

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

**Modulation der Eigenschaften adaptiver flüssigkristalliner
Materialien mittels dynamisch kovalenter und
supramolekularer Chemie**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

Vorgelegt von

Meik Blanke

Angefertigt am Institut für organische Chemie der Fakultät für Chemie
der Universität Duisburg Essen

Essen 2022

Die präparative Arbeit zu der vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von Februar 2018 bis Oktober 2021 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Giese am Institut für organische Chemie der Fakultät Chemie an der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Giese
Zweitgutachter: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer
Vorsitz: PD Dr. Holger Somnitz

Tag der Disputation: 26.04.2023

Eidesstaatliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die hier vorliegende Dissertation selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Hilfestellungen sind durch Zitate als solche gekennzeichnet. Darüberhinausgehende Hilfsmittel wurden kenntlich gemacht.

Meik Blanke, Essen 22.12.2022

Vorwort

Teile der hier beschriebenen Daten wurden bereits publiziert oder in Rahmen von Präsentationen vorgestellt:

Publikationen:

- [1] *Photo-switching and -cyclisation of hydrogen bonded liquid crystals based on resveratrol* – M. Blanke, ‡ J. Balszuweit, ‡ M. Saccone, C. Wölper, D. Doblas Jiménez, M. Mezger, J. Voskuhl and M. Giese,* *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 1105-1108.
- [2] *Naturally occurring polyphenols as building blocks for supramolecular liquid crystals – substitution pattern dominates mesomorphism* – J. Balszuweit, ‡ M. Blanke, ‡ M. Saccone, M. Mezger, C. G. Daniliuc, C. Wölper, M. Giese and J. Voskuhl, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2021**, 390-397.
- [3] *Manipulation of Liquid Crystalline Properties by Dynamic Covalent Chemistry—En Route to Adaptive Materials* – M. Blanke, L. Postulka, I. Ciara, F. D’Acierno, M. Hildebrandt, J. S. Gutmann, R. Y. Dong, C. A. Michal and M. Giese, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 16755-16763.
- [4] *Tuning the Fluorescence in Dynamic Covalent Bonded Liquid Crystal* – M. Blanke, T. Neumann, M. E. G. Suburu, O. Prymak, C. Wölper, C. A. Strassert and **M. Giese**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 50, 55864-55872.

Posterpräsentationen und Vorträge:

- [4] *Properties of Natural Polyphenolic Compounds as Building Blocks for Supramolecular Liquid Crystals*, German Liquid Crystal Conference 2021, 03/2021, Vortrag.
- [3] *A „twist“ in Supramolecular Liquid Crystals*, CENIDE Annual Meeting 2019, Duisburg, 11/2019, Poster.
- [2] *Supramolecular Twist-Bend Nematogens*, International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2019, Lecce, Italy, 06/2019, Poster.
- [1] *A Systematic Approach Towards the twist-bend Nematic Phase – Breaking the Symmetry in Supramolecular Liquid Crystals* German Liquid Crystal Conference 2019, Paderborn, 03/2019, Poster.

Einige Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern erhalten. Die Synthese des Resveratrons zur Selbstassemblierung der supramolekularen Assemblate wurde von Jan Balszuweit in der Arbeitsgruppe von Jun.-Prof. Dr. Jens Voskuhl der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Die verwendeten SAXS- und WAXS-Ergebnisse wurden von Prof. Dr. Markus Mezger am Max-Planck-Institut für Polymerforschung oder von Markus Hildebrandt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jochen Gutmann der Universität Duisburg-Essen gemessen.

Die Ergebnisse zur Einkristallstrukturanalyse wurden von Dr. Christoph Wölper in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stephan Schulz der Universität Duisburg-Essen ermittelt.

Rechnungen mit der Crystal Explorer Software wurden von Dr. Markus Saccone von der Università degli Studi di Palermo durchgeführt.

Die Festkörper-NMR Studien wurden von Dr. Francesco D'Acerno in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Carl Michal und Prof. Dr. Ronald Dong an der University of British Columbia durchgeführt.

Messungen zur Röntgenpulverdiffraktometrie wurden durch Dr. Oleg Prymak in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Matthias Epple an der Universität Duisburg-Essen erhalten und ausgewertet.

Untersuchungen zu Quantenausbeuten und zur Fluoreszenzlebensdauer wurden von Matias Ezequiel Gutierrez Suburu im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Strassert der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt und ausgewertet.

Synthetische Vorarbeiten und erste Messungen zu den Salicylidenen wurden von Thorben Neumann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Giese der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Danksagung

Mein erster und besonderer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. Michael Giese* für die Betreuung dieser Arbeit und für das spannende und herausfordernde Forschungsthema. Ich bedanke mich auch für die Freiheit eigene Ideen einzubringen und auch zu bearbeiten.

Herrn Prof. Dr. Gebhard Haberhauer danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich bedanke mich bei *Jun.-Prof. Jens Voskuhl* für die vielen spannenden Diskussionen über meine Arbeit und der daraus resultierenden produktiven und erfolgreichen Zusammenarbeit. Ich bedanke mich auch bei seinem Mitarbeiter *Jan Balszuweit* für die Kooperation in verschiedenen Projekten.

Ein weiterer großer Dank gilt *Dr. Christoph Wölper* für die Aufnahme von Kristallstrukturen und *Dr. Oleg Prymak* für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen. Vielen Dank für die Zusammenarbeit und die ergebnisvollen Diskussionen.

Bedanken möchte ich mich auch bei *Herrn Prof. Dr. Gutmann* für die Möglichkeit zusammen mit *Dr. Mathias Hildebrandt* SAXS Messungen durchführen zu können.

Zudem Danke ich *Matias Ezequiel Gutierrez*, aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Christian Strassert* der *WWU Münster*, für die Unterstützung bei den anspruchsvollen Messungen zur Quantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer.

Bedanken möchte ich mich für die Festkörper-NMR Studien bei *Dr. Francesco D'Acerno* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Carl Michal* von der *University of British Columbia*. Mein Dank gilt auch *Prof. Dr. Ronald Dong* für diese aufwendigen Messungen.

Schließlich möchte ich mich auch beim gesamten Arbeitskreis Giese bedanken. Ich bedanke mich bei *Florian Malotke*, *Felix Kraus*, *Alexander Kappelt*, *Tobias Thiele* und *Thorben Neumann* für die vielen spannenden fachlichen und privaten Diskussionen. Ich bedanke mich auch für die hervorragende Arbeitsatmosphäre. Mein Dank gilt auch den ehemaligen Mitarbeitern *Dr. Michael Pflitscher* und *Dr. Matthias Spengler*, welche mich zu meiner Anfangszeit stets unterstützt haben. Meinen besonderen Dank möchte ich *Dr. Matthias Spengler*, *Alexander Kappelt* und *Thorben Neumann* für die immer gute und motivierende Atmosphäre im Labor aussprechen.

Vielen Dank auch für die abwechslungsreiche musikalische Untermalung und die angenehme Zeit im Labor. *Thorben Neumann* danke ich zudem für die Durchsicht der Dissertationsschrift.

Zudem möchte ich mich auch bei den zahlreichen Studierenden und Auszubildenden bedanken, welche mich während meinen Arbeiten unterstützt haben.

Danke an *Lina Lantermann* und *Sarah Arnts* für die Beiträge zur guten und motivierenden Arbeitsatmosphäre im Labor.

Für weitere spannende Diskussionen danke ich den Arbeitskreisen von *Prof. Dr. Jochen Niemeyer*, *Jun.-Prof. Dr. Jens Voskuhl* und *Dr. Christoph Hirschhäuser*.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder für die ständige Unterstützung. Vielen Dank für die vielen motivierenden Worte.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
1.1 Flüssigkristalle.....	2
1.1.1 Klassifizierungen.....	3
1.2 Spontane Symmetriebrechung in flüssigkristallinen Materialien	6
1.3 Dynamisch kovalente Chemie	8
1.4 Fluoreszenz	12
1.4.1 Aggregations-induzierte Emission.....	14
1.4.2 Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT)	15
2 Zielsetzung	17
3 Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Photoschaltung von supramolekularen Flüssigkristallen.....	19
3.1.1 Synthese der supramolekularen Assemblate	21
3.1.2 Struktur Eigenschaftsbeziehungen.....	23
3.1.2.1 Einfluss der Position der Hydroxylgruppen.....	25
3.1.3 Synthese der Resveratrol basierten supramolekularen Flüssigkristalle.....	27
3.1.4 Mesogene Eigenschaften der Resveratrol basierten supramolekularen Flüssigkristalle.....	28
3.1.5 Photo-physikalische Eigenschaften der Azopyridin-Assemblate.....	30
3.1.6 Schlüsselergebnisse	33
3.2 Adaptive Flüssigkristalle auf Basis dynamisch kovalenter Bindungen	34
3.2.1 Synthese der Imin-Derivate.....	38
3.2.2 Mesogene Eigenschaften der synthetisierten Imine	39
3.2.3 Manipulation der Materialeigenschaften	45
3.2.3.1 Metathesereaktionen	45
3.2.3.2 Austauschreaktionen	58
3.2.3.3 Kombination der Reaktionen.....	67
3.2.4 Schlüsselergebnisse	72
3.3 Fluoreszenz in dynamisch kovalent gebundenen Flüssigkristallen	73
3.3.1 Synthese der Salicylidene	77
3.3.2 Mesogene Eigenschaften der Salicylidene.....	80
3.3.3 Photophysikalische Eigenschaften der Salicylidene	81

3.3.3.1	Photophysikalische Eigenschaften bei Raumtemperatur.....	81
3.3.4	Photophysikalische Eigenschaften bei Temperaturveränderung	84
3.3.5	Manipulation der Fluoreszenzeigenschaften mittels DCC.....	91
3.3.6	Schlüsselergebnisse	98
3.4	Spontane Symmetriebrechung in supramolekularen Flüssigkristallen	100
3.4.1	Variation des supramolekularen Bindungsmotivs	102
3.4.1.1	Synthese der Mesogene	103
3.4.1.2	Flüssigkristalline Eigenschaften	104
3.4.1.3	Schlussfolgerung	105
3.4.2	Variation der mesogenen Einheit	106
3.4.2.1	Synthese der Mesogene	106
3.4.2.2	Flüssigkristalline Eigenschaften	107
3.4.2.3	Schlussfolgerung	109
3.4.3	Variation der Endgruppe	109
3.4.3.1	Synthese der Mesogene	109
3.4.3.2	Flüssigkristalline Eigenschaften	111
3.4.3.3	Schlussfolgerung	113
3.4.4	Symmetriebrechung in supramolekularen flüssigkristallen mittels DCC 113	
3.4.4.1	Kondensationsreaktion	113
3.4.4.2	Amin austauschreaktion.....	114
3.4.5	Schlüsselergebnisse	118
4	Zusammenfassung und Ausblick	119
5	Summary and Outlook	125
6	Experimenteller Teil	129
6.1	Allgemeine Anmerkungen	129
6.2	Analytische Methoden	129
6.3	Allgemeine Synthesevorschriften (ASV)	131
6.4	Synthesen zu Kapitel 3.1	132
6.5	Synthese zu Kapitel 3.2.....	135
6.5.1	Synthese der Amin Derivate.....	135
6.5.2	Synthese der Aldehyd Derivate.....	137
6.5.3	Synthese der Imine	141
6.6	Synthesen zu Kapitel 3.3.....	156
6.7	Synthesen zu Kapitel 3.4.....	160

7 Anhang	181
Abbildungsverzeichnis.....	193
Tabellenverzeichnis.....	201
Schemataverzeichnis	202
Literaturverzeichnis.....	203
Lebenslauf.....	209

Abkürzungsverzeichnis

ACQ	„aggregation caused quenching“
Äq.	Äquivalent
AIE	Aggregations-induzierte Emission
alt.	Alternierend
ber.	berechnet
BuLi	Butyllithium
Cy	Cyclohexan
DC	„dark conglomerate“
DCC	dynamisch kovalente Chemie
DCM	Dichlormethan
DIP APCI	„direct insertion probe – atmospheric pressure chemical ionization“
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EA	Ethylacetat
EDG	elektronenschiebende Substituenten
ESIPT	„excited-state intramolecular proton transfer“
EWG	elektronenziehende Substituenten
gef.	gefunden
HBA	Wasserstoffbrückenakzeptor
HBD	Wasserstoffbrückendonator
HOMO	„highest occupied molecular orbital“
IC	„internal conversion“
IR	Infrarot
ISC	„intersystem crossing“
Kr	Kristallin
LCD	„liquid crystal display“
LCE	„liquid crystalline elastomer“
LUMO	„lowest unoccupied molecular orbital“
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
N	Nematisch
NMR	„nuclear magnetic resonance“
N _{TB}	„twist-bend“ nematisch

POM	Polarisationsmikroskopie
ppm	„parts per million“
Quan.	quantitativ
SAXS	„small angle X-ray scattering“
Sm	Smektisch
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
VR	vibronische Relaxation
WAXS	„wide angle X-ray scattering“
WW	Wechselwirkung

1 Einleitung

Ein immer wichtig werdender Aspekt in der heutigen Zeit ist die Nachhaltigkeit^[1-2] und Umweltfreundlichkeit^[3] von neuen Technologien, Prozessen oder Materialien. Dies ist insbesondere relevant, da viele vorhandene Rohstoffe limitiert sind und der Umweltaspekt immer mehr in den Vordergrund rückt.^[4-5] Viele Unternehmen setzen sich bereits bei der Entwicklung von innovativen Produkten Nachhaltigkeit als Ziel. In vielen Bereichen wie beispielsweise der Lebensmittelverpackung^[6-7] oder der Automobilindustrie^[8] sind bereits neue nachhaltigere Produkte und Prozesse etabliert. Nachhaltigkeit, Adaptivität und die Wiederverwendbarkeit von Materialien erfordern die Entwicklung neuer Produkt – und Prozesstechnologien. Hierbei spielt Nachhaltigkeit beim Anforderungsprofil eine große Rolle, da dadurch Ökosysteme erhalten werden können und natürliche Ressourcen für die Zukunft gesichert bleiben können. Hierzu gehört auch die Wiederverwendbarkeit oder auch das Recycling von Materialien. Neue Technologien sollen also erlauben Ressourcen und Energie zu sparen.^[9-10] Diese Herausforderung soll in dieser Arbeit durch Materialien mit adaptiven und reversiblen Eigenschaften adressiert werden. Veränderungen, induziert durch beispielsweise UV-Licht Bestrahlung oder der Zugabe eines Stoffes, am Material soll dazu führen, dass sich das Anwendungsprofil den gewünschten Eigenschaften anpasst. Hierdurch muss kein neues Produkt bzw. neuer Prozess entwickelt werden.^[11-12]

Ein großes Potential bei der Entwicklung nachhaltiger Materialien bieten die supramolekulare und dynamisch kovalente Chemie. Supramolekulare Materialien bilden durch schwache, nicht-kovalente Wechselwirkungen Überstrukturen aus, welche maßgeblich die Eigenschaften beeinflussen. Diese reversiblen nicht-kovalenten Überstrukturen lassen sich durch Veränderungen am System stark beeinflussen, wodurch das Material neue Eigenschaften erhalten kann.^[13-15] Angewandt werden solche Materialien bereits in der Medizin,^[16-17] Katalyse^[18-19] oder auch als molekulare Maschinen.^[20-21] Hingegen zeichnet sich die dynamisch kovalente Chemie durch reversible kovalente Bindungen aus, welche auf externe Stimuli reagieren können.^[22-23] Somit sind die supramolekulare und dynamisch kovalente Chemie geeignet für die Entwicklung adaptiver Materialien. In Hinblick auf die Anforderungen an moderne Materialien bietet hierbei der Bereich der Flüssigkristalle ein großes Anwendungspotential, denn ihre einzigartige Kombination aus kristallinen und fluiden Eigenschaften findet beispielsweise bereits eine weitverbreitete Anwendung in LCDs (Liquid Crystal Displays). So bietet sich durch die Kombination der genannten Eigenschaften mit emittierenden Eigenschaften die Möglichkeit der Entwicklung einer neuen Generation an OLED-Bildschirmen oder neuer Bio-/Chemosensoren.^[24-25]

1.1 Flüssigkristalle

Der Begriff „supramolekulare Chemie“ wurde 1978 von Jean-Marie-Lehn eingeführt und wird seitdem verwendet um die „Chemie jenseits der Moleküle“ zu beschreiben.^[14] Die supramolekulare Chemie geht über die Betrachtung einzelner Moleküle hinaus und beschäftigt sich mit der Chemie der nicht-kovalenten Bindungen und somit von Selbstassemblierungs- und -organisationsprozessen. Seine Arbeiten wurden zusammen mit C. J. Pedersen und D. J. Cram 1987 mit dem Nobelpreis der Chemie gewürdigt. Die Untersuchung der nicht-kovalenten Bindungen führte zur Erschließung vieler neuer spannender Bereiche in den verschiedensten Forschungsfeldern und erbrachte auch neue Erkenntnisse in der Entwicklung von „*smarten*“ Materialien.^[26-28] Die supramolekulare Chemie basiert auf der Assoziation von chemischen Verbindungen, welche durch ein komplexes Zusammenspiel von intermolekularen oder intramolekularen Wechselwirkungen zusammengehalten werden. So können sich aus kleinen Bausteinen komplexe supramolekulare Strukturen ausbilden, welche durch verschiedene nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden.^[29]

Eine Materialklasse, deren Eigenschaften maßgeblich durch nicht-kovalente Wechselwirkungen gesteuert wird, sind Flüssigkristalle. Durch supramolekulare Interaktionen wie Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder auch π - π -Wechselwirkungen bilden sich durch Selbstassemblierung der Moleküle geordnete/definierte Überstrukturen aus.^[24] Die erste Beobachtung von Flüssigkristallen wurde 1888 von dem österreichischen Botaniker Friedrich Reinitzer beschrieben. Er beobachtete bei Cholesterol-Derivaten vor der klaren Schmelze eine weitere trübe milchige Schmelze. In Zusammenarbeit mit dem deutschen Kristallographen Otto Lehmann konnte bestätigt werden, dass es sich bei der trüben Schmelze um einen neuen Aggregatzustand handelt – dem flüssigkristallinen. Auch wurde zu einem späteren Zeitpunkt entdeckt, dass Lipidmembranen und DNA flüssigkristalline Phasen ausbilden. Diese Beispiele demonstrieren, dass Flüssigkristalle eine bedeutende Rolle in der Natur spielen und ein neues Forschungsfeld eröffnete.^[30]

Bei Flüssigkristallen handelt es sich um ein fließfähiges Material, welche eine Orientierungsfernordnung besitzt. Das bedeutet, dass die ausgebildeten Überstrukturen Eigenschaften eines Kristalls und einer isotropen Schmelze kombinieren, folglich handelt es sich um ein anisotropes Fluid. Sie kombinieren also in einer Phase Fluidität und die elektrischen/optischen Eigenschaften von Kristallen. Der Ordnungsgrad der Moleküle in dieser Phase liegt, zwischen der einer kristallinen und isotropen Phase. Daher wird der flüssigkristalline Zustand auch als der vierte Aggregatzustand neben fest, flüssig und gasförmig bezeichnet. Da Flüssigkristalle mit Ihren Eigenschaften zwischen den beiden Aggregatzuständen liegen wird diese Phase auch als „Mesophase“ bezeichnet und Moleküle, welche eine Mesophase ausbilden, Mesogene.

Durch die Stärke und Anzahl der Wechselwirkungen kann die Ausrichtung und Packung der Moleküle beeinflusst und gesteuert werden.^[31]

1.1.1 Klassifizierungen

Die von Friedrich Reinitzer beschriebenen Cholesterolderivate können einer der zwei großen Klassen der Flüssigkristalle zugeordnet werden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um thermotrope Flüssigkristalle, welche einen Übergang in die Mesophase bei einer Veränderung der Temperatur zeigen.^[32] Die zweite Klasse neben den thermotropen Flüssigkristallen sind die lyotropen Flüssigkristalle.^[32] In einem geeigneten Lösungsmittel können amphiphile Moleküle eine flüssigkristalline Phase ausbilden, deren molekulare Ordnung durch Konzentrationsveränderungen gesteuert werden können. Da in dieser Arbeit thermotrope Flüssigkristalle beschrieben werden, soll genauer auf die möglichen flüssigkristallinen Phasen, bei Temperaturveränderung, näher eingegangen werden. Zuvor ist anzumerken, dass thermotrope Flüssigkristalle durch Moleküle ausgebildet werden, welche eine ausgeprägte Formanisotropie besitzen. Wie der **Abbildung 1** zu entnehmen ist, sind Beispiele für mögliche Molekülformen kalamitisch,^[33] diskotisch^[34] oder gebogen/bananenförmig.^[31,35] In Abhängigkeit der Molekülform können beim Heizen der Moleküle aus der kristallinen Phase eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen durchlaufen werden. Auch besteht die Möglichkeit, dass diese Phasen beim Kühlen aus der isotropen Phase entstehen. Tritt die Mesophase sowohl beim Heizen und Kühlen auf, so wird sie als enantiotrop definiert und wenn sie entweder beim Heizen oder Kühlen beobachtet wird, als monotrop. Bei den enantiotropen Phasen handelt es sich um thermodynamisch stabile Phasenübergänge und monotrope Mesophasen sind meist kinetische stabilisiert. Die verschiedenen Mesophasen unterscheiden sich in den Ordnungszuständen der Moleküle. Die Ordnung der verschiedenen Phasen nimmt beim Heizen ab, bis die Ordnung letztendendes komplett verloren ist und eine isotrope Flüssigkeit vorliegt. Genauso findet beim Abkühlen der umgekehrte Prozess statt. Aus der isotropen Flüssigkeit kann sich beim Abkühlen eine Mesophase ausbilden und beim weiteren Abkühlen kann ein Übergang in die kristalline Phase stattfinden. Bei den am häufigsten ausgebildeten Phasen der kalamitischen Flüssigkristallen handelt es sich um die smektische und nematische Phase.^[24,31]

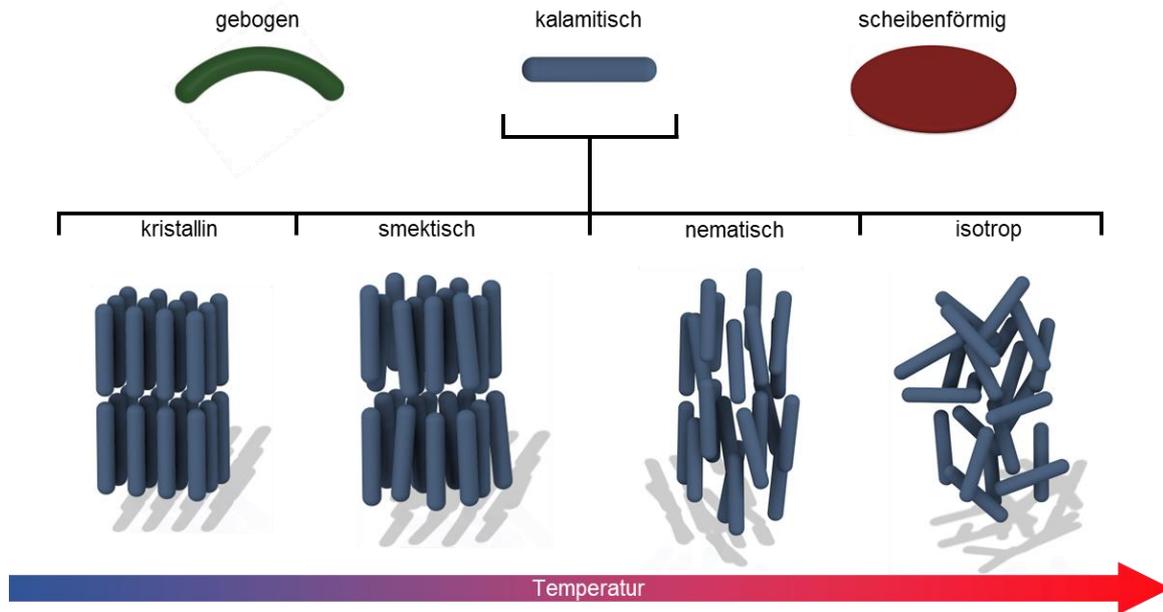


Abbildung 1 Schematische Darstellung einiger Molekülformen von Mesogenen und Klassifizierung der Mesophasen von kalamitischen Flüssigkristallen.

Die Mesophase mit der geringsten Ordnung ist die nematische Phase. Moleküle in dieser Phase besitzen lediglich eine Vorzugsorientierung entlang der Längsachse der Moleküle und sind entlang der Vorzugsorientierung frei verschiebbar. Diese Vorzugsorientierung läuft parallel zum Direktor n . Bei einer weiteren Positionsordnung in der flüssigkristallinen Phase wird eine smektische Phase erhalten. Hier sind die Moleküle zusätzlich zur Vorzugsorientierung entlang der Längsachse parallel, also in Schichten, angeordnet. Je nachdem, wie die Moleküllängsachse, also der Direktor, auf der Schichtebene steht, wird zwischen verschiedenen smektischen Phasen unterschieden. Bei einer senkrecht stehenden Molekülachse handelt es sich um eine smektisch A Phase und bei bestimmten Winkeln um eine smektisch C Phase. Zusammenfassend lässt sich über den generellen Unterschied zwischen der nematischen und smektischen Phase sagen, dass erstere in nur einer Dimension geordnet ist und zweitere in zwei Dimensionen. Darüber hinaus ist die Viskosität in smektischen Flüssigkristallen höher als in nematischen und, obwohl beide Phasen uniaxial sind, ist nur die nematische Phase magnetisierbar.^[31,36] Ist ein chirales Zentrum im Molekül vorhanden, überträgt sich die chirale Information auch in die gebildeten Überstrukturen. Ein Beispiel hierfür wäre das von Reinitzer beschriebene Cholesterol-Derivat. Die Moleküle in solchen Verbindungen bilden Schichten aus, allerdings zeigt der Direktor n in jeder Schicht in eine andere Richtung. Die Ausrichtung des Direktors verschiebt sich so, dass eine Rotation um die Längsachse stattfindet, was im Gesamten in einer helikalen Struktur resultiert. Eine Rotation um 360° wird als der chirale Pitch bezeichnet.

Ein anderer Name für diese Phase ist auch cholesterische Phase, da sie historisch zuerst bei Cholesterol-Derivaten beobachtet wurde.^[37-38]

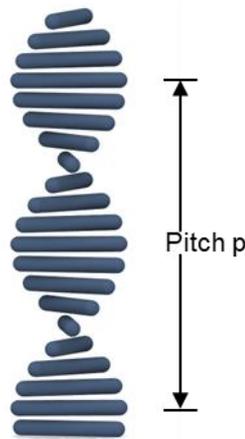


Abbildung 2 Schematische Darstellung der helikalen Struktur der cholesterischen Phase und des Pitch p . Der Pitch entspricht einer Rotation um 360° entlang der Achse.

