 8,83 Hz, 19-H); 6,46 (s, 14% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 86% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,76 Hz bzw. 3,52 Hz, 1-H, 2-H); 4,34 – 4,27 (m, 86% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 86% 1H + 14% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,10 (dd, 14% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 86% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,99 (t, 2H, 13-H); 3,87 – 3,80 (m, 14% 1H, D-H); 3,69 (dd, 86% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,60 (dd, 86% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,56 (t, 14% 2H, E-H); 3,51 (t, 86% 2H, 8-H); 1,81 (m, 2H, 12-H); 1,63 (m, 2H, 9-H); 1,54 – 1,39 (2\*m, je 2H, 10-H, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 158,97 (14-C); 149,42 (B-C); 141,73, 141,67 (3-C, 4-C); 139,37 (18-C); 132,03 (20-C); 131,34 (17-C); 128,54, 128,04 (16-C, 19-C); 120,32 (21-C); 115,30 (15-C); 105,92 (A-C); 100,04, 99,97 (1-C, 2-C); 77,34, 71,61, 68,91 (C-C, D-C, E-C); 72,82, 71,16, 68,87, 67,82, 65,85 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C, 13-C); 29,71 (F-C); 29,35, 28,98 (9-C, 12-C); 25,69 (10-C, 11-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2934, 2868, 2859 (aliph. **C-H-Val.**); 1604, 1580, 1491 (arom. **C=C-Val.**); 806 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3116, 1522, 1481, 1473, 1427, 1378, 1287, 1250, 1186, 1127, 1074, 1031, 1017, 996, 940, 882, 859, 816, 748, 733

|                              |     |  |        |
|------------------------------|-----|--|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 502 | $\text{M}^+$                               | 96,6 % |
|                              | 248 | $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}^+$      | 63,5 % |
|                              | 172 | $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}^+$ | 19,8 % |
|                              | 83  | $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^+$           | 64,6 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{BrO}_4\text{S}$ ):

berechnet: 59,64 % C 5,41 % H

gefunden: 59,36 % C 5,30 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

k 87,0°C LC 92,0°C i (LC nur direkt an Beobachtungsstelle, am Rand kein Übergang von k zu LC sondern direkt zu i)

2. *Heizen* (< 1°C/min):

k 86,2°C LC 88,1°C i

danach bis 91,0°C LC wenn Druck auf Deckglas ausgeübt wird, sonst i

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

1. Peak: Onset: 74,70°C      Maximum: 79,83°C      Endset: 83,05°C

2. Peak: Onset: 82,37°C      Maximum: 85,77°C      Endset: 89,44°C

(der 2. Peak ist größer als der erste; die Peaks gehen ineinander über)

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 83,54°C      Minimum: 82,61°C      Endset: 81,58°C

2. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 82,58°C      Maximum: 83,66°C      Endset: 85,64°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 83,94°C      Minimum: 82,95°C      Endset: 81,59°C

3. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 82,61°C      Maximum: 83,84°C      Endset: 85,56°C

**4.4.1.3.3 4'-[6-(EDT-MeO)-*n*-hexyloxy]-biphenyl-4-carbonsäuremethylester 25c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,57 g (2,50 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäuremethylester **18**, s. 4.2.2.1

0,84 g (2,51 mmol) 6-(EDT-MeO)-*n*-hexylbromid **17c** (16 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.3

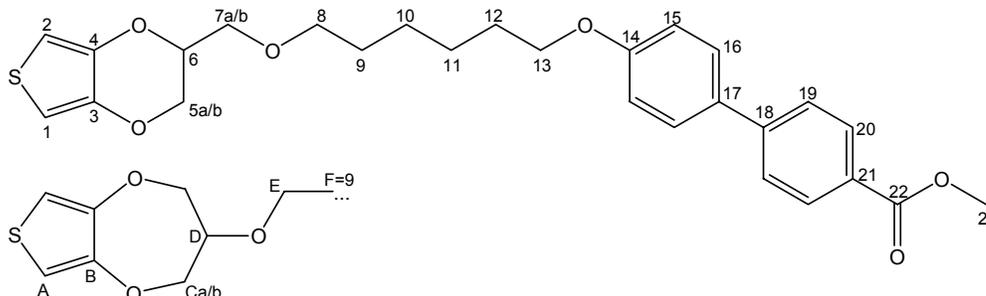
0,90 g (2,76 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$

30 mL DMF p.a.

6 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 0,85 g (1,76 mmol = 70,5 % d. Theorie) farbloser Niederschlag  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 18 %  
 0,19 g (0,39 mmol = 15,7 % d. Theorie) farbloser Niederschlag  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 25 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,07 („d“, 2H, 8,51 Hz, 20-H); 7,62 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,56 („d“, 2H, 8,83 Hz, 16-H); 6,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,46 (s, 18% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 82% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,36 – 4,27 (m, 82% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 82% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,23 (dd, 18% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,10 (dd, 18% 4H, Cb-H); 4,05 (dd, 82% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,01 (t, 2H, 13-H); 3,93 (s, 3H, 23-H); 3,88 - 3,80 (m, 18% 1H, D-H); 3,69 (dd, 82% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,60 (dd, 82% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,56 (t, 18% 2H, E-H); 3,51 (t, 82% 2H, 8-H); 1,90 – 1,76 (m, 2H, 12-H); 1,70 – 1,57 (m, 2H, 9-H); 1,56 – 1,38 (2\*m, je 2H, 10-H, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 168,13 (22-C); 160,41 (14-C); 146,30 (18-C); 142,63, 142,59 (3-C, 4-C); 133,24, 129,21 (17-C, 21-C); 131,14, 129,38, 127,47 (16-C, 19-C, 20-C); 115,94 (15-C); 100,73, 100,61 (1-C, 2-C); 73,69, 72,94 (7-C, 8-C); 70,18, 68,98, 67,27 (5-C, 6-C, 13-C); 53,12 (23-C); 30,51, 30,23 (9-C, 12-C); 26,93, 26,88 (10-C, 11-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2989, 2941, 2864, 2813 (aliph. C-H-Val.); 1710 (arom. C=O-Val.); 1601, 1581, 1488 (arom. C=C-Val.); 830 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3100, 3040, 1527, 1475, 1434, 1378, 1310, 1287, 1247, 1188, 1109, 1068, 1034, 1014, 1009, 999, 978, 960, 939, 885, 862, 810, 771, 731, 720, 701

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 482 | M <sup>+</sup>  | 66,1 % |
|                              | 255 | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 17,9 % |
|                              | 228 | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 54,9 % |
|                              | 197 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | 31,0 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 11,7 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 67,20 % C 6,27 % H  
 gefunden: 67,23 % C 6,14 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

k 91,0°C LC 106,5°C i

1. *Abkühlen* (- 2°C/min):

i 105,2°C LC (Phasenübergang LC zu k schleichend, nicht klar erkennbar)

2. *Heizen* (< 1°C/min):

k 91,4°C LC 105,4°C i (Phasenübergang k zu LC schwer erkennbar, da allmählich zäh fließfähig)

1. *Abkühlen* (- 2°C/min):

i 103,7°C LC (Phasenübergang LC zu k schleichend, nicht klar erkennbar)

**DSC:**

1. *Heizen* (10°C/min):

1. Peak: Onset: 81,39°C

Maximum: 89,77°C

Endset: 94,75°C

2. Peak: Onset: 99,61°C

Maximum: 101,27°C

Endset: 104,31°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 99,84°C

Minimum: 99,63°C

Endset: 98,85°C

2. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 99,79°C

Maximum: 100,45°C

Endset: 100,98°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 99,73°C

Minimum: 99,62°C

Endset: 98,88°C

3. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 99,77°C

Maximum: 100,43°C

Endset: 100,97°C

**4.4.1.3.4 4'-[6-(EDT-MeO)-*n*-hexyloxy]-biphenyl-4-carbonsäureethylester 26c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,05 g (4,33 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäureethylester 19, s. 4.2.2.2

1,58 g (4,71 mmol) 6-(EDT-MeO)-*n*-hexylbromid 17c (16 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.3

1,56 g (4,79 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

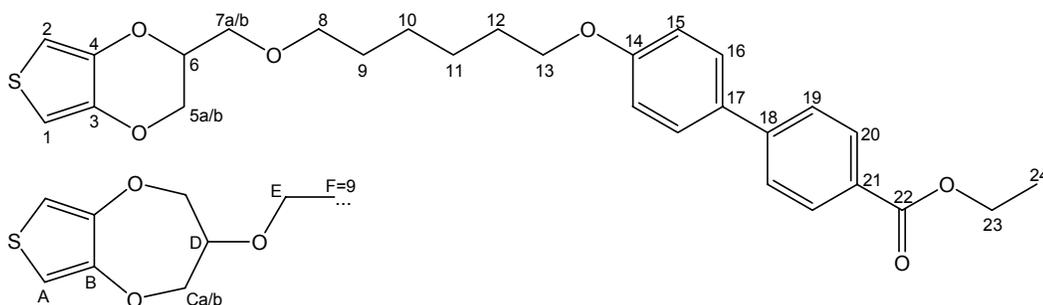
30 mL DMF p.a.

4 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,99 g (4,00 mmol = 92,5 % d. Theorie) beiger Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 16 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,08 („d“, 2H, 8,51 Hz, 20-H); 7,61 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,55 („d“, 2H, 8,83 Hz, 16-H); 6,97 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,46 (s, 16% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 84% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,39 (q, 2H, 23-H), 4,34 – 4,27 (m, 84% 1H, 6-H); 4,23 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,23 (dd, 16% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,10 (dd, 16% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,00 (t, 2H, 13-H); 3,87 - 3,80 (m, 16% 1H, D-H); 3,69 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,60 (dd, 84% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,56 (t, 16% 2H, E-H); 3,51 (t, 84% 2H, 8-H); 1,90 – 1,35 (4\*m letztes überlagert von 24-H, je 2H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H); 1,41 (t, 3H, 24-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 166,99 (22-C); 159,73 (14-C); 145,53 (18-C); 141,99, 141,95 (3-C, 4-C); 132,65, 128,93 (17-C, 21-C); 130,45, 128,72, 126,78 (16-C, 19-C, 20-C); 115,29 (15-C); 100,08, 99,97 (1-C, 2-C); 78,28, 72,06, 70,23 (C-C, D-C, E-C); 73,04, 72,29 (7-C, 8-C); 69,54, 68,32, 66,62 (5-C, 6-C, 13-C); 61,29 (23-C); 30,23 (F-C); 29,87, 29,58 (9-C, 12-C); 26,29, 26,24 (10-C, 11-C); 14,78 (24-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2976, 2937, 2863 (aliph. C-H-Val.); 1709 (arom. C=O-Val.); 1601, 1580, 1484 (arom. C=C-Val.); weitere Banden bei: 3109, 1366, 1271, 1183, 1101, 1019, 855, 828, 771

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 496 | M <sup>+</sup>  | 39,6 % |
|                              | 356 | C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 25,2 % |
|                              | 242 | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 71,8 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 10,2 % |
|                              | 83  | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                | 87,7 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 67,72 % C 6,49 % H  
 gefunden: 67,39 % C 6,66 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

65,2°C zäh fließfähig  
 66,0°C Probe schmilzt auf  
 k 68,9°C LC 83,7°C i

2. *Heizen* (< 1°C/min):

68,8°C zäh fließfähig, wenn Druck auf Deckglas ausgeübt wird  
 k 70,5°C LC 78,3°C i

2. *Abkühlen* (< -1°C/min ab 77°C)

i 76,1°C LC, wenn Druck auf Deckglas ausgeübt wird  
 Übergang LC zu k nicht beobachtbar, weil schleichend, ab 67°C ist Probe völlig fest und kristallin

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min, 5 min bei 110°C halten):

Onset: 69,94°C      Maximum: 73,72°C      Endset: 78,37°C,

1. *Abkühlen* (- 1°C/min, 15 min bei -20°C halten):

Onset: 71,19°C      Minimum: 70,25°C      Endset: 68,26°C,

2. *Heizen* (1°C/min, 5 min bei 110°C halten):

Onset: 69,60°C      Maximum: 71,22°C      Endset: 72,73°C,

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 71,34°C      Minimum: 70,16°C      Endset: 68,69°C,

⇒ keine Anzeichen für flüssigkristalline Phasen

**4.4.1.3.5 4'-*n*-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure[6-(EDT-MeO)-*n*-hexyl]ester **28c****

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,00 g (4,16 mmol) 4'-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure **21**

1,57 g (4,68 mmol) 6-(EDT-MeO)-*n*-hexylbromid **17c** (16 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.3

1,67 g (5,13 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

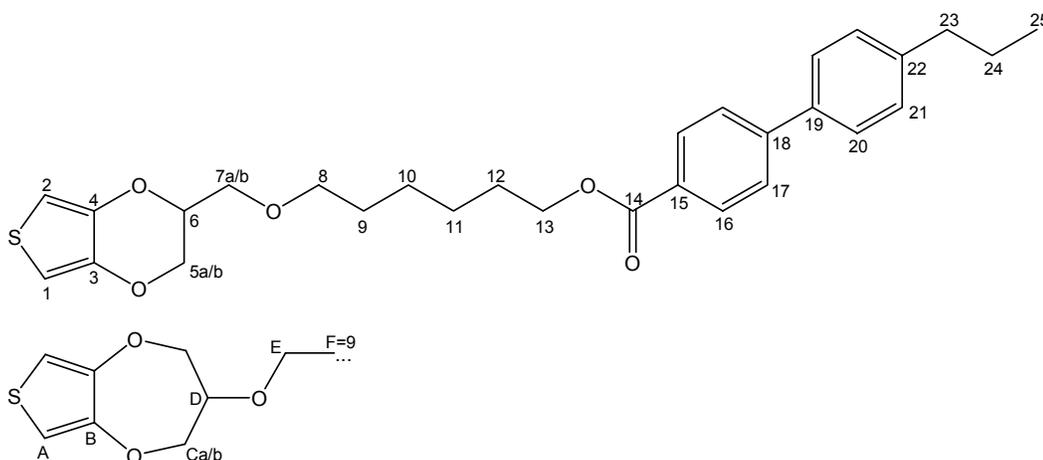
46 mL DMF p.a.

5 Tage Reaktionszeit

zur besseren Phasentrennung werden bei der ersten Extraktion 50 mL Wasser hinzugegeben

Aufreinigung nach Variante B mit 4 *n*-Hexan : 1 Ethylacetat als Laufmittel

**Ausbeute:** 2,00 g (4,04 mmol = 97 % d. Theorie) farbloser Niederschlag nach Lagerung im Gefrierschrank, davor farblose Flüssigkeit  
Gehalt an 7-Ring Isomer: 15 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,09 („d“, 2H, 8,20 Hz, 16-H); 7,65 („d“, 2H, 8,20 Hz, 17-H); 7,54 („d“, 2H, 7,88 Hz, 21-H); 7,28 („d“, 2H, 8,20 Hz, 20-H); 6,46 (s, 15% 2H, A-H); 6,33, 6,31 (2\*d, je 85% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,34 (t, 2H, 13-H); 4,32 - 4,26 (m, 85% 1H, 6-H, teilweise überlagert von 13-H); 4,23 (dd, 85% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,22 (dd, 15% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,09 (dd, 15% 2H, Cb-H, überlagert von 5b-H); 4,05 (dd, 85% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,87

– 3,80 (m, 15% 1H, *D*-H); 3,68 (dd, 85% 1H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 85% 1H,  $^2J_{7a,7b}$ : 10,40 Hz, 7b-H); 3,55 (t, 15% 2H, *E*-H); 3,51 (t, 85% 2H, 8-H); 2,64 (t, 2H, 23-H); 1,85 – 1,74 (m, 2H, 12-H); 1,74 - 1,56 (m, 4H, 9-H, 24-H); 1,54 – 1,37 (m, 4H, 10-H, 11-H); 0,97 (t, 3H, 25-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 166,60 (14-C); 145,53, 142,60, 137,34 (18-C, 19-C, 22-C); 141,57, 141,54 (3-C, 4-C); 130,02, 129,06, 127,08, 126,79 (16-C, 17-C, 20-C, 21-C); 128,87 (15-C); 99,67, 99,55 (1-C, 2-C); 77,88 (D-C); 72,53, 71,87 (7-C, 8-C); 71,65, 69,82 (C-C, *E*-C); 69,14, 66,21, 64,91 (5-C, 6-C, 13-C); 37,70 (23-C); 29,80 (*F*-C); 29,44, 28,72 (9-C, 12-C); 25,90, 25,76 (10-C, 11-C); 24,52 (24-C); 13,86 (25-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2931, 2866 (aliph. **C-H**-Val.); 1711 (arom. **C=O**-Val.); 1607, 1580, 1485 (arom. **C=C**-Val.); 835 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3109, 1375, 1270, 1183, 1111, 1102, 1075, 1017, 860, 769, 702

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  =

|     |  |        |
|-----|--|--------|
| 494 | $\text{M}^+$                                     | 7,6 %  |
| 255 | $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}^+$ | 11,2 % |
| 223 | $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}^+$           | 24,3 % |
| 83  | $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^+$                 | 32,4 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{S}$ ):

berechnet: 70,42 % C 6,93 % H

gefunden: 70,49 % C 6,91 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min)

k 49,1°C LC 56,4°C i

1. *Abkühlen* (-2°C/min):

Kristallisation erst nach ca. 2 Tage Tempern bei Raumtemperatur

2. *Heizen* (< 1°C/min):

k 53,1°C LC 58,1°C i

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 50,58°C                      Maximum: 53,19°C                      Endset: 57,38°C,

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

keine Peaks bei Abkühlen bis -50°C

2. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 0,87°C                      Minimum: 3,63°C                      Endset: 5,67°C

2. Peak: Onset: 46,88°C                      Maximum: 49,35°C                      Endset: 52,77°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

keine Peaks bei Abkühlen bis -50°C

3. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 0,88°C                      Minimum: 3,88°C                      Endset: 5,76°C

2. Peak: Onset: 45,25°C                      Maximum: 49,44°C                      Endset: 52,82°C

⇒ keine Anzeichen für flüssigkristalline Phasen

#### 4.4.1.3.6 4'-[6-(EDT-MeO)-*n*-hexyloxy]-4-*n*-pentyloxy-biphenyl **29c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,50 g (1,95 mmol) 4'-Pentyloxy-biphenyl-4-ol **6**, s. 4.2.1

0,75 g (2,24 mmol) 6-(EDT-MeO)-*n*-hexylbromid **17c** (16 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.3

0,76 g (2,33 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

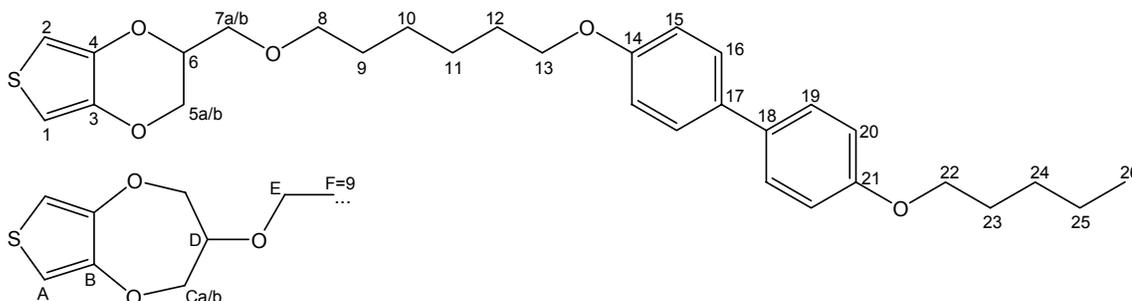
15 mL DMF p.a.

5 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 0,87 g (1,7 mmol = 87,4 % d. Theorie) beige Kristalle

Gehalt an 7-Ring Isomer: 15 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,45 („d“, 4H, 8,51 Hz, 16-H, 19-H); 6,94, 6,93 (2\*„d“, je 2H, 8,83 Hz, 15-H, 20-H); 6,46 (s, 15% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, 85% 2H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,46 Hz bzw. 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,33 – 4,27 (m, 85% 1H, 6-H); 4,23 (m, 85% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,22 (dd, 15% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,09 (dd, 15% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 85% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,98 (t, 4H, 13-H, 22-H); 3,86 – 3,80 (m, 15% 1H, D-H); 3,68 (dd, 85% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 85% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,55 (t, 15% 2H, E-H); 3,51 (t, 85% 2H, 8-H); 1,86 – 1,74 (m, 4H, 12-H, 23-H); 1,63 (m, 2H, 9-H); 1,55 – 1,33 (m, 8H, 10-H, 11-H, 24-H, 25-H); 0,94 (t, 3H, 26-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 157,20, 157,12 (14-C, 21-C); 148,11 (B-C); 140,57, 140,53 (17-C, 18-C); 132,35, 132,25 (3-C, 4-C); 126,62 (16-C, 19-C); 113,69 (15-C, 20-C); 104,25 (A-C); 98,65, 98,53 (1-C, 2-C); 76,83, 70,64 (D-C, E-C); 71,62, 70,87, 68,10, 67,03, 66,85, 65,19 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C, 13-C, 22-C); 28,80 (F-C); 28,45, 28,22, 27,98, 27,20, (9-C, 12-C, 23-C, 24-C); 24,87, 24,81 (10-C, 11-C); 21,46 (25-C); 13,03 (26-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 3040, 3067 (arom. C-H-Val.); 2957, 2936, 2861 (aliph. C-H-Val.); 1606, 1568, 1491 (arom. C=C-Val.); 807 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3119, 3105, 1473, 1378, 1272, 1247, 1188, 1178, 1127, 1111, 1033, 1016, 994, 939, 824, 755

**MS** (EI, 70 eV): m/z =

|     |   |         |
|-----|---|---------|
| 510 | M <sup>+</sup>  | 100,0 % |
| 256 | C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 10,8 %  |
| 186 | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 51,9 %  |
| 83  | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>                | 15,3 %  |

**Elementaranalyse** (C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>S):

berechnet: 70,56 % C 7,50 % H

gefunden: 68,95 % C 7,38 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

101,8°C 1. Anschmelzen

k 102,1°C LC 108,4°C i (letzte Kristalle verschwinden erst bei 112,6°C)

1. *Kühlen* (-2°C/min):

i 87,6°C k

2. *Heizen* (< 1°C/min):

91,2°C Kristalle brechen auf

k 92,3°C LC 95,1°C i (letzte Kristalle verschwinden bei 98,7°C)

2. *Kühlen* (-5°C/min, 5 min Tempern bei 90°C):

i 90°C k

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 100,26°C Maximum: 103,04°C Endset: 107,91°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 83,56°C Minimum: 83,06°C Endset: 81,82°C

2. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 82,75°C Maximum: 86,13°C Endset: 89,43°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 83,44°C Minimum: 83,03°C Endset: 81,62°C

3. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 82,45°C Maximum: 85,13°C Endset: 88,86°C

**4.4.1.3.7 4-[6-(EDT-MeO)-*n*-hexyloxy]-benzoesäuremethylester 30c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,33 g (8,74 mmol) *p*-Hydroxybenzoesäuremethylester 22

3,00 g (8,95 mmol) 6-(EDT-MeO)-*n*-hexylbromid 17c (16 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.3

3,27 g (10,0 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

40 mL DMF p.a.

5 Tage Reaktionszeit

zur besseren Phasentrennung werden bei der zweiten Extraktion 25 mL NaCl aq. sat., 50 mL Wasser und 20 mL hinzugegeben

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 2,64 g (6,50 mmol = 74,3 % d. Theorie) beiger Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 6 %



## DSC

### 1. Heizen (10°C/min):

Onset: 70,43°C                      Maximum: 73,49°C                      Endset: 78,76°C

### 1. Abkühlen (- 1°C/min):

keine Peaks

### 2. Heizen (1°C/min):

1. Peak: Onset: 17,27°C                      Minimum: 17,52°C                      Endset: 21,80°C

2. Peak: Onset: 45,55°C                      Minimum: 46,76°C                      Endset: 48,57°C

3. Peak: Onset: 54,65°C                      Maximum: 56,87°C                      Endset: 57,82°C

4. Peak: Onset: 59,80°C                      Maximum: 68,19°C                      Endset: 70,49°C

5. Peak: Onset: 69,53°C                      Maximum: 69,96°C                      Endset: 70,42°C

(4. Peak geht in den 5. Peak über; 4. Peak ist breit, während 5. Peak recht spitz ist)

### 2. Abkühlen (- 1°C/min):

keine Peaks

### 3. Heizen (1°C/min):

1. Peak: Onset: 15,24°C                      Minimum: 20,78°C                      Endset: 23,90°C

2. Peak: Onset: 42,67°C                      Maximum: 45,56°C                      Endset: 46,53°C

3. Peak: Onset: 46,37°C                      Minimum: 47,21°C                      Endset: 48,19°C

4. Peak: Onset: 54,53°C                      Maximum: 56,89°C                      Endset: 57,91°C

5. Peak: Onset: 66,15°C                      Maximum: 68,73°C                      Endset: 69,86°C

6. Peak: Onset: 69,55°C                      Maximum: 69,93°C                      Endset: 70,30°C

(5. Peak geht in den 6. Peak über; 5. Peak ist breit, während 6. Peak recht spitz ist)

## 4.4.1.4 Verknüpfung von **17d** mit unterschiedlichen Mesogenen

### 4.4.1.4.1 4'-[8-(EDT-MeO)-*n*-octyloxy]-biphenyl-4-carbonsäurenitril **23d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,54 g (2,77 mmol) 4'-Hydroxy-biphenyl-4-carbonsäurenitril **4**

1,00 g (2,75 mmol) 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid **17d** (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.4

1,97 g (6,05 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

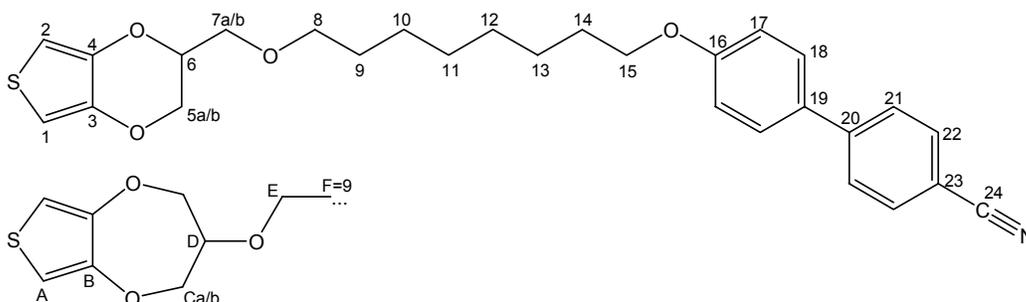
30 mL DMF p.a.

3 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,05 g (2,20 mmol = 79,9 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 10 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,68, 7,63 (2\* „d“, je 2H, 8,51 Hz bzw. 8,83 Hz, 21-H, 22-H); 7,52 („d“, 2-H, 8,83 Hz, 18-H); 6,99 („d“, 2-H, 8,83 Hz, 17-H); 6,46 (s, 10% 2H, A-H); 6,33, 6,31 (2\*d, je 90% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz bzw. 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,37 – 4,27 (m, 90% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 90% 1H + 10% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,09 (dd, 10% 2H, Cb-H, teilweise überlagert von 5b-H); 4,05 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,51 Hz, 5b-H); 4,00 (t, 2H, 15-H); 3,88 – 3,79 (m, 10% 1H, D-H); 3,68 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 10% 2H, E-H); 3,49 (t, 90% 2H, 8-H); 1,94 – 1,73 (m, 2H, 14-H); 1,73 – 1,54, 1,54 - 1,43 (2\*m, je 2H, 9-H, 13-H); 1,43 – 1,22 (m, 6H, 10-H, 11-H, 12-H)  
(s. Abbildung 13 und Abbildung 14)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 160,18 (16-C); 145,66 (20-C); 141,99, 141,96 (3-C, 4-C); 132,97 (22-C); 131,65 (19-C); 128,72, 127,47 (18-C, 21-C); 119,53 (24-C); 115,46 (17-C); 110,41 (23-C); 100,07, 99,96 (1-C, 2-C); 73,05, 72,42 (7-C, 8-C); 69,51, 68,51, 66,64 (5-C, 6-C, 15-C); 29,90, 29,74, 29,69, 29,59 (9-C, 10-C, 13-C, 14-C); 26,37 (11-C, 12-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2937, 2924, 2876, 2854 (aliph. C-H-Val.); 2223 (-C≡N-Val.); 1602, 1579, 1488 (arom. C=C-Val.); 816 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3109, 1473, 1378, 1291, 1268, 1259, 1196, 1181, 1127, 1118, 1073, 1015, 978, 937, 887, 861, 781, 766, 725, 708

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 477 | M <sup>+</sup>  | 100 %  |
|                              | 283 | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 20,4 % |
|                              | 195 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sup>+</sup>                | 66,8 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 23,5 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>S):

berechnet: 70,41 % C 6,54 % H 2,93 % N  
 gefunden: 70,25 % C 6,28 % H 3,01 % N

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min)

k 80,6°C LC 82,2°C i (an zwei Stellen noch LCs zu sehen, die erst bei 84,5°C verschwinden)

1. *Abkühlen* (-2°C/min):

i 47,3°C LC

46,2°C LC und Sphärolithe gleichzeitig

LC 35,5°C k

2. *Heizen* (< 1°C/min):

k 66,7°C LC 112°C i (Phasenübergang LC zu i schwer erkennbar, erst bei 145°C verschwinden letzte Punkte)

## DSC

1. Heizen (10°C/min):

Onset: 75,36°C                      Maximum: 78,72°C                      Endset: 81,81°C

1. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: 42,55°C                      Minimum: 38,90°C                      Endset: 35,53°C

(breiter und ungleichmäßiger Peak)

2. Heizen (1°C/min):

1. Peak: Onset: 57,30°C                      Maximum: 59,17°C                      Endset: 60,61°C

2. Peak: Onset: 63,34°C                      Maximum: 64,30°C                      Endset: 65,09°C

2. Abkühlen (- 1°C/min):

Onset: 48,03°C                      Minimum: 40,41°C                      Endset: 33,44°C

(breiter und ungleichmäßiger Peak)

3. Heizen (1°C/min):

1. Peak: Onset: 57,98°C                      Maximum: 59,53°C                      Endset: 60,95°C

2. Peak: Onset: 63,10°C                      Maximum: 64,31°C                      Endset: 65,07°C

### 4.4.1.4.2 4'-[8-(EDT-MeO)-*n*-octyloxy]-biphenyl-4-bromid **24d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,69 g (2,77 mmol) 4'-Bromo-biphenyl-4-ol **5**

1,00 g (2,75 mmol) 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid **17d** (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.4

1,36 g (4,17 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

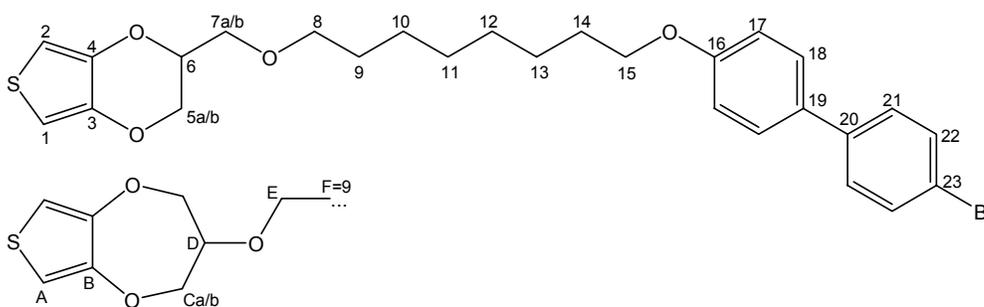
30 mL DMF p.a.