Damit ein Molekül eine flüssigkristalline Phase zeigen kann, sind verschiedene Voraussetzungen notwendig. Kalamitische Flüssigkristalle bestehen meistens aus einem rigiden Teil (in den meisten Fällen ein aromatisches System), einem flexiblen Teil (wie beispielsweise Alkylketten) und einer endständigen polaren Gruppe. Durch die polare Gruppe werden Coulomb Wechselwirkungen ausgebildet und im Zusammenspiel mit anderen WW, wie π - π -Interaktionen, kommt es zur Ausbildung einer Mesophase. Hierbei ist ein ausgewogenes Verhältnis zwischen attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen notwendig.^[39] Ein Beispiel für einen kalamitischen Flüssigkristall ist das kommerziell erhältliche Mesogen 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (**5CB**).^[40]

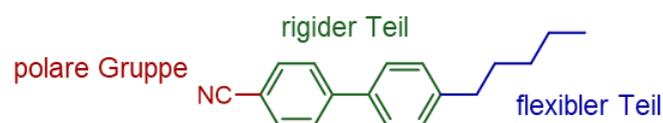


Abbildung 3 Strukturformen von 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (**5CB**) und farblich markiert der Molekülaufbau kalamitischer Flüssigkristalle.

Wie in **Abbildung 3** dargestellt besitzt dieses Molekül eine polare Endgruppe, sowie einen rigiden und flexiblen Teil. Dieses Molekül bildet eine enantiotrope nematische Mesophase beim Heizen und Kühlen von $24 - 35^\circ\text{C}$ aus.^[40]

1.2 Spontane Symmetriebrechung in flüssigkristallinen Materialien

Unter Symmetriebrechung wird im Bereich der flüssigkristallinen Materialien das Vorhandensein von chiralen Überstrukturen aus achiralen Molekülen verstanden. Das heißt, dass trotz des Fehlens einer chiralen Information im Molekül, wie beispielsweise einem chiralen Zentrum, axialer Chiralität oder planarer Chiralität, eine chirale Überstruktur entsteht. Dies steht im Gegensatz zu der chiral nematischen Phase, welche aus chiralen Molekülen gebildet oder induziert werden kann.^[41-42] Anzumerken ist hierbei, dass es sich nicht wie bei der chiral nematischen Phase um eine homochirale Phase handelt, sondern um eine Phase, bei der sich chirale Domänen mit gegensätzlichen helikalen Anordnungen ausbildet. In **Abbildung 4** ist die Morphologie der nematischen Phase, chiral nematischen Phase und der twist-bend nematischen phase (N_{TB}) gegenübergestellt. Die N_{TB} -Phase ist ein Beispiel einer flüssigkristallinen Phase, welche Symmetriebrechung zeigt.

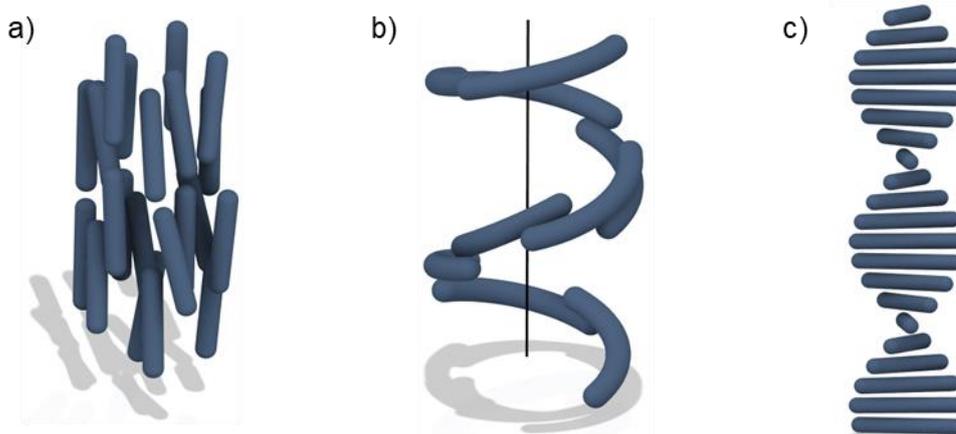


Abbildung 4 Schematische Darstellung der a) nematischen Phase, b) N_{TB} -Phase und c) chiral nematischen Phase.

Der größte Unterschied zwischen der chiral nematischen und N_{TB} -Phase liegt in der Ausbildung der helikalen Struktur (siehe **Abbildung 4**). Während die chiral nematische Phase aus sich zueinander rotierenden Schichten aufgebaut ist, entsteht die helikale Struktur in der N_{TB} -Phase durch die Rotation der gebogenen Moleküle um die Helix Achse.^[43-45]

Eines der bekanntesten Moleküle, welches die N_{TB} -phase ausbildet ist das **CB7CB**, welches in **Abbildung 5** dargestellt ist.^[46]

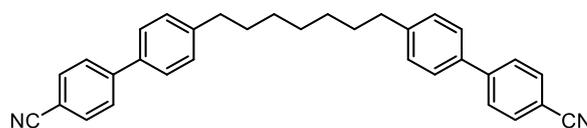


Abbildung 5 Molekulare Struktur des CB7CB.

Das Molekül zeigt eine N_{TB} -Phase von 102-103 °C und eine nematische Phase von 103-116 °C beim Aufheizen. Beim Abkühlen kann die N_{TB} -Phase in Form einer unterkühlten Phase bis 31 °C beobachtet werden.^[46] Die Grundvoraussetzung, die dieses Molekül erfüllt, ist das es eine gebogene Molekülstruktur aufweist. Dies ist durch die Verknüpfung mit Methylenspacer (-C₇H₁₄-) mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen gewährleistet. Wird ein Spacer mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen verwendet, so bildet sich keine N_{TB} -Phase aus, da hier eine lineare Molekülstruktur vorliegt. Darüber hinaus entsteht durch die zusätzlichen Nitrilgruppen eine höhere Formanisotropie, was die Ausbildung der N_{TB} -Phase unterstützt. Basierend auf vielen untersuchten kovalenten Systemen, wurde folgender Aufbau für ein gebogenes Molekül, welches eine N_{TB} -Phase ausbilden kann, vorgeschlagen.^[43]

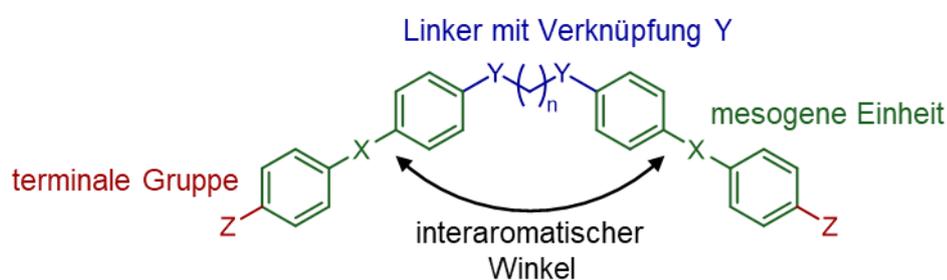


Abbildung 6 Schematischer molekularer Aufbau eines Mesogens, welches die N_{TB} -Phase ausbilden kann.

Wie der **Abbildung 6** zu entnehmen ist, bestehen diese Moleküle in den meisten Fällen aus Mesogenen Einheiten mit einer terminalen Gruppe (Z), welche über einen Alkyllinker miteinander verknüpft sind. Die mesogene Einheit kann hierbei aus einem Biphenylsystem oder anderen rigiden Systemen aufgebaut sein. Die meistgewählten Endgruppen sind Nitril- oder Alkoxygruppen, es sind aber auch Gruppen wie Fluor oder Trifluormethylgruppen verwendet worden. Die Verknüpfung des Linkers spielt bei der Ausbildung der N_{TB} -Phase eine essenzielle Rolle, da sie einen großen Beitrag zum interaromatischen Winkel (siehe Abbildung 6) leisten. Studien von Mandle *et al.* haben gezeigt, dass für die Bildung der N_{TB} -Phase optimalerweise ein interaromatischer Winkel von 125° notwendig ist.^[47] Viele Moleküle basieren auf Methylenverknüpften Linkern, aber auch Ester oder Imine (an Y) führten zur Ausbildung der N_{TB} -Phase.

Wichtig ist hierbei, dass rein Etherverknüpfte Linker selten zur Ausbildung der N_{TB} -Phase führen, da dadurch in den meisten Fällen nicht der geeignete Molekülwinkel erreicht werden kann. Damit eine gebogene Struktur in solchen Systemen vorhanden ist muss der Linker eine ungerade Anzahl an verknüpfenden Atomen aufweisen, da bei einer geraden Anzahl eine lineare Molekülstruktur vorliegen würde. Die stabilsten N_{TB} -Phasen wurden mit Molekülen erhalten, welche auf einem C7 oder C9 Spacer basierten.^[43]

1.3 Dynamisch kovalente Chemie

In der dynamisch kovalenten Chemie (DCC) werden im Vergleich zu traditionell kinetisch kontrollierten Reaktionen, reversible thermodynamische Reaktionen betrachtet. Diese Reversibilität kombiniert die Vorteile der supramolekularen Chemie mit der Robustheit der kovalenten Bindung. So bieten Systeme basierend auf der DCC die Möglichkeit schnell auf äußere Einflüsse, wie Temperatur- oder Druckveränderungen zu reagieren und zeigen gleichzeitig eine robuste mechanische Widerstandsfähigkeit. Diese Eigenschaften erlauben die Entwicklung von innovativen und adaptiven Materialien.^[22-23,48-49]

Durch die Wahl der richtigen Reagenzien und Katalysatoren bildet sich in kinetisch kontrollierten Reaktionen das Produkt über den energetisch günstigsten Reaktionsweg, also dem Übergangszustand mit der geringsten Aktivierungsenergie. Dies geschieht unabhängig von der thermodynamischen Stabilität der gebildeten Produkte. In **Abbildung 7** ist dies durch den Reaktionsweg von **A** zu **C** dargestellt.^[23]

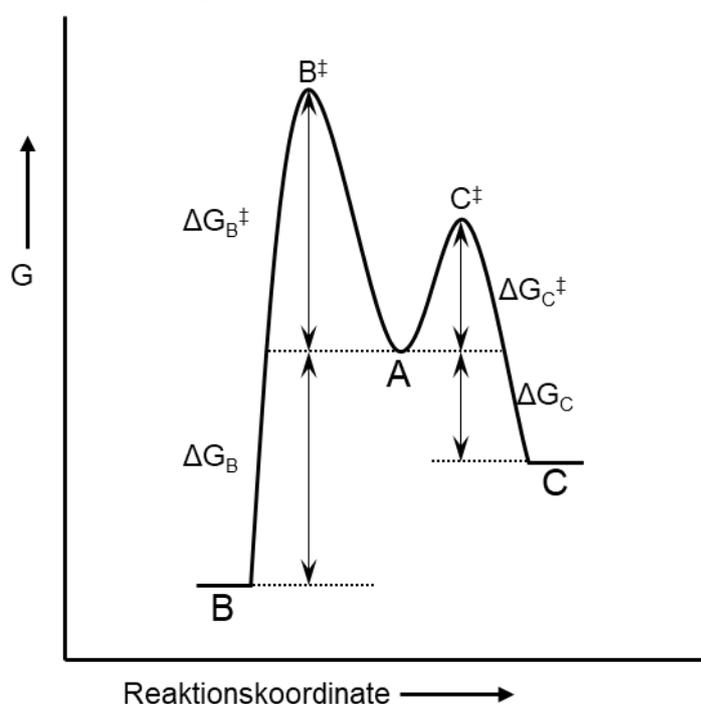


Abbildung 7 Schematisches Energiediagramm der Reaktion von A zu B oder C.^[23]

Obwohl die Bildung von **B** thermodynamisch günstiger wäre, bildet sich bei kinetisch kontrollierten Reaktionen bevorzugt Produkt **C**. Dies liegt an der geringeren Energie, die zum Erreichen des Übergangszustandes C^\ddagger im Vergleich zu B^\ddagger benötigt wird. Wird nun eine reversible Reaktion durchgeführt, bei der eine Rückreaktion von **C** zu **A** stattfinden kann, so wird sich das thermodynamisch stabilere Produkt **B** bevorzugt bilden. Das bedeutet, im Gegensatz zu kinetisch kontrollierten Reaktionen ist die Stabilität der Produkte und nicht die Energien der Übergangszustände für die Produktverteilung relevant.

Diese Reversibilität ermöglicht also, dass die Produktbildung auch noch nachträglich gezielt gesteuert werden kann. Dies kann über mehrere Wege erfolgen. Zu einem lassen sich die gewünschten Produkte durch sterische oder elektronische Einflüsse stabilisieren bzw. die Edukte destabilisieren. Durch diese Modifikationen an den Molekülen wird die thermodynamische Stabilität der Moleküle beeinflusst und folglich verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion. Es bilden sich bevorzugt die thermodynamisch stabileren Produkte. Zum anderen ist es möglich die Produktverteilung durch externe Stimuli zu beeinflussen. Hierzu kann die Temperatur, der Druck, der pH-Wert oder auch die Konzentration des Ausgangsmaterials bzw. Produkts verändert werden. Durch die genannten externen Einflüsse findet eine Störung des Gleichgewichts statt, was zur Folge hat, dass sich das System anpasst und sich ein neues Gleichgewicht mit einem neuen thermodynamischen Minimum einstellt. Beispielsweise kann das bei einer Kondensationsreaktion entstehende Wasser entfernt werden, was eine bevorzugte Bildung der Produkte mit sich ziehen würde. Diese thermodynamisch geprägte Produktverteilung ist auch auf die supramolekulare Chemie anwendbar. Der Unterschied liegt hierbei allerdings in der Reaktionskinetik. Da in der DCC kovalente Bindungen gebrochen werden müssen, wird im Gegensatz zu nicht-kovalenten Bindungen mehr Energie benötigt. Dies hat zur Folge das die dynamisch kovalenten Reaktionen im Allgemeinen langsamer ablaufen als supramolekulare Reaktionen. Dies bietet allerdings im Gegensatz zu nicht-kovalenten Bindungen die Möglichkeit die Produktverteilung zu „fixieren“, da meistens ohne einen Einfluss, wie Temperatur oder ein Katalysator, keine Reaktion stattfinden kann.^[22-23,48-49]

Für die dynamisch kovalente Chemie werden Reaktionen verwendet, welche einen reversiblen Charakter aufweisen, um einen freien Austausch unter thermodynamischer Kontrolle von einzelnen Komponenten im System zu erlauben. Dynamische Bindungen fanden bereits Anwendungen bei der Entwicklung neuer Molekularer Rezeptoren^[50], Katalysatoren^[51] oder auch Sensoren.^[52] Bei diesen Anwendungen wurde beispielsweise die Dynamik von Estern,^[53] Amiden,^[54] Boronsäureestern,^[55] Iminen,^[56] Disulfiden^[57] oder auch von Diels-Alder Reaktionen^[58] verwendet. Als Beispiel soll hier genauer auf den dynamischen Charakter von Iminen eingegangen werden, da sie in dieser Arbeit verwendet werden. In **Abbildung 8** sind die möglichen dynamischen Reaktionen dieser C-N Bindung dargestellt.^[22]

Dynamische Reaktionen von Iminen

Kondensation:



Transiminierung:



Metathese:



Abbildung 8 Darstellung der Kondensations-, Austausch- und Metathesereaktion von Iminen.

Die erste mögliche dynamische Reaktion ist die Kondensationsreaktion, also die Bildung der Iminbindung, aus einer Aldehyd- und Aminkomponente. Diese Reaktion findet unter Abspaltung von Wasser statt. Wird das Wasser aus der Reaktion entfernt, so bildet sich bevorzugt das Imin aus. In einer zweiten Reaktion kann das gebildete Imin in einer Transiminierungs- bzw. Austauschreaktion mit einem anders substituierten Amin oder Aldehyd versetzt werden, damit ein Austausch der Amin- bzw. Aldehydkomponenten stattfindet. Bei dieser Reaktion bildet sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Aminen und zwei Iminen aus. Die letzte mögliche Reaktion ist die Metathese Reaktion. Hierbei wird zu einem Imin ein anderes Imin hinzugegeben, welches sich in der Substitution sowohl in der Amin- als auch der Aldehyd-Komponente unterscheidet. Bei dieser Reaktion findet eine formale Übertragung der Reste statt, was zu der Bildung zweier neuer Imine führt. Es wird vermutet, dass die Übertragung der Reste über eine 2+2 Cycloaddition und einer anschließenden Ringspaltung stattfindet. Die gebildeten Imine stehen mit den ursprünglichen Iminen in einem thermodynamischen Gleichgewicht. In allen gezeigten Reaktionen lässt sich die Gleichgewichtslage über die thermodynamische Stabilität der Imine kontrollieren. Imine mit elektronenschiebenden Substitutionen, wie z.B. Alkoxygruppen, sind thermodynamisch stabiler als diejenigen mit elektronenziehenden Substitutionen, wie z.B. Nitro- oder Nitrilgruppen. Im Falle der letzten beiden Reaktionen kann auch durch das Entfernen der neu gebildeten Amin- bzw. Aldehydkomponente das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verschoben werden.^[23,59]

Eine verbreitete Anwendung der dynamisch kovalenten Chemie ist es dynamisch kovalente Bibliotheken zu generieren. In diesen Bibliotheken werden thermodynamische kontrollierte Mixturen durch mögliche Rekombinationen der molekularen Entitäten erhalten. Es entsteht so, durch wiederholte Dissoziations- und Rekombinationsprozesse, ein reversibles Gemisch, welches schnell auf äußere Einflüsse reagieren kann.

Insbesondere wird ausgenutzt, dass das thermodynamische Gleichgewicht solcher Bibliotheken durch die Zugabe eines Templats fixiert werden kann, wodurch eine Entität bevorzugt, gebildet wird.^[60-61] Als Beispiel sei hier die Synthese verschieden großer Cyclophane angebracht. In einem ersten Schritt haben Cacciapaglia *et al.*^[62] ein Cyclophan hergestellt, welches gelöst in Chloroform ohne Säuren stabil ist. Durch das Lösen der Verbindung in Chloroform mit Trifluormethansulfonsäure, stellte sich innerhalb weniger Stunden ein Gleichgewicht zwischen verschieden großen Cyclophanen ein. Darüber hinaus konnte auch gezeigt werden, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht unabhängig von der Anfangskonzentration und der Größe des Cyclophans ausgebildet hat. Durch die Zugabe eines Silbersalzes konnte durch eine Assemblatbildung eine Ringgröße stabilisiert werden und das Gleichgewicht zwischen den Cyclophanen fixiert werden.^[62]

Ein weiteres großes Feld, welches die Vorteile der DCC aufzeigt, sind dynamisch kovalente Polymere.^[63-64] Hierbei wird ausgenutzt, dass sich die dynamischen Verknüpfungen in den Polymeren durch äußere Einflüsse neu kombinieren lassen, was neue Eigenschaften zur Folge hat. Solche Polymere finden Anwendung in der Biomedizin oder auch als selbstheilende Materialien. 2014 stellten Rekondo *et al.*^[65] ein auf Polyurethan-basierendes selbstheilendes Polymer her, welches keinen zusätzlichen Katalysator benötigt, um das Polymer neu auszubilden. Als Quervernetzer wurde ein aromatisches Disulfid verwendet, welches endständige Amingruppen besitzt. Aromatische Disulfide sind in der Lage eine reversible Metathesereaktion einzugehen. Das bedeutet, sie können ihre Reste miteinander austauschen. Wenn das erhaltene Polymer zerrissen oder zerteilt wird und die erhaltenen Enden wieder in Kontakt gebracht werden, so verbinden sich die Kontaktflächen bereits nach zwei Stunden durch die erwähnte Metathesereaktion neu. Das neu gebildete Material kann wieder ohne das es reißt mechanischer Beanspruchung ausgesetzt werden.^[65]

1.4 Fluoreszenz

Lumineszenz ist simpel ausgedrückt die Eigenschaft eines Materials Licht in einer anderen Farbe als in der eingestrahlten Farbe auszustrahlen. In den meisten Fällen ist die Wellenlänge des emittierten Lichts größer als die des eingestrahlten Lichts. Das bedeutet, dass bei der Bestrahlung des Moleküls über verschiedene Prozesse Energie verloren geht. Um dieses Phänomen genauer zu verstehen, müssen die Prozesse bei der Bestrahlung von Molekülen betrachtet werden.^[66]

Bei der Bestrahlung von Molekülen wechselwirken sie mit elektromagnetischer Strahlung. Durch das absorbierte Licht wird Energie aufgenommen, was eine Anregung der Elektronen in einen angeregten Zustand nach sich zieht. Im angeregten elektronischen Zustand können verschiedene Energieübergänge innerhalb der diskreten Energiewerte der vibronischen Zustände stattfinden. Die Energiewerte dieser Zustände können durch eine Wellenfunktion beschrieben werden. Es ist anzumerken, dass die Anregung des Elektrons zwischen den verschiedenen Zuständen so schnell abläuft, dass keine Änderung des Kernabstandes stattfinden kann. Dies wird als das Franck-Condon-Prinzip bezeichnet.^[67]

Nach der Anregung des Elektrons in ein höheres Energieniveau eines Moleküls, finden verschiedenste Prozesse statt um eine Relaxation des angeregten Zustandes zu erlangen. Dabei kann es zur Fluoreszenz, Phosphoreszenz aber auch zu strahlungsfreien Übergängen kommen. Wird am Ende dieses Prozesses Licht emittiert (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz), handelt es sich um luminophore Materialien. Die möglichen Übergänge werden vereinfacht durch ein Jabłoński-Diagramm dargestellt (siehe **Abbildung 9**).^[68]

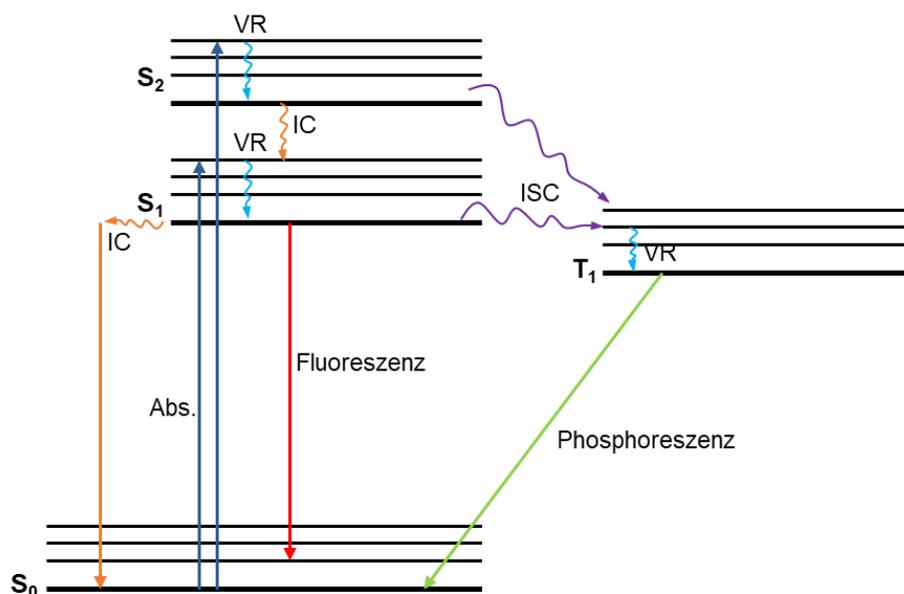


Abbildung 9 Vereinfachtes Jabłoński-Diagramm zur Veranschaulichung der möglichen Übergänge bei der Anregung eines Elektrons. Abs.: Absorption; IC: „internal conversion“; ISC: „intersystem crossing“; VR: vibronische Relaxation.