3 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,31 g (2,47 mmol = 89,5 % d. Theorie) cremefarbener Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 20 %



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub> + wenig DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,52 („d“, 2H, 8,54 Hz 18-H); 7,48 („d“, 2H, 8,54 Hz, 22-H); 7,43 („d“, 2H, 8,54 Hz, 17-H); 6,95 („d“, 2H, 9,07 Hz, 21-H); 6,47 (s, 20% 2H, A-H); 6,32, 6,31 (2\*d, je 80% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,73 Hz, 1-H, 2-H); 4,36 – 4,26 (m, 80% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 80% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,74 Hz, 5a-H); 4,20 (dd, 20% 2H, <sup>2</sup>J<sub>Ca,Cb</sub>: 12,54 Hz, Ca-H); 4,09 (dd, 20% 2H, <sup>2</sup>J<sub>Ca,Cb</sub>: 12,54 Hz, Cb-H); 4,04 (dd, 80% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,74 Hz, 5b-H); 3,99 (t, 2H, 15-H); 3,87 – 3,79 (m, 20% 1H, D-H); 3,67 (dd, 80% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,60 (dd, 80% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 20% 2H, E-H); 3,49 (t, 80% 2H, 8-H); 1,94 – 1,70 (m, 2H,

14-H); 1,70 – 1,54 (m, 2H, 9-H); 1,54 – 1,43, 1,43 – 1,28 (2\*m,  $\Sigma$  8H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 Hz,  $\text{CDCl}_3$  + wenig  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 164,08 (16-C); 146,73 (3-C, 4-C); 144,81 (20-C); 137,04 (19-C); 136,86 (22-C); 133,34, 132,98 (18-C, 21-C); 125,66 (23-C); 120,04 (17-C); 104,68, 104,58 (1-C, 2-C); 77,78, 76,99 (7-C, 8-C); 74,15, 73,11, 71,25 (5-C, 6-C, 15-C); 34,55, 34,38, 34,35, 34,28(9-C, 10-C, 13-C, 14-C); 31,03 (11-C, 12-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2930, 2856 (aliph. **C-H-Val.**); 1605, 1580, 1481 (arom. **C=C-Val.**); 811 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3106, 1520, 1473, 1447, 1392, 1375, 1308, 1285, 1246, 1193, 1176, 1128, 1117, 1101, 1072, 1033, 1017, 7008, 997, 847, 779, 760, 733, 705

|                              |     |  |        |
|------------------------------|-----|--|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 530 | $\text{M}^+$                                     | 49,8 % |
|                              | 283 | $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S}^+$ | 8,8 %  |
|                              | 248 | $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}^+$            | 68,4 % |
|                              | 172 | $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}^+$       | 18,8 % |
|                              | 141 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S}^+$       | 11,3 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{BrO}_4\text{S}$ ):

berechnet: 61,01 % C 5,88 % H

gefunden: 61,18 % C 5,89 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min)

k 73,7°C LC 86,6°C (nachdem LC Phase verschwunden ist, bleiben noch einzelne Kristalle in isotroper Schmelze zurück, die erst bei 185°C verschwinden)

1. *Abkühlen* (-10°C/min):

i 86,3°C k

2. *Heizen* (< 1°C/min)

84,8°C k an Beobachtungsstelle, Rest i

86,4°C alle Kristalle verschwunden, nur bei Druck auf Deckglas wieder

Rekristallisation; an einer Stelle noch Reste von Kristallen, dort bei

Druck scheinbar LC

193°C restliche bewegliche Punkte verschwinden, vollständig i

2. *Abkühlen* (-10°C/min):

i 85,2°C k

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

1. Peak: Onset: 67,85°C Maximum: 72,81°C Endset: 77,73°C

2. Peak: Onset: 81,01°C Maximum: 81,83°C Endset: 84,61°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 81,34°C Minimum: 81,06°C Endset: 80,37°C

2. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 81,02°C Maximum: 81,86°C Endset: 82,35°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 81,38°C                      Minimum: 81,10°C                      Endset: 80,42°C

3. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 81,10°C                      Maximum: 81,86°C                      Endset: 82,36°C

**4.4.1.4.3 4'-[8-(EDT-MeO)-*n*-octyloxy]-biphenyl-4-carbonsäuremethylester 26d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

1,26 g (5,52 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäuremethylester 18, s. 4.2.2.1

2,01 g (5,53 mmol) 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid 17d (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.4

2,08 g (6,38 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

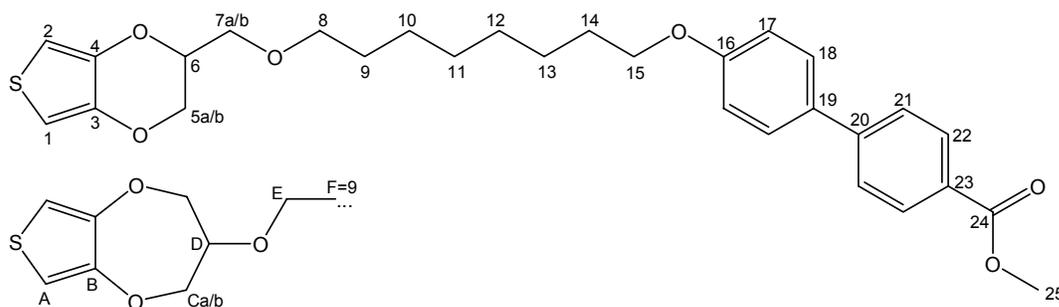
50 mL DMF p.a.

3 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 2,21 g (4,33 mmol = 78,4 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 19 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,07 („d“, 2H, 8,20 Hz, 22-H); 7,61 („d“, 2H, 8,20 Hz, 21-H); 7,56 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 6,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 17-H); 6,46 (s, 19% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 81% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz bzw. 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,36 – 4,27 (m, 81% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,67 Hz, 5a-H); 4,23 (dd, 19% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,09 (dd, 19% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,67 Hz, 5b-H); 4,00 (t, 2H, 15-H); 3,93 (s, 3H, 25-H); 3,87 – 3,79 (m, 19% 1H, D-H); 3,68 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 19% 2H, E-H); 3,49 (t, 81% 2H, 8-H); 1,90 – 1,74 (m, 2H, 14-H); 1,67 – 1,54 (m, 2H, 9-H); 1,54 - 1,28 (2\*m, 8H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 167,08 (24-C); 159,40 (16-C); 149,13 (B-C); 145,26 (20-C); 141,59, 141,56 (3-C, 4-C); 132,14 (19-C); 130,09, 128,31, 126,42 (18-C, 21-C, 22-C); 128,15 (23-C); 114,91 (17-C); 99,67, 99,55 (1-C, 2-C); 77,84 (D-C); 72,65, 72,03 (7-C, 8-C); 71,69, 69,99 (C-C, E-C); 69,10, 68,06, 66,24 (5-C, 6-C, 15-C); 52,07 (25-C); 29,51, 29,33, 29,30, 29,22 (9-C, 10-C, 13-C, 14-C); 25,97 (11-C, 12-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2932, 2854 (aliph. C-H-Val.); 1721 (arom. C=O); 1602, 1582, 1485 (arom. C=C-Val.); 833 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3111, 1529, 1433, 1377, 1287, 1254, 1189, 1128, 1110, 1026, 1015, 998, 955, 860, 770, 755, 730, 720, 697

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 510 | M <sup>+</sup>  | 100 %  |
|                              | 228 | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 47,7 % |
|                              | 197 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 24,0 % |
|                              | 172 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 11,5 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 68,21 % C 6,71 % H

gefunden: 68,06 % C 6,68 % H

**Polarisationsmikroskop**1. *Heizen* (< 1°C/min)

k 74,7°C LC 97,9°C i (von 97,9°C bis 103,4°C an Beobachtungsstelle noch LC, wenn Druck auf Deckglas ausgeübt wird)

1. *Abkühlen* (- 2°C/min):

i 97,5°C LC (Phasenübergang von LC zu k nicht erkennbar, da Probe immer zäher wird)

2. *Heizen* (< 1°C/min)

LC 97,6°C i (Phasenübergang von k zu LC nicht klar erkennbar, ab ca. 90°C zäh fließfähig, wenn Druck auf Deckglas ausgeübt wird, bis ca. 102,6°C noch LC, wenn Druck auf Deckglas ausgeübt wird)

2. *Abkühlen* (- 2°C/min):

i 97,4°C LC (Phasenübergang von LC zu k wieder nicht erkennbar, da Probe immer zäher wird)

**DSC**1. *Heizen* (10°C/min):

|                         |                  |                          |
|-------------------------|------------------|--------------------------|
| 1. Peak: Onset: 61,96°C | Maximum: 68,59°C | Endset: 73,06°C, (breit) |
|-------------------------|------------------|--------------------------|

|                         |                  |                           |
|-------------------------|------------------|---------------------------|
| 2. Peak: Onset: 92,17°C | Maximum: 93,68°C | Endset: 96,55°C, (schmal) |
|-------------------------|------------------|---------------------------|

1. *Abkühlen* (-10°C/min):

|                         |                  |                           |
|-------------------------|------------------|---------------------------|
| 1. Peak: Onset: 91,69°C | Maximum: 90,79°C | Endset: 87,40°C, (schmal) |
|-------------------------|------------------|---------------------------|

|                         |                  |                         |
|-------------------------|------------------|-------------------------|
| 2. Peak: Onset: 27,97°C | Maximum: 20,89°C | Endset: 4,83°C, (breit) |
|-------------------------|------------------|-------------------------|

2. *Heizen* (10°C/min):

|                         |                  |                          |
|-------------------------|------------------|--------------------------|
| 1. Peak: Onset: 35,01°C | Maximum: 41,59°C | Endset: 44,97°C, (breit) |
|-------------------------|------------------|--------------------------|

|                         |                  |                           |
|-------------------------|------------------|---------------------------|
| 2. Peak: Onset: 92,30°C | Maximum: 93,74°C | Endset: 96,74°C, (schmal) |
|-------------------------|------------------|---------------------------|

2. *Abkühlen* (-10°C/min):

|                         |                  |                           |
|-------------------------|------------------|---------------------------|
| 1. Peak: Onset: 91,67°C | Maximum: 90,79°C | Endset: 87,49°C, (schmal) |
|-------------------------|------------------|---------------------------|

|                         |                  |                          |
|-------------------------|------------------|--------------------------|
| 2. Peak: Onset: 27,91°C | Maximum: 18,21°C | Endset: 10,40°C, (breit) |
|-------------------------|------------------|--------------------------|

**4.4.1.4.4 4'-[8-(EDT-MeO)-*n*-octyloxy]-biphenyl-4-carbonsäureethylester 26d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,67 g (2,77 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäureethylester **19**, s. 4.2.2.2

1,00 g (2,75 mmol) 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid **17d** (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.4

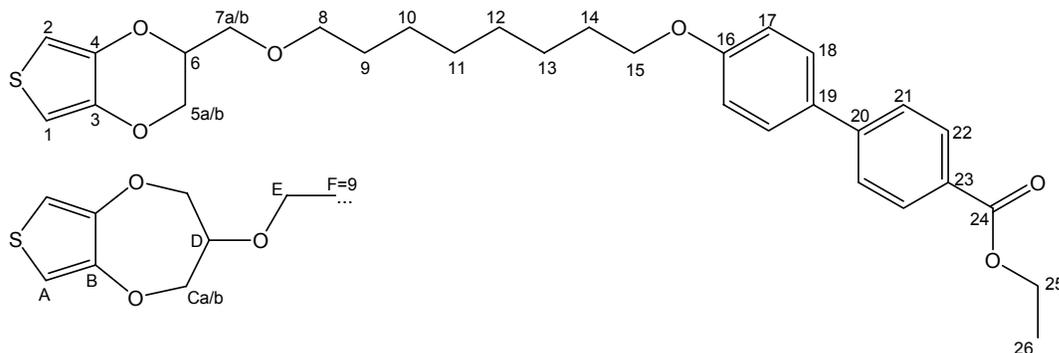
0,91 g (2,79 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

30 mL DMF p.a.

6Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,34 g (2,38 mmol = 92,8 % d. Theorie) farbloser Niederschlag  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 19 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,08 („d“, 2H, 8,20 Hz, 22-H); 7,61 („d“, 2H, 8,20 Hz, 21-H); 7,56 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 6,98 („d“, 2H, 8,51 Hz, 17-H); 6,46 (s, 19% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 81% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz bzw. 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,39 (q, 2H, 25-H), 4,34 – 4,27 (m, 81% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 81% 1H + 19% 2H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H, überlagert Ca-H); 4,09 (dd, 19% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,00 (t, 2H, 15-H); 3,89 – 3,79 (m, 19% 1H, D-H); 3,68 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 19% 2H, E-H); 3,49 (t, 81% 2H, 8-H); 1,89 – 1,74 (m, 2H, 14-H); 1,69 – 1,54 (m, 2H, 9-H); 1,54 – 1,28 (m, 8H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H, überlagert t von 26-H); 1,41 (t, 3H, 26-H, überlagert von m)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 167,00 (24-C); 159,78 (16-C); 145,55 (20-C); 141,99, 141,96 (3-C, 4-C); 132,61 (19-C); 130,45, 128,71, 126,78 (18-C, 21-C, 22-C); 128,92 (23-C); 115,31 (17-C); 100,07, 99,96 (1-C, 2-C); 73,05, 72,43 (7-C, 8-C); 69,51, 68,46, 66,65 (5-C, 6-C, 15-C); 61,29 (25-C); 29,91, 29,74, 29,71, 29,62 (9-C, 10-C, 13-C, 14-C); 26,38 (11-C, 12-C); 14,78 (26-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2934, 2853 (aliph. C-H-Val.); 1709 (arom. C=O-Val.); 1603, 1581, 1485 (arom. C=C-Val.); 828 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3107, 1528, 1449, 1369, 1284, 1275, 1253, 1189, 1107, 1016, 999, 938, 916, 859, 771, 720, 698

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 524 | M <sup>+</sup>  | 90,6 % |
|                              | 283 | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 10,4 % |
|                              | 242 | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 67,0 % |
|                              | 197 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | 43,2 % |
|                              | 172 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup>   | 20,9 % |
|                              | 141 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 12,2 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 68,68 % C 6,92 % H  
 gefunden: 68,79 % C 7,02 % H

**Polarisationsmikroskop****1. Heizen (< 1°C/min)**

69,4°C 1. anschmelzen

k 70,3°C LC 75,4°C i (bis 130°C noch einzelne kristalline Blättchen sichtbar)

**1. Abkühlen (- 2°C/min):**

i 71,7°C LC (nur wenn Druck auf Deckglas ausgeübt wird, nicht spontan)

i 70,9°C k (spontan)

**2. Heizen (< 1°C/min)**

k 59,4°C LC 74,5°C i (bis ca. 160°C noch einzelne kristalline Blättchen sichtbar)

**2. Abkühlen (- 5°C/min):**

i 69,8°C LC/k (spontane Kristallisation, aber dazwischen LC-Phasen)

**DSC****1. Heizen (10°C/min):**

1. Peak: Onset: 54,86°C Maximum: 59,89°C Endset: 64,35°C

2. Peak: Onset: 68,52°C Maximum: 71,13°C Endset: 74,21°C

**1. Abkühlen (- 1°C/min):**

1. Peak: Onset: 67,11°C Minimum: 66,78°C Endset: 66,09°C

2. Peak: Onset: 54,98°C Minimum: 54,31°C Endset: 53,98°C, (klein)

bzw. bei -10°C/min:

1. Peak: Onset: 66,68°C Minimum: 65,70°C Endset: 62,61°C

(schmal und höher)

2. Peak: Onset: 53,95°C Minimum: 53,16°C Endset: 50,83°C, (klein)

3. Peak: Onset: 0,85°C Minimum: -5,86°C Endset: -12,28°C,

(klein und breit)

**2. Heizen (1°C/min):**

1. Peak: Onset: 10,73°C Maximum: 15,74°C Endset: 20,51°C,

(klein und breit)

2. Peak: Onset: 55,03°C Maximum: 55,57°C Endset: 56,19°C, (klein)

3. Peak: Onset: 67,09°C Maximum: 67,67°C Endset: 68,30°C

(schmal und höher)

**2. Abkühlen (- 1°C/min):**

1. Peak: Onset: 67,06°C Minimum: 66,78°C Endset: 66,11°C

2. Peak: Onset: 55,01°C Minimum: 54,26°C Endset: 53,89°C, (klein)

bzw. bei -10°C/min:

1. Peak: Onset: 66,68°C Minimum: 65,70°C Endset: 62,71°C

(schmal und höher)

2. Peak: Onset: 54,06°C Minimum: 53,16°C Endset: 50,71°C, (klein)

3. Peak: Onset: 0,67°C Minimum: -5,71°C Endset: -12,12°C,

(klein und breit)

**3. Heizen (1°C/min):**

1. Peak: Onset: 13,97°C Maximum: 15,47°C Endset: 21,47°C, (klein

und breit)

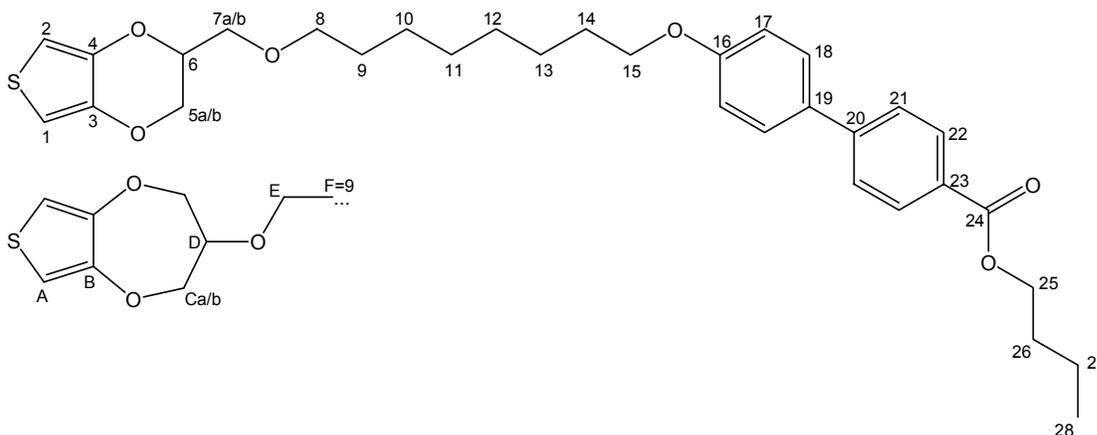
2. Peak: Onset: 55,13°C Maximum: 55,69°C Endset: 56,24°C, (klein)

3. Peak: Onset: 67,16°C      Maximum: 67,70°C      Endset: 68,31°C  
(schmal und höher)

#### 4.4.1.4.5 4'-[8-(EDT-MeO)-*n*-octyloxy]-biphenyl-4-carbonsäure-*n*-butylester **27d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.  
0,75 g (2,77 mmol) 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure-*n*-butylester **20**, s. 4.2.2.3  
1,00 g (2,75 mmol) 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid **17d** (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.4  
0,91 g (2,79 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
30 mL DMF p.a.  
6 Tage Reaktionszeit  
Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,27 g (2,30 mmol = 83,4 % d. Theorie) farbloser Niederschlag  
Gehalt an 7-Ring Isomer: 17 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,08 („d“, 2H, 8,51 Hz, 22-H); 7,61 („d“, 2H, 8,20 Hz, 21-H); 7,56 („d“, 2H, 8,83 Hz, 18-H); 6,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 17-H); 6,46 (s, 17% 2H, A-H); 6,33, 6,31 (2\*d, je 83% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,34 (t, 2H, 22-H), 4,32 – 4,27 (m, 83% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 83% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,22 (dd, 17% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,09 (dd, 17% 2H, Cb-H, überlagert von 5b-H); 4,05 (dd, 83% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,00 (t, 2H, 15-H); 3,88 – 3,80 (m, 17% 1H, D-H); 3,68 (dd, 83% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 83% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 17% 2H, E-H); 3,49 (t, 83% 2H, 8-H); 1,95 – 1,71 (m, 4H, 14-H, 26-H); 1,68 – 1,55, 1,55 – 1,43 (2\*m, 6H, 9-H, 13-H, 27-H); 1,43 – 1,22 (m, 6H, 10-H, 11-H, 12-H); 0,99 (t, 3H, 28-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165,64 (24-C); 158,35 (16-C); 144,13 (20-C); 140,57 (3-C, 4-C); 131,21 (19-C); 129,02 (22-C); 129,02 (23-C); 127,29, 125,37 (18-C, 21-C); 113,88 (17-C); 98,65, 98,52 (1-C, 2-C); 71,63, 71,01 (7-C, 8-C); 68,08, 67,03, 65,22, 63,76 (5-C, 6-C, 15-C, 25-C); 29,80, 28,49, 28,31, 28,28, 28,20 (9-C, 10-C, 13-C, 14-C, 26-C); 24,95 (11-C, 12-C); 18,28 (10-C); 12,77 (28-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2955, 2931, 2867, 2855 (aliph. **C-H-Val.**); 1707 (arom. **C=O-Val.**); 1604, 1581, 1488 (arom. **C=C-Val.**); 817 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3112, 1527, 1473, 1377, 1291, 1272, 1251, 1188, 1126, 1115, 1075, 1028, 1011, 939, 881, 861, 835, 773, 755, 730, 722, 700

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 552 | M <sup>+</sup>  | 100 %  |
|                              | 283 | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 14,2 % |
|                              | 270 | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 28,0 % |
|                              | 214 | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 74,5 % |
|                              | 197 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | 30,2 % |
|                              | 172 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup>   | 18,0 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 69,54 % C 7,29 % H

gefunden: 69,62 % C 7,30 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min)

k 65,1°C LC 68,3°C i (bis 113°C noch einzelne kristalline Blättchen sichtbar)

1. *Abkühlen* (- 5°C/min):

i 40,8°C LC (bei Raumtemperatur teilweise kristallisiert, aber auch noch zähe LC-Phasen vorhanden)

2. *Heizen* (< 1°C/min)

66,3°C ein Teil der LC-Phase verschwindet, alle kristallinen Blättchen mittlerweile geschmolzen oder beweglich

68°C fast isotrop, nur restlicher Schimmer von LC und Kristallen an einigen Stellen

ca. 120°C Blättchen verschwinden schleichend

2. *Abkühlen* (- 5°C/min):

i 41,2°C LC

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 61,67°C                      Maximum: 63,83°C                      Endset: 67,00°C

1. *Abkühlen* (-10°C/min):

1. Peak: Onset: 38,79°C                      Minimum: 38,03°C                      Endset: 35,51°C,

2. Peak: Onset: 17,66°C                      Minimum: 15,20°C                      Endset: 13,04°C

(klein, sehr breit)

3. Peak: Onset: 8,76°C                      Minimum: 6,83°C                      Endset: 3,74°C

2. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 4,91°C                      Minimum: 6,99°C                      Endset: 9,51°C

(klein, sehr breit)

2. Peak: Onset: 60,21°C                      Maximum: 61,64°C                      Endset: 62,34°C

andere Messung (1°C/min), bei der das 1. Abkühlen -1°C/min war:

1. Peak: Onset: 61,48°C                      Maximum: 62,62°C                      Endset: 63,30°C

2. Peak: Onset: 63,75°C                      Maximum: 64,50°C                      Endset: 64,99°C, (klein)

2. *Abkühlen* (-10°C/min):

1. Peak: Onset: 38,82°C      Minimum: 38,03°C      Endset: 35,48°C  
 2. Peak: Onset: 17,45°C      Minimum: 15,53°C      Endset: 12,97°C  
 (klein, sehr breit)

3. Peak: Onset: 8,84°C      Minimum: 7,01°C      Endset: 3,55°C

3. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 5,70°C      Minimum: 8,38°C      Endset: 10,46°C  
 (klein, sehr breit)

2. Peak: Onset: 60,18°C      Maximum: 61,44°C      Endset: 62,30°C

andere Messung (1°C/min), bei der das 2. Abkühlen -1°C/min war:

1. Peak: Onset: 61,01°C      Maximum: 62,04°C      Endset: 62,75°C

2. Peak: Onset: 63,13°C      Maximum: 64,00°C      Endset: 64,44°C, (klein)

4.4.1.4.6 **4'-*n*-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure[8-(EDT-MeO)-*n*-octyl]ester 28d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,68 g (2,83 mmol) 4'-Propyl-biphenyl-4-carbonsäure 21

1,02 g (2,81 mmol) 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid 17d (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.4

1,06 g (3,25 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

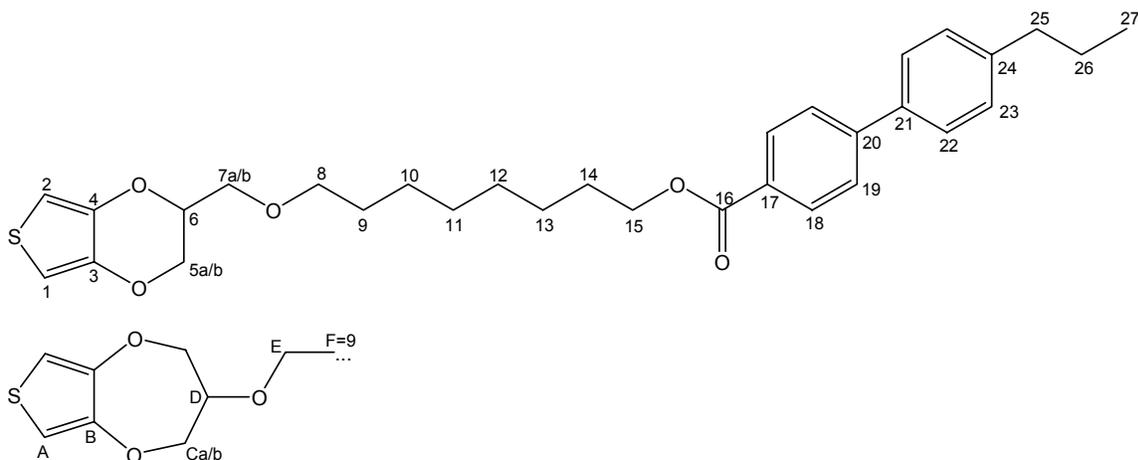
30 mL DMF p.a.

6 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante B mit 4 *n*-Hexan : 1 Ethylacetat als Laufmittel

**Ausbeute:** 1,16 g (2,22 mmol = 79,0 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 23 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,10 („d“, 2H, 8,20 Hz, 18-H); 7,65 („d“, 2H, 8,20 Hz, 19-H); 7,54 („d“, 2H, 8,20 Hz, 23-H); 7,27 („d“, 2H, 7,88 Hz, 22-H); 6,45 (s, 23% 2H, A-H); 6,32, 6,31 (2\*d, je 77% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,33 (t, 2H, 15-H); 4,32 – 4,26 (m, 77% 1H, 6-H, teilweise von 15-H überlagert); 4,23 (dd, 77% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,22 (dd, 23% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,08 (dd, 23% 2H, Cb-H); 4,04 (dd, 77% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,86 – 3,79 (m, 23% 1H, D-H); 3,67 (dd, 77% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,58 (dd, 77% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz,

7b-H); 3,53 (t, 23% 2H, E-H); 3,48 (t, 77% 2H, 8-H); 2,63 (t, 2H, 25-H); 1,94 – 1,21 (m, 14H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H, 14-H, 26-H); 0,97 (t, 3H, 27-H)

<sup>13</sup>C-NMR (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 167,02 (16-C); 145,91, 143,29, 137,75 (20-C, 21-C, 24-C); 142,01, 141,97 (3-C, 4-C); 130,43, 129,46, 127,49, 127,19 (18-C, 19-C, 22-C, 23-C); 129,34 (17-C); 100,06, 99,95 (1-C, 2-C); 78,24, 72,10, 70,38 (C-C, D-C, E-C); 73,04, 72,42 (7-C, 8-C); 69,51, 66,64, 65,45 (5-C, 6-C, 15-C); 38,11 (25-C); 29,91, 29,72, 29,63, 29,15, 26,40, 26,37, 24,92 (9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14-C, 26-C); 14,27 (27-C)

IR (Diamant)  $\nu^{-1}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2950, 2927, 2856 (aliph. C-H-Val.); 1716 (arom. C=O-Val.); 1604, 1488 (arom. C=C-Val.); 837 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3106, 1468, 1378, 1277, 1183, 1110, 1072, 1018, 1004, 937, 884, 861, 849, 818, 770, 758, 698

|                       |     |   |        |
|-----------------------|-----|---|--------|
| MS (EI, 70 eV): m/z = | 522 | M <sup>+</sup>  | 38,5 % |
|                       | 223 | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sup>+</sup>              | 32,2 % |
|                       | 156 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 33,5 % |

#### Elementaranalyse (C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>S):

berechnet: 71,23 % C 7,33 % H

gefunden: 71,16 % C 7,57 % H

#### Polarisationsmikroskop

1. Heizen (< 1°C/min)

k 36,0°C LC 44,3°C i (letzte kristallinen Punkte verschwinden erst bei ca. 200°C)

1. Abkühlen (-10°C/min bis 60°C, dann -1°C/min):

Probe kristallisiert selbst bei mehreren Tagen Tempern bei Raumtemperatur nicht mehr

#### DSC

1. Heizen (10°C/min):

|                |                  |                 |
|----------------|------------------|-----------------|
| Onset: 39,54°C | Maximum: 44,00°C | Endset: 48,62°C |
|----------------|------------------|-----------------|

1. Abkühlen (- 1°C/min):

|                          |                   |                  |
|--------------------------|-------------------|------------------|
| 1. Peak: Onset: -19,37°C | Minimum: -19,37°C | Endset: -19,51°C |
|--------------------------|-------------------|------------------|

|                          |                   |                  |
|--------------------------|-------------------|------------------|
| 2. Peak: Onset: -19,33°C | Minimum: -19,64°C | Endset: -20,22°C |
|--------------------------|-------------------|------------------|

1. und 2. Peak sind die zwei Minima eines Peaks mit einer Doppelspitze

2. Heizen (1°C/min):

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 1. Peak: Onset: -9,81°C | Maximum: -8,49°C | Endset: -7,64°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

|                        |                  |                 |
|------------------------|------------------|-----------------|
| 2. Peak: Onset: 6,67°C | Minimum: 13,11°C | Endset: 18,04°C |
|------------------------|------------------|-----------------|

(Rekristallisation)

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 3. Peak: Onset: 37,12°C | Maximum: 39,52°C | Endset: 40,50°C |
|-------------------------|------------------|-----------------|

2. Abkühlen (- 1°C/min):

|                          |                   |                  |
|--------------------------|-------------------|------------------|
| 1. Peak: Onset: -19,41°C | Minimum: -19,41°C | Endset: -19,54°C |
|--------------------------|-------------------|------------------|

|                          |                   |                  |
|--------------------------|-------------------|------------------|
| 2. Peak: Onset: -19,35°C | Minimum: -19,67°C | Endset: -20,23°C |
|--------------------------|-------------------|------------------|