Generell findet bei der Anregung des Moleküls mit Licht zunächst ein Übergang des vibronischen Grundzustands (S_0) des Elektrons in einen angeregten Singulett Zustand (S_1 , S_2 , S_x) statt. Dieser ist in Abbildung 9 als Pfeil von dem S_0 in den S_1 oder S_2 Zustand gekennzeichnet. Im Anschluss können verschiedene Relaxationsprozesse stattfinden. Bei einer „internal conversion“ (IC) kann es nach Relaxation zurück in den S_0 Zustand zu einem strahlungsfreien Übergang kommen. Wenn kein IC stattfindet und die Relaxation aus dem angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 unter Erhalt der Spinmultiplizität möglich ist, so wird die überschüssige Energie in Form von Licht frei. In diesem Fall handelt es sich um Fluoreszenz. Alternativ kann ein spinverbotener Übergang aus dem Singulett- (S_1) in den Triplettzustand (T_1) stattfinden. Grundvoraussetzung für die Veränderung der Spinmultiplizität ist, dass der Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen gering ist. Dieser Übergang wird als „intersystem crossing“ (ISC) bezeichnet. Aus diesem Zustand können wiederum verschiedene Übergänge resultieren. Zu einem kann die Schwingungsrelaxation strahlungsfrei stattfinden und zum anderen kann der Relaxationsprozess des T_1 - in den S_0 -Zustand unter Emission stattfinden. Diese zeitlich verzögerte Emission wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Wie aus dem Jabłoński-Diagramm zu entnehmen ist, ist der Unterschied zwischen der eingestrahnten Wellenlänge und der emittierten Wellenlänge bei der Fluoreszenz oder Phosphoreszenz unterschiedlich. Dies resultiert aus der durch IC, ISC und der vibronischen Relaxation verlorenen Energie. Der Unterschied zwischen der absorbierten Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und der Wellenlänge des emittierten Lichts wird als Stokes Verschiebung bezeichnet. Bei einer kleinen Stokes Verschiebung wird in den Relaxationsprozessen nur wenig Energie verloren und bei hohen Stokes Verschiebungen ist der Energieverlust höher. Daraus resultiert, je höher die Stokes Verschiebung desto langwelliger wird das Licht. Es findet also eine bathochrome Verschiebung der Wellenlänge statt. Sehr große Stokes Verschiebungen können oftmals für eine Reaktion im angeregten Zustand des Elektrons sprechen.^[69]

Ein interessantes Phänomen bei der Fluoreszenz ist, dass die emittierte Wellenlänge unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge ist. Dies wird durch die Kasha-Regel beschrieben. Fluoreszenz findet stets aus dem S_1 -Zustand in den geringsten Vibrationszustand statt. Das bedeutet, vorherige Relaxationsprozesse führen in der Summe stets in den S_1 -Grundzustand. Da diese Relaxationsprozesse sehr schnell sind, kann davon ausgegangen werden, dass die emittierte Wellenlänge unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge ist.^[70]

Neben der Stokes-Verschiebung werden luminophore Materialien auch über die Lebenszeit der angeregten Zustände und die Quantenausbeute charakterisiert. Unter der Quantenausbeute wird das Verhältnis zwischen den absorbierten und den emittierten Photonen verstanden. Hat ein fluorophores Material eine Quantenausbeute von 1.0 (100%) so wird die gleiche Anzahl an Photonen emittiert wie absorbiert. Bei geringeren Quantenausbeuten wie beispielsweise 0.1 (10%), werden auch nur 10% der absorbierten Photonen wieder emittiert. Die Energie der restlichen 90% wird über alternative, strahlungsfreie Relaxationsprozesse gequenchet. Die Lebenszeit des angeregten Zustands beschreibt die Zeit von der Absorption des Photons über Schwingungsrelaxationen bis hin zur Emission eines Photons durch den Rückgang in den Grundzustand. Die Intensität der Emission nimmt während dieser Prozesse exponentiell ab und die Lebensdauer ist definiert als die Zeit, in welcher die Intensität auf 36.8% ($1/e$) der Startemission gesunken ist. Die gemessene Lebensdauer kann dabei Rückschlüsse geben, ob es sich beispielsweise um einen $S_1 \rightarrow S_0$ oder $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang handelt. Das bedeutet es kann zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden werden. Die Lebensdauer des angeregten Zustands bei der Fluoreszenz liegt in etwa zwischen $<10^{-10}$ und 10^{-7} s bei Phosphoreszenz von 10^{-5} bis zu 10^3 s. Die Lebensdauer bei der Phosphoreszenz ist aufgrund des ISC länger.^[68]

1.4.1 Aggregations-induzierte Emission

Viele Luminophore fluoreszieren nur in Lösung und zeigen bei der Bildung von Aggregaten einen Verlust der luminophoren Eigenschaften. Dieser Effekt wird als „aggregation-caused quenching“ (ACQ) bezeichnet. Dies trifft insbesondere auf aromatische Luminophore zu, da diese bei der Aggregation starke π - π WW zeigen, was vermehrt zu Relaxationsprozesse über strahlungsfreie Übergänge führt. Dies lässt sich beispielsweise an Perylen sehen. Eine Lösung aus Perylen in THF zeigt eine starke blaue Fluoreszenz, durch die allmähliche Zugabe von Wasser nimmt die Intensität der Fluoreszenz ab, bis sie vollständig gequenchet ist. Dies liegt an der schlechten Löslichkeit des Perylens in Wasser, was bei hohen Wasseranteilen zu einer Aggregation des Perylens führt.^[71-72]

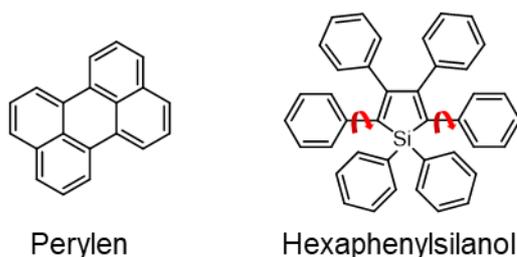


Abbildung 10 Dargestellt ist die molekulare Struktur des Perylens und des Hexaphenylsilanols. Die roten Pfeile zeigen die mögliche Rotation der Phenylrotatoren.

Da viele Anwendungen als Voraussetzung haben, dass das luminophore Material als Festkörper oder Film vorliegt, muss das ACQ umgangen werden. Tang *et al.* entwickelten 2001 das Konzept der Aggregations-induzierten Emission (AIE).^[73] In diesen Molekülen ist das umgekehrte Phänomen zu beobachten. Bei Aggregation nimmt die Fluoreszenz zu und in Lösung wird sie gequenchet. Als Beispiel zur Erklärung sei hier das Hexaphenylsilanol angebracht. Durch die Propellerform der Moleküle werden durch Aggregation strahlungsfreie Übergänge unterdrückt. Dies geschieht durch die Hinderung der intermolekularen Bewegung (RIM) bei der Aggregation, da die freie Rotation der Phenylrotatoren unterdrückt wird. In Lösung hingegen kann diese freie Rotation der Phenylgruppen stattfinden. Durch die Aggregation können Prozesse wie Rotation oder auch Vibration, also strahlungsfreie Übergänge, unterdrückt werden. Hierdurch ist es wieder erlaubt Licht in Form von Fluoreszenz oder phosphoreszenz zu emittieren.^[74-75]

1.4.2 Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT)

Mechanistisch sind in der Literatur verschiedenste Fluoreszenz Mechanismen beschrieben. Hierbei handelt es sich unter anderem um PET („photoinduced electron transfer“),^[76] FRET (Förster resonance energy transfer)^[77-78] und ICT („internal charge transfer“).^[79] Alle drei Mechanismen haben gemeinsam, dass sie eine kleine Stokes Verschiebung von etwa 25 nm zeigen. Der ESIPT-Mechanismus („excited state intramolecular proton transfer“) hingegen zeigt eine sehr große Stokes-Verschiebung und verbesserte Quantenausbeuten. Dies liegt an dem zugrunde liegenden photochemischen Prozess, welcher nach der Absorption eines Photons stattfindet.^[80-81] In **Abbildung 11** ist eine schematische Darstellung verschiedener möglicher ESIPT Motive dargestellt.

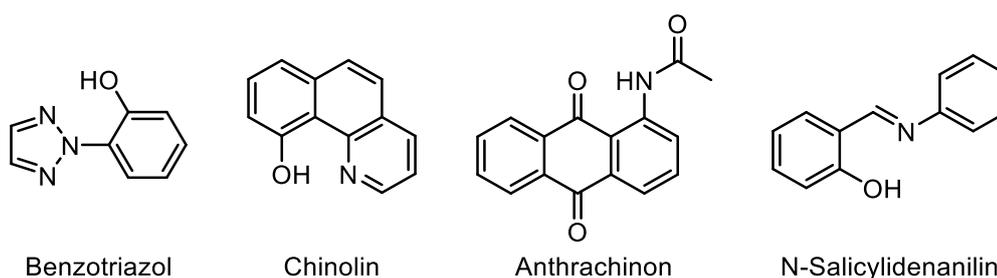


Abbildung 11 Darstellung verschiedener ESIPT-Motive.

Moleküle, deren Fluoreszenzmechanismus auf dem ESIPT basieren, sind meistens aus einem Wasserstoffbrückendonator, wie einer Hydroxygruppe, und einem Wasserstoffbrückenakzeptor aufgebaut. Die Gemeinsamkeit aller dargestellten Motive ist, dass eine Keto-Enol Tautomerie stattfinden kann. Induziert wird diese Tautomerie durch die Absorption eines Photons.

Im Grundzustand liegen diese Verbindungen in ihrer Enol-Form, bzw. Keto-Form bei Anthrachinon, vor und nach der Absorption eines Photons, findet im angeregten Zustand ein Protonentransfer statt.^[81] Dies liegt an der veränderten Basizität bzw. Azidität im angeregten Zustand des Akzeptors bzw. Donators. Es resultiert eine Translokation des Protons.

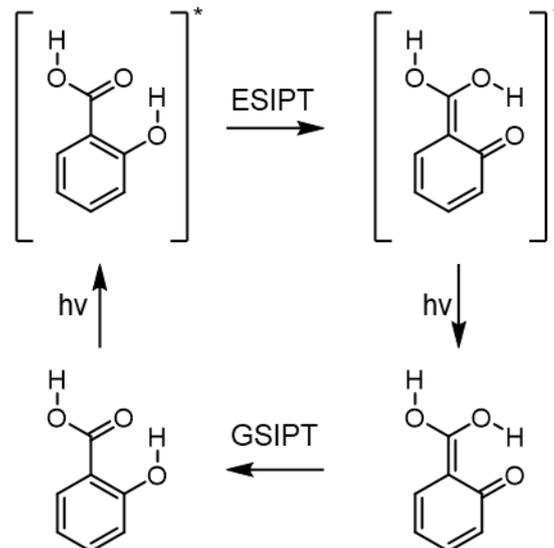


Abbildung 12 Vierstufige Prozess des ESIPT Mechanismus bei Anregung mit Licht.

In **Abbildung 12** ist dieser vierstufige Prozess, am Beispiel eines Salicylidenes dargestellt. Nach der Absorption eines Photons, befindet sich das Molekül in einem angeregten Zustand. Durch die Veränderung der Basizität/Azidität des Akzeptors/Donators findet der Protonentransfer statt. Nun liegt das Molekül im angeregten Zustand in der Keto-Form vor. Die Relaxation des angeregten Elektrons aus diesem angeregten Zustand in den Grundzustand resultiert in der Emission von Photonen. In der nicht mehr angeregten Keto-Form findet dann ein GSIPT („ground state intramolecular proton transfer“) statt, da sich die Basizität/Azidität wieder umgekehrt hat. Durch den Protonentransfer im angeregten Zustand wird eine hohe Menge Energie benötigt, was in einer hohen Stokes Verschiebung resultiert.^[82-83]

2 Zielsetzung

In der heutigen Zeit wird Nachhaltigkeit und Effizienz immer wichtiger, daher liegt ein großer Fokus in vielen Feldern auf adaptiven und responsiven Materialien. Sie haben den großen Vorteil, dass deren Materialeigenschaften gezielt manipuliert werden können. Insbesondere bei der Entwicklung neuer Materialien im Bereich der supramolekularen und dynamisch kovalenten Chemie spielt die Adaptivität eine immer wichtigere Rolle. Die ausgebildeten Bindungen sind in der Lage durch äußere Einflüsse sich so umzustrukturieren, dass der stabilste Zustand mit der niedrigsten freien Energie erreicht wird. Das bedeutet, diese Materialien können sich Einflüssen wie Temperatur oder Licht anpassen und können folglich ihre Eigenschaften verändern. Viele Beispiele lassen sich hierfür in der supramolekularen und dynamisch kovalenten Chemie finden, wie bei der Entwicklung von molekularen Käfigen,^[84-85] Makrozyklen^[86-87] oder Polymeren und Elastomeren.^[64,88] In **Abbildung 13** ist das allgemeine Konzept der Eigenschaftsmanipulation dargestellt.

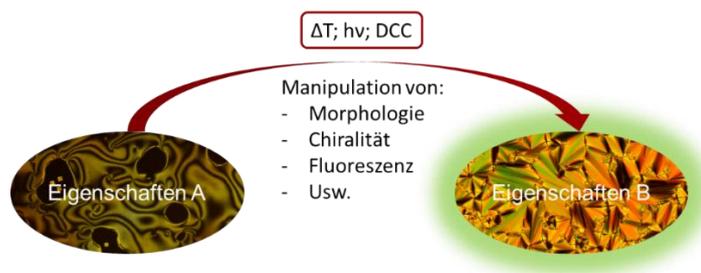


Abbildung 13 Konzept der Eigenschaftsmanipulation eines adaptiven oder responsiven Materials.

Eine Herausforderung im Bereich der supramolekularen Flüssigkristalle bleibt die Vorhersage von Struktureigenschaftenbeziehungen und das responsive Verhalten gegenüber UV-Licht. Deswegen sollen im ersten Teil der Arbeit supramolekulare Flüssigkristalle auf Basis von natürlich vorkommenden polyphenolischen Verbindungen untersucht werden. Durch die Betrachtung des Einflusses der Anzahl und der Position der Wasserstoffbrückendonatoren und die Konnektivität der Kerneinheiten auf die flüssigkristallinen Eigenschaften sollen neue Erkenntnisse zu Struktureigenschaftenbeziehungen gewonnen werden. Basierend auf diesen Ergebnissen soll im Anschluss das responsive Verhalten gegenüber UV-Licht untersucht werden. Es soll betrachtet werden, ob die Natur der Mesophase durch Bestrahlung verändert werden kann.

Einige Arbeiten zeigten bereits das Anwendungspotential der dynamisch kovalenten Chemie im Bereich der LCEs, allerdings wurde das Konzept im Rahmen von niedermolekularen Flüssigkristallen nur in einigen wenigen Beispielen betrachtet.

Um diese Lücke adaptiver niedermolekularer flüssigkristalliner Materialien zu schließen, sollen im zweiten und dritten Teil dieser Arbeit Materialien hergestellt werden, dessen Eigenschaften gezielt über die DCC manipuliert werden können. Es soll in diesen Materialien die Dynamik der Iminbindung ausgenutzt werden.

Zunächst soll im ersten dieser beiden Kapitel die Grundlagen für die Eigenschaftsmanipulation mittels DCC gelegt werden. Es sollen drei Möglichkeiten der Manipulation mittels DCC betrachtet werden. Kondensationsreaktionen sollen dazu verwendet werden *in-situ* flüssigkristallines Material zu erzeugen. Die Eigenschaften dieser Materialien sollen im Anschluss über Austauschreaktionen und Metathesereaktionen manipuliert werden. Hierfür wird entsprechend der Reaktion entweder ein Amin/Aldehyd oder Imin zugegeben. Die Eigenschaftsmanipulation wird in Hinblick auf die Reaktivität der Imine und Veränderung der flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. Zum Abschluss sollen die verschiedenen Reaktionen kombiniert werden, um zu demonstrieren, dass die DCC ein geeignetes Werkzeug zur Eigenschaftsmanipulation ist.

Im zweiten dieser Kapitel sollen die zuvor ermittelten grundlegenden Erkenntnisse über die DCC in niedermolekularen Flüssigkristallen erweitert werden. Neben den flüssigkristallinen Eigenschaften sollen im Zuge dieses Kapitels auch luminophore Eigenschaften eines Materials manipuliert werden. Über Kondensationsreaktionen sollen zunächst Salicylidene hergestellt werden, welche über einen AIE-Mechanismus fluoreszieren. Hierbei soll der Einfluss verschiedener Substitutionen an der Aminkomponente auf die Fluoreszenzeigenschaften betrachtet werden. Die luminophoren Eigenschaften sollen zusätzlich in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. In einem darauffolgenden Schritt sollen Aminaustauschreaktionen zur *in-situ* Manipulation der erhaltenen Fluoreszenzeigenschaften verwendet werden. Darüber hinaus soll das Anwendungspotential dieses Konzepts anhand eines Beispiels demonstriert werden.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit soll der Aspekt der spontanen Symmetriebrechung in supramolekularen N_{TB} -Phasen betrachtet werden. Struktureigenschaftsbeziehungen zu dieser Phase wurden bisher in der Literatur nur in kovalenten Systemen genauer beschrieben und supramolekulare N_{TB} -Phasen zu generieren bleibt eine Herausforderung. Studien zu Struktureigenschaftsbeziehungen in supramolekularen N_{TB} -Systemen befinden sich noch im Anfangsstadium. Im Rahmen dieses Kapitels soll der Einfluss der mesogenen Einheit, des supramolekularen Bindungsmotivs und der terminalen Gruppe auf die Ausbildung von N_{TB} -Phasen in gebogenen Molekülen systematisch betrachtet werden. In einem letzten Schritt sollen die erhaltenen Erkenntnisse verwendet werden, um spontane Symmetriebrechung in Flüssigkristallen über die DCC zu realisieren. Es sollen auf Basis vorheriger Ergebnisse Kondensations- und Aminaustauschreaktionen verwendet werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Photoschaltung von supramolekularen Flüssigkristallen

Die Verwendung von photoaktiven Substanzen in flüssigkristallinen Systemen erlaubt externe Kontrolle über verschiedenste Eigenschaften. Beispielsweise kann hierdurch Einfluss auf die Ausrichtung der Moleküle ausgeübt werden, was bei der Entwicklung neuartiger molekularer Aktuatoren^[89-90] oder bildspeichernde Materialien^[91] verwendet wurde. Azobenzole sind hierbei eine weit verbreitete Molekülstruktur, welche sowohl in kovalenten als auch in supramolekularen Materialien zur Synthese photoresponsiver Materialien verwendet werden. Sie zeigen eine photoinduzierte *trans-cis* Isomerie, bei der eine Geometrieänderung der kalamitischen Struktur des *trans*-Isomers in eine gebogene Form des *cis*-Isomers stattfindet. Diese Eigenschaft wurde schon in verschiedenen Materialien genutzt. So konnte die Verwendung dieser Substanzklasse Fortschritte in den Bereichen der photoresponsiven Polymere oder Flüssigkristalle^[92-93] vorantreiben.^[94-97]

Beispielsweise zeigten Sung *et al.*^[98] 2002 den Einfluss der Inkorporation von Azobenzolen in einen flüssigkristallinen Host. 4-Butyl-4'-methoxyazobenzol wurde als photoschaltbarer Dotierstoff und **5CB** als flüssigkristallines Host Material verwendet. Beide Verbindungen sind in **Abbildung 14** dargestellt.



Abbildung 14 Molekülstrukturen von 5CB (links) und 4-Butyl-4'-methoxyazobenzol (rechts).

Sie nutzten den Dotierstoff in verschiedenen Konzentrationen im Host und untersuchten den Einfluss von UV-Bestrahlung auf die flüssigkristallinen Eigenschaften. Hierbei stellte sich heraus, dass die reversible Geometrieänderung des Azobenzols die Flüssigkristallinität stört und für einen Übergang von der nematischen in die isotrope Phase ($N \rightarrow I$) verantwortlich ist. Bereits 3 mol% des Dotierstoffs reichten aus, um diesen Übergang bei Bestrahlung hervorzurufen.

Im Hinblick auf die Entwicklung von neuen supramolekular gebundenen Mesogenen mit photoresponsiven Eigenschaften lassen sich Azopyridin Derivate als Halogen- oder Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren verwenden.^[99-100] So wurden sie 2004 von Cui *et al.*^[101] zur Darstellung von supramolekularen Polymeren mit flüssigkristallinen Eigenschaften verwendet. In **Abbildung 15** sind 2 Beispiel Assemblate dargestellt.

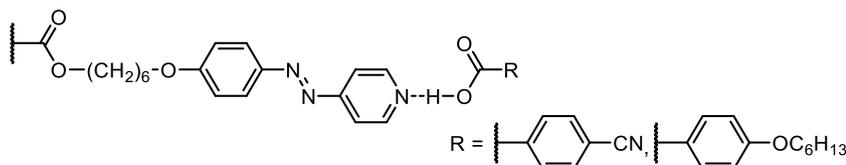


Abbildung 15 Das von Cui *et al* verwendete Polymer (gezeigt ist für die Übersicht nur eine funktionale Einheit) und zwei Beispiele der verwendeten Carbonsäuren.^[101]

In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass zur Assemblierung des Polymers, welche die Azopyridin-Komponente enthält, verschiedene Carbonsäuren verwendet werden können. Die so entstandenen flüssigkristallinen Polymeren reagieren auf UV-Bestrahlung mit einem Verlust des anisotropen Verhaltens aufgrund eines Übergangs von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Phase.

Andere Arbeiten konnten zeigen, dass *para*-substituierte Azopyridine verwendet werden können, um niedermolekulare photoschaltbare Flüssigkristalle zu erhalten. Pfletscher *et al.*^[102-103] untersuchte hierbei den Einfluss von polyphenolischen Verbindungen mit Azopyridinen auf die Ausbildung von flüssigkristallinem Verhalten. Auch hier konnte die *trans-cis* Isomerie der Azokomponente verwendet werden, um zwischen dem flüssigkristallinen und isotropen Zustand reversibel zu schalten. Auf Basis dieser Arbeiten sollen in diesem Kapitel weitere Untersuchungen zur Verwendung von polyphenolischen Verbindungen zur Generierung supramolekularer Flüssigkristalle durchgeführt werden. Diese Arbeiten wurden in Kooperation mit Jan Balszuweit aus der Arbeitsgruppe von Prof. Jens Voskuhl durchgeführt und wurden bereits publiziert.^[104-105] Als Wasserstoffbrückendonatoren sollen einige der natürlich vorkommenden polyphenolischen Verbindungen aus der Gruppe der Stilbenoide und Chalkone verwendet werden. Namentlich handelt es sich bei den Chalkonen um Butein (**But**) und Isoliquiritigenin (**Iso**) und bei den Stilbenoiden um Resveratrol (**Res**), Oxyresveratrol (**Oxy**) und Piceatannol (**Pic**). Als Wasserstoffbrückenakzeptoren sollen neben den bereits genannten Azopyridinen auch Stilbazole auf Pyridyl-basis verwendet werden. Stilbazole haben in vergangenen Arbeiten gezeigt, dass sie in supramolekularen Systemen als Promesogene fungieren können. In **Abbildung 16** ist das Konzept dieses Kapitels dargestellt.

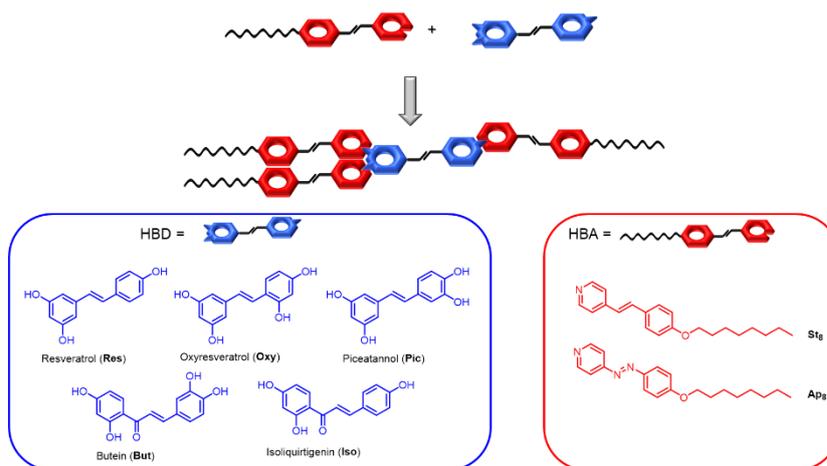
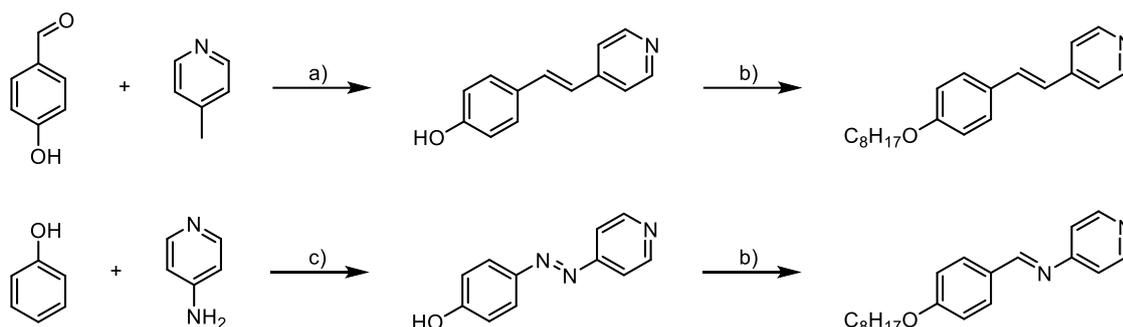


Abbildung 16 Konzept zur Untersuchung von photoschaltbaren Flüssigkristallen. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.

Die erhaltenen supramolekularen Assemblate sollen mit Hinblick auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen untersucht werden, da es bis heute eine Herausforderung darstellt Vorhersagen über die Eigenschaften supramolekularer Flüssigkristalle zu treffen. Hierbei soll der Einfluss der Konnektivität, also der Verbrückung der aromatischen Einheiten der Polyphenole, und der Position der Hydroxylgruppen auf die flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht werden. Darüber hinaus sollen die erhaltenen Assemblate auf ihre Schaltbarkeit mit UV-Licht untersucht werden. Zu einem soll der Einfluss der reversiblen *trans-cis* Photoisomerisierung der Azopyridine auf die Flüssigkristallinität untersucht werden und zum anderen soll die Möglichkeit der irreversiblen Zyklisierungsreaktion des Resveratrols betrachtet werden. Diese beiden Möglichkeiten sollen dazu verwendet werden, die Natur der Mesophase und den Temperaturbereiche der Mesophase zu beeinflussen.

3.1.1 Synthese der supramolekularen Assemblate

Die als Wasserstoffbrückendonator (HBD) verwendeten Stilbenoide und Chalkone unterscheiden sich in der Verbrückung der aromatischen Einheiten. Während Stilbenoide über ein Stilbengerüst miteinander verknüpft sind, besitzen die Chalkone eine zusätzliche Carbonylfunktionalität im verbrückenden Element. Die verwendeten HBDs sind kommerziell erhältlich. Als HBAs wurden Stilbene und Azoverbindungen verwendet, welche jeweils eine Pyridineinheit und eine Alkoxy substitution besitzen. Die Stilbene **St8** und **St9** wurden ausgehend von 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Methylpyridin über eine Knoevenagel-Kondensation und anschließender O-Alkylierung mittels Williamson Ethersynthese, synthetisiert. Die durchgeführte Synthese lief analog zur Literatur ab.



Schema 1 Synthese der HBAs. a) 1. Ac_2O , 24 h, $170\text{ }^\circ\text{C}$; 2. KOH , MeOH , 1.5 h, reflux; 3. HCl b) $\text{BrC}_8\text{H}_{17}$, K_2CO_3 , $90\text{ }^\circ\text{C}$ c) NaOH , H_2O , HCl , NaNO_2 .

Zur Herstellung der supramolekularen Assemblate wurden die HBAs und HBDs entsprechend der Anzahl an möglichen Wasserstoffbrückenbindungen in den Verhältnissen 1:1; 1:2; 1:3 und 1:4 vermischt und durch langsames Verdampfen aus einer Acetonlösung erhalten. Es wurden 36 supramolekulare Assemblate hergestellt. Die Verifizierung der Assemblatbildung erfolgte über IR-Spektroskopie und wird exemplarisch an **Res(St8)₃** in **Abbildung 17** illustriert.

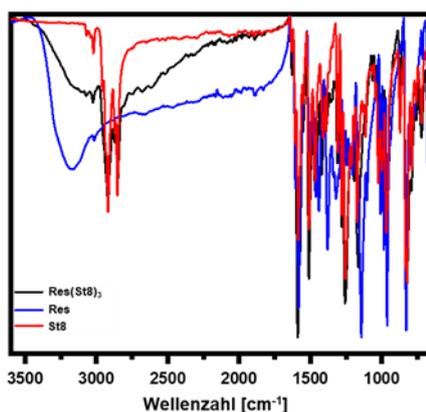


Abbildung 17 IR-Spektren von **Res(St8)₃**, **St8** und Resveratrol. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChEmE) and the Royal Society of Chemistry.

Wie dem IR-Spektrum zu entnehmen, zeigt das Resveratrol **Res** eine breite Bande bei 3200 cm^{-1} , welche durch den freien Hydroxylgruppen zugeordnet werden kann. Nach der Assemblierung durch **St8** zu **ResSt8** hat sich diese Bande auf 3100 cm^{-1} verschoben und sich deutlich verschärft. Dies und die zusätzliche Bande bei 2650 cm^{-1} deuten auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen hin. Ähnliches wurde für die anderen 35 Assemblate der Studie beobachtet.

Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels konnten während der Herstellung der 1:2 Assemblate für **Pic(St8)₃** und **Pic(Ap8)₃** Einkristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenbeugung analysiert wurden. **Pic(Ap8)₃** co-kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je 4 Molekülen in einer Elementarzelle und **Pic(St8)₃** in der Raumgruppe $P-1$. Die Kristallstrukturen sind in **Abbildung 18** dargestellt.

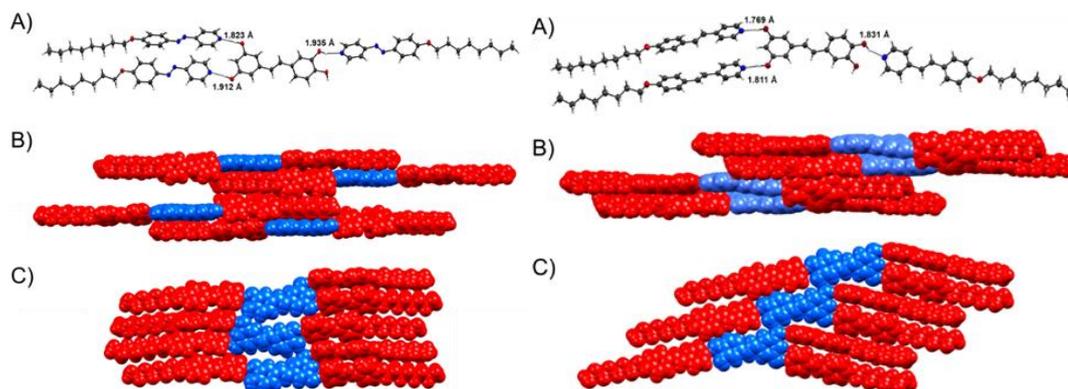


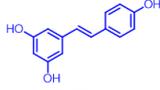
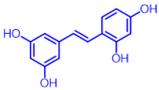
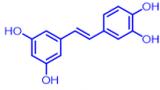
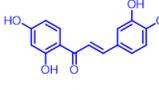
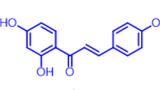
Abbildung 18 Repräsentative Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **Pic(St8)₃** und **Pic(Ap8)₃**. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.

Zunächst ist festzuhalten, dass die erhaltene Kristallstruktur des **Pic(Ap8)₃** und **Pic(St8)₃** ebenfalls die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen verifiziert. Die Bindungslängen zwischen den Hydroxylgruppen des Piceatannols und des Pyridins (O—N) in **Pic(Ap8)₃** betragen 1.823, 1.912 und 1.935 Å, was einer typischen Wasserstoffbrückenbindungslänge entspricht. Darüber hinaus wurde an der nicht besetzten freien Hydroxylgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei benachbarten Piceatannol-Einheiten mit einer Bindungslänge von 1.950 Å erhalten. Auch zeigte sich bei der Betrachtung der molekularen Packung, dass eine lineare Anordnung der Moleküle stattfindet, welche durch verschiedene CH- π und π - π WW stabilisiert wird. Im Gegensatz zu **Pic(Ap8)₃** zeigt **Pic(St8)₃** kürzere Wasserstoffbrückenbindungsängen (O—N) von 1.769, 1.811 und 1.831 Å. Trotz der ähnlichen Struktur kommt es bei der Packung der Moleküle zu einer parallelen Orientierung mit leicht angewinkelten Assemblaten. Bei dieser Anordnung sind die Einheiten immer leicht versetzt zueinander. Durch die OH-O Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Piceatannoleinheiten und CH- π WW zwischen den Pyridinen und Pyridin-Phenylringen wird diese Anordnung unterstützt. Auch sorgen weitere CH- π und π - π WW für eine zusätzliche Stabilisierung.

3.1.2 Struktur Eigenschaftsbeziehungen

Um die Struktur Eigenschaftsbeziehungen der Assemblate aufzuzeigen, wurde zunächst das Schmelzverhalten mittels Polarisationsmikroskopie (POM) und dynamische Differenzkalometrie (DSC) untersucht. Durch ein homogenes oder inhomogenes Schmelzverhalten können Rückschlüsse auf die Bildung der supramolekularen Assemblate gezogen werden. Ein inhomogenes Schmelzverhalten weist auf Segregationsvorgänge und Phasentrennung beim entsprechenden Gemisch aus HBAs und HBDs hin. In der nachfolgenden **Tabelle 1** ist dargestellt, ob die erhaltenen Assemblate ein homogenes oder heterogenes Schmelzverhalten zeigen.

Tabelle 1 Darstellung des homogenen/inhomogenen Schmelzverhaltens der verschiedenen supramolekularen Assemblate. Die gezeigten Verhältnisse entsprechen HBD : HBA. Kreuz = inhomogen; Haken = homogen.

	 Res	 Oxy	 Pic	 But	 Iso
1 : 1	x	x	x	x	x
1 : 2	x	x	x	x	x
1 : 3	✓	✓	✓	✓	✓
1 : 4	–	✓	x	x	–

Es zeigte sich, dass die 1:1 und 1:2 Assemblate kein homogenes Schmelzverhalten aufwiesen. Neben dem Schmelzpunkt des Assemblats ist noch ein weiterer Schmelzpunkt zu beobachten, welcher in etwa mit den Schmelzpunkten der freien HBDs übereinstimmt. Die 1:3 Gemische zeigten in allen Fällen ein homogenes Schmelzverhalten. Die 1:4 Gemische, bei den HBDs mit mehr als drei Hydroxylgruppen, zeigten nur homogenes Schmelzverhalten bei den Oxyresveratrol Assemblaten. Bei den 1:4 Assemblaten mit Piceatannol und Butein wurden zwei Schmelzpunkte erhalten. Der niedrigere Schmelzpunkt deutet auf noch freie HBAs hin (Smp. **St8** = 92 °C; Smp. **Ap8** = 68 °C) und der zweite Schmelzpunkt entspricht den 1:3 Assemblaten. Der Grund für das beschriebene Schmelzverhalten könnte die bevorzugte Ausbildung der 1:3 Assemblate sein. Einen ersten Hinweis hierauf gaben die bereits beschriebenen Kristallstrukturen der 1:3 Assemblate des **Pic**, da sie aus den 1:2 Gemischen erhalten wurden.

Ein Grund für die nicht homogen schmelzenden 1:4 Assemblate könnte die Position der Hydroxylgruppe sein. Im Gegensatz zu **Oxy**, sind im **Pic** und **But** vicinale Hydroxylgruppen vorhanden. Damit eine Koordination eines weiteren **St8** oder **Ap8** stattfinden könnte, müsste in direkter Nachbarschaft eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet werden. Es kann zwei Ursachen geben, warum keine Koordination stattfindet. Zu einem könnte eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei **Pic** oder **But** Einheiten stattfinden, wie in den beschriebenen Kristallstrukturen von **Pic(Ap8)₃** oder **Pic(St8)₃**. Zum anderen könnten repulsive Wechselwirkungen zwischen den benachbarten HBAs für die Bildung des 1:3 Assemblates sorgen. Auf Grundlage der hier erhaltenen Ergebnisse wird in den darauffolgenden Ausführungen lediglich auf die 1:3 Assemblate eingegangen.

3.1.2.1 Einfluss der Position der Hydroxylgruppen

Um den Einfluss der Position und Anzahl der Hydroxylgruppen genauer beschreiben zu können, soll zunächst kurz auf den Einfluss der HBAs auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der 1:3 Assemblate eingegangen werden. In **Abbildung 19** sind die Übergangstemperaturen beim Abkühlen der 1:3 Assemblate zusammengefasst.

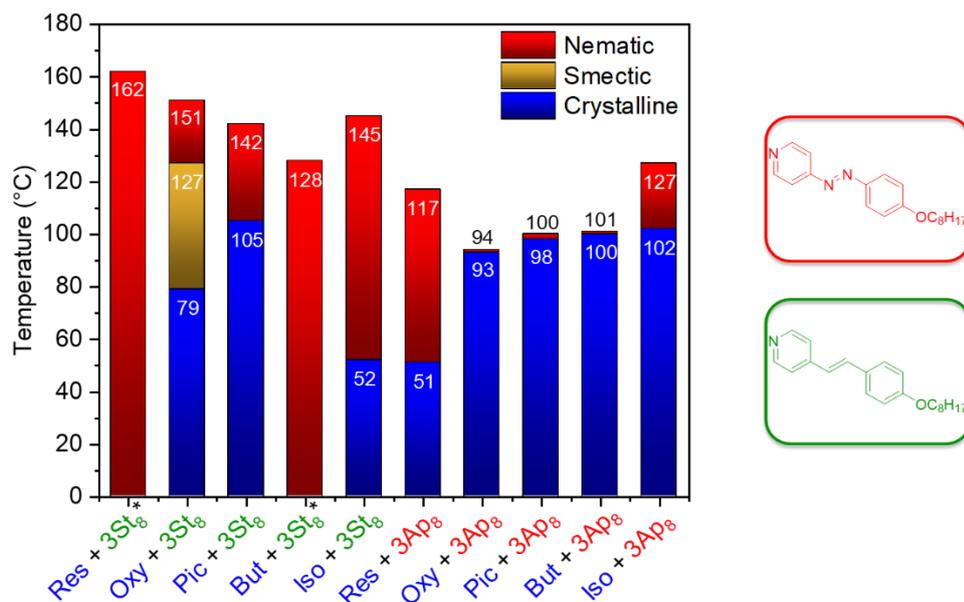


Abbildung 19 Zusammenfassung der flüssigkristallinen Eigenschaften der supramolekularen 1:3 Assemblate. Die dargestellten Übergangstemperaturen wurden mittels POM im Abkühlvorgang bestimmt. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (ICHEM) and the Royal Society of Chemistry.

Vor der Herstellung der supramolekularen Assemblate zeigten weder die reinen HBAs noch HBDs flüssigkristalline Eigenschaften. Hingegen zeigten alle 1:3 Assemblaten flüssigkristallines Verhalten. In allen Fällen bildete sich eine nematische Phase aus, lediglich **Oxy(St)₈** zeigte eine zusätzliche smektische Phase. Ein Vergleich der **St₈**- und **Ap₈**-Assemblate zeigt einen signifikanten Unterschied in der Stabilität der Mesophase auf. Die **Ap₈**-Assemblate zeigten lediglich monotropes flüssigkristallines Verhalten und auch der Temperaturbereich der Mesophase ist deutlich schmaler als der der entsprechenden **St₈**-Assemblate. Das monotrope Verhalten deutet auf eine thermodynamisch nicht begünstigte Phase hin. Die Kristallisation ist gegenüber der Mesophase bevorzugt. Dieses Verhalten wurde bereits in ähnlichen Systemen beobachtet. Durch die freien Elektronenpaare der Azo-Verknüpfung kommt es zu repulsiven Wechselwirkungen, welche letzten Endes zu einer Destabilisierung der Mesophase führen.^[104,106] Aus diesem Grunde werden in den

darauffolgenden Diskussionen lediglich die Struktureigenschaftenbeziehungen der **St8** Assemblate berücksichtigt.

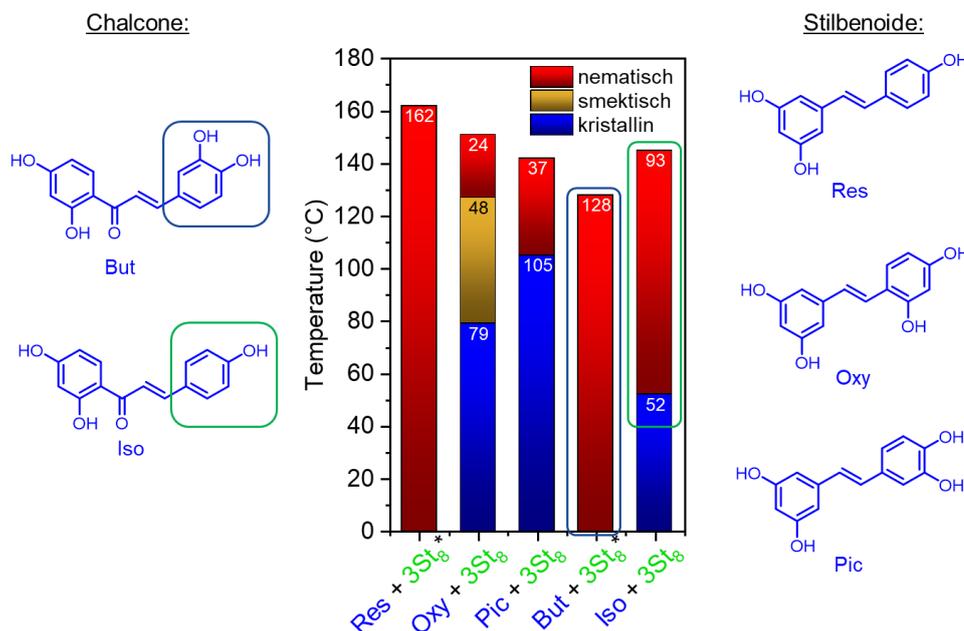


Abbildung 20 Zusammenfassung der flüssigkristallinen Eigenschaften der supramolekularen 1:3 **St8** Assemblate. Die dargestellten Übergangstemperaturen wurden mittels POM im Abkühlvorgang bestimmt. Kühlrate: 10 °C/min

In **Abbildung 20** sind die flüssigkristallinen Eigenschaften der **St8** Assemblate nochmals hervorgehoben. Die gezeigten Stilbenoide variieren lediglich in der Anzahl und Position der Hydroxylgruppen an der zweiten aromatischen Einheit. **Oxy** und **Pic** besitzen im Vergleich zu **Res** eine zusätzliche Hydroxylsubstitution. **Res(St8)₃** zeigte eine enantiotrope nematische Phase mit einem Klärpunkt bei 162 °C. Beim Abkühlen fand ein Übergang in einen glasartigen Zustand statt, welcher die typische „Schlieren“-Textur der nematischen Phase beibehält. Auch **Pic(St8)₃** zeigte eine enantiotrope nematische Phase. Was hier allerdings auffällt ist, dass neben einer Verringerung des Klärpunktes um 11 °C der Temperaturbereich der Mesophase, im Vergleich zu **Res(St8)₃**, signifikant verringert wurde. Dieser beträgt 37 °C (142 – 105 °C) und es fand kein Übergang in einen glasartigen Zustand statt, stattdessen wurde eine Kristallisation beobachtet. Beim **Oxy(St8)₃** wurde ähnliches beobachtet. Im Vergleich zu **Res(St8)₃** verringerte sich der Klärpunkt um 20 °C und die Kristallisation setzte bei 79 °C ein. Allerdings ist ein deutlicher Unterschied, dass sich neben der nematischen Phase, beim weiteren Abkühlen, auch eine smektische Phase ausbildet. Unter dem Polarisationsmikroskop macht sich dies durch einen Übergang der „Schlieren“-Textur in eine fokal konische bemerkbar. In **Abbildung 21** sind die nematische und smektische Phase dargestellt.

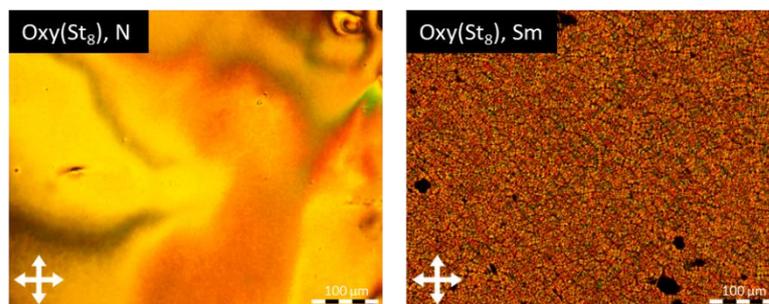


Abbildung 21 POM Aufnahmen des Komplexes **Oxy(St₈)₃** beim Abkühlen in der nematischen Phase (N) und der smektischen Phase (Sm). Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.

SAXS-Messungen verifizierten den Übergang der nematischen in die smektische Phase. Der erhöhte Klärpunkt des Piceatannol Assemblats könnte sich auf die freie Hydroxylgruppe zurückgeführt werden. Wie in der Kristallstruktur ersichtlich finden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Piceatannol Einheiten statt, welche für eine höhere Kristallisationstemperatur sorgen könnten.

Die Assemblate der Chalkone **Iso** und **But** zeigten jeweils eine nematische Phase unter dem Polarisationsmikroskop. **Iso** zeigte eine enantiotrope nematische Phase von 145 – 52 °C beim Abkühlen und **But** eine monotrope nematische Phase ab 128 °C, welche in einen glasartigen Zustand übergeht, welche die nematische Textur erhält. Das Substitutionsmuster der Hydroxylgruppen von **Iso** ist vergleichbar mit dem des **Res** und das Muster des **But** mit **Pic**. Diese Verbindungen untereinander unterscheiden sich in ihrer Konektivität. Die freie vicinale Hydroxylgruppe des **But(St8)₃** scheint nicht wie im Fall des **Pic(St8)₃** Assemblats die Kristallisationstemperatur zu erhöhen, sondern sie zu stören. Ebenfalls verringert die zusätzliche Verknüpfung im **Iso(St8)₃** im Vergleich zu **Res(St8)₃** den Klärpunkt und erhöht auch die Kristallisationstemperatur, es zeigte sich allerdings ähnliches mesogenes Verhalten.

3.1.3 Synthese der Resveratron basierten supramolekularen Flüssigkristalle

Zur Synthese von „dual-photo-active“ supramolekularen Materialien sollen die **Ap**-Assemblate des Resveratrols verwendet werden. 2012 zeigten Yang *et al.*^[107] die Reaktion von Resveratrol zu Resveratron über eine photochemische Reaktion. Daher wurde in einem ersten Schritt das Resveratron mittels Photoreaktor synthetisiert.

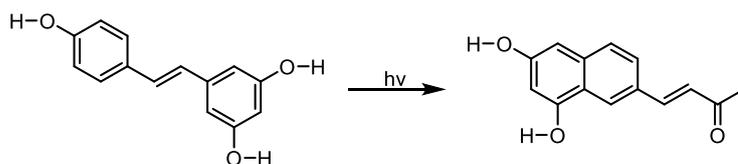


Abbildung 22 Reaktion des Resveratrols zu Resveratron bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm.

Nach der Synthese und Aufreinigung des Resveratrons wurden mit **St8/9** und **Ap8/9** supramolekulare Assemblate, ähnlich zu denen der Stilbenoide und Chalkone, synthetisiert. Es wurden Einkristalle des **Ron(St8)₂** und des Assemblats **Res(St8)₃** erhalten. Die Ergebnisse aus der Röntgenbeugung sind in **Abbildung 23** dargestellt.

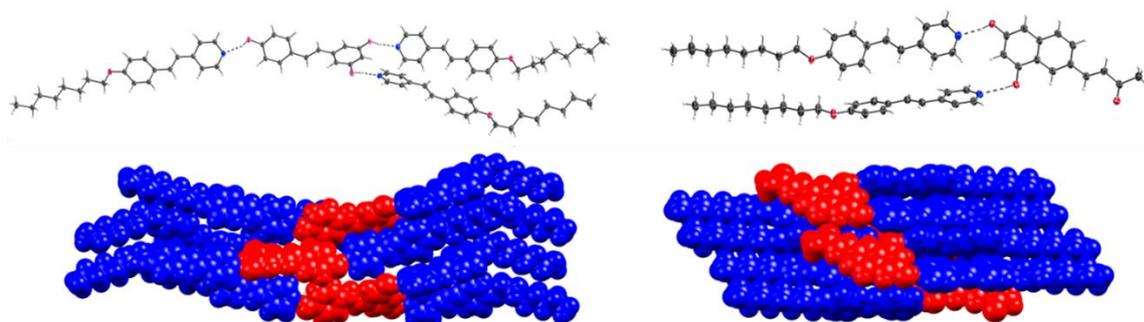


Abbildung 23 Kristallstrukturen der Assemblate **Res(St8)₃** und **Ron(St8)₂**. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Res(St8)₃ co-kristallisierte in der Raumgruppe $P2_1/n$. Wie in der Kristallstruktur ersichtlich, bilden sich drei Wasserstoffbrückenbindungen mit ähnlichen Bindungslängen (O—N) von 1.80 – 1.87 Å aus. **Ron(St8)₂** kristallisierte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und jede Hydroxylgruppen bildet eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem HBA aus. Die Bindungslänge der Wasserstoffbrücken (O—N) sind mit 1.77 Å und 1.80 Å etwas kürzer als im Vergleich zu **Res(St8)₃**. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt auch in der molekularen Packung vor. Wie in **Abbildung 23** ersichtlich zeigt **Ron(St8)₂** eine höhere Segregation.

3.1.4 Mesogene Eigenschaften der Resveratrol basierten supramolekularen Flüssigkristalle

Zur Untersuchung der mesogenen Eigenschaften wurden die erhaltenen Resveratrol und Resveratrol Assemblate mittels POM und DSC vermessen. Die DSC Messungen dienten zur Verifikation der erhaltenen Übergangstemperaturen mittels POM. Die erhaltenen Übergangstemperaturen beim Kühlen sind in **Abbildung 24** dargestellt.

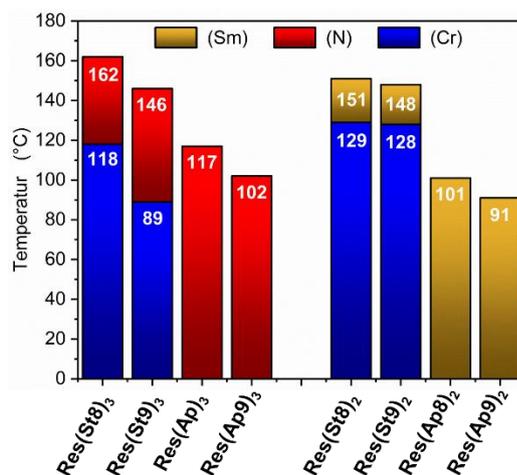


Abbildung 24 Zusammenfassung der flüssigkristallinen Eigenschaften der supramolekularen Assemblate des **Res** und **Ron** mit **St8** und **Ap8**. Die dargestellten Übergangstemperaturen wurden mittels POM im Abkühlvorgang bestimmt. Kühlrate 10 °C/min. Reproduced from Ref. [116] with permission from the Royal Society of Chemistry. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Vor der Bildung der supramolekularen Assemblate zeigten die einzelnen Komponenten keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Nach dem Mischen in den Verhältnissen 1:3 für **Res**-Assemblate und 1:2 für **Ron**-Assemblate, wurden homogenes Schmelzverhalten beobachtet. Das 1:1 Verhältnis in den **Ron**-Assemblaten resultierte in einem inhomogenen Schmelzverhalten, daher werden sie in den weiteren Ausführungen nicht weiter berücksichtigt. Im Gegensatz zum Resveratrol bilden die **Ron** Assemblate eine smektische Phase aus, was anhand einer fokal konischen Fächerstruktur unter dem POM zu beobachten war. Hierbei sind die Klärpunkte mit 151 °C (**Ron(St8)₂**) und 148 °C (**Ron(St8)₂**) ähnlich zu den **Res** Assemblaten mit gleichen HBAs. Auch zeigte sich hier keine Kristallisation, sondern ein Übergang in einen glasartigen Zustand, welcher die Textur der Mesophase beibehält. Ähnliches zeigte sich bei den Assemblaten mit **Ap8** als HBAs. Um die Mesophase genauer zu Charakterisieren und auch die nematische Phase der **Res**-Assemblate und die smektische Phase der **Ron**-Assemblate zu bestätigen, wurden SAXS- und WAXS-Messungen durchgeführt. Die gemessenen Beugungsbilder bestätigen die Ausbildung der nematischen und smektischen Struktur.

Die über Kristallstrukturanalytik ermittelten Assemblatstrukturen können verwendet werden, um Rückschlüsse auf die gebildete Mesophase zu schließen.^[108] Anzumerken ist, dass hierdurch lediglich Tendenzen offengelegt werden können, da sich die 3D-Struktur im Festkörper von der Struktur in der flüssigkristallinen Phase unterscheiden kann. Die 3D Struktur der Packung des **Ron(St8)₂** zeigt bereits eine hohe Segregation der Alkylketten und der aromatischen Systeme, was ein Indiz für die bevorzugte Ausbildung von smektischen Phasen ist.^[102]

Um mehr Informationen über die Ursache der hohen Segregation zu erhalten wurden die erhaltene Kristallstrukturen des **Ron(St8)₂** und **Res(St8)₃** genauer mittels der Software CrystalExplorer^[109] analysiert. Mit Hilfe dieser Analyse konnten Rückschlüsse auf die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen und den Anteil an elektrostatischen, polarisierenden, dispersiven und abstoßenden Wechselwirkungen gezogen werden. Es hat sich gezeigt, dass im **Res(St8)₃** die Packung maßgeblich von den drei Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst wird. Hierbei spielen, wie bei Wasserstoffbrückenbindungen üblich, elektrostatische Wechselwirkungen die größte Rolle. Auch beim **Ron(St8)₂** spielen die zwei ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen die wichtigste Rolle. Der essentielle Unterschied zwischen beiden Assemblaten liegt in der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen. Die Wasserstoffbrückenbindung in **Ron(St8)₂** ist um etwa 10% stärker, im direkten Vergleich mit denen des **Res(St8)₃**. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die stärkere elektronenziehende Fähigkeit des Naphthalen-Kerns im Vergleich zum Phenyl-Kern des **Res(St8)₃**. Dadurch zeigt sich für **Ron(St8)₂** eine höhere Rigidität des Assemblats, was zur Folge hat, dass auch die Segregation erhöht wird. Ein weiterer Grund für die höhere Segregation und der daraus resultierenden smektischen Phase kann durch die CH-Carbonyl WW im **Ron(St8)₂** entstehen. Die beteiligten elektrostatischen WW erhöhen die Segregation noch weiter.