1. und 2. Peak sind die zwei Minima eines Peaks mit einer Doppelspitze

3. Heizen (1°C/min):

|                         |                  |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| 1. Peak: Onset: -9,78°C | Maximum: -8,47°C | Endset: -7,57   |
| 2. Peak: Onset: 5,77°C  | Minimum: 13,58°C | Endset: 17,97°C |
| (Rekristallisation)     |                  |                 |
| 3. Peak: Onset: 37,10°C | Maximum: 39,52°C | Endset: 40,53°C |

4.4.1.4.7 4'-[8-(EDT-MeO)-*n*-octyloxy]-4-*n*-pentyloxy-biphenyl **29d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,71 g (2,77 mmol) 4'-Pentyloxy-biphenyl-4-ol **6**, s. 4.2.1

1,01 g (2,78 mmol) 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid **17d** (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.4

1,20 g (3,68 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

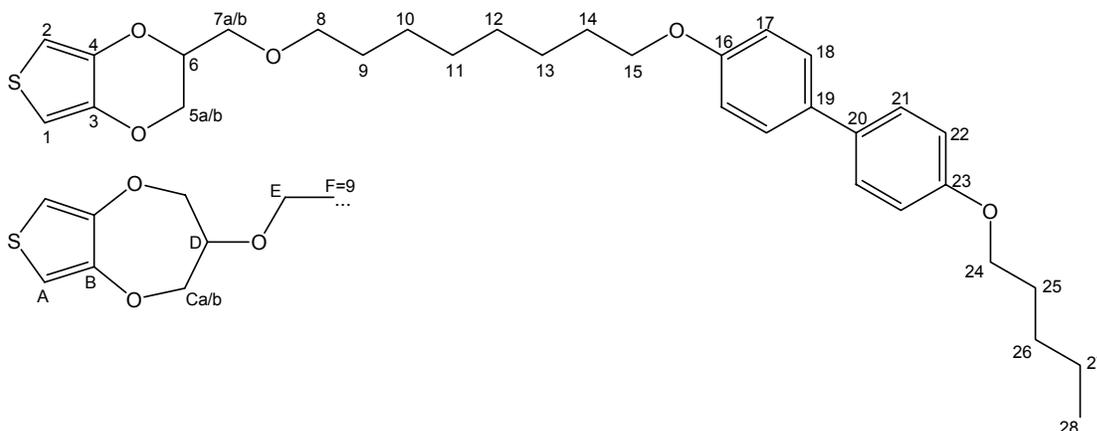
30 mL DMF p.a.

7 Tage Reaktionszeit

Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,24 g (2,30 mmol = 83,1 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 19 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,46 („d“, 2\*2H, 8,83 Hz, 18-H, 21-H); 6,94 (2\*„d“, je 2H, 8,83 Hz, 17-H, 22-H); 6,46 (s, 19% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 81% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz bzw. 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,37 – 4,27 (m, 81% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,23 (dd, 19% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,09 (dd, 19% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 3,98 (2\*t, je 2H, 15-H, 24-H); 3,87 – 3,80 (m, 19% 1H, D-H); 3,68 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 81% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 19% 2H, E-H); 3,49 (t, 81% 2H, 8-H); 1,98 – 1,71 (m, 4H, 14-H, 25-H); 1,71 – 1,53 (m, 2H, 9-H); 1,53 – 1,23 (m, 12H, 10-H, 11-H; 12-H, 13-H, 26-H, 27-H); 0,94 (t, 3H, 28-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 158,62, 158,59 (16-C, 23-C); 142,00, 141,97 (3-C, 4-C); 133,74, 133,70 (19-C, 20-C); 128,06 (18-C, 21-C); 115,12 (17-C, 12-C); 100,07, 99,95 (1-C, 2-C); 73,05, 72,44 (7-C, 8-C); 59,51, 68,47, 68,41, 66,65 (5-C, 6-C, 15-C, 24-C); 29,91, 29,75, 29,72, 29,69, 29,42, 28,63, 26,40, 26,37 (9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14-C, 25-C, 26-C); 22,89 (27-C); 14,45 (28-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2956, 2932, 2859 (aliph. **C-H-Val.**); 1606, 1568, 1494 (arom. **C=C-Val.**); 824 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 3104, 3039, 1474, 1452, 1428, 1394, 1381, 1272, 1247, 1189, 1178, 1131, 1034, 1011, 995, 953, 938, 807, 752

|                              |     |  |        |
|------------------------------|-----|--|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 538 | $\text{M}^+$                             | 100%   |
|                              | 256 | $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2^+$ | 14,7 % |
|                              | 186 | $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2^+$ | 85,5 % |

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{S}$ ):

berechnet: 71,34 % C 7,86 % H

gefunden: 71,57 % C 7,85 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min)

k 85,8°C LC (Phasenübergang LC zu i nicht klar erkennbar, eher schleichend; bei 124°C fast isotrop, noch einzelne Blättchen sichtbar bis 180°C)

1. *Abkühlen* (- 5°C/min):

i 123,2°C k (nur an wenigen Stellen beginnende Kristallisation, bei ca. 88°C vollständige Kristallisation)

2. *Heizen* (< 1°C/min)

90,8°C nur noch an Beobachtungsstelle kristallin, Rest isotrop

92°C fast komplett isotrop; bei Druck auf Deckglas Rekristallisation,

an einer Stelle trotzdem noch Kristalle, die erst bei ca. 200°C verschwinden

2. *Abkühlen* (- 5°C/min):

i 94,5°C k (beginnende Kristallisation, bei 90°C spontane vollständige Kristallisation)

**DSC**

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 92,49°C      Maximum: 96,94°C      Endset: 100,74°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 85,70°C      Minimum: 85,72°C      Endset: 84,69°C

2. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 86,22°C      Maximum: 86,78°C      Endset: 87,56°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 85,55°C      Minimum: 85,68°C      Endset: 84,68°C

3. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 86,18°C      Maximum: 86,74°C      Endset: 87,52°C

⇒ keine flüssigkristallinen Phasen nachweisbar

**4.4.1.4.8 4-[8-(EDT-MeO)-*n*-octyloxy]-benzoesäuremethylester 30d**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.4 durchgeführt.

0,85 g (5,59 mmol) 4-Hydroxybenzoesäuremethylester 22

2,00 g (5,50 mmol) 8-(EDT-MeO)-*n*-octylbromid 17d (12 % 7-Ring Isomer), s. 4.3.1.4

1,83 g (5,62 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

50 mL DMF p.a.

6 Tage Reaktionszeit

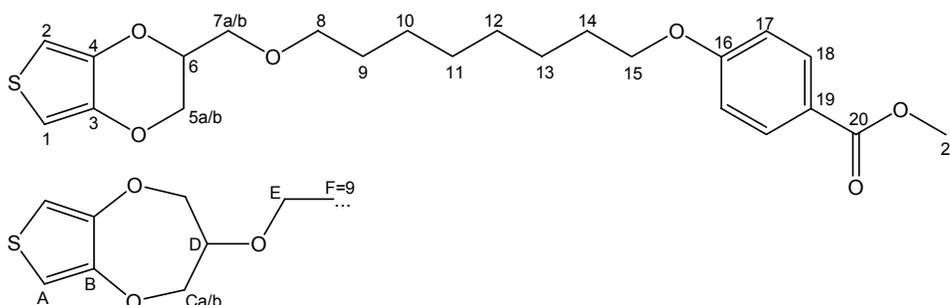
Aufreinigung nach Variante A

**Ausbeute:** 1,38 g (3,18 mmol = 57,7 % d. Theorie) farbloser Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 10 %

0,38 g (0,87 mmol = 15,9 % d. Theorie) farblose Kristalle

Gehalt an 7-Ring Isomer: 25 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 18-H); 6,90 („d“, 2H, 9,14 Hz, 17-H); 6,46 (s, 10% 2H, A-H); 6,33, 6,32 (2\*d, je 90% 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz, 1-H, 2-H); 4,35 – 4,27 (m, 90% 1H, 6-H); 4,24 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,35 Hz, 5a-H); 4,23 (dd, 10% 2H, Ca-H, überlagert von 5a-H); 4,09 (dd, 10% 2H, Cb-H); 4,05 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 4,00 (t, 2H, 15-H); 3,88 (s, 3H, 21-H, überlagert m von D-H); 3,68 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7a-H); 3,59 (dd, 90% 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 10,40 Hz, 7b-H); 3,54 (t, 10% 2H, E-H); 3,49 (t, 90% 2H, 8-H); 1,93 – 1,73 (m, 2H, 14-H); 1,72 – 1,53 (m, 2H, 9-H); 1,53 – 1,42, 1,42 – 1,23 (2\*m, 8H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 166,92 (20-C); 162,93 (16-C); 141,59, 141,56 (3-C, 4-C); 131,56 (18-C); 122,33 (19-C); 114,05 (17-C); 99,67, 99,55 (1-C, 2-C); 72,65, 72,03 (7-C, 8-C); 69,11, 68,13, 66,24 (5-C, 6-C, 15-C); 51,84 (20-C); 29,50, 29,31, 29,27, 29,08 (9-C, 10-C, 13-C, 14-C); 25,95, 25,92 (11-C, 12-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2935, 2920, 2874, 2854 (aliph. C-H-Val.); 1713 (arom. C=O-Val.); 1603, 1579, 1485 (arom. C=C-Val.); weitere Banden bei: 3110, 1510, 1466, 1437, 1421, 1376, 1283, 1246, 1193, 1169, 1112, 1102, 1070, 1051, 1016, 976, 937, 887, 860, 844, 834, 777, 766, 728, 705, 693

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 434 | M <sup>+</sup>  | 81,9 % |
|                              | 172 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | 18,3 % |
|                              | 156 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 34,3 % |
|                              | 121 | C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | 37,9 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S):

berechnet: 63,57 % C 6,96 % H

gefunden: 63,31 % C 7,15 % H

**Polarisationsmikroskop**1. *Heizen* (< 1°C/min)

72,8°C 1. Anschmelzen

k 74,2°C LC 76,0°C i (noch einzelne kristalline Blättchen sichtbar bis ca. 122°C)

1. *Abkühlen* (- 5°C/min):

i 52,0°C k (erster Sphärolith, wächst nur langsam)

2. *Heizen* (< 1°C/min)

k 73,9°C LC ca. 76°C i (noch einzelne kristalline Blättchen sichtbar bis ca. 113°C)

2. *Abkühlen* (- 5°C/min bis 48,4°C dann - 2°C/min):

i 43,2°C k (erster Sphärolith, wächst nur langsam)

**DSC**1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 70,18°C Maximum: 72,32°C Endset: 76,17°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 45,64°C Minimum: 42,10°C Endset: 38,47°C

(sehr breiter, ungleichmäßiger Peak)

2. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 68,94°C Maximum: 70,91°C Endset: 71,84°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 43,46°C Minimum: 40,12°C Endset: 37,68°C

sehr breiter, ungleichmäßiger Peak

3. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 69,17°C Maximum: 70,90°C Endset: 71,82°C

⇒ keine Anzeichen für flüssigkristalline Phasen

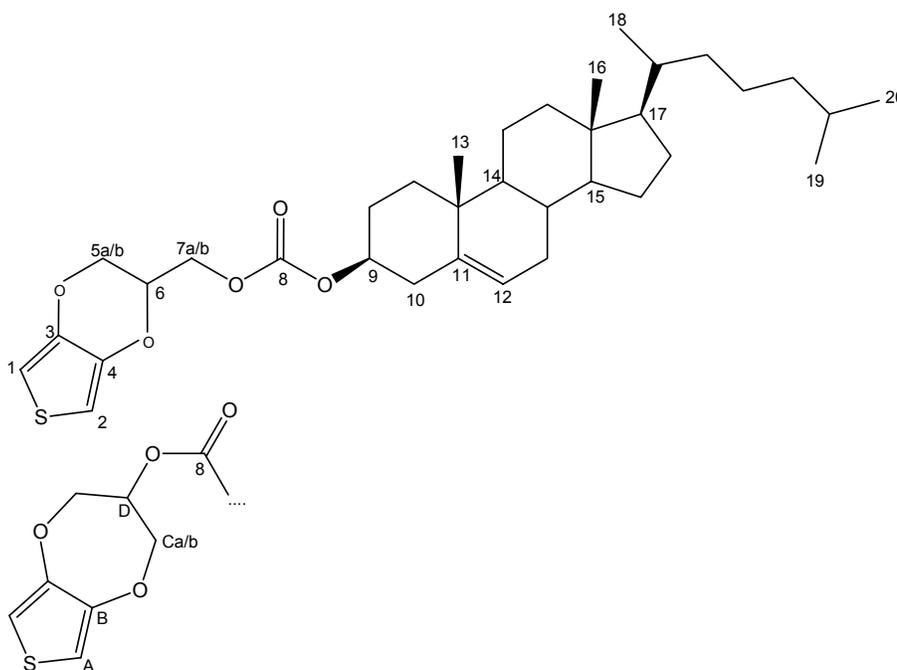
**4.5 Synthese verschiedener mesogener Verbindungen****4.5.1 Cholesteryl-(EDT-methyl)-carbonat 3**

2,46 g (11,5 mmol bezogen auf die Hauptkomponente EDT-MeOH) EDT-MeOH/PDT-OH 80:20 (1) werden in getrocknetem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und in einem Eisbad gekühlt. 5,68 g (12,6 mmol) Cholesterylchlorformiat 2 werden in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und zu der gekühlten Lösung zugegeben. Anschließend tropft man langsam 1,40 g (13,8 mmol) Triethylamin hinzu und entfernt das Eisbad. Die Reaktionsmischung wird für 30 h bei Raumtemperatur gerührt und nach DC Kontrolle

werden nochmals 2,64 g (5,9 mmol) Cholesterylchlorformiat **2** sowie 0,63 g (6,2 mmol) Triethylamin in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam hinzugefügt. Nach weiteren 72 h Reaktionszeit wird die Lösung je drei Mal mit 1 M HCl und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel abrotiert.

Das Rohprodukt wird durch zweimalige Säulenchromatographie gereinigt (1. CHCl<sub>3</sub>, 2. PE, mit CHCl<sub>3</sub> runterwaschen). Das Produkt wird aus Aceton umkristallisiert.