3.1.5 Photo-physikalische Eigenschaften der Azopyridin-Assemblate

Obwohl die zuvor gezeigten Assemblate auf Basis der Azopyridin HBAs einen schmaleren Temperaturbereich der Mesophase zeigten, als die analogen Stibazol-Assemblate, können die photoresponsiven Eigenschaften der Azo-Funktionalität verwendet werden um die Morphologie der Mesophase zu manipulieren. Aus diesem Grund wurde der Einfluss von UV-Licht auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der HBAs mit **Ap** untersucht. Als repräsentatives Beispiel soll hier **Res(Ap8)₃** genauer erläutert werden. **Res(Ap8)₃** wurde in seiner Mesophase bei 105 °C mit UV-Licht der Wellenlänge von 405 nm bestrahlt. Die zuvor vorhandene typische „Schlieren“-Textur der nematischen Phase wurde augenblicklich ausgelöscht und keine Doppelbrechung war unter dem POM zu erkennen. Das bedeutet, nach der Bestrahlung der flüssigkristallinen Phase verhielt sich das Material wie eine isotrope Flüssigkeit. Wird die UV-Quelle entfernt so erschien die „Schlieren“-Textur in weniger als einer Sekunde wieder. Bei der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht findet eine *trans-cis* Isomerisierung der Azopyridine statt. Durch die *cis*-Form erhalten die Azopyridine eine gebogene Form, welche inkompatibel mit kalamitischen Mesophasen ist. Die Ordnung im System wird gestört und es findet folglich der Übergang der nematischen in die isotrope Phase statt.^[102,110] Durch Entfernung der UV-Quelle und der thermischen Relaxation der Azopyridine wird die Mesophase wieder ausgebildet. Dies konnte für mindestens 20 Zyklen wiederholt werden.

Ähnliches wurde für **Iso(Ap8)₃** und **Pic(Ap8)₃** beobachtet. Der Einfluss der *trans-cis* Isomerisierung in **Oxy(Ap8)₃** und **But(Ap8)₃** konnte aufgrund der sehr schmalen Mesophasenbreite nicht genauer untersucht werden, es wird allerdings angenommen, dass sich auch hier ein ähnliches Verhalten zeigt.

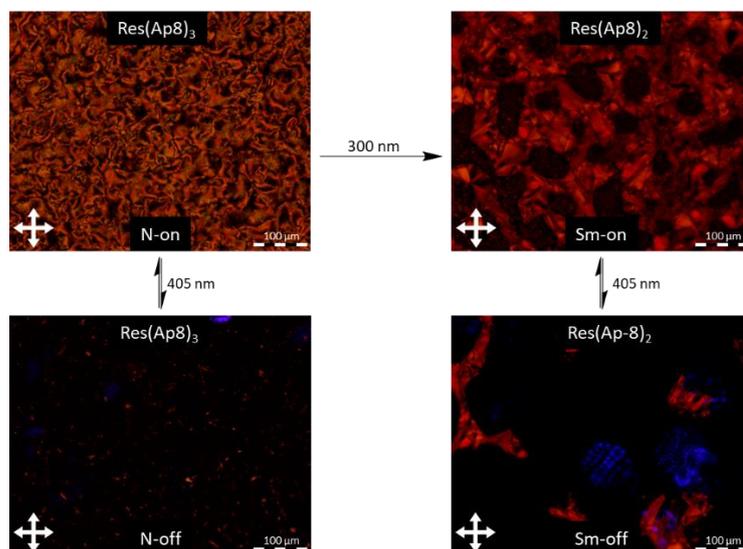


Abbildung 25 Bestrahlung der Mesophasen der gezeigten Assemblate mit UV-Licht. Oben links Schlieren-Textur einer nematischen Phase und oben rechts Fächerstruktur einer smektischen Phase. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Mit der Erkenntnis zur reversiblen *trans-cis* Isomerisierung der Azopyridine und der irreversiblen Photozyklisierung des Resveratrols, soll **Res(Ap8)₃** auf duale Photoaktivität untersucht werden. Die Bestrahlung mit einer UV-Quelle der Wellenlänge von 405 nm zeigte bereits die Auslöschung der nematischen Phase. **Res** kann über eine Photozyklisierung mit einer Wellenlänge von 300 nm zu **Ron** umgewandelt werden. Da **Ron(Ap8)₂** smektisches Verhalten zeigte, wurde die *in-situ* Umwandlung von **Res(Ap8)₃** zu **Ron(Ap8)₂** untersucht. Es sollte im Idealfall ein Übergang der nematischen Phase in die smektische Phase stattfinden. Hierfür wurde **Res(Ap8)₃** wiederum in seine nematische Phase bei 105 °C geheizt und für eine Stunde mit UV-Licht der Wellenlänge 300 nm bestrahlt. Nach beendeter Bestrahlung konnte keine Veränderung der Morphologie der Mesophase beobachtet werden. Ein Grund hierfür könnten die ausgebildete Wasserstoffbrückenbindung sein, welche die Zyklisierungsreaktion unterdrücken könnten. Aus diesem Grunde wurde die *in-situ* Manipulation erstmals dahingehend umgewandelt, dass die Wasserstoffbrückenbindung durch Lösen des Assemblats in Methanol aufgebrochen wurde und die erhaltene Lösung mit 300 nm bestrahlt wurde. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde das erhaltene Gemisch unter dem POM analysiert. Beim Heizvorgang des Gemischs zeigte sich lediglich isotropes Verhalten und beim Abkühlen zeigte sich nur eine Rekrystallisation.

¹H-NMR Untersuchungen des erhaltenen Gemisches verifizierten zwar, dass **Ron** entstanden ist, allerdings sind noch weitere nicht zuordenbare Verbindungen entstanden. Um dennoch die irreversible Photozyklisierung nutzen zu können wurde vor der Bestrahlung des **Res(Ap8)₃** das Assemblat mittels Säulenchromatographie in seine Einzelbestandteile getrennt und recycelt. Nach der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Zyklisierung des **Res** zu **Ron** wurde es in Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung des **Ap8** versetzt. Hierdurch konnten die 1:2 und 1:3 Assemblate nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhalten werden. POM-Untersuchungen verifizierten durch die fokal konische Fächerstruktur die smektische Phase. Die erhaltenen Übergangstemperaturen stimmen mit den zuvor hergestellten Assemblaten überein. Ebenfalls zeigt **Ron(Ap8)₂** bei Bestrahlung der smektischen Phase mit 405 nm die Auslöschung der Doppelbrechung und somit einen Übergang in die isotrope Phase.

3.1.6 Schlüsselergebnisse

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit den Struktureigenschaftsbeziehungen von suramolekularen flüssigkristallinen Assemblaten, welche aus polyhenolischen Verbindungen als Wasserstoffbrückendonator und Szilbazolen/Azopyridinen als Wasserstoffbrückenakzeptoren aufgebaut sind. Auch wurde das responsive Verhalten der Azopyridin Komplexe auf UV-Licht untersucht. Folgende Erkenntnisse konnten durch diese Studie erlangt werden.

1. Die gebildeten 1:3 Assemblate des Resveratrols bildeten eine enantiotrope nematische Phase aus. Eine zusätzliche Hydroxylgruppe in *meta* Position am HBD resultiert in einer höheren Segregation des Komplexes, was zur Ausbildung einer smektischen Phase führt. Eine zusätzliche Hydroxylfunktionalität in der *ortho* Position resultierte in einer höheren Kristallisationstemperatur und folglich in einer Verringerung des Temperaturbereichs der nematischen Phase. Bei Veränderung der Konnektivität durch eine zusätzliche Carbonylfunktionalität bei den 1:3 Assemblaten der Chalconoide, Butein und Isoliquiritigenen wurde gegenteiliges beobachtet.
2. Bei der Bestrahlung der Resveratrol Komplexe **Res(Ap8)₃** und **Res(St8)₃** mit einer Wellenlänge von 300 nm in der flüssigkristallinen Phase konnte keine Veränderung der flüssigkristallinen Eigenschaften beobachtet werden. Wird der Komplex zuvor gelöst und chromatographisch recycelt und das Resveratrol im Anschluss in Lösung bestrahlt, findet die Photocyclisierungsreaktion statt. Nach der Zugabe der HBAs wurden die Komplexe des Resveratrols erhalten. Im Gegensatz zu den Resveratrol Komplexen zeigte sich kein nematisches Verhalten mehr, sondern ein smektisches. Untersuchungen der Kristallstrukturen konnten zeigen, dass die Resveratrol Komplexe eine höhere Segregation aufweisen, was die Ausbildung einer smektischen Phase unterstützt.
3. Die Kombination der photophysikalischen Eigenschaften des Azopyridins mit der Photozyklisierungsreaktion des Resveratrols erlaubte die Bildung eines „dual-photo-active“ Assemblats. Durch die Bestrahlung und das Entfernen von UV-Licht der Wellenlänge von 405 nm in der flüssigkristallinen Phase von **Res(Ap8)₃** konnte reversibel zwischen der nematischen und isotropen Phase geschaltet werden. Dies wird durch die *trans-cis* Isomerisierung der Azokomponente erreicht. Bei der Bestrahlung des recycelten Komplexes mit 300 nm fand die irreversible Zyklisierung des Resveratrols zu Resveratrol statt. Der danach gebildete Komplex **Ron(Ap8)₂** zeigte eine smektische Mesophase, welche sich wiederum durch Bestrahlung mit 405 nm reversibel in die isotrope Phase schalten ließ.

3.2 Adaptive Flüssigkristalle auf Basis dynamisch kovalenter Bindungen

Viele Arbeitsgruppen haben in den letzten Jahren gezeigt, dass die supramolekulare Chemie ein vielversprechendes Werkzeug ist, um neuartige Materialien zu entwickeln. Einer der Hauptgründe hierfür ist die Möglichkeit zur Fehlerkorrektur und die Adaptivität aufgrund der Reversibilität der nicht-kovalenten Wechselwirkungen, woraus folgt, dass sich diese Materialien sehr schnell und reversibel verschiedensten äußeren Einflüssen anpassen können. Dieser Vorteil ist zugleich ein Nachteil in Hinblick auf die mechanische und chemische Stabilität dieser Materialien, weshalb die kommerziellen Anwendungsmöglichkeiten supramolekularer Materialien bis heute begrenzt sind.^[14-15,20,88,111] Um hier Abhilfe zu schaffen kann die dynamisch kovalente Chemie verwendet werden, denn sie kombiniert die Möglichkeit der Fehlerkorrektur und der Adaptivität nicht-kovalenter Bindungen mit der Stabilität einer kovalenten Bindung. So wurden beispielsweise große Fortschritte bei der Entwicklung von molekularen Käfigen, Makrozyklen oder Polymeren erzielt.^[23,49,64] Bei der Betrachtung des Bereichs der Flüssigkristalle wird allerdings deutlich, dass die Anwendung dieses Konzepts noch in ihrer Anfangsphase steckt. Viele beschriebene Systeme in der Literatur beziehen sich hierbei auf makromolekulare Systeme, den LCEs (liquid crystalline elastomere).^[112-115] Durch die Anwendung von dynamisch kovalenten Bindungen konnte gezeigt werden, dass diese Materialien durch ihre Anpassungsfähigkeit ein großes Zukunftspotential besitzen. In der Literatur wurden bereits unterschiedliche dynamische Bindungen bei der Materialentwicklung genutzt. Die am häufigsten verwendeten sind hierbei Ester, Amide, Boronsäuren, Disulfide oder Imine.^[113]

So haben Ube *et al.*^[114] 2016 ein LCE entwickelt, welches sowohl photoresponsiv ist als auch durch dynamisch kovalente Bindungen in der Lage ist seine Mesogene neu anzuordnen und so seine Form zu verändern. Das verwendete Polymernetzwerk besteht aus einem Polysiloxan Grundgerüst, welches über Esterbindungen vernetzt ist. Die Quervernetzer fungieren in diesem System gleichzeitig als Mesogene und photoschaltbare Einheiten. Darüber hinaus sind freie Hydroxylgruppen angebracht, welche für die Umesterung und somit für die Neuordnung notwendig sind. In **Abbildung 26** ist das verwendete Polymer schematisch dargestellt.

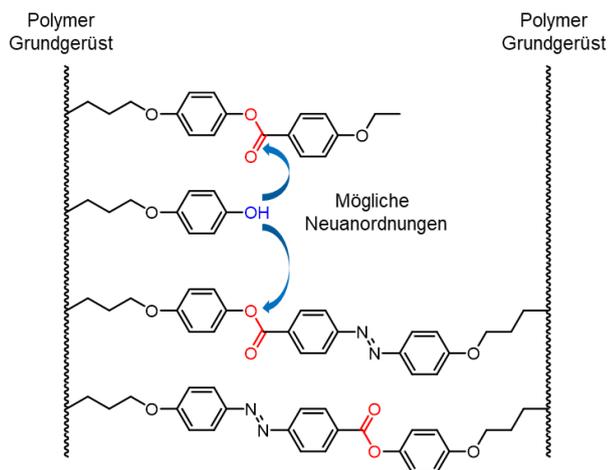


Abbildung 26 Schematische Darstellung des von Ube *et al.* verwendete Polymernetzwerks mit den zugehörigen Quervernetzern, Photoschaltern und mesogene Einheiten. Blaue Pfeile zeigen die möglichen Umesterungen auf.

Das so aufgebaute LCE kann durch Heizen seine Netzwerktopologie umändern, obwohl das Polymernetzwerk bereits ausgebildet ist. Der Grund ist die durch eine Temperaturerhöhung induzierte Umesterung, welche die Verknüpfungspunkte der mesogenen Einheiten verändert. Die verschiedenen Umesterungsreaktionen sind in Abbildung 26 durch blaue Pfeile dargestellt. Ein weiteres Beispiel für ein LCE, welches auf einem anderen Prinzip als das von Ube *et al.* entwickelte System basiert, wurde 2017 von Mulder *et al.*^[116] entworfen. Anstatt durch Erhitzen die Topologie des Netzwerks zu verändern, nutzen sie die Dynamik von Iminbindungen um sie zu spalten und, nach einem Waschvorgang, durch Zugabe eines anderen Amins neu zu bilden. Dieses Polymer, ersichtlich in Abbildung 2, basiert auf einem Acrylat Grundgerüst, welches mit zwei verschiedenen Vernetzern verknüpft ist. Der erste Vernetzer ist ein Ester verknüpftes Mesogen, um das gesamte Netzwerk zu stabilisieren. Der zweite Vernetzer basiert auf Bisiminen. In nachfolgender **Abbildung 27** ist das Netzwerk auf zur Vereinfachung nur das Netzwerk basierend auf Bisiminen dargestellt.

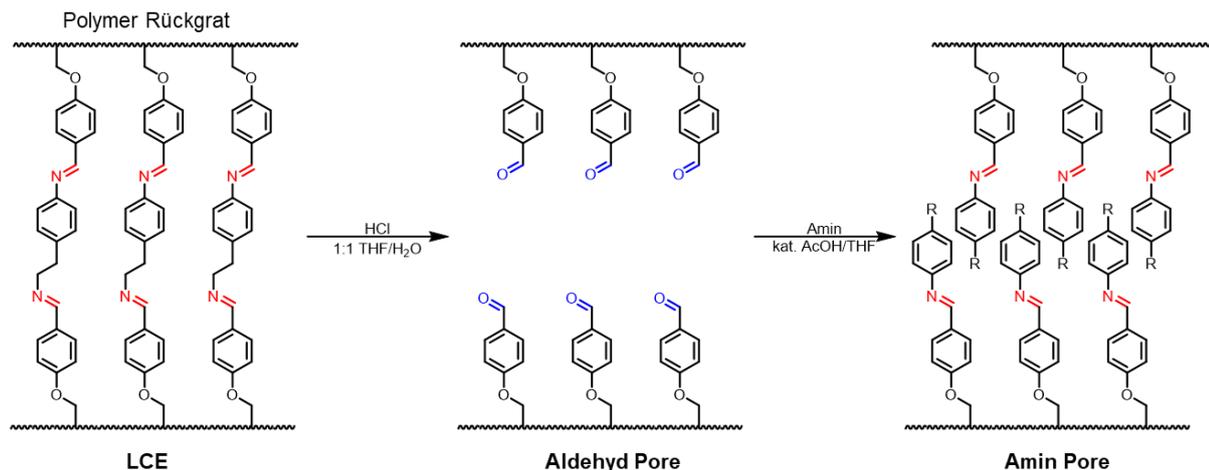


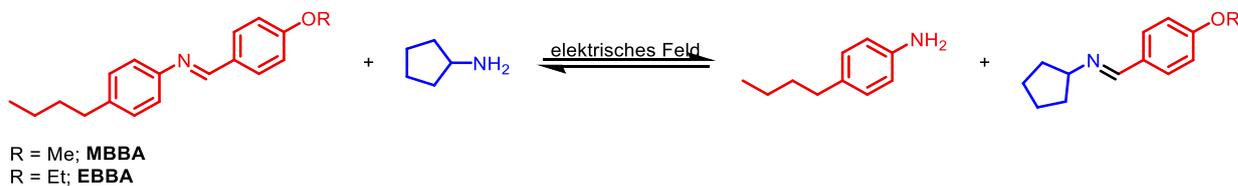
Abbildung 27 Schematische Darstellung, der Iminspaltung und Iminbildung in dem von Mulder *et al.* entwickelten LCE. Estergebundene Quervernetzer werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

Die dynamisch kovalente Iminbindung kann nun sauer gespalten werden, um Aldehydfunktionalisierte Poren zu erhalten. Durch die Zugabe eines freien Amins, welches an die Aldehydgruppen anknüpfen kann, bilden sich über eine Kondensationsreaktion neue Imine. Diese sind keine Quervernetzer mehr und durch die Wahl des Amins kann die Größe und die chemischen Eigenschaften der Pore der entsprechenden Anwendung angepasst werden.

Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass das Konzept der DCC in makromolekularen Flüssigkristallen bereits angewendet wird und auch erste Anwendungen bereits diskutiert werden. Beispiele an niedermolekularen Flüssigkristallen sind hingegen selten zu finden. Eine der wenigen Anwendungen wurde 1983 von Rinaldi *et al.*^[117-118] veröffentlicht. Sie verwendeten Austauschreaktionen an flüssigkristallinen Iminen, um die absolute Konfiguration von β -Aminoalkoholen zu bestimmen. Einer der verwendeten flüssigkristallinen Hosts war **MBBA** (siehe **Schema 2**), welcher mit dem zu analysierenden Amin versetzt wurde. Durch die Zugabe des chiralen Amins wurde die Aminkomponente des **MBBA**s ausgetauscht. Das so neu gebildete Imin induzierte eine chiral-nematische Phase in den nematischen Host, wodurch je nach Händigkeit der induzierten helikalen Struktur, die absolute Konfiguration des Amins bestimmt werden konnte. Ein ähnliches Konzept wurde 2001 von van Delden und Feringa^[119] aufgegriffen. Auch sie manipulierten die induzierte helikale Struktur in einen nematischen LC-hosts. Anstatt Austauschreaktionen verwendeten sie Imin-Kondensations- und Umesterungsreaktionen,

Im Jahr 2006 wurde das Konzept der DCC nochmals in niedermolekularen Flüssigkristallen aufgegriffen. Lehn *et al.*^[120] zeigten, dass ein elektrisches Feld einen direkten Einfluss auf die Gleichgewichtslage der Iminausaustauschreaktion von **MBBA** und **EBBA** mit verschiedenen Aminen hat. Durch die Verschiebung der Gleichgewichtslage konnten sie reversibel den Klärpunkt der flüssigkristallinen Mischung erniedrigen und erhöhen.

2009 nutzten sie diese Reaktion für die kontrollierte Freisetzung bioaktiver flüchtiger Substanzen in einem LC-Gemisch.^[121]



Schema 2 Austauschreaktion von MBBA und EBBA mit Cyclopentylamin induziert durch ein elektrisches Feld.

Die gezeigten Beispiele demonstrieren, dass die DCC nicht nur ein hohes Potential in makromolekularen Materialien zur Eigenschaftsmanipulation in flüssigkristallinen Systemen besitzt, sondern auch in niedermolekularen Systemen. Durch die Dynamik dieser Systeme können flüssigkristalline Materialien in verschiedensten Anwendungsbereichen nachhaltiger und adaptiver gestaltet werden. Hierdurch bietet sich auch die Möglichkeit diese Materialien zu recyceln. Das Konzept der DCC in flüssigkristallinen Systemen zu implementieren, befindet sich noch im Anfangsstadium. Die derzeitige Herausforderung liegt in den fehlenden Erkenntnissen des Einflusses der dynamischen Bindungen und der Manipulation dieser Bindungen auf die flüssigkristallinen Eigenschaften.

In diesem Kapitel soll diese Lücke geschlossen werden, um das Anwendungspotential von Flüssigkristallen zu erweitern. Hierzu soll die Adaptivität dynamisch kovalenter flüssigkristalliner Systeme genauer betrachtet werden. Insbesondere soll der Fokus auf der Iminkondensations-, Austausch- und Metathesereaktion liegen. Durch diese Reaktionen sollen die Eigenschaften des Ausgangsmaterials signifikant verändert werden. Ein Teil der hier vorgestellten Ergebnisse wurde bereits publiziert.^[122] In Abbildung 28 ist das Konzept der Eigenschaftsmanipulation von Iminbasierten Flüssigkristallen zur Herstellung adaptiver und recyclebarer Materialien dargestellt.

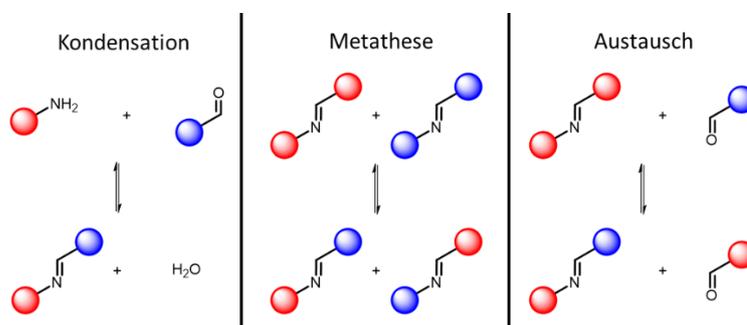
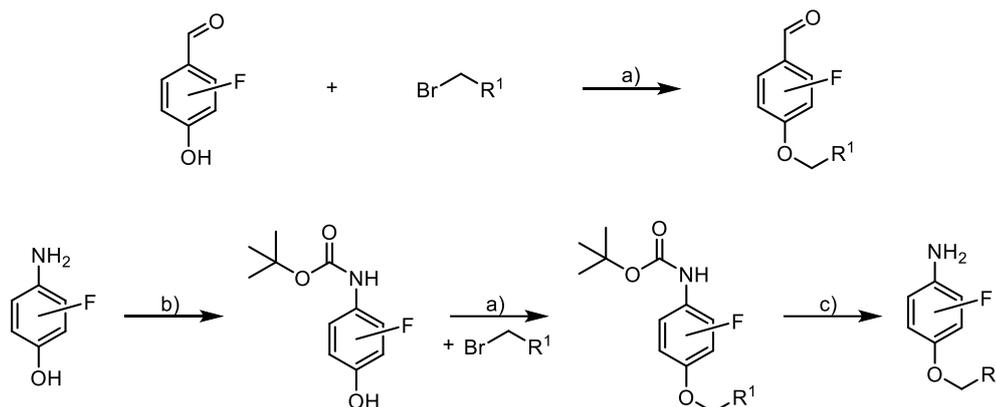


Abbildung 28 Schematische Darstellung der verwendeten Gleichgewichtsreaktionen zur Manipulation der Eigenschaften von flüssigkristallinen Materialien. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society

Das Design dieses Konzepts erlaubt es, die mesogenen Eigenschaften des Ausgangsmaterials mittels verschiedener Reaktionen (Kondensation, Austausch oder Metathese), als auch mit Hilfe verschiedener Reaktionspartner zu manipulieren. Außerdem lassen sich die hergestellten Materialien mehrfach wiederverwerten, was das Recycling dieser Materialien erlaubt. In einem ersten Schritt sollen optimale Bedingungen für die Eigenschaftsmanipulation gefunden werden. Hierfür sollen verschiedene Molekülkombinationen bei den erwähnten Reaktionen systematisch untersucht werden. Über die Kondensations-, Metathese- und Austauschreaktion soll zu einem die Morphologie der Mesophase als auch neue Eigenschaften wie Fluoreszenz eingeführt werden. Die verschiedenen elektronischen Einflüsse der Substituenten an den Aldehyd- und Aminkomponenten sollen hierbei ermöglichen die thermodynamische Stabilität der entstehenden Imine zu kontrollieren und somit die Lage des Gleichgewichts bestimmen. Gleichzeitig sollen die Substituenten auch einen Einfluss auf die mesogenen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und entstehenden Materialien haben.

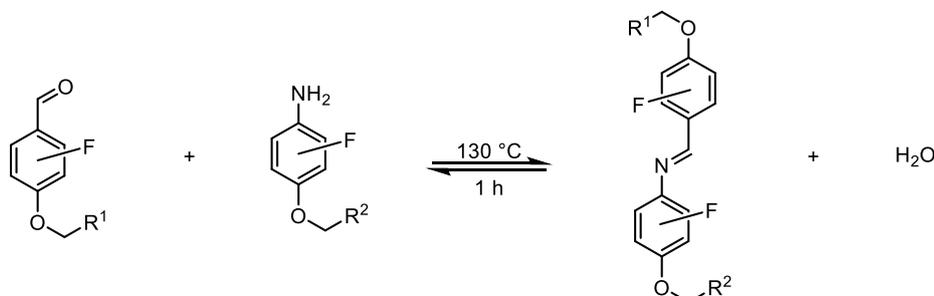
3.2.1 Synthese der Imin-Derivate

Zur Synthese der Imine wurden zunächst die substituierten Aldehyd- und Aminkomponenten hergestellt. Als Ausgangsverbindung der O-alkylierten Aldehyde wurde 4-Hydroxybenzaldehyd verwendet, welches mit dem entsprechenden Alkylhalogenid über eine Williamson-Ethersynthese dargestellt wurde.^[106] Die Synthesen der Aldehyde zeigten gute Ausbeuten im Bereich von 60 und 90 % was den Ausbeuten aus der Literatur entspricht ^[59]. Die Synthese der Amin-Komponenten erfolgte analog. Zur Hinderung einer N-Alkylierung wurde hier allerdings zuvor eine *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc) Schutzgruppe am Amin des substituierten 4-Hydroxyanilins eingeführt. Die Schutzgruppe wurde nach der Williamson-Ethersynthese sauer abgespalten, um wieder das Amin freizusetzen. Auch diese Reaktionen liefen mit sehr guten Ausbeuten zwischen 60 und 90%, bezogen auf das eingesetzte 4-Hydroxyanilin Derivat, ab. Die erhaltenen Ausbeuten stimmen mit in der Literatur beschriebenen Ausbeuten überein.^[123] Lediglich das 4-Butyloxyanilin zeigte eine moderate Ausbeute von 35%, was auf eine nicht vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist. Andere verwendete *para*-substituierte Amine waren kommerziell erhältlich. Die allgemeine Synthese der Aldehyde und Amine ist in **Schema 3** dargestellt.



Scheme 3 Synthese der Aldehyd- und Aminkomponenten: a) K_2CO_3 , DMF, 90 °C, 1 h; b) Boc_2O , THF, RT, 2 h; c) HCl, THF, RT, 2 h.