**Ausbeute:** 0,93 g (1,6 mmol = 14 %) farbloses Pulver  
Gehalt an 7-Ring Isomer: 5 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6,50 (s, 5 % 2H, A-H); 6,36, 6,34 (2\*d, je 95 % 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 5,40 (m, 1H, 12-H); 4,50 (m, 1H, 9-H); 4,44 – 4,38 (m, 95 % 1H, 6-H); 4,35, 4,32 (2\*dd, je 95 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 11,66 Hz, 7a-H, 7b-H); 4,25 (dd, 95 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,07 (dd, 95 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 2,50 – 2,30 (m, 2H, 10-H); 2,14 – 0,78 (m, 26H, Rest Cholesteryl-H); 1,01 (s, 3H, 13-H); 0,91 (d, 3H, 18-H); 0,87, 0,86 (2\*d, je 3H, 19-H, 20-H); 0,68 (s, 3H, 16-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 153,14 (8-C); 140,14, 139,89 (3-C, 4-C); 138,15 (11-C); 122,12 (12-C); 99,16, 98,98 (1-C, 2-C); 77,57 (9-C); 70,23, 64,44, 64,15 (5-C, 6-C, 7-C); 55,67, 55,12 (18-C, 19-C); 48,97 (20-C); 41,30, 38,69, 38,50, 36,94, 35,80, 35,51, 35,17, 34,77, 30,88, 30,82, 27,20, 27,00, 26,63, 23,27, 22,81, 21,81, 21,55, 20,03, 18,25, 17,70 (Rest Cholesteryl-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2939, 2902, 2867, 2848 (aliph. C-H-Val.); 1740 (ges. C=O-Val.); weitere Banden bei: 3121, 3113, 1496, 1379, 1321, 1280, 1257, 1209, 1190, 1071, 1028, 997, 981, 790, 771

**MS** (FD, 5 kV):  $m/z = 585,5 [M+H]^+$

**Elementaranalyse** ( $C_{35}H_{52}O_5S$ ):

berechnet: 71,88 % C 8,96 % H 5,48 % S

gefunden: 70,67 % C 9,34 % H 5,88 % S

### **Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

k 128,5°C LC 136,0°C i

1. *Abkühlen* (-5°C/min):

i 68,0°C k (erste Kristallisation, selbst nach 6 Tagen Tempern bei Raumtemperatur nicht vollständig kristallisiert)

2. *Heizen* (< 1°C/min):

105,5°C Probe ist während des Aufheizens in den vorher amorphen Bereichen auskristallisiert k 119,4°C LC 129,3°C i (letzte vereinzelte Punkte verschwinden bei 150°C)

## **4.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veresterung von EDT-MeOH**

1 Äquivalent (bezogen auf die Hauptkomponente) EDT-MeOH/PDT-OH (**1**), 1 Äquivalent *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid und 1 Spatelspitze 4-(Dimethylamino)pyridin werden in  $CH_2Cl_2$  gelöst und in einem Eisbad abgekühlt. 1 Äquivalent der jeweiligen Carbonsäure wird spatelweise unter Rühren zu der eisgekühlten Lösung hinzugefügt. Reste der Carbonsäure werden in wenig  $CH_2Cl_2$  gelöst und der Reaktion hinzugefügt. Nach 1 h wird die Reaktion bei Raumtemperatur fortgeführt. Nach weiteren 24 - 64 h wird der gebildete farblose Niederschlag (*N,N'*-Dicyclohexylharnstoff) abfiltriert. Die klare, farblose Lösung wird nacheinander je drei Mal mit 1 M HCl, gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung sowie gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel abrotiert.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: 3 *n*-Hexan : 2 Ethylacetat). Hierbei kann man unter Umständen eine nahezu isomerenreine Auskristallisation erreichen, indem man die erhaltene Fraktion am Rotationsverdampfer einengt und die Lösung im Kühlschrank lagert, bis Kristalle ausfallen.

### **4.5.2.1 (4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-essigsäure-(EDT-methyl)ester **14a****

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.5.2 durchgeführt.

1,90 g (11,0 mmol) EDT-MeOH/PDT-OH (80:20) **1**

(≙ 8,83 mmol der Hauptkomponente EDT-MeOH)

1,81 g (8,77 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

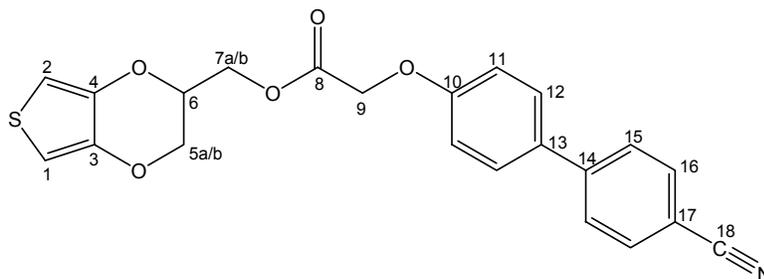
2,21 g (8,73 mmol) 4-(4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-essigsäure<sup>57</sup> **11a**

110 mL  $CH_2Cl_2$

44 h Gesamtreaktionszeit

3 Mal je 220 mL 1 M HCl, 220 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie 220 mL gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt

**Ausbeute:** 0,39 g (0,96 mmol = 11,0 % der Theorie) farbloses Pulver  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 0 %  
 0,60 g (1,47 mmol = 16,8 % der Theorie) weitere Fraktionen unterschiedlicher Reinheit



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,70 („d“, 2H, 8,51 Hz, 16-H); 7,62 („d“, 2H, 8,51 Hz, 15-H); 7,52 („d“, 2H, 8,83 Hz, 12-H); 7,01 („d“, 2H, 8,83 Hz, 11-H); 6,36, 6,33 (2\*d, je 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,75 (s, 2H, 9-H); 4,50 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 11,82 Hz, 7a-H); 4,43 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>: 11,66 Hz, 7b-H); 4,43 – 4,36 (m, 1H, 6-H, überlagert von 7b-H); 4,18 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 3,95 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 166,69 (8-C); 156,38 (10-C); 142,32 (14-C); 139,28, 139,17 (3-C, 4-C); 130,99 (16-C); 129,45 (13-C); 126,53 (12-C); 125,20 (15-C); 117,19 (18-C); 113,45 (11-C); 107,52 (17-C); 98,24, 98,20 (1-C, 2-C); 69,49 (5-C); 63,03 (6-C) 62,74 (9-C); 60,70 (7-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 2992, 2979, 2942, 2909 (aliph. C-H-Val.); 2226 (-C≡N-Val.); 1743 (ges. C=O-Val.); 1604, 1582, 1495 (arom. C=C-Val.); 836, 815 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1751, 1523, 1438, 1401, 1381, 1292, 1267, 1206, 1181, 1115, 1081, 1011

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 407 | M <sup>+</sup>  | 100 %  |
|                              | 208 | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NO <sup>+</sup>             | 24,3 % |
|                              | 178 | C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>               | 49,1 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup> | 22,5 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>S):

berechnet: 64,85 % C    4,21 % H    3,44 % N  
 gefunden: 64,72 % C    4,20 % H    3,29 % N

**Polarisationsmikroskop**

1. Heizen (< 1°C/min):

k 123,2 – 126,6°C i (keine flüssigkristallinen Phasen sichtbar)

1. Abkühlen (-5°C/min)

Probe kristallisiert nach dem Abkühlen nicht mehr aus; sie scheint zwar fest, aber nicht kristallin zu werden.

**4.5.2.2 4-(4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-buttersäure-(EDT-methyl)ester 14b**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.5.2 durchgeführt.

1,06 g (6,19 mmol) EDT-MeOH/PDT-OH (80:20) 1

( $\equiv$  4,95 mmol der Hauptkomponente EDT-MeOH)

1,04 g (5,04 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

1,42 g (5,05 mmol) 4-(4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-buttersäure<sup>57</sup> 11b

50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

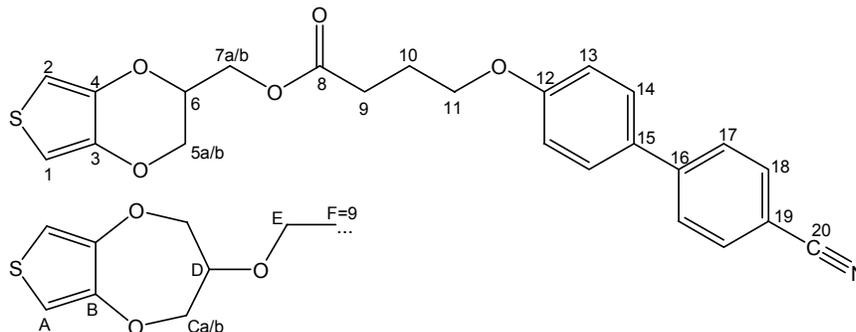
65 h Gesamtreaktionszeit

3 Mal mit je 75 mL 1 M HCl, 75 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie 75 mL gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt

2,38 g Rohprodukt

**Ausbeute:** 1,25 g (2,87 mmol = 56,8 % der Theorie) farbloses Pulver

Gehalt an 7-Ring Isomer: 6 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,69 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 7,63 („d“, 2H, 8,51 Hz, 17-H); 7,52 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,98 („d“, 2H, 8,83 Hz, 13-H); 6,51 (s, 6 % 2H, A-H); 6,35, 6,34 (2\*d, 94 % 2H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,44 – 4,35 (m, 94 % 1H, 6-H); 4,35 – 4,30 (m, 94 % 2H, 7a-H, 7b-H); 4,21 (dd, 94 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,07 (t, 2H, 11-H); 4,03 (dd, 94 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H); 2,61 (t, 2H, 9-H); 2,16 (m, 2H, 10-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 172,46 (8-C); 159,23 (12-C); 144,36 (16-C); 141,20, 141,11 (3-C, 4-C); 132,90 (18-C); 130,58 (15-C); 128,44 (14-C); 126,97 (17-C); 119,13 (20-C); 115,23 (13-C); 109,25 (19-C); 100,08 (1-C, 2-C); 71,46 (6-C); 66,72 (11-C); 65,10 (5-C); 62,24 (7-C); 30,08 (9-C); 24,22 (10-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3117 (arom. C-H-Val.); 2969, 2947, 2923, 2905, 2884 (aliph. C-H-Val.); 2222 (-C≡N-Val.); 1734 (ges. C=O-Val.); 1597, 1582, 1486 (arom. C=C-Val.); 827, 815 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1497, 1471, 1416, 1377, 1297, 1271, 1188, 1178, 1166, 1073, 1039, 1025, 995, 942, 764, 756

|                              |     |   |        |
|------------------------------|-----|---|--------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 435 | M <sup>+</sup>  | 39,8 % |
|                              | 264 | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 12,6 % |
|                              | 241 | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup> | 44,5 % |
|                              | 195 | C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> NO <sup>+</sup>                | 34,3 % |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 100 %  |

**Elementaranalyse** (C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S):

|            |           |          |          |
|------------|-----------|----------|----------|
| berechnet: | 66,19 % C | 4,86 % H | 3,22 % N |
| gefunden:  | 66,14 % C | 4,95 % H | 3,06 % N |

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (< 1°C/min):

105,9°C      1. Anschmelzen

k 106,4°C LC 118,6°C i (letzte Kristalle verschwinden bei 121,2°C)

1. *Kühlen* (-2°C/min):

66,7°C      beginnende Kristallisation

2. *Heizen* (< 1°C/min):

k 104,9°C LC 116,2°C i

**DSC**

1. *Heizen* (5°C/min):

Onset: 112,59°C      Maximum: 114,36°C      Endset: 116,98°C

(deutliche Schulter bei ca. 108°C, links vom Schmelzpeakmaximum)

1. *Abkühlen* (-1°C/min):

Onset: 82,21°C      Minimum: 77,72°C      Endset: 74,39°C

(symmetrischer Kristallisationspeak, ohne Schulter und ohne 2. Minimum)

2. *Heizen* (1°C/min)

Onset: 111,78°C      Maximum: 114,22°C      Endset: 115,33°C

2. *Abkühlen* (-1°C/min):

Onset: 83,01°C      Minimum: 77,58°C      Endset: 73,97°C

⇒ keine Anzeichen für flüssigkristalline Phasen

**4.5.2.3 5-(4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure-(EDT-methyl)ester**

**14c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.5.2 durchgeführt.

2,20 g (12,9 mmol) EDT-MeOH/PDT-OH (80:20) **1**

(≙ 10,3 mmol der Hauptkomponente EDT-MeOH)

2,10 g (10,2 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

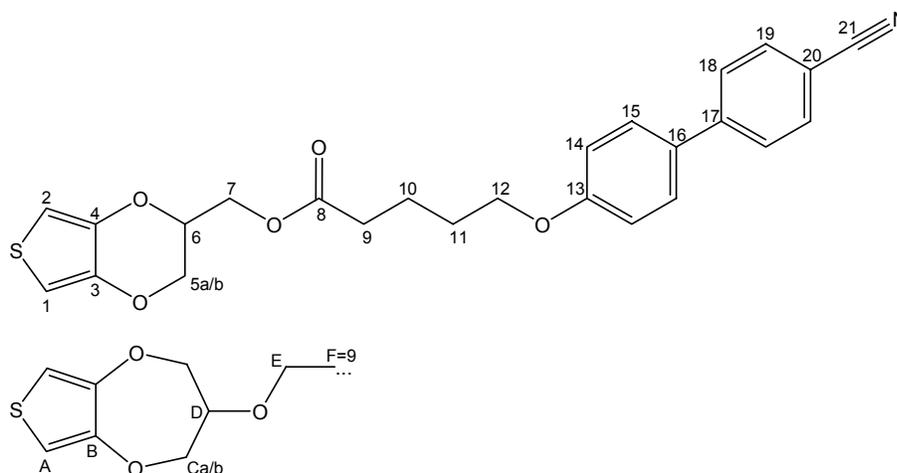
3,00 g (10,2 mmol) 5-(4'-Cyano-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure<sup>57</sup> **11c**

100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

49 h Gesamtreaktionszeit

3 Mal mit je 75 mL 1 M HCl, 75 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie 75 mL gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt

**Ausbeute:** 1,40 g (4,74 mmol = 46,5 % der Theorie) farbloses Pulver  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 4 %  
 2,17 g (4,83 mmol = 47,4 % der Theorie) leicht gelblich-beiger  
 Niederschlag  
 Gehalt an 7-Ring Isomer: 10 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,62 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,56 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 7,45 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 6,91 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,44 (s, 4 % 2H, A-H); 6,29, 6,27 (2\*d, je 96 % 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,47 Hz bzw. 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,35 - 4,27 (m, 96 % 1H, 6-H); 4,27 – 4,22 (m, 96 % 2H, 7a-H, 7b-H); 4,15 (dd, 96 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,98 Hz, 5a-H); 3,97 (dd, 96 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5b-H, überlagert von 12-H); 4,01 – 3,91 (m, 2H, 12-H); 2,49 – 2,33 (m, 2H, 9-H); 1,92 – 1,71 (m, 4H, 10-H, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 172,92 (8-C); 159,62 (13-C); 144,62 (3-C, 4-C); 141,46 (17-C); 133,12 (19-C); 130,67 (16-C); 128,65 (15-C); 127,17 (18-C); 119,37 (21-C); 115,44 (14-C); 109,45 (20-C); 100,30 (1-C, 2-C); 71,70; 67,56; 65,33; 62,32 (5-C, 6-C, 7-C, 12-C); 33,24 (9-C); 28,25 (11-C); 21,44 (10-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 3122, 3109 (arom. C-H-Val.); 2962, 2938, 2918, 2879, 2864 (aliph. C-H-Val.); 2220 (-C≡N-Val.); 1733 (ges. C=O-Val.); 1600, 1579, 1481 (arom. C=C-Val.); 826 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1494, 1379, 1289, 1248, 1184, 1169, 1121, 1055, 1034, 1019, 937, 806, 770

**MS** (EI, 70 eV): m/z =

|     |   |        |
|-----|---|--------|
| 449 | M <sup>+</sup>  | 25,1 % |
| 255 | C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup> | 68,9 % |
| 195 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sup>+</sup>                | 31,2 % |
| 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 100 %  |

**Elementaranalyse** (C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>S):

|            |           |          |          |
|------------|-----------|----------|----------|
| berechnet: | 66,80 % C | 5,16 % H | 3,12 % N |
| gefunden:  | 66,56 % C | 5,21 % H | 2,93 % N |

### **Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (Start 95°C, < 1°C/min):

k 102,9°C LC 106,0°C i

1. *Abkühlen* (- 2°C/min):

i 30,8°C LC (auch nach Tempern bei Raumtemperatur für > 12 h immer noch LC)

2. *Heizen* (< 1°C/min):

LC 31,5°C i (bei Druck auf Deckglas noch LC bis 32°C)

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

zunächst bei Raumtemperatur wieder LC, nach 6 Tagen Tempern ist Probe aber kristallisiert

3. *Heizen* (< 1°C/min):

67,7°C ein Teil der Sphärolithe schmilzt, nach 1' 43" Tempern sind diese Stellen jedoch rekristallisiert in noch größeren Dimensionen

k 95,6°C LC 102,9°C i (letzte kristallinen Stellen verschwinden bei 107,2°C)

### **DSC:**

1. *Heizen* (10°C/min):

Onset: 100,66°C

Maximum: 102,89°C

Endset: 107,41°C

1. *Abkühlen* (-1°C/min):

Onset: 28,50°C

Minimum: 28,12°C

Endset: 27,63°C (klein)