Die Synthese von Iminen aus Benzaldehyden und Anilinen erfolgt in der Regel in Lösung und zumeist säurekatalysiert oder metallkatalysiert.^[59] Da diese Synthesen keine *in-situ* Manipulation der Materialeigenschaften zulassen, wurde eine alternative Methode verwendet. Hierfür wurden äquimolare Mengen der derivatisierten Benzaldehyde und Aniline vermengt und ohne ein Lösungsmittel oder einem Katalysator bei 130 °C für eine Stunde erhitzt. Da die Temperatur deutlich über 100 °C ist, wird gleichzeitig zur Bildung des Imins auch das Wasser aus der Reaktion entfernt, wodurch die Gleichgewichtslage der Reaktion auf die Produktseite verschoben wird. In **Scheme 4** ist die Kondensationsreaktion für die Iminbildung dargestellt.



Scheme 4 Synthese der Imine über eine Schmelze.

Diese Reaktion erlaubte einen quantitativen Umsatz der Aldehyde und Amine ohne weitere Aufreinigungsschritte. Die so dargestellten Imine variieren in ihrem Fluorierungsgrad und in der Alkylkettenlänge. Der Fluorierungsgrad und die verschiedenen Alkylkettenlängen haben einen Einfluss auf die mesogenen Eigenschaften. Zusätzlich hat der Fluorierungsgrad einen Einfluss auf die thermodynamische Stabilität der resultierenden Imine. Durch die Möglichkeit die Position und Anzahl variieren zu können, können die mesogenen Eigenschaften als auch die thermodynamische Stabilität der resultierenden Imine in den Kondensations-, Metathese- und Austauschreaktionen kontrolliert werden.

3.2.2 Mesogene Eigenschaften der synthetisierten Imine

Die zuvor beschriebene lösungsmittelfreie Synthese erlaubte eine schnelle und effiziente Möglichkeit viele verschieden substituierte Imine zu synthetisieren und auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften zu untersuchen. Hierbei lag der Fokus insbesondere auf der *in-situ* Bildung der Mesogene und es soll kurz auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der erhaltenen Verbindungen eingegangen werden. Durch die *in-situ* Bildung kann die Herstellung des Materials direkt unter dem Polarisationsmikroskop verfolgt werden.

Zunächst soll auf die Möglichkeit der *in-situ* Synthese mesogener Materialien eingegangen werden. Als Beispiel soll hier die Kondensationsreaktion von **Am-b** und **Ald-3** angeführt werden. Beide Verbindungen waren bei Raumtemperatur isotrope Flüssigkeiten, wie in **Abbildung 29** durch die POM-Aufnahmen ersichtlich. Auch zeigte das 1:1 Gemisch beider Verbindungen nur isotropes Verhalten. Wird dieses Gemisch nun auf 130 °C unter dem Mikroskop erhitzt und anschließend auf 52 °C abgekühlt, so wurde optisch anisotropes Verhalten beobachtet. Durch die entstandene Doppelbrechung und der Mobilität der Phase wird deutlich, dass es sich um flüssigkristalline Phase handelt. Wie in **Abbildung 29** zu sehen, zeigten die Mikroskopieaufnahmen eine fokal-konische Fächerstruktur, welche ab 30 °C durch Kristallisationsprozesse wieder verschwand. Wiederholtes Aufheizen der Probe hatte gezeigt, dass die flüssigkristalline Phase mit der fokal-konischen Struktur auch beim Aufheizen in einem Bereich von 51 – 54 °C zu sehen war. Oberhalb von 54 °C war isotropes Verhalten zu beobachten.

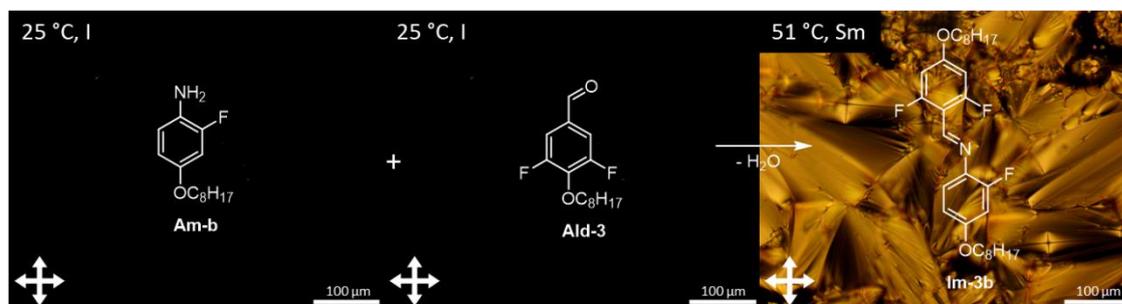


Abbildung 29 Iminkondensation von **Am-b** mit **Ald-3** und POM-Aufnahmen des eingesetzten Amins und Aldehyds und des resultierenden Imins **Im-3b**.

Die fokal-konische Struktur des enantiotropen Flüssigkristalls weist auf eine smektische Phase hin. Zur genaueren Charakterisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften wurden dynamische Differenzkalorimetrie Messungen durchgeführt. Hierbei wurde für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Übergangstemperaturen der Polarisationsmikroskopie dieselbe Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min verwendet. Das gemessene DSC-Diagramm ist in **Abbildung 30** dargestellt.

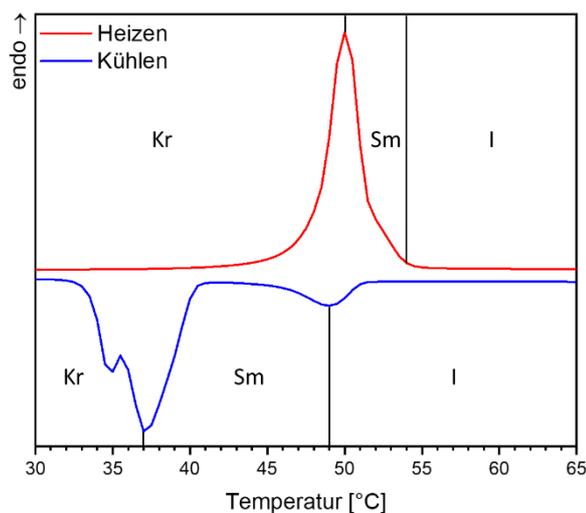


Abbildung 30 DSC-Diagramm des zweiten Heiz- und Kühlzyklus von **Im-1a**. Kr = kristalline Phase; Sm = smektische Phase; I = isotrope Phase.

Die im DSC-Diagramm ersichtlichen endothermen und exothermen Übergänge verändern sich nicht in weiteren Heiz- und Kühlzyklen. Daraus resultiert, dass es keine Änderungen mehr im Material gibt und es thermisch stabil ist. Die Reaktion ist somit abgeschlossen. Im Heizvorgang ist ein endothermer Phasenübergang bei 50 °C mit einer Enthalpieänderung von 72.51 J/g zu erkennen. Diese hohe Energieänderung zeigt den Übergang von der kristallinen Phase in die smektische Phase. Der erwartete Übergang bei 54 °C, bestimmt durch die Polarisationsmikroskopie, von der smektischen Phase in die isotrope Phase ist in dem Diagramm nicht ersichtlich, da es mit dem Übergang Kr → Sm überlagert. Hingegen ist beim Abkühlvorgang der Übergang I → Sm deutlich im DSC-Diagramm zu identifizieren. Dieser findet bei 49 °C statt und hat eine Enthalpieänderung von 8.55 J/g, was einer typischen Energie bei solch einem I → Sm Phasenübergang entspricht. Die letzte Enthalpieänderung findet im Abkühlvorgang bei 37 °C von -62.30 J/g statt, was dem Übergang von der smektischen in die kristalline Phase entspricht. Die Übergangstemperaturen, welche mittels DSC gemessen wurden, stimmen sehr gut mit den gemessenen Temperaturen aus der Polarisationsmikroskopie überein und bestätigen die erhaltenen Phasenübergänge.

Um zu verifizieren, dass der Grund für die Ausbildung der flüssigkristallinen Eigenschaften die Bildung des Imins **Im-3b** ist, wurde das Gemisch nach dem Erhitzen mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie untersucht. Als deuteriertes Lösungsmittel wurde CDCl_3 verwendet, welches vor der Verwendung über neutrales Aluminiumoxid filtriert wurde. Die Filtration entfernt noch mögliche vorhandene Spuren von Salzsäure und Wasser, welche durch Zersetzung des Lösungsmittels entstehen können und die Kondensationsreaktion katalysieren oder sogar über einen längeren Zeitraum die Iminspaltung fördern könnte.^[120]

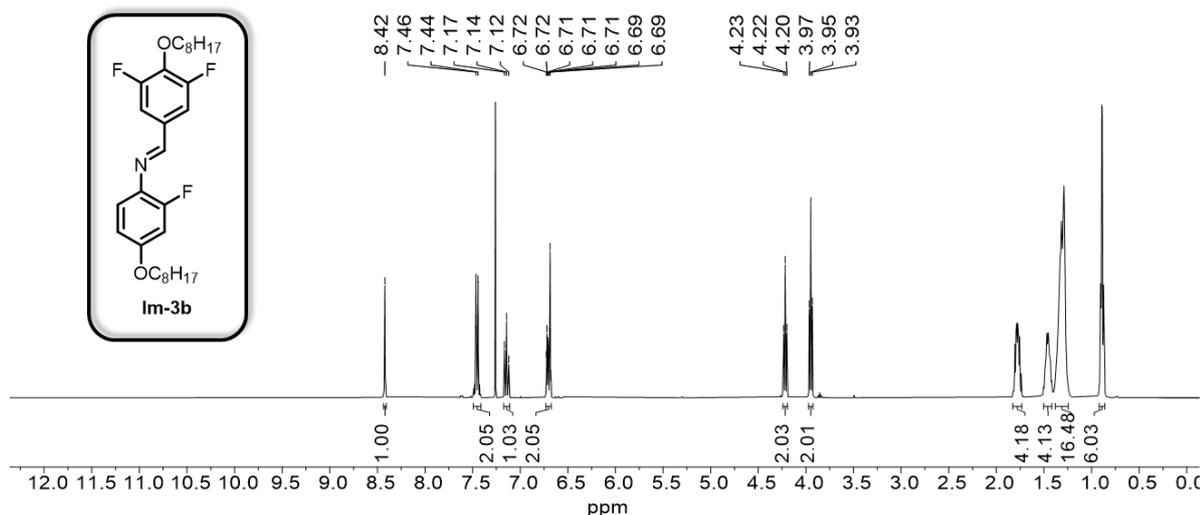


Abbildung 31 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Im-3b** nach der Untersuchung mittels Polarisationsmikroskopie.

Das in **Abbildung 31** dargestellte $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt die Zusammensetzung des Materials nach der Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop. Das Protonensignal von benzyliminen zeigt in den meisten Fällen eine Verschiebung von 8-9 ppm,^[124] so dass das Singulett bei 8.42 ppm die Bildung von **Im-3b** bestätigt. Auch stimmen die Multiplizitäten und Integrale der anderen Signale mit den für das Imin **Im-3b** erwarteten überein. Bei einer nicht quantitativ ablaufenden Reaktion wäre ein eindeutiges weiteres Signal bei 9.83 ppm, welches dem Proton des Aldehyds bei **Ald-3** zugeordnet werden könnte, zu beobachten. Da dieses Signal und weitere zusätzliche aromatische Protonensignale im Bereich von 6 – 8 ppm nicht vorhanden sind, kann ausgeschlossen werden, dass noch **Ald-3** oder **Am-b** im Material enthalten sind. Die Bildung des Imins wurde ebenfalls mittels Massenspektroskopie nachgewiesen. Das gebildete Imin ist also für die Bildung der flüssigkristallinen Eigenschaften verantwortlich.

Um zu zeigen, dass die Schmelzsynthese eine geeignete Methode zur schnellen und effizienten Synthese flüssigkristalliner Materialien ist, wurde das Imin **Im-3b** zusätzlich in Lösung synthetisiert. Hierfür wurden **Ald-3** und **Am-b** in Methanol gelöst und mit Molekularsieb für 16 Stunden refluxiert. Nach der Umkristallisation, um eine hohe Reinheit zu gewährleisten, wurde dieses Molekül ebenfalls mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie, POM und DSC untersucht. Die Verschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ Untersuchung stimmen mit denen aus der Schmelze überein. Bei der Untersuchung der mesogenen Eigenschaften hat sich gezeigt, dass beide Verbindungen ähnliche Übergangstemperaturen haben ($\Delta T = 1\text{ }^\circ\text{C}$) und sich auch die gleiche Mesophase ausbilden. Dies verifiziert wiederum, dass die Schmelzsynthese zur Herstellung von Iminen und der *in-situ* Manipulation geeignet ist.

Die Schmelzsynthese erlaubte die schnelle Synthese einer Vielzahl verschiedener Imine, welche sich in ihrer Alkylkettenlänge, Fluorierungsgrad und Substitution unterscheiden. In **Abbildung 32** sind die verschiedenen verwendeten Aldehyde und Amine dargestellt.

Die verwendeten Aldehyde werden mit **Ald** abgekürzt und die darauffolgende Zahl beschreibt, um welchen Aldehyden es sich handelt. Amine werden mit **Am** abgekürzt und zur genauen Identifizierung dient der darauffolgende Buchstabe. Die aus der Kondensationsreaktion resultierende Imine werden mit **Im** abgekürzt und die Kombination aus der Zahl und dem Buchstaben gibt an, welches Aldehyd bzw. Amin verwendet wurde.

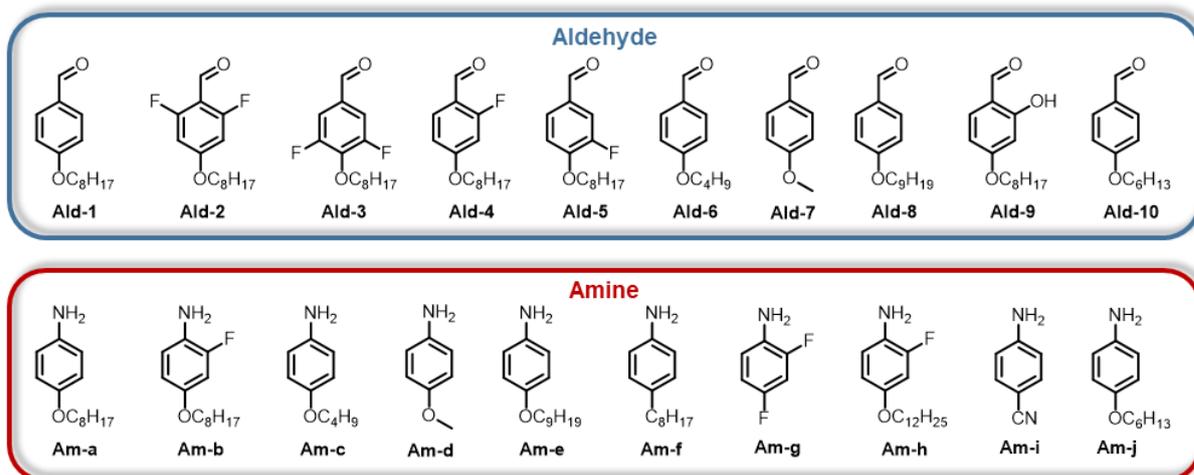


Abbildung 32 Verwendete Aldehyde und Amine zur Synthese von Iminen.

In folgender Abbildung sind die flüssigkristallinen Eigenschaften einiger ausgewählter Imine dargestellt. Die ausgewählten Imine sollen die Tendenzen bei der Ausbildung flüssigkristalliner Eigenschaften der gesamten Bibliothek verdeutlichen.

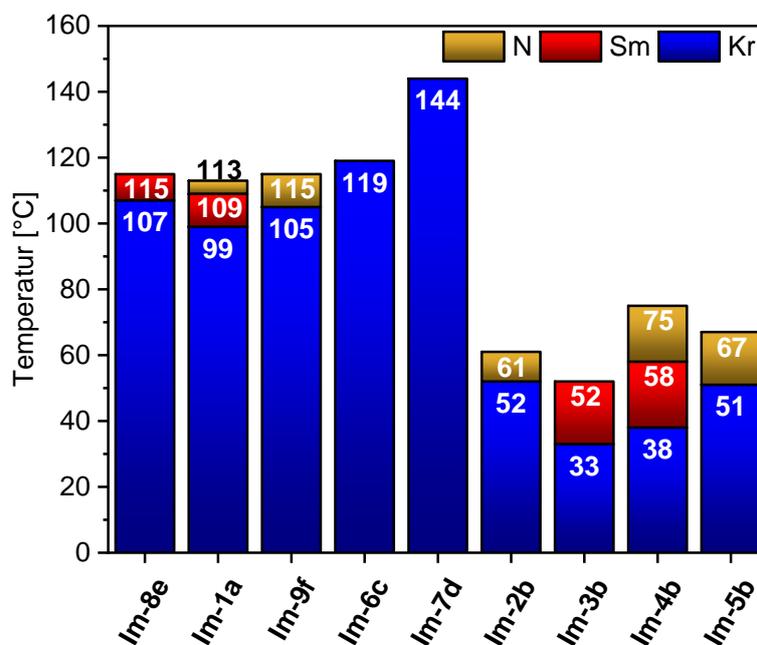


Abbildung 33 Flüssigkristalline Eigenschaften ausgewählter Imine der Bibliothek. N = Nematisch; Sm = Smektisch; Kr = Kristallin. Übergangstemperaturen wurden bei einer Kühlrate von 10 °C/min unter dem POM bestimmt.

Ein Vergleich der flüssigkristallinen Eigenschaften der ausgewählten Imine zeigt im Hinblick auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen deutliche Tendenzen, auf die nur kurz eingegangen werden soll, da der Fokus dieses Projekts auf der Manipulation der Materialeigenschaften liegen soll. In vorausgegangenen Studien zu ähnlichen Systemen wurde bereits der Einfluss der Alkylkettenlänge auf die flüssigkristallinen Eigenschaften gezeigt.^[102-103] Es konnte gezeigt werden, dass sich in calamitischen Systemen bei längeren Alkylketten bevorzugt eine smektische Phase ausbildet und bei kürzeren eine nematische Phase. Begründet wird dies durch eine höhere Tendenz zur Segregation der rigiden und flexiblen Teile der Mesogene. So zeigt sich auch in diesem Fall, dass sich bei längeren Alkylkettenlängen eher eine smektische Phase ausbildet und bei kürzeren eher eine nematische Phase. Ab einer Alkylkettenlänge von 9 Kohlenstoffatomen wie bei **Im-8e** bildet sich nur eine smektische Phase aus. Wird die Kette bereits um ein Kohlenstoffatom verkürzt (**Im-1a**), so bildet sich sowohl eine smektische Phase als auch eine nematische aus. Bei einer weiteren Verkürzung auf sechs Kohlenstoffatome (**Im-10j**) bildet sich nur noch eine nematische Phase aus. Bei der Verkürzung der Alkylkettenlänge auf vier bzw. ein Kohlenstoffatom zeigt sich kein mesogenes Verhalten. Darüber hinaus erhöht sich zusätzlich die Kristallisationstemperatur im Vergleich zu den anderen flüssigkristallinen Substanzen. Eine weitere deutliche Tendenz ist bei der Einbringung von Fluor-Substitutionen zu erkennen. In den ausgewählten Beispielen, **Im-2b**, **Im-3b**, **Im-4b** und **Im-5b** ist eine deutliche Absenkung des Klärpunktes um bis zu 61 °C im Vergleich zu **Im-1a** zu beobachten, wenn Fluoratome am aromatischen Kern angebracht werden.

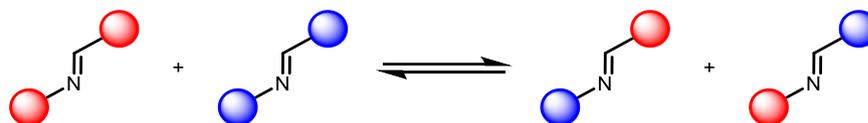
Durch die Fluorsubstitution verändern sich die elektronischen Eigenschaften des aromatischen Kerns und folglich wird auch die molekulare Packung gestört, woraus eine Absenkung^[125] der Schmelzpunkte resultiert. Ebenfalls hat die Position der Fluoratome einen Einfluss auf die ausgebildete Mesophase. So zeigt sich, dass **Im-2b** eine nematische Phase ausbildet wohingegen **Im-3b** eine smektische Phase ausbildet. Der Unterschied in beiden Molekülen liegt in der Position der Fluoratome. In **Im-2b** sind sie an der „inneren Kern“ Position angebracht und in **Im-3b** an der „äußeren Kern“ Position. Hird^[126] hat 2007 den Einfluss von Fluorsubstitution ausgearbeitet und kam zu dem Schluss, dass die „innere Kern“ Position die smektische Phase destabilisiert und sich nematische Phasen bevorzugt ausbilden. Fluoratome an der „äußeren Kern“ Position zeigten dagegen eine höhere Stabilität von smektischen Phasen durch eine Erhöhung der Effizienz der intramolekularen Anziehungskräfte, da der freie Raum zwischen den terminalen Ketten belegt werden kann.

3.2.3 Manipulation der Materialeigenschaften

In diesem Kapitel sollen die zuvor synthetisierten Imine genauer auf Ihre Möglichkeit der Eigenschaftsmanipulation, wie beispielsweise der Änderung der Mesophasenmorphologie, untersucht werden. Hierzu wird in diesem Kapitel auf Metathese- und Austauschreaktionen eingegangen. Die thermodynamische Stabilität der verschiedenen Imine soll genutzt werden, um die Produktverteilung zu kontrollieren. Die Materialeigenschaften werden dabei gezielt *in-situ* verändert, wodurch sich neue Anwendungspotentiale aufschließen lassen. Im ersten Teil wird die Metathesereaktion als Möglichkeit der Eigenschaftsmanipulation diskutiert und im darauffolgenden Teil Austauschreaktionen. Zum Abschluss sollen alle vorgestellten Reaktionen kombiniert werden, um das Potential dieses Konzepts aufzuzeigen.

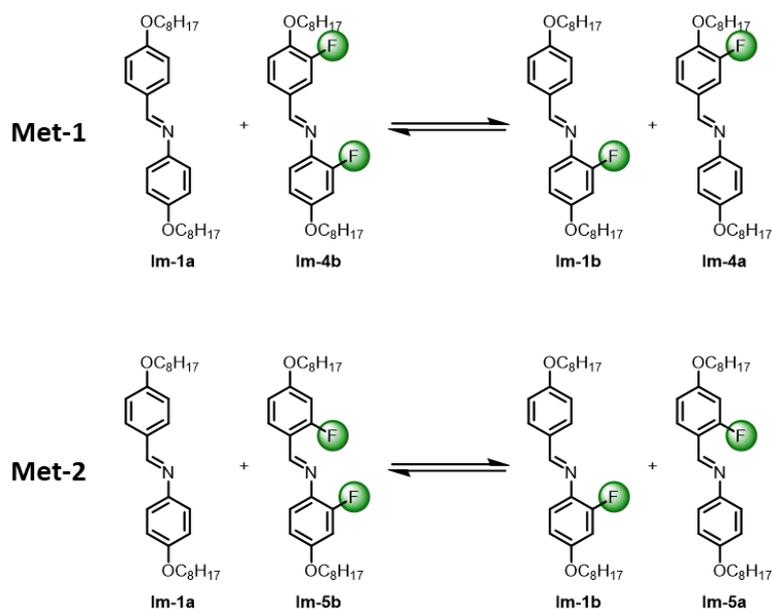
3.2.3.1 Metathesereaktionen

Werden zwei Imine mit verschiedenen Resten zur Reaktion gebracht, so kann eine Metathesereaktion stattfinden. Bei dieser Form der Reaktion bilden sich, wie in **Schema 5** gezeigt, zwei neue Verbindungen durch den Austausch einzelner Gruppen oder Teilstrukturen der Startmaterialien. So findet eine Übertragung der Amin- bzw. Aldehydkomponente des einen Moleküls auf das andere statt und umgekehrt. Diese Reaktion befindet sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht und die Produktverteilung erfolgt über die thermodynamische Stabilität der einzelnen Imine.



Schema 5 Schematische Darstellung der Iminmetathesereaktion.

Typischerweise wird diese Reaktion in organischen Lösungsmitteln mit einem geeigneten Katalysator durchgeführt, häufig säure- oder metallkatalysiert. Der zugrunde liegende Mechanismus dieser Reaktion in Lösung wurde bereits vielfach versucht aufzuklären und die heutige Erkenntnis ist, dass es sich vermutlich um eine symmetrieverbotene $[2\pi + 2\pi]$ Cycloaddition handelt.^[124] Zur *in-situ* Manipulation der Eigenschaften des Startmaterials, soll kein Lösungsmittel oder Katalysator verwendet werden, um Änderungen der mesogenen Eigenschaften direkt unter dem Polarisationsmikroskop verfolgen zu können.



Schema 6: Dargestellt sind die Metathesereaktionen Met-1 und Met-2. Reaktionsbedingungen: 1 h bei 130 °C.

Zwei der ersten durchgeführten Metathesetestreaktionen sind in **Schema 6**: Dargestellt sind die Metathesereaktionen Met-1 und Met-2. Reaktionsbedingungen: 1 h bei 130 °C. dargestellt. Diese Reaktionen wurden verwendet, um einen ersten Eindruck zu erhalten, ob Metathesereaktionen überhaupt ohne Lösungsmittel stattfinden können und wie sich die Produktverteilung verhält. Als Ausgangsmaterial soll hierbei **Im-1a** mit fluorierten Derivaten dieser Verbindung (**Im-4b**, **Im-5b**) versetzt werden. Die Einführung von Fluorsubstitutionen soll hierbei die Möglichkeit bieten die mesogenen Eigenschaften und gleichzeitig die thermodynamische Stabilität der Ausgangsmaterialien und gebildeten Imine zu beeinflussen. Somit wurden äquimolare Mengen der zuvor hergestellten Imine **Im-1a** und **Im-4b/5b** vermischt und für eine Stunde bei 130 °C erhitzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen (siehe **Abbildung 34**), um die Gleichgewichtslage zu überprüfen.

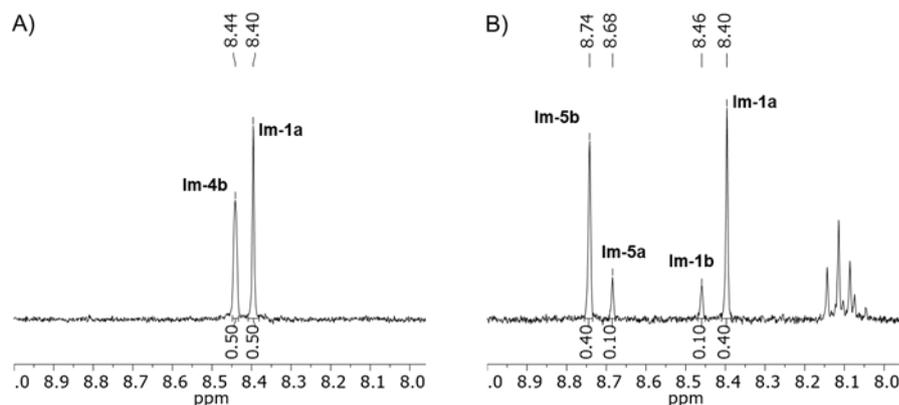
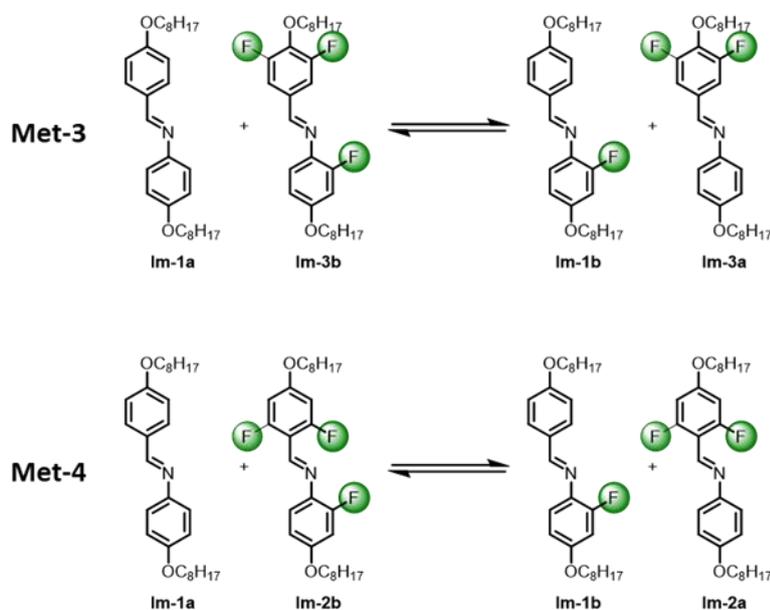


Abbildung 34 ^1H NMR Spektren in CDCl_3 von A) Metathesereaktion von **Met-1** und B) Metathesereaktion von **Met-2**. Für beide Messungen wurde eine Probe nach 1 h Reaktionszeit bei 130 °C entnommen.

Anhand der typischen Imin-Signale zwischen 8.0 ppm und 9.00 ppm, lassen sich Rückschlüsse auf die Bildung neuer Iminspezies schließen. Wie deutlich zu erkennen ist, sind in diesem Bereich des ^1H NMR Spektrums von **Met-1** zwei Signale zu beobachten, was bedeutet, dass sich keine neuen Imine gebildet haben. Ebenfalls hat sich das Verhältnis dieser Signale zueinander nicht verändert. Beide Verbindungen liegen äquimolar vor. Das Signal bei 8.40 ppm kann **Im-1a** und das Signal bei 8.44 ppm **Im-4b** zugeordnet werden. Anders hingegen sieht es bei **Met-2** aus. Bei dieser Reaktion sind zwei zusätzliche Signale bei 8.68 ppm und 8.46 ppm zu beobachten, welche den entstandenen Produkten **Im-1b** und **Im-5a** zugeordnet werden können. Bei der Betrachtung der Verhältnisse der Integrale zwischen den Edukten und den Produkten wird deutlich, dass die Edukte unter diesen Bedingungen thermodynamisch stabiler sind. Dieser Schluss kann gefasst werden, da Produkt in einer geringeren Konzentration als das Edukt vorliegt. Die Produkte sind zu ca. 20% nach einer Stunde Reaktionszeit entstanden. Obwohl die Metathese nicht quantitativ ablief, könnten sich die flüssigkristallinen Eigenschaften des resultierenden neuen Materials drastisch von den Startmaterialien unterscheiden, da es sich nun um ein Gemisch vierer Mesogene handelt. Das Konzept verschiedene Flüssigkristalle miteinander zu Mischen, um die Eigenschaften einzustellen wird auch in der LCD-Technologie verwendet.^[127] Daher wurden die flüssigkristallinen Eigenschaften des entstandenen Gemischs in **Met-2** mit den Edukten verglichen. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, zeigt **Im-1a** zunächst eine nematische dann eine smektische Phase im Bereich von 108 – 98 °C beim Abkühlen. Hingegen zeigt **Im-5b** nur eine nematische Phase im Bereich von 67 – 51 °C. Das entstandene Gemisch **Met-2** zeigt eine nematische Phase im Bereich von 93 – 80 °C beim Abkühlen. Das heißt, der Klärpunkt konnte zwar im Vergleich zu **Im-1a** abgesenkt werden, allerdings wurden die mesogenen Eigenschaften im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien nicht signifikant verbessert. Der Temperaturbereich der Mesophase wurde lediglich um 3 °C verbreitert.

Der Vergleich der mesogenen Eigenschaften des Gemischs nach der Reaktion mit denen der Ausgangsmaterialien zeigt, dass eine Metathese von ca. 20% in diesem Fall noch nicht ausgereicht hat, um diese signifikant zu verbessern.

Um die Metathesereaktion zu optimieren, in Hinblick auf Reaktionszeit und Austauschgrad, wurde eine weitere Fluorsubstitution eingeführt, um die Elektronendichte weiter zu erniedrigen. Hierbei wurden *ortho*- und *meta*-substituierte Aldehydkomponenten verwendet. Für die bessere Vergleichbarkeit mit den vorherigen Reaktionen wurde auch in diesem Fall **Im-1a** mit den Iminen **Im-2b** und **Im-3b** zur Eigenschaftsmanipulation versetzt. Beide Reaktionen sind in **Schema 7** dargestellt.



Schema 7: Dargestellt sind die Metathesereaktionen Met-3 und Met-4. Reaktionsbedingungen: 1 h bei 130 °C.

Auch die Reaktionsbedingungen von 130 °C und 1 h Reaktionszeit wurden wie in den zuvor beschriebenen Metathesereaktionen adaptiert. In **Abbildung 35** sind die ^1H -NMR Spektren nach Abschluss der Reaktion dargestellt.

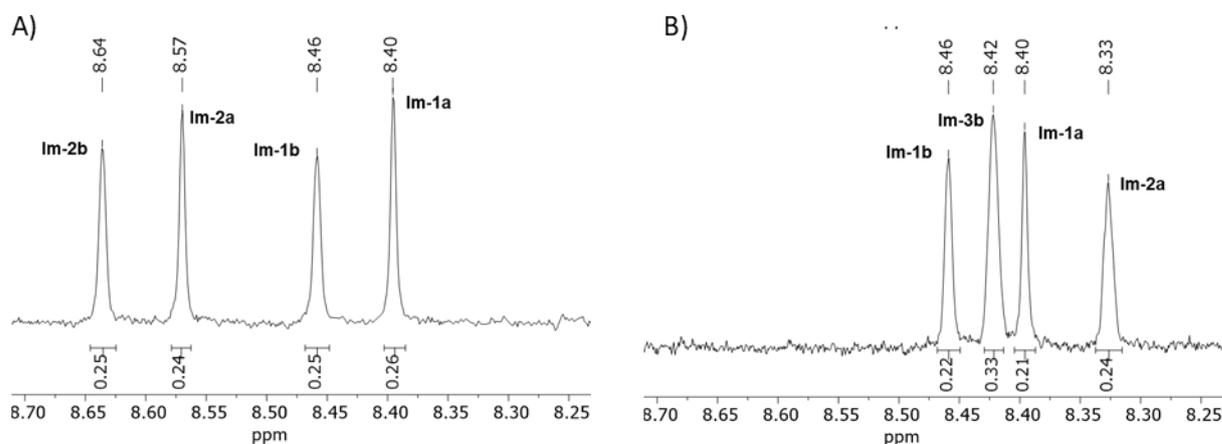


Abbildung 35 ^1H -NMR Spektrum in CDCl_3 von A) der Metathesereaktion **Met-3** und B) der Metathesereaktion **Met-4**. Für beide Messungen wurde eine Probe nach 1 h Reaktionszeit bei 130 °C entnommen. Gezeigt ist der relevante Bereich zwischen 8.25 und 8.70 ppm, welcher die typischen Verschiebungen der Iminbindung zeigt.

Das gezeigte ^1H -NMR Spektrum von **Met-4** veranschaulicht sehr deutlich, dass neben den Signalen bei 8.40 ppm, welches **Im-1a** zugeordnet werden kann, und 8.64 ppm, welches **Im-2b** zugeordnet werden kann, zwei weitere Signale vorhanden sind. Diese können den Produkten **Im-1b** (8.46 ppm) und **Im-2a** (8.57 ppm) zugewiesen werden. Die Integration dieser Signale zeigt, dass etwa 50% des Ausgangsmaterials zu den Produkten umgesetzt wurden und somit **Im-1a**, **Im-2b**, **Im-1b** und **Im-2a** in äquimolaren Mengen im Material enthalten sind. Die Reaktion **Met-3** lief analog zu der zuvor beschriebenen Reaktion ab. Dies zeigt, dass die Position der Fluoratome keinen großen Einfluss auf die Stabilität der gebildeten Imine hat. Hingegen hat die Anzahl der Fluoratome einen großen Einfluss auf die thermodynamische Stabilität. Im Vergleich zu den Reaktionen **Met-1** und **Met-2** zeugt der höhere Austauschgrad in **Met-3** und **Met-4** von einer Erniedrigung der thermodynamischen Stabilität der Startmaterialien.

Zur Überprüfung der thermodynamischen Gleichgewichtslage wurde die Reaktion **Met-4** wiederholt. Hierbei wurden diesmal nach 0, 5, 10, 15, 30, 60 und 180 Minuten Proben entnommen und mittels $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ NMR Spektroskopie untersucht. Hierbei soll festgestellt werden, wie viel Reaktionszeit notwendig ist damit sich das Gleichgewicht eingestellt hat und um ausschließen zu können, dass hierbei kinetische Effekte eine Rolle spielen. Die erhaltenen Spektren sind in **Abbildung 36** dargestellt.

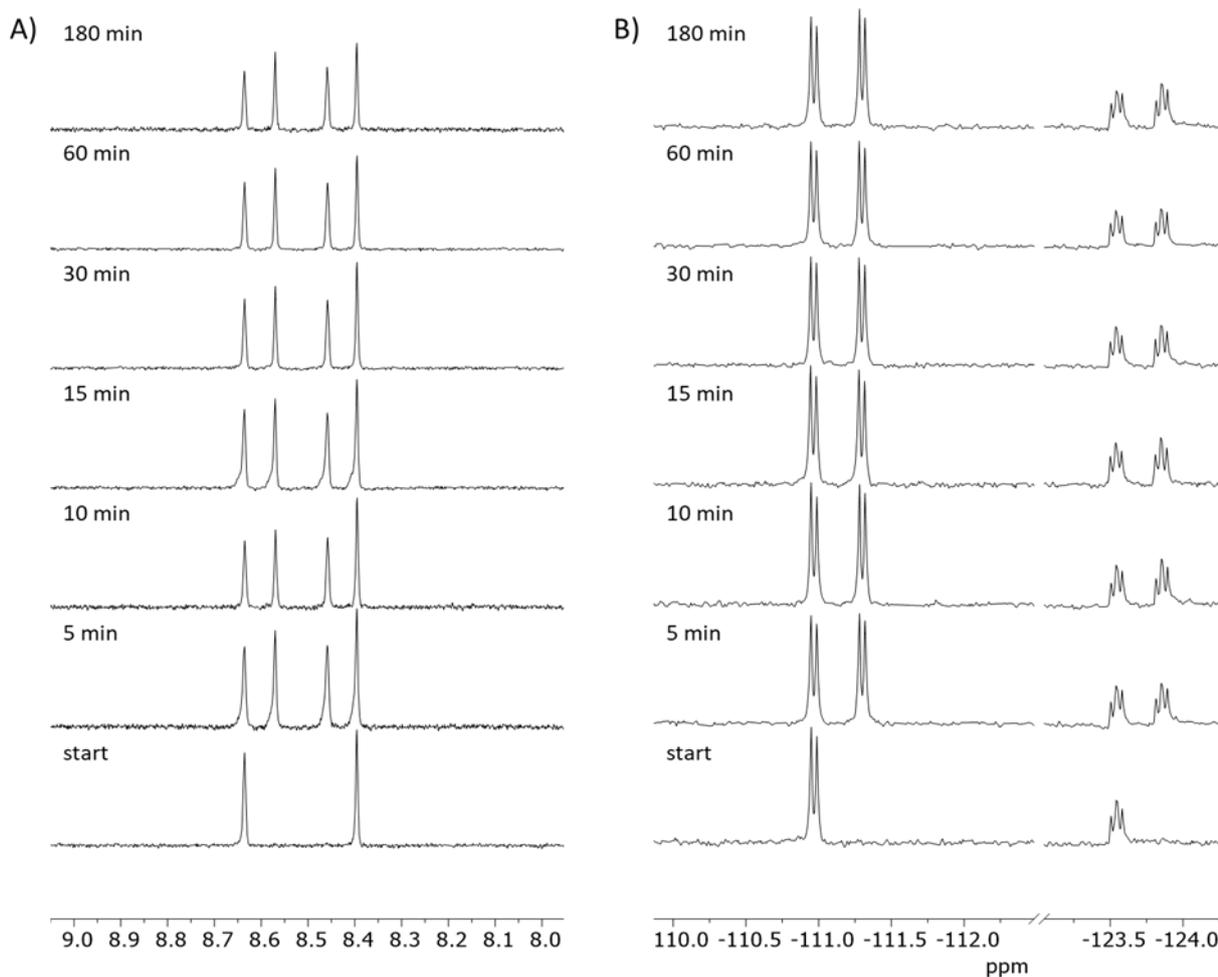


Abbildung 36 A) ^1H -NMR Spektren B) ^{19}F NMR Spektren der Metathesereaktion **Met-4**. Proben wurden zu Beginn nach 5, 10, 15, 30, 60 und 180 Minuten entnommen. Es sind nur die signifikanten Bereiche der Spektren mit eindeutig zuordenbaren Signalen dargestellt.

Wie den ^1H -NMR Spektren zu entnehmen ist, findet zum Zeitpunkt $t = 0$ keine Metathesereaktion statt. Es sind lediglich die Signale von **Im-1a** (8.40 ppm) und **Im-2b** (8.64 ppm) zu erkennen. Da zu Beginn keine Reaktion stattgefunden hat, kann davon ausgegangen werden, dass die NMR-Spektroskopie ein geeignetes Tool zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts bei Raumtemperatur ist. Zu einem findet in Lösung im Messzeitraum der NMR-Spektroskopie keine Metathesereaktion statt und zum anderen sind auch keine Spaltungsprodukte wie die Aldehyde **Ald-1/2** oder **Am-a/b** zu beobachten. Beide hätten einen Einfluss auf die zugrundeliegenden Verhältnisse der Imine. Wird nun eine Probe nach 5 Minuten Heizen entnommen und mittels ^1H NMR-Spektroskopie untersucht, sind unmittelbar 2 weitere Signale bei 8.46 ppm und 8.57 ppm zu erkennen, welche den Iminen **Im-1b** und **Im-2b** zugeordnet werden können. Die Integrale dieser vier Signale weisen ein Verhältnis von $\sim 1:1:1:1$ auf, was auf äquimolare Mengen im Material zurückschließen lässt.

Im weiteren Verlauf der Reaktion ändern sich die Verhältnisse bis zur dargestellten Reaktionszeit von 3 Stunden nicht mehr signifikant.

Auch die Verfolgung dieser Reaktion mittels ^{19}F -NMR Spektroskopie liefert ähnliche Ergebnisse (siehe **Abbildung 36**). Hierbei ist allerdings anzumerken, dass das Imin ohne Fluoratome nicht berücksichtigt werden kann. Die bisherige Untersuchung mittels ^1H NMR-Spektroskopie bot die Möglichkeit, die gebildeten Imine in Lösung nachzuweisen. Mit Hilfe von DIP-APCI Untersuchungen sollen die Imine auch im Festkörper nachgewiesen werden, da für diese Messung kein Lösemittel notwendig ist. Das erhaltene Massenspektrum ist in **Abbildung 37** dargestellt. Die molaren Massen der enthaltenen Imine im Material sind: **Im-1a** = 437.67 g/mol; **Im-2b** = 491.64 g/mol; **Im-1b** = 455.66 g/mol; **Im-2a** = 473.65 g/mol. Für die vier enthaltenen Imine im Material konnte jeweils ein Signal erhalten werden, was die Bildung dieser im Festkörper bestätigt.

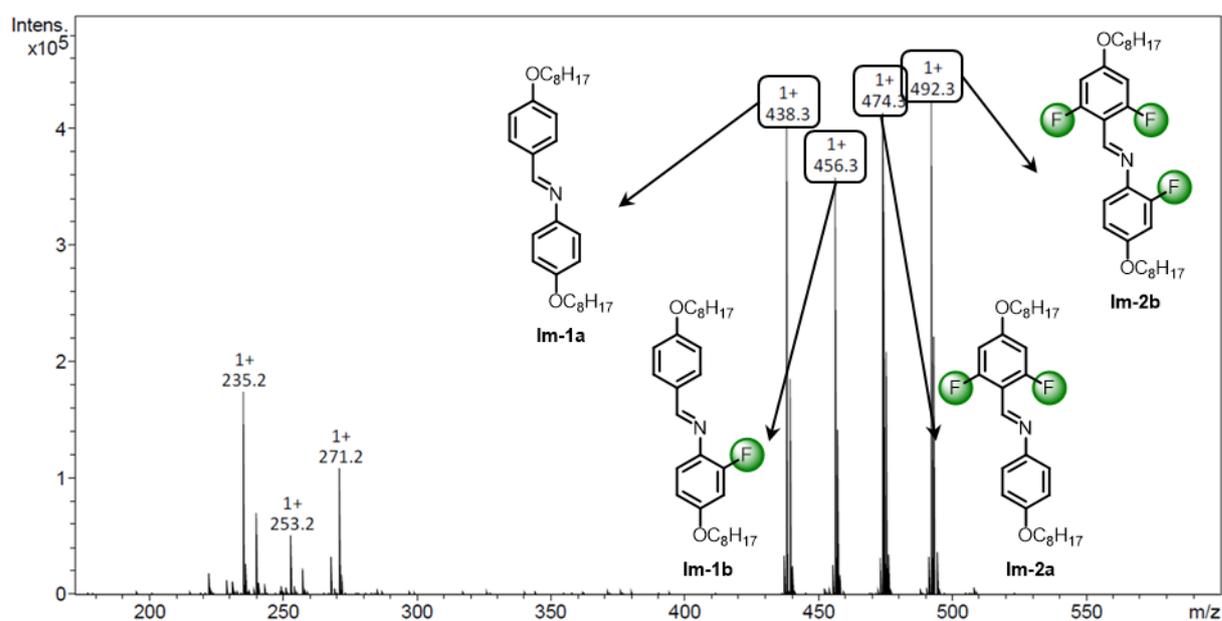


Abbildung 37 DIP-APCI Messung der Metathesereaktion zwischen Im-1a und Im-2b nach 1 h Reaktionszeit bei 130 °C.

Diese Untersuchung zeigt, dass die Metathesereaktion für die *in-situ* Manipulation der Eigenschaften geeignet ist, da in diesem Fall das Material sich schnell den neuen Gegebenheiten anpassen kann.

Um nun die Reversibilität und die Gleichgewichtslage zwischen den Iminen genauer zu quantifizieren, wurde zu einem die Rückreaktion zwischen **Im-2a** und **Im-1b** durchgeführt und zum anderen wurden die verwendeten Ausgangsverbindungen **Am-a**, **Am-b**, **Ald-1** und **Ald-2** in äquimolaren Mengen gemischt. Die jeweils resultierenden Integrale aus den ^1H -NMR spektroskopischen Untersuchungen sind in **Tabelle 2** dargestellt.

Tabelle 2 Integrale der signifikanten Signale von **Im-1a** (8.30 ppm), **Im-2b** (8.56 ppm), **Im-1b** (8.46 ppm) und **Im-1a** (8.57 ppm) der Reaktion **Met-4**, der Rückreaktion und dem Gemisch der Ausgangsverbindungen. Alle Integrale wurden aus den erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ Spektren nach einer Stunde bei 130 °C entnommen.

	Im-1a	Im-2b	Im-1b	Im-2a
Met-4	0.26	0.25	0,25	0.24
Rückreaktion	0.26	0.27	0.27	0.21
Gemisch Ausgangsverbindungen	0.26	0.25	0.25	0.23

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigt auch die Rückreaktion und das Gemisch der Ausgangsverbindungen die Signale im Bereich von 8.3 ppm und 8.7 ppm, welche auch bei **Met-4** beobachtet wurden. Das Integralverhältnis von circa 1:1:1:1 ist in der Rückreaktion und der Reaktion der einzelnen Amine und Aldehyde vorhanden. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Imine bei Raumtemperatur im Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Da die gezeigten Messungen gezeigt haben, dass bei der Metathesereaktion von **Im-1a** mit **Im-2b** in etwa 50% zu den Produkten **Im-1b** und **Im-2a** umgesetzt werden, wurden die flüssigkristallinen Eigenschaften des Materials nach der Metathesereaktion mittels POM und DSC untersucht und mit den Startmaterialien und resultierenden Iminen verglichen. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abbildung 38** dargestellt.

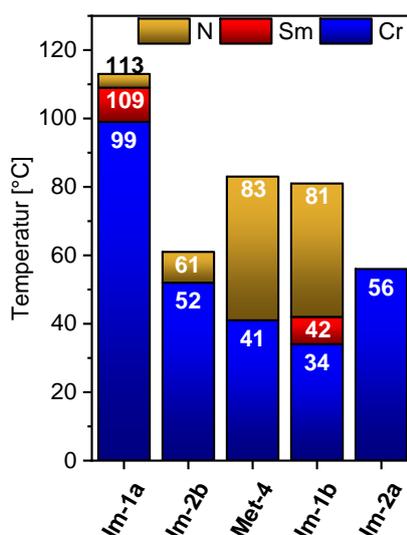


Abbildung 38 Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen Eigenschaften der Reinstoffe des Gemischs von Met-4 und der Metathesereaktion Met-4 beim Abkühlen. Temperaturen wurden mittels POM bestimmt. **Kühlrate: 10 °C/min.**

Die Metathesereaktion zeigt eine enantiotrope nematische Phase (siehe **Abbildung 39**) in einem Temperaturbereich von $\Delta T = 42 \text{ °C}$ beim Abkühlen mit einem Klärpunkt von 87 °C . Die Startmaterialien zeigen enantiotrope Mesophasen in einem Temperaturbereich von $113 - 99 \text{ °C}$ (**Im-1a**) und $61 - 52 \text{ °C}$ (**Im-2b**) beim Abkühlen. Daraus resultiert eine Mesophasenverbreiterung von 28 °C im Vergleich zu **Im-1a** und 33 °C im Vergleich zu **Im-2b**. Ebenfalls wurde der Klärpunkt von 116 °C auf 87 °C , im Vergleich zu **Im-1a**, reduziert. Ein Vergleich von **Met-4** mit **Im-1b** und **Im-2a** zeigt, dass die mesogenen Eigenschaften der resultierenden Produkte einen großen Einfluss auf die mesogenen Eigenschaften des Gemischs haben. **Im-1b** zeigt eine enantiotrope nematische Phase von $81 - 42 \text{ °C}$ und eine enantiotrope smektische Phase von $42 - 34 \text{ °C}$ beim Abkühlen. **Im-2a** zeigt keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Die niedrigen Kristallisationstemperaturen von **Im-1b** und **Im-1a** scheinen im Gemisch **Met-4** adaptiert worden zu sein, ebenso wie die breite Mesophase von **Im-1b**. Die über die POM erhaltenen Daten konnten auch mittels DSC Messungen verifiziert werden (siehe **Abbildung 39**). Besonders anzumerken ist hierbei, dass trotz eines Gemisches aus vier Iminen, jeweils nur zwei exotherme bzw. endotherme Phasenübergänge im jeweiligen Kühl- bzw. Heizvorgang zu beobachten sind. Daraus lässt sich schließen, dass sich das gesamte Gemisch wie ein homogener Flüssigkristall verhält, obwohl sich die Übergangstemperaturen der einzelnen Komponenten im Material drastisch unterscheiden. Auch unter dem Mikroskop wurden nur klar definierte Phasenübergänge beobachtet.

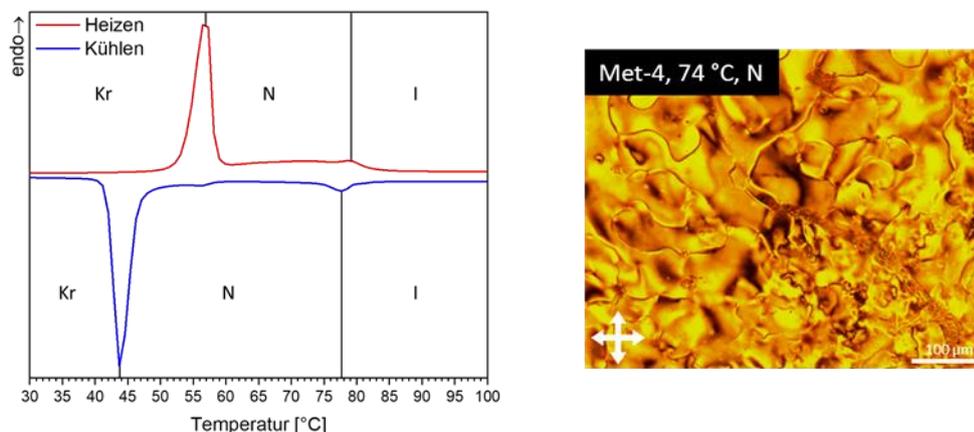


Abbildung 39 DSC Diagramm des zweiten Heiz- und Kühlzyklus von Met-4 bei einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min und eine Aufnahme aus dem Polarisationsmikroskop des Materials bei 74 °C mit der typischen „Schlieren“-Textur einer nematischen Phase. Kr = kristalline Phase; Sm = smektische Phase; I = isotrope Phase.

Die Absenkung des Klärpunkts dieses homogenen Materials kann über die erhöhte Entropie im System argumentiert werden. Die Verwendung von flüssigkristallinen Gemischen ist ein häufiges Konzept, welches in der LCD Technologie verwendet wird, um die benötigten

mesogenen Eigenschaften durch das Mischen verschiedener Mesogene zu erhalten. In diesem Fall entstand durch die Metathesereaktion ein Gemisch aus vier Iminen, dessen mesogenen Eigenschaften sich kombinieren und zu neuen Eigenschaften führen. Dadurch konnte der Temperaturbereich der Mesophase im Vergleich zu den Startmaterialien verbreitert werden.