2. *Heizen* (1°C/min):

1. Peak: Onset: 28,04°C

Maximum: 28,68°C

Endset: 28,98°C (klein)

2. Peak: Onset: 100,55°C

Maximum: 102,00°C

Endset: 102,78°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

Onset: 28,60°C

Minimum: 28,21°C

Endset: 27,87°C (klein)

3. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 28,15°C

Maximum: 28,65°C

Endset: 29,02°C (klein)

### **4.5.2.4 5-(4'-Brom-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure-(EDT-methyl)ester 15c**

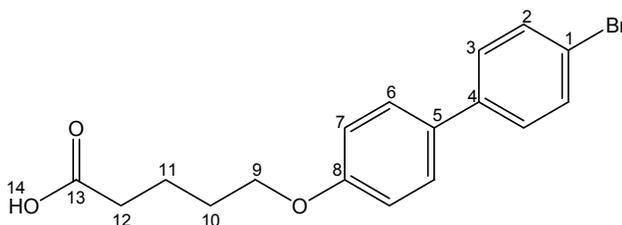
#### **4.5.2.4.1 Edukt: 5-(4'-Brom-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure<sup>57</sup> 12c**

10,01 g (40,2 mmol) 4'-Bromo-biphenyl-4-ol **4**, 7 mL (9,54 g = 48,9 mmol) 5-Brom-valeriansäuremethylester **7c** und 15,81 g (48,5 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in 115 mL DMF p.a. suspendiert und 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 950 mL Diethylether der Suspension zugefügt, die organische Phase wird zwei Mal mit je 350 mL pH 7-Puffer und dann zwei Mal mit je 350 mL gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Zu der gesammelten wässrigen Phase wird nochmals 200 mL gesättigte NaCl-Lösung hinzugefügt und die wässrige Phase wird mit 300 mL Diethylether extrahiert. Die gesammelte organische Phase enthält einen Niederschlag. Sie wird am Rotationsverdampfer eingengt und noch übriger Niederschlag an den Glasgeräten wird in Chloroform gelöst und hinzugegeben. Die organische Phase mit Niederschlag wird komplett in Chloroform gelöst, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Zu diesen farblosen Kristallen (14,28 g) werden 63 mL 2 M NaOH gegeben. 90 mL THF p.a. und 55 mL Methanol werden hinzugefügt. Die Suspension wird 3 h bei

Raumtemperatur gerührt, wobei sich der Niederschlag zwischenzeitlich löst, jedoch später erneut ein Niederschlag ausfällt. Es werden ca. 1,1 L Diethylether hinzugefügt und mit ca. 2 L Wasser extrahiert. Die Diethylether-Phase wird verworfen. Die wässrige Phase wird mit konzentrierter Salzsäure von pH 12 auf pH 1 angesäuert, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird mittels Ethylacetat extrahiert (solange Ethylacetat hinzufügen, bis sich der Niederschlag komplett löst). Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 11,21 g (32,1 mmol = 79,9 % d. Theorie) farblose, kristalline Blättchen



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 12,04 (s, 1H, 14-H) 7,62 – 7,51 (m, 6H, 2-H, 3-H, 6-H); 7,00 („d“, 2H, 7-H); 3,99 (t, 2H, 9-H); 2,28 (t, 2H, 12-H); 1,81 – 1,57 (m, 4H, 10-H, 11-H)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 Hz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 172,83 (13-C); 157,03 (8-C); 137,49 (4-C); 130,15 (2-C); 129,52 (5-C); 126,67 (6-C); 126,17 (3-C); 118,45 (1-C); 113,43 (7-C); 65,70 (9-C); 31,76 (12-C); 26,58 (10-C); 19,68 (11-C)

**IR** (Diamant)  $\nu^{-1}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3032 (arom. **C-H-Val.**); 2954, 2927, 2913, 2872, 2845 (aliph. **C-H-Val.**); 2776, 2749, 2717, 2686, 2633, 2539 (**OH-Val.**); 1693 (ges. **C=O**); 1606, 1580, 1481 (arom. **C=C-Val.**); 807 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1522, 1469, 1460, 1427, 1414, 1385, 1347, 1306, 1287, 1277, 1247, 1216, 1199, 1178, 1134, 1081, 1067, 1039, 997, 958, 913, 845, 720

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  = 348  $\text{M}^+$  16,3 %  
248  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}^+$  100,0 %

**Elementaranalyse** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$ ):

berechnet: 58,47 % C 4,91 % H  
gefunden: 58,40 % C 4,99 % H

### Polarisationsmikroskop

1. *Heizen* (Start  $155^\circ\text{C}$ ,  $< 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

$167,6^\circ\text{C}$  1. Anschmelzen

k  $170,1^\circ\text{C}$  i (keine flüssigkristalline Phase beobachtet)

2. *Heizen* (Start  $155^\circ\text{C}$ ,  $< 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

$165,6^\circ\text{C}$  1. Anschmelzen

k  $167,4 - 168,0^\circ\text{C}$  i (keine flüssigkristalline Phase beobachtet)

2. *Abkühlen* ( $- 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

i  $156,4^\circ\text{C}$  k (keine flüssigkristalline Phase beobachtet)

**DSC:**

1. *Heizen* (10°C/min):

1. Peak: Onset: 149,68°C      Maximum: 152,85°C      Endset: 155,83°C

2. Peak: Onset: 162,79°C      Maximum: 164,90°C      Endset: 168,78°C

(1. Peak ist nur eine kleine Schulter neben dem Hauptpeak)

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

1. Peak: Onset: 150,51°C      Minimum: 149,53°C      Endset: 145,64°C

2. Peak: Onset: 142,94°C      Minimum: 140,84°C      Endset: 136,45°C

3. Peak: Onset: 136,79°C      Minimum: 132,61°C      Endset: 127,82°C

(2. Peak ist eine Schulter neben dem 3. Peak)

2. *Heizen* (1°C/min):

Onset: 161,43°C      Maximum: 164,74°C      Endset: 168,74°C

2. *Abkühlen* (- 1°C/min):

1. Peak: Onset: 150,56°C      Minimum: 149,52°C      Endset: 145,53°C

2. Peak: Onset: 135,77°C      Minimum: 132,50°C      Endset: 128,34°C

**4.5.2.4.2 5-(4'-Brom-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure-(EDT-methyl)ester 15c**

Die Reaktion wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter 4.5.2 durchgeführt.

3,26 g (18,9 mmol) EDT-MeOH/PDT-OH (80:20) 1

(≡ 15,1 mmol der Hauptkomponente EDT-MeOH)

3,14 g (15,22 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid

5,25 g (15,03 mmol) 5-(4'-Brom-biphenyl-4-yloxy)-valeriansäure<sup>57</sup> 12c, s. 4.5.2.4.1

100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

65 h Gesamtreaktionszeit

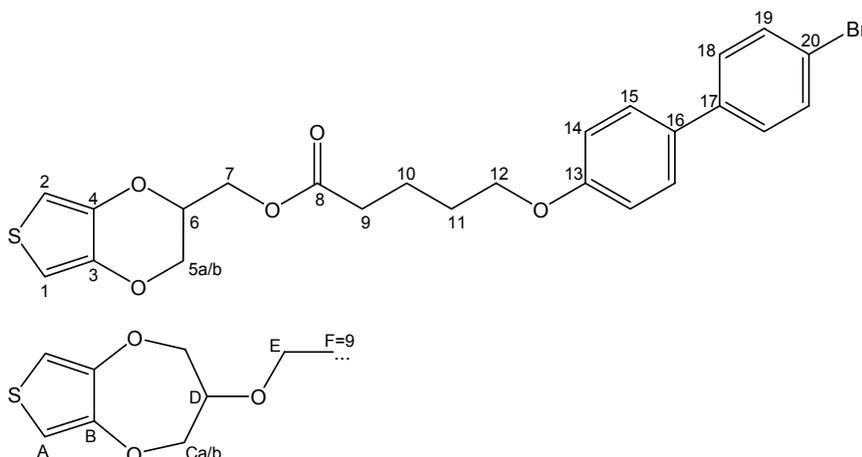
3 Mal je 250 mL 1 M HCl, 150 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie 150 mL gesättigter NaCl-Lösung

säulenchromatographische Reinigung mit 4 *n*-Hexan : 1 Ethylacetat als Laufmittel

**Ausbeute:** 5,53 g (10,99 mmol = 73,2 % der Theorie) beiger, körniger

Niederschlag

Gehalt an 7-Ring Isomer: 7 %



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,52 („d“, 2H, 8,51 Hz, 19-H); 7,47 („d“, 2H, 8,83 Hz, 15-H); 7,40 („d“, 2H, 8,51 Hz, 18-H); 6,94 („d“, 2H, 8,83 Hz, 14-H); 6,51 (s, 5 % 2H, A-H); 6,36, 6,34 (2\*d, je 95 % 1H, <sup>4</sup>J<sub>1,2</sub>: 3,78 Hz, 1-H, 2-H); 4,44 – 4,34 (m, 95 % 1H, 6-H); 4,34 - 4,29 (m, 95 % 2H, 7a-H, 7b-H); 4,22 (dd, 95 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,66 Hz, 5a-H); 4,04 (dd, 95 % 1H, <sup>2</sup>J<sub>5a,5b</sub>: 11,82 Hz, 5b-H); 4,04 – 3,97 (m, 2H, 12-H, überlagert von 5b-H); 2,55 – 2,42 (m, 2H, 9-H); 1,98 – 1,80 (m, 4H, 10-H, 11-H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 Hz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 172,92 (8-C); 158,88 (13-C); 141,46; 141,35 (3-C, 4-C); 139,37 (17-C); 132,04 (19-C); 131,43 (16-C); 128,57 (15-C); 128,05 (18-C); 120,34 (20-C); 115,32 (14-C); 100,30 (1-C, 2-C); 71,70; 67,49; 65,33; 62,32 (5-C, 6-C, 7-C, 12-C); 33,25 (9-C); 28,29 (11-C); 21,46 (10-C)

**IR** (Diamant) ν<sup>-1</sup> [cm<sup>-1</sup>] = 3110 (arom. **C-H**-Val.); 2957, 2921, 2870 (aliph. **C-H**-Val.); 1738 (ges. **C=O**-Val.); 1605, 1579, 1481 (arom. **C=C**-Val.); 815, 805 (1,4-disubstituierter Benzolring); weitere Banden bei: 1380, 1285, 1256, 1183, 1166, 1124, 1071, 1048, 1023, 1007, 998, 960, 936, 722

|                              |     |   |         |
|------------------------------|-----|---|---------|
| <b>MS</b> (EI, 70 eV): m/z = | 502 | M <sup>+</sup>  | 37,4 %  |
|                              | 255 | C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup> | 86,0 %  |
|                              | 248 | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> BrO <sup>+</sup>              | 22,1 %  |
|                              | 155 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>   | 100,0 % |

**Elementaranalyse** (C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>5</sub>S):

berechnet: 57,26 % C 4,61 % H

gefunden: 55,96 % C 4,91 % H

**Polarisationsmikroskop**

1. *Heizen* (Start 100°C, <1°C/min):

k 102,8°C LC 103,5°C I

2. *Heizen* (<1°C/min):

k 98,0°C LC 101,8°C i

**DSC:**

1. *Heizen* (5°C/min, 5 min bei 130°C halten):

Onset: 98,50°C                      Maximum: 100,68°C                      Endset: 103,63°C

1. *Abkühlen* (- 1°C/min):

1. Peak: Onset: 82,41°C                      Minimum: 82,39°C                      Endset: 81,58°C

2. Peak: Onset: 81,01°C                      Minimum: 81,00°C                      Endset: 80,75°C

2. *Heizen* (2°C/min):

1. Peak: Onset: 82,43°C                      Maximum: 84,00°C                      Endset: 85,35°C

2. Peak: Onset: 92,75°C                      Minimum: 94,57°C                      Endset: 96,00°C

## 4.6 Polymerisation der EDT-MeOH / PDT-OH-Derivate

Die Polymerisationen der oben beschriebenen Monomere wurden im Labor von Dr. Knud Reuter bei H. C. Strack in Krefeld-Uerdingen durchgeführt. Ebenfalls bei H. C. Starck wurden die elektrischen Oberflächenwiderstände der leitfähigen Polymere gemessen.

### 4.6.1 Synthese undotierter Polymere

1,66 mmol EDT-MeOH-Derivat werden in 15 mL  $\text{CHCl}_3$  gelöst und 4,15 mmol  $\text{CaCO}_3$  hinzugegeben. Es werden 4,15 mmol Eisen-III-chlorid in zwei Portionen bei Raumtemperatur hinzugefügt (2. Portion nach 1 h). Der Ansatz wird noch 4 h bei Raumtemperatur gerührt und dann werden 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 9 mL Ammoniak (26 %-ig) hinzugefügt. Man kocht weitere 2 h unter Rückfluss. Der Feststoff wird abfiltriert und mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Ammoniak versetzt und 1 h unter Rückfluss gerührt. Die organische Phase wird wieder abgetrennt und mit 0,05 M EDTA-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dann eingeengt. Der Rückstand wird 30 min. in Methanol gekocht und danach heiß abgesaugt. Das Polymer wird bei 40°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die erhaltenen Polymere sind z. B. in THF,  $\text{CHCl}_3$  und/oder DMF löslich. Sie wurden mittels GPC und MALDI-TOF auf ihr mittleres Molekulargewicht untersucht.

### 4.6.2 Synthese dotierter, leitfähiger Polymere

0,875 mmol EDT-MeOH-Derivat werden gegebenenfalls unter Erwärmen in 13,25 g *n*-Butanol gelöst und 3,125 g 40%-ige Lösung von Eisen-III-tosylat in *n*-Butanol (Baytron<sup>®</sup> C-B40) zugegeben. Diese Mischung wird nach guter Durchmischung, aber möglichst rasch (wegen der einsetzenden Reaktion) und gegebenenfalls noch warm (damit das Monomer nicht ausfällt), mit einem Rakel für 24  $\mu\text{m}$  Nassfilm-Schichtdicke auf Glas aufgebracht.

Die Trocknung (= Polymerisation und gleichzeitige Dotierung) wird 10 min. bei 80°C durchgeführt (je nach Verbindung ist evtl. auch eine Erhöhung der Temperatur auf 100 oder 120°C nötig). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Film gründlich mit deionisiertem Wasser ausgewaschen, um das entstandene Eisen-II-tosylat und eventuelle Reste von Eisen-III-tosylat zu entfernen.

## 5 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> The Royal Swedish Academy of Sciences, *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers* (Advanced Information in pdf-format) 18.12.2003, <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/adv.html>, (21.01.2004)
- <sup>2</sup> R. Menon, "Charge Transport in Conducting Polymers", *Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 4, Conductive Polymers: Transport, Photophysics, and Applications*, edited by Hari Singh Nalwa, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1997**, 48
- <sup>3</sup> G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend.*, **1958**, 8, 25:3
- <sup>4</sup> S. Curran, A. Starck-Hauser, S. Roth, "Polyacetylene", *Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 2, Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*, edited by Hari Singh Nalwa, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1997** 2
- <sup>5</sup> H. Shirakawa, "The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers", *Nobel Lectures, Chemistry 1996 – 2000*, World Scientific Publishing Company, Singapore, 455
- <sup>6</sup> H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J Chem Soc Chem Comm*, **1977**, 579
- <sup>7</sup> A. J. Heeger, "Semiconducting and Metallic Polymers: the fourth Generation of Polymeric Materials", *Nobel Lectures, Chemistry 1996 – 2000*, World Scientific Publishing Company, Singapore, 380 ff
- <sup>8</sup> G. Zotti, "Electrochemical Synthesis of Polyheterocycles and their Applications", *Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 2, Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*, edited by Hari Singh Nalwa, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1997**, 138 ff
- <sup>9</sup> J. Storsberg, *Dissertation: „Cyclodextrine als molekulare Reaktionsgefäße: Über die Polymerisation von neuen Thiophen- und Pyrrolderivaten sowie von Vinylverbindungen in wässriger Phase“*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2001**, 17
- <sup>10</sup> K. Reuter, A. Karbach, H. Ritter, N. Wrubbel (Bayer AG), deutsche Patentanmeldung 10302086.1, „Alkylendioxythiophene und Poly(alkylendioxythiophene) mit mesogenen Gruppen“, eingereicht am 21.01.2003
- <sup>11</sup> L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Advanced Materials*, **2000**, 12, No. 7, 481 ff
- <sup>12</sup> M. R. Alcantara, Grupo de Reologica em Sistemas Organizados, Universidade de São Paulo, Brasilien, *About Liquid Crystals*, <http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/mralcant/AboutLC.html>, (25.02.2004)
- <sup>13</sup> T. Klabunde, U. Velten, *Liquid Crystals – Flüssigkristalle, Flüssigkristalline Polymere*, 25.02.2001, <http://www.bananapage.de/frame.htm>, (25.02.2004)

- <sup>14</sup> The Royal Swedish Academy of Sciences, *Liquid Crystals, History and Properties of Liquid Crystals*, 09.09.2003, [http://www.nobel.se/physics/educational/liquid\\_crystals/history/index.html](http://www.nobel.se/physics/educational/liquid_crystals/history/index.html), (25.02.2004)
- <sup>15</sup> F. Oestreicher, M. Müller, AG Heppke, Stranski-Laboratorium für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Berlin, *Demonstrationsexperimente mit Flüssigkristallen – Der Begriff „Flüssigkristall“ – ein scheinbarer Widerspruch*, 23.09.1996, [http://www.tu-berlin.de/~insi/ag\\_heppke/Experimente/DemoBegriff.html#Abbildung\\_5](http://www.tu-berlin.de/~insi/ag_heppke/Experimente/DemoBegriff.html#Abbildung_5), (26.02.2004)
- <sup>16</sup> K. Yager, The Barrett Research Group, McGill University, Montreal, Kanada, *Introduction to Liquid Crystals – What is a Liquid Crystal?*, [http://www.barrettresearch.ca/teaching/liquid\\_crystal/LC02.htm](http://www.barrettresearch.ca/teaching/liquid_crystal/LC02.htm), (24.02.2004)
- <sup>17</sup> F. Gießelmann, Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, *Forschungsgebiet Flüssigkristalle*, 20.10.2003, [http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~giesselm/AG\\_Giesselmann/Forschung/Fluessigkristalle/Fluessigkristalle.html](http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~giesselm/AG_Giesselmann/Forschung/Fluessigkristalle/Fluessigkristalle.html), (26.02.2004)
- <sup>18</sup> T. Klabunde, Dissertation: „*Amalgamersatz: Neue Wege zur Herstellung von Dentalkompositen mit geringem Polymerisationsschrumpf auf (Meth-)Acrylat-Basis*“, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2001**, 17 ff
- <sup>19</sup> G. Draheim, Dissertation: „*Wege zur Synthese niedrighschmelzender Methacryl- und 4-Methylen-1,3-dioxolan-Monomere und –Oligomere mit niedrigem Polymerisationsschrumpf – Untersuchung des Polymerisationsverhaltens und der thermischen Eigenschaften*“, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal **1996**, 213 ff
- <sup>20</sup> K. Yager, The Barrett Research Group, McGill University, Montreal, Kanada, *Introduction to Liquid Crystals – Chiral Mesogens*, [http://www.barrettresearch.ca/teaching/liquid\\_crystal/LC03.htm](http://www.barrettresearch.ca/teaching/liquid_crystal/LC03.htm), (24.02.2004)
- <sup>21</sup> K. Yager, The Barrett Research Group, McGill University, Montreal, Kanada, *Introduction to Liquid Crystals – Discotic Liquid Crystals*, [http://www.barrettresearch.ca/teaching/liquid\\_crystal/LC04.htm](http://www.barrettresearch.ca/teaching/liquid_crystal/LC04.htm), (24.02.2004)
- <sup>22</sup> K. Yager, The Barrett Research Group, McGill University, Montreal, Kanada
- <sup>23</sup> F. Oestreicher, M. Müller, AG Heppke, Stranski-Laboratorium für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Berlin, *Demonstrationsexperimente mit Flüssigkristallen – Flüssigkristallanzeigen*, 22.09.1996, [http://www.tu-berlin.de/~insi/ag\\_heppke/Experimente/DemoLCD.html](http://www.tu-berlin.de/~insi/ag_heppke/Experimente/DemoLCD.html), (26.02.2004)
- <sup>24</sup> NEC-Mitsubishi Electronics Display-Europe GmbH, „*Die Welt der digitalen Pixel – Wie funktionieren LCD-Displays?*“, [http://www.nec-mitsubishi.com/coremedia/generator/Internet/Subsidiaries/Headquarter/Content/Knowledge/BGArticle/HowLCDDisplaysWork.realm=Knowledge\\_BGArticle\\_De\\_tails.spec=x\\_de\\_de](http://www.nec-mitsubishi.com/coremedia/generator/Internet/Subsidiaries/Headquarter/Content/Knowledge/BGArticle/HowLCDDisplaysWork.realm=Knowledge_BGArticle_De_tails.spec=x_de_de), (29.02.2004)

- 
- <sup>25</sup> M. Vill, V. Vill, Flüssigkristall-Gruppe Hamburg, Universität Hamburg, "What are Liquid Crystals?", 29.02.2004, [http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/en/lc\\_lc.php](http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/en/lc_lc.php) (29.02.2004)
- <sup>26</sup> HowStuffWorks, Inc., *How do mood rings work?*, <http://home.howstuffworks.com/question443.htm>, (29.02.2004)
- <sup>27</sup> S.-Y. Oh, K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, *Macromolecules* **1993**, 26 (23), 6203-6
- H. Shirakawa, Y. Kadokura, H. Goto, S.-Y. Oh, K. Akagi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, 255, 213-19
- K. Araya, H. Shirakawa, K. Akagi (Hitachi Ltd., Japan), *JP 1993-164411*, 20.01.1995
- K. Yoshino, K. Kobayashi, K. Myojin, T. Kawai, H. Moritake, M. Ozaki, K. Akagi, H. Goto, H. Shirakawa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1995**, 261 (Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, 1994, Pt. 2), 637-647
- K. Yoshino, K. Kobayashi, T. Kawai, K. Myojin, H. Moritake, M. Ozaki, A.-H. Jin, S.-K. Choi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1995**, 265 (Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, 1994, Pt. 5), 2687-2700
- K. Kobayashi, X. H. Yin, K. Sagioka, H. Moritake, K. Yoshino, H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, *Technology Reports of the Osaka University* **1995**, 45 (2217-2232), 167-74
- K. Yoshino, K. Kobayashi, T. Kawai, M. Nakazono, K. Myojin, M. Ozaki, S. H. Jin, S. K. Choi, *Synthetic Metals* **1995**, 69 (1-3), 399-400
- K. Akagi, H. Goto, K. Iino, H. Shirakawa, J. Isoya, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1995**, 267, 277-82
- K. Akagi, H. Goto, H. Shirakawa, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **1996**, 37 (1) 62-3
- K. Yoshino; K. Kobayashi, K. Myojin, M. Ozaki, K. Akagi, H. Goto, H. Shirakawa, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers* **1996**, 35 (7), 3964-3970
- K. Akagi, H. Goto, S. Fujita, H. Shirakawa, *Journal of Photopolymer Science and Technology* **1997**, 10 (2), 233-240
- K. Akagi, H. Goto, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1997**, 84, 313-316
- K. Akagi, H. Shirakawa, *Plastics Engineering*, New York, **1998**, 45 (Electrical and Optical Polymer Systems)
- K. Masuda, K. Akagi, H. Shirakawa, T. Nishizawa, *Journal of Molecular Structure* **1998**, 441 (2-3), 173-181
- X. M. Dai, H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1999**, 102 (1-3), 1289-1290

- 
- K. Akagi, H. Goto, A. Hayashi, *Synthetic Metals* **1999**, 103 (1-3), 2291  
H. Goto, K. Akagi, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **1999**, 24 (3), 477-480  
K. Akagi, H. Goto, J. Murakami, S. Silong, H. Shirakawa, *Journal of Photopolymer Science and Technology* **1999**, 12 (2), 169-274  
I. Kinoshita, M. Kijima, H. Shirakawa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, 365, 237-245
- <sup>28</sup> K. Akagi, H. Shirakawa, *Current Trends in Polymer Science* **1997**, 2, 107-124  
<sup>29</sup> K. Akagi, H. Goto, H. Shirakawa, *Kobunshi Ronbunshu* **1999**, 56 (4), 217-233  
K. Akagi, H. Shirakawa, *Oyo Butsuri* **1996**, 65 (3), 265-9  
K. Akagi, H. Shirakawa, *Macromolecular Symposia* **1996**, 104, 137-58
- <sup>30</sup> H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1997**, 84, 385-386  
K. Akagi, H. Goto, M. Okuda, H. Shirakawa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1998**, 316, 201-204  
M. Kijima, H. Hasegawa, H. Shirakawa, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36 (15), 2691-2698  
H. Goto, K. Akagi, *Synthetic Metals* **1999**, 102 (1-3), 1292
- <sup>31</sup> J. Oguma, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1999**, 101 (1-3), 86-87  
<sup>32</sup> K. Akagi, J. Oguma, S. Shibata, R. Toyoshima, I. Osaka, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1999**, 102 (1-3), 1287-1288  
K. Akagi, J. Oguma, H. Shirakawa, *Journal of Photopolymer Science and Technology* **1998**, 11 (2), 249-252
- <sup>33</sup> H. Goto, M. Okuda, T. Oohazama, K. Akagi, *Synthetic Metals* **1999**, 102 (1-3), 1293-1294  
<sup>34</sup> S. Abe, M. Kijima, H. Shirakawa, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10 (7), 1509-1510  
<sup>35</sup> M. Kijima, I. Kinoshita, T. Hattori, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1999**, 100, 61-69  
M. Ozaki, T. Fujisawa, A. Fujii, L. Tong, K. Yoshino, M. Kijima, I. Kinoshita, H. Shirakawa, *Advanced Materials* **2000**, 12 (8), 587-589
- <sup>36</sup> K. Araya, A. Muko, T. Narahara, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1987**, 17 (1-3) 247-52  
<sup>37</sup> K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, H. Shirakawa, *Chemistry Letters* **1984**, 7, 1141-2  
K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1986**, 14 (3), 199-206  
K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Muko, T. Narahara, *Synthetic Metals* **1987**, 17 (1-3), 241-6  
Y. W. Park, Y. S. Lee, Y. K. Kim, C. K. Lee, C. Park, H. Shirakawa, K. Akagi, T. Kitagaki, S. Katayama, *Synthetic Metals* **1987**, 17 (1-3) 539-44

- 
- K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, *Polymer Journal* **1987**, 19 (1), 185-9
- 38 K. Akagi, I. Higuchi, G. Piao, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1999**, 332, 2973-2980
- K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, I. Higuchi, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Synthetic Metals* **1999**, 102 (1-3), 1406-1409
- 39 K. N. Desai, A. R. McGhie, A. A. Panackal, A. F. Garito, *Molecular Crystals and Liquid Crystals, Letters Section* **1985**, 1 (3-4), 83-8
- 40 L. I. Gabaston, P. J. S. Foot, J. W. Brown, *Chemical Communications (Cambridge)* **1996**, 3, 429-30
- P. J. S. Foot, J. W. Brown, L. I. Gabaston, *GB 2304723*, 26.03.1997
- 41 Y. Watanabe, T. Mihara, N. Koide, *Macromolecules* **1997**, 30 (6), 1857-1859
- 42 S. Koltzenburg, D. Wolff, F. Stelzer, J. Springer, O. Nyuken, *Macromolecules* **1998**, 31 (26), 9166-9173
- 43 B. Z. Tang, W. Y. Lam, X. Kong, P. P. S. Lee, X. Wan, H.-S. Kwok, Y. M. Huang, W. Ge, H. Chen, R. Xu, M. Wang, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* **1999**, 3800 (Liquid Crystals III), 62-71
- 44 P. D. Bloom, S. Ramaswamy, V. V. Sheares, *Polymeric Materials Science and Engineering* **2001**, 84, 630-631
- 45 R. Toyoshima, M. Narita, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1995**, 69, 289-290
- X. M. Dai, H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1999**, 102 (1-3), 1291
- 46 I. Osaka, S. Shibata, R. Toyoshima, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synthetic Metals* **1999**, 102 (1-3), 1437-1438
- 47 K. Akagi, M. Narito, R. Toyoshima, H. Shirakawa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1998**, 318, 157-177
- 48 M. Kijima, K. Setoh, H. Shirakawa, *Chemistry Letters* **2000**, 8, 936-937
- 49 C. Thobie-Gautier, Y. Bouligand, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *Advanced Materials* **1994**, 6 (2), 138-142
- 50 A. Cirpan, S. Alkan, L. Toppare, I. Cianga, Y. Yagci, *Journal of Materials Science* **2002**, 37, 1767-1775
- 51 N. Koide, H. Iida, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1995**, 261 (Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, 1994, Pt. 2), 427-436
- 52 H. Kohno, F. Saitoh, T. Mihara, N. Koide, *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* **2003**, 35 (12), 945-950
- 53 Y. Watanabe, N. Koide, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1996**, 425 (Liquid Crystals for Advanced Technologies), 79-89

- 
- H. Kohno, F. Saitoh, T. Mihara, N. Koide, *Polymer Journal* **2003**, 35 (12), 945-950
- <sup>54</sup> T. Kato, Y. Kubota, T. Uryu, *Polymer Bulletin* **1997**, 38, 551-554
- <sup>55</sup> K. Krishnamoorthy, M. Kanungo, A. Q. Contractor, A. Kumar, *Synthetic Metals* **2001**, 124 (2-3), 471 – 475
- <sup>56</sup> M. L. Blohm, J. E. Pickett, P. C. VanDort (General Electric Co.), *Substituted 3,4-polymethylenedioxythiophenes, and polymers and electroresponsive devices made therefrom*, US 5111327, 05.05.1992, CAN 118:179680
- <sup>57</sup> P. J. Hajduk, G. Sheppard, D. G. Nettesheim, E. T. Olejniczak, S. B. Shuker, R. P. Meadows, D. H. Steinman, G. M. Carrera, P. A. Marcotte, J. Severin, K. Walter, H. Smith, E. Gubbins, R. Simmer, T. F. Holzman, D. W. Morgan, S. K. Davidsen, J. B. Summers, S. W. Fesik, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 5825-5826
- <sup>58</sup> K. Reuter, V. A. Nikanorov, V. M. Bazhenov (H.C. Starck GmbH), *Manufacture of alkylenedioxythiophene dimers and trimers as precursors for conductive polymers*, EP 1375560, 28.06.2002, CAN 140:77585
- <sup>59</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**, 3. Auflage, 169ff
- <sup>60</sup> H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VHC Verlag, Weinheim, **1998**, 3. Auflage, 35
- <sup>61</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2002**, 6. Auflage, 90 – 91  
H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**, 3. Auflage, 197
- <sup>62</sup> H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VHC Verlag, Weinheim, **1998**, 3. Auflage, 75
- <sup>63</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2002**, 6. Auflage, 110 - 111
- <sup>64</sup> K. Reuter, S. Kirchmeyer (Bayer AG); *Production of neutral poly(ethylenedioxythiophenes)*, EP 1327645 A1, 27.12.2001, CAN 139:101547
- <sup>65</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**, 3. Auflage, 384
- <sup>66</sup> G. Binnig, H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta* **1982**, 55, 726  
G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* **1986**, 56, 930