Eine ähnliche Metathesereaktion, wie die zwischen **Im-1a** und **Im-2b**, soll die hier gezeigten Ergebnisse nochmals verifizieren. Hierfür wurde die Reaktion von **Im-8e** mit **Im-2b** verwendet. Der Unterschied bei dieser Reaktion liegt in der verwendeten Alkylkette beim nicht fluorierten Imin **Im-8e**. Diese Alkylkettenverlängerung soll einen entscheidenden Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften haben. Zunächst soll aber genauer die Gleichgewichtslage dieser Reaktion nach einer Stunde Reaktionszeit betrachtet werden. Hierfür wurde wiederum ein 1:1 Gemisch aus den beiden Ausgangsmaterialien hergestellt und für eine Stunde bei 130 °C ohne Lösungsmittel erhitzt. Auch wenn sich in der vorherigen Reaktion herausstellte, dass geringere Reaktionszeiten notwendig wären, wird dennoch eine Stunde verwendet um sicherstellen, dass die Reaktion vollständig abläuft. Das erhaltene ¹H NMR Spektrum ist in **Abbildung 40** dargestellt.

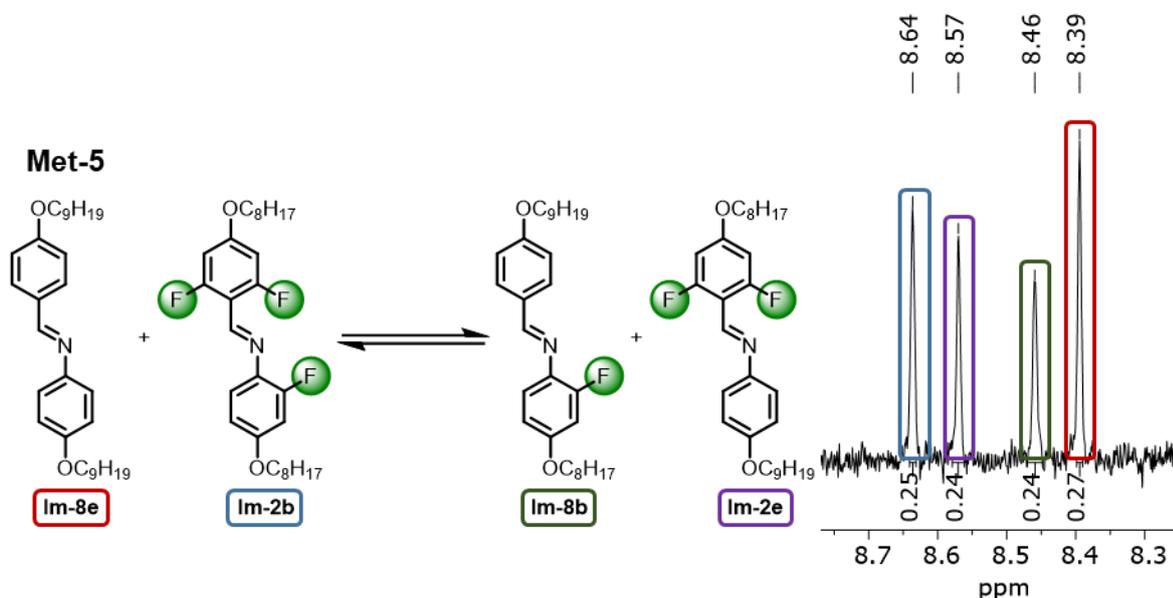


Abbildung 40 Metathesereaktion Met-5 und das entsprechende ¹H NMR Spektrum, aufgenommen in CDCl₃ nach 1 h Reaktionszeit bei 130 °C. Gezeigt ist der für die Iminbindung relevante Bereich von 8.3 – 8.7 ppm.

Wie dem ¹H-NMR-Spektrum zu entnehmen ist, zeigt auch diese Reaktion, dass neben den Signalen für die Startmaterialien bei 8.39 ppm (**Im-8e**) und 8.64 ppm (**Im-2b**) zwei weitere Signale vorhanden sind. Die zwei zusätzlichen Signale bei 8.57 ppm (**Im-2e**) und 8.46 ppm (**Im-8b**) entsprechen den neu gebildeten Iminen. Diese Imine liegen auch hier in nahezu äquimolaren Mengen im Material vor, wie den Integralen der einzelnen Signale zu entnehmen

ist. Dies verifiziert, dass bei ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Imine, wie in **Met-4** und **Met-5**, auch ähnliche Verhältnisse in der Produktverteilung vorhanden sind und dass dieselbe thermodynamische Gleichgewichtslage zu erwarten ist. Auch in diesem Fall wurde der Klärpunkt des Materials nach der Metathesereaktion von 121 °C (**Im-8e**) auf 97 °C verringert und auch konnte der Temperaturbereich der Mesophase erweitert werden. Das Material zeigt beim Abkühlen eine enantiotrope smektische Phase von 82 -53 °C, hingegen zeigt **Im-8e** eine enantiotrope smektische Phase von 115 – 107 °C und **Im-2b** eine enantiotrope smektische Phase von 61-52 °C. Die beschriebene Metathesereaktion verifiziert somit, dass sie ebenfalls zur Eigenschaftsmanipulation von smektischen Mesogenen verwendet werden kann.

Eine weitere interessante Reaktion ist die Metathesereaktion zwischen **Im-6c** und **Im-7d** (siehe **Abbildung 41**). Wie bei den vorherigen Reaktionen wurde nach der Metathesereaktion versucht das Verhältnis der vorhandenen Imine im Material über ¹H-NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Was aber in diesem Fall auffiel war, dass nur 2 Signale bei den typischen Verschiebungen der Imin Signale zu erkennen waren. Eines der Signale hatte eine Verschiebung von 8.41 ppm und das andere eine von 8.40 ppm, was den Verschiebungen von **Im-6c** und **Im-7d** entspricht.

Die als Reinstoff hergestellten Imine **Im-6d** und **Im-7c** zeigten ebenfalls dieselben Verschiebungen. Auch andere Signale konnten nicht zur genaueren Unterscheidung der Verbindungen angeführt werden, da durch Überlagerungen keine genaue Zuordnung erfolgen konnte.

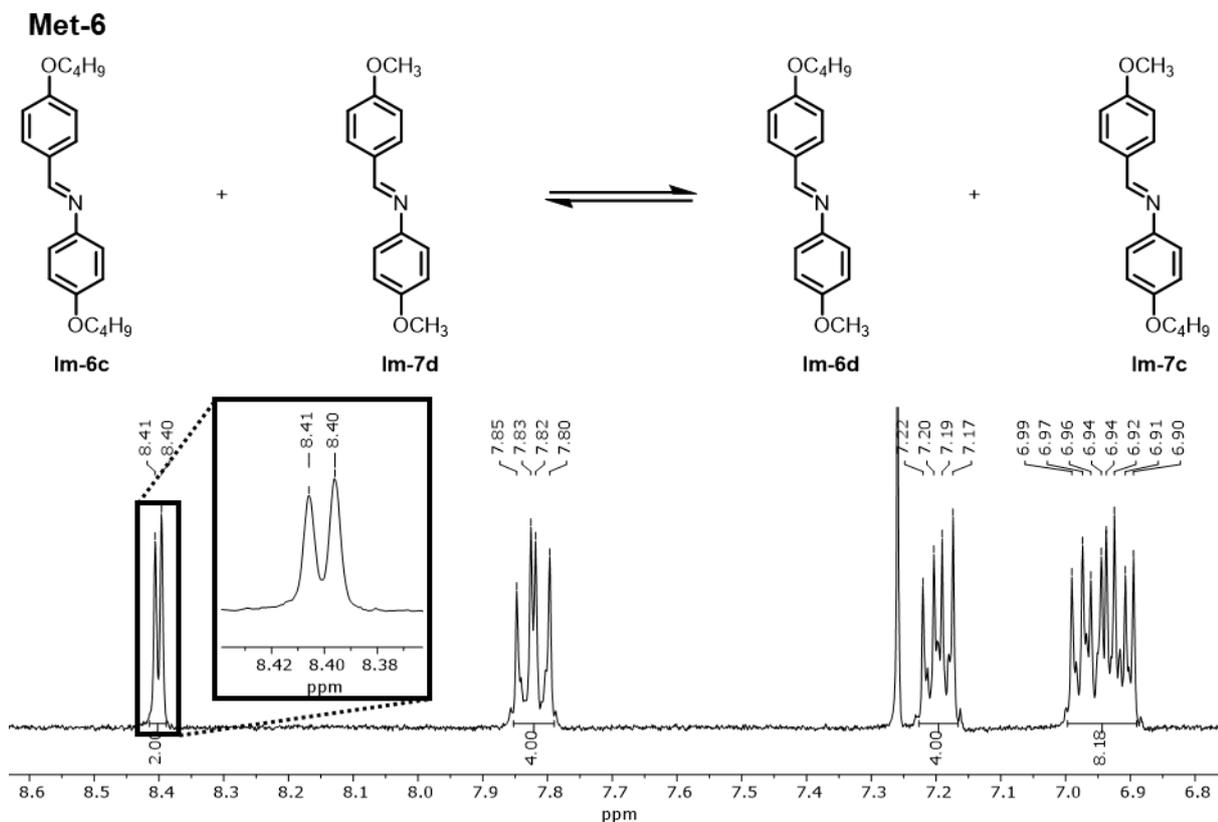


Abbildung 41 Schematische Darstellung der Metathesereaktion Met-6 und das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in CDCl_3 nach einer Stunde bei $130\text{ }^\circ\text{C}$. Gezeigt ist der Bereich zwischen 6.68 bis 8.6 ppm zur Veranschaulichung der Verschiebungen der aromatischen Systeme und der Iminbindungen.

Das bedeutet, über $^1\text{H NMR}$ Spektroskopie konnten hierbei keine Rückschlüsse auf die Bildung der Produkte oder der Produktverteilung geschlossen werden. Da sich die vier Imine nun aber in ihren molaren Massen unterscheiden, wurden DIP-APCI Messungen durchgeführt. Diese Messungen haben gezeigt, dass sich **Im-6d** und **Im-7c** gebildet haben. Daraus lässt sich schließen, dass diese Metathesereaktion stattgefunden hat, allerdings lässt sich keine Aussage über die Gleichgewichtslage treffen.

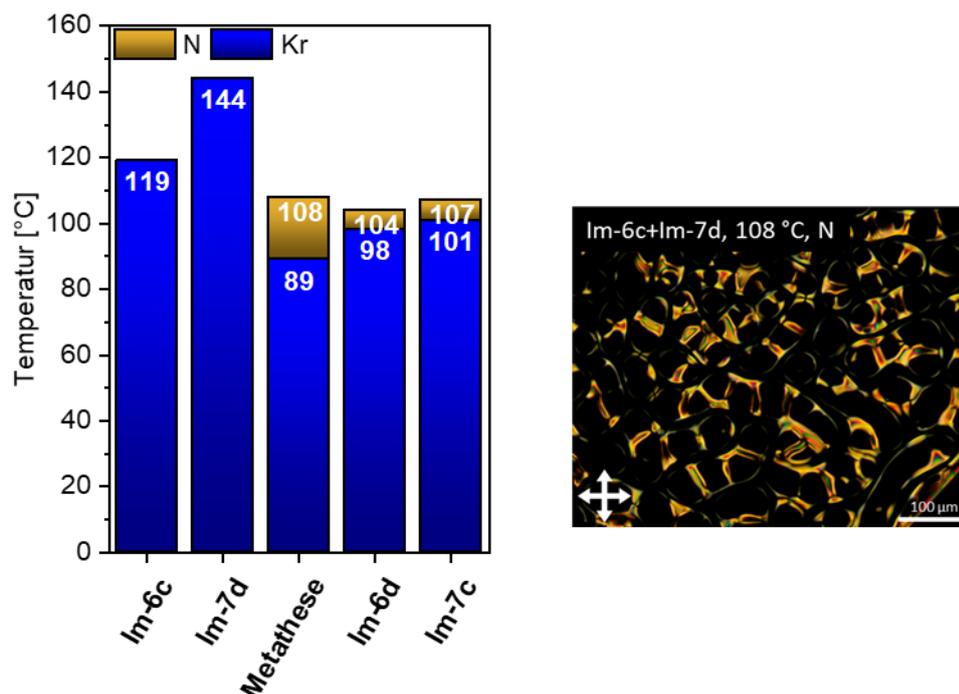


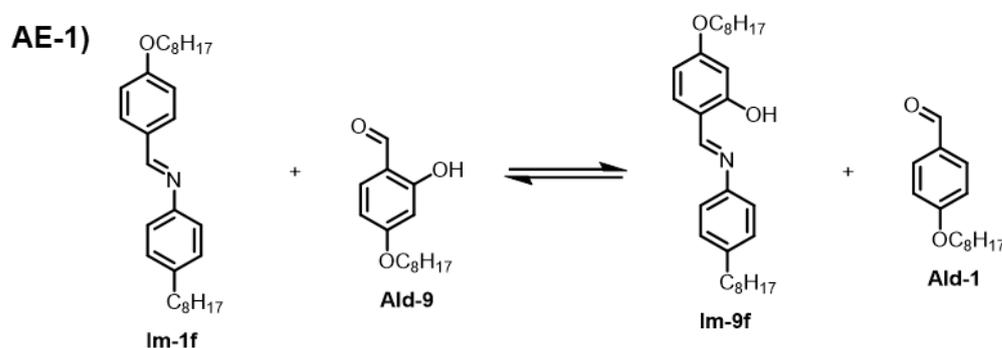
Abbildung 42 Links: Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen Eigenschaften der Einzelkomponenten der Metathesereaktion von Im-6c mit Im-7d und der Metathesereaktion beim Abkühlen. Die erhaltenen Temperaturen wurden mittels POM **bei einer Kühlrate von 10 °C/min** bestimmt. Rechts: Photographie der nematischen Phase unter dem Polarisationsmikroskop bei 108 °C. N = nematische Phase, Kr = kristalline Phase.

Die Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften beider Startmaterialien zeigte lediglich isotrope Schmelzen beim Aufheizen und Abkühlen. Durch die Zugabe von **Im-7d** zu **Im-6c** zeigte sich nach der Reaktion beim Abkühlen von 130 °C auf 108 °C unter dem Polarisationsmikroskop die typische „Schlieren“-Struktur einer nematischen Phase (siehe **Abbildung 42**). Diese Phase ist von 108 – 89 °C beim Abkühlen und ebenfalls beim Aufheizen von 107 °C bis 114 °C zu beobachten. Das Entstehen der nematischen Phase lässt sich auf die Bildung der Produkte zurück schließen. **Im-6d** zeigt eine monotrope nematische Phase beim Abkühlen von 104 – 98 °C und **Im-7c** zeigt eine monotrope nematische Phase beim Abkühlen von 107 – 101 °C. Obwohl beide Startmaterialien keine Mesophase ausbilden und die gebildeten Produkte eine monotrope nematische Phase ausbilden, bildet das Gemisch der Reaktion eine enantiotrope nematische Phase aus. Ein Grund hierfür könnte das Mischungsverhältnis dieser Verbindungen sein, welches die mesogenen Eigenschaften drastisch durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflussen kann.^[128]

3.2.3.2 Austauschreaktionen

Zur Entwicklung eines weiteren Tools zur *in-situ* Manipulation der Materialeigenschaften sollen Iminaustauschreaktionen genauer untersucht werden. Hierbei handelt es sich um Reaktionen, bei denen ein Imin als Ausgangsmaterial verwendet wird und mit einem Amin oder Aldehyd zur Reaktion gebracht wird. Folglich werden die entsprechenden Amin- bzw. Aldehydkomponenten ausgetauscht und ein neues Imin entsteht. Das entsprechende Amin oder der entsprechende Aldehyd wird frei und verbleibt im Normalfall im Gemisch.

Zunächst soll genauer auf die Aldehydaustauschreaktionen eingegangen werden. Die bisherigen Ergebnisse der Metathesereaktionen veranschaulichten bereits, dass es möglich ist, die mesogenen Eigenschaften *in-situ* zu manipulieren. Deswegen soll durch Aldehydaustauschreaktionen neben der Manipulation der flüssigkristallinen Eigenschaften noch eine weitere Eigenschaft in das System eingeführt werden. Durch die Bildung von Salicylidinen wie **Im-9f** (siehe **Schema 8**) sollen Fluoreszenzeigenschaften in das vorhandene Material implementiert werden. **Im-9f** wurde zunächst synthetisiert und auf seine flüssigkristallinen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigte sich eine smektische Phase und eine grüne Fluoreszenz. Hier sei auf Kapitel 3.3 hingewiesen, in dem die Fluoreszenzeigenschaften genauer erläutert und beschrieben werden.



Schema 8 Dargestellt ist die Austauschreaktion AE-1. Reaktionsbedingungen: 6 h bei 130 °C.

Um nun die *in-situ* Manipulation eines flüssigkristallinen Materials zur Einführung von Fluoreszenzeigenschaften zu erlauben, muss das Startimin so gewählt werden, dass nach dem Aldehydaustausch das entstehende fluoreszierende Imin thermodynamisch stabiler ist als das Ausgangsmaterial. Es wurde die in **Schema 8** dargestellte Reaktion **AE-1** durchgeführt. Die thermodynamische Stabilität von **Im-9f** sollte durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabiler sein als **Im-1f**. Die Bildung von **Im-9f** sollte folglich bevorzugt ablaufen. Es zeigte sich allerdings, dass sich das fluoreszierende Imin nach circa 6 Stunden bei 130 °C erst zu etwa 20% bildet.

Obwohl angenommen wird, dass Imine mit einer intramolekularen Wasserstoffbrückendbindung stabiler sein sollten als **Im-1f**, kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Aldehyd **Ald-9** durch die intramolekulare Wasserstoffbrückendbindung wesentlich stabiler ist als das gebildete Imin.

Vor der Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften wurde **AE-1** auf Veränderungen in den mesogenen Eigenschaften im Vergleich zu **Im-1f** untersucht. **AE-1** zeigte beim Aufheizen und Abkühlen eine fokal-konische Fächerstruktur, welche auf eine smektische Phase hindeutet. Sie ist beim Aufheizen in einem Temperaturbereich von 39 – 60 °C zu beobachten und beim Abkühlen ab einer Temperatur von 59 °C. Anstatt einer Kristallisation ist ein Übergang in einen glasartigen Zustand zu beobachten, welcher die Textur der Mesophase einfriert. Auch zeigt das Ausgangsmaterial **Im-1f**, dessen Eigenschaften manipuliert wurden, eine smektische Phase in einem Temperaturbereich von 88 – 92 °C beim Heizen und von 88 – 0 °C beim Abkühlen. Das heißt durch die Zugabe von einem äquivalent des Aldehyds **Ald-9** konnte, im Vergleich zu **Im-1f**, die Mesophasenbreite um 21 °C erhöht werden und der Klärpunkt um etwa 30 °C gesenkt werden, während die smektische Mesophase beibehalten wurde. Die Verminderung des Klärpunktes kann auf die freien Aldehyde zurückgeführt werden, welche isotrope Flüssigkeiten sind.

Zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften des Materials wurden fluoreszenzspektroskopische Messungen durchgeführt. In **Abbildung 43** sind die Fluoreszenzspektren der Ausgangsverbindungen und **AE-1** nach 6 Stunden bei 130 °C abgebildet und die Änderung der Fluoreszenzintensität über die Reaktionszeit.

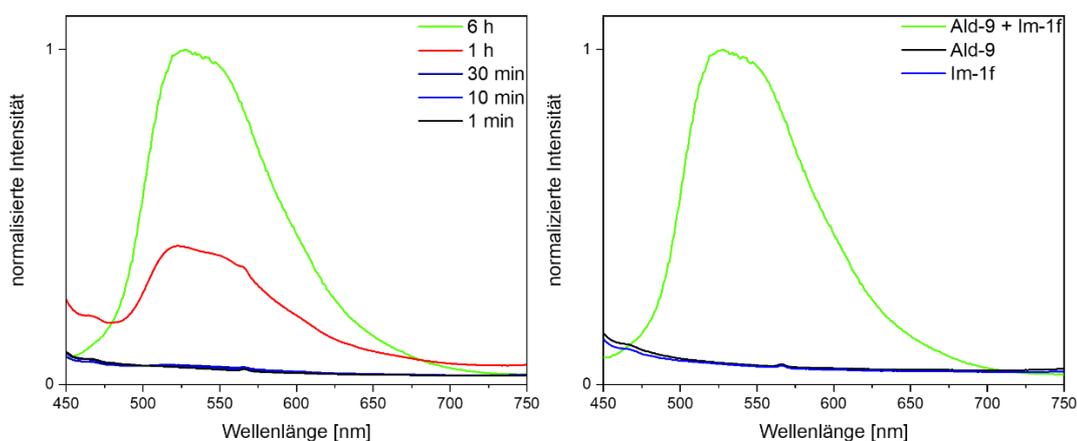


Abbildung 43 Links) Fluoreszenzspektren des Materials **AE-1** nach 1, 10, 30, 60 und 360 Minuten. Für die Messung wurden nach der jeweiligen Zeit eine Probe aus dem Material entnommen und auf Raumtemperatur gekühlt. Rechts) Fluoreszenzspektrum des Materials nach 6 Stunden und der verwendeten Ausgangsmaterialien. Anregungswellenlänge: 405 nm.

Wie den Fluoreszenzspektren zu entnehmen ist, zeigte sich erst nach einer Stunde ein deutliches Fluoreszenzsignal. Nach sechs Stunden, als die Reaktion mit 20% Umsatz abgeschlossen war, erreichte die Fluoreszenz bei einem Maximum von 528 nm die höchste Intensität. Der langsame Anstieg der Fluoreszenz, kann mit der Reaktionsgeschwindigkeit begründet werden. Erst über einen längeren Zeitraum nimmt die Menge an entstandenem **Im-9f** zu, welches für die photophysikalischen Eigenschaften verantwortlich ist. Die Ausgangsmaterialien **Im-1f** und **Ald-9** und der entstehende Aldehyd **Ald-1** zeigen keine Fluoreszenzeigenschaften, wie in **Abbildung 43** ersichtlich ist. Das bedeutet, je höher der Anteil an **Im-9f** im Material, desto höher ist auch die Intensität der Fluoreszenz. Zur Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften in der Mesophase, wurden in 10 °C Schritten beim Hochheizen in die isotrope Phase Fluoreszenzspektren aufgenommen. In **Abbildung 44** sind diese Messungen dargestellt.

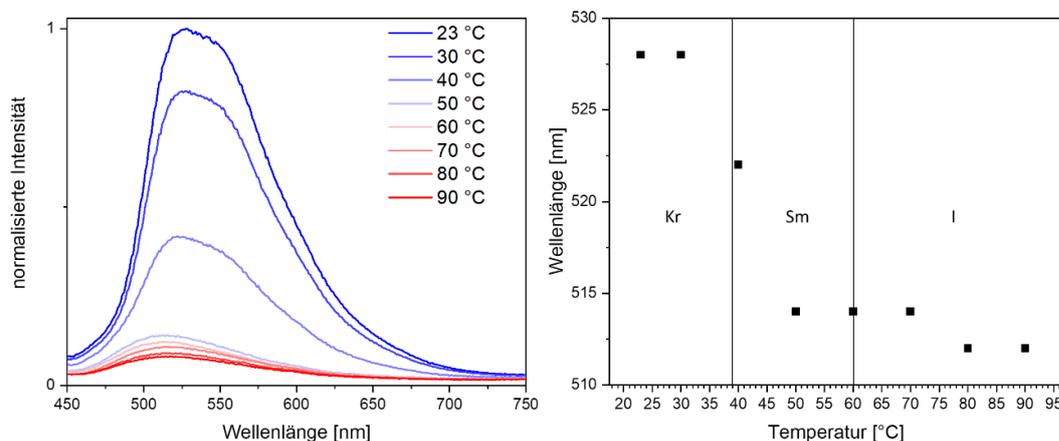
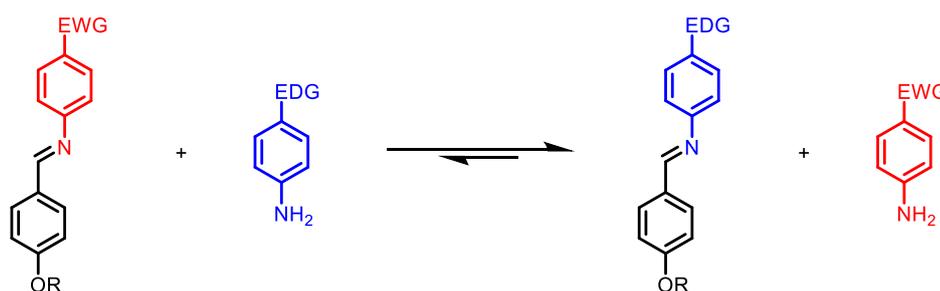


Abbildung 44 Links) Fluoreszenzspektren des Materials AE-1 beim Heizen und Rechts) Abhängigkeit der Emissionsmaxima von der Temperatur. Eingezeichnet sind zusätzlich die Übergangstemperaturen beim Heizen. Kr = kristalline Phase, Sm = smektische Phase, I = isotrope Phase. Anregungswellenlänge 405 nm. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Die temperaturabhängigen Messungen in **Abbildung 44** von **AE-1** zeigen, dass die Intensität der Emission bei steigender Temperatur sinkt. Im Kristallinen Zustand bis 30 °C hat das Material die intensivste Fluoreszenz. Beim Übergang in die smektische Phase bei 39 °C sinkt die Fluoreszenzintensität drastisch auf etwa 40% der ursprünglichen Fluoreszenzintensität bei Raumtemperatur. Im weiteren Verlauf, ab 50 °C, sinkt die Intensität der Fluoreszenz auf etwa 10% des ursprünglichen Werts. Diese niedrige Intensität ist bis in die Isotrope Phase beständig und verändert sich nicht mehr signifikant. Beim Abkühlen nimmt die Intensität wieder zu, bis der Ursprungswert wieder bei der Kristallisation erreicht wird. Dieses Verhalten entspricht typischen AIEE bzw. ES IPT Mechanismen.^[72,82] Die Kernaussage ist, dass die Fluoreszenzintensität am stärksten in der kristallinen Phase durch Aggregationseffekte ist.

Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Fluoreszenzintensität durch schwächere Aggregationseffekte ab. In Korrelation mit der Ordnung im System bedeutet das, je höher die Ordnung des Systems, desto höher sollte auch die Fluoreszenzintensität sein. In diesem Fall zeigt sich, dass bereits durch die geringere Ordnung in der smektischen Phase die Intensität drastisch abfällt, da vermehrt strahlungsfreie Übergänge, wie intermolekularer Rotation, stattfinden, welche nicht mehr wie in der kristallinen Phase unterdrückt werden können. Bei der Betrachtung der Maxima der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Temperatur fällt eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge auf. Bei Raumtemperatur beträgt die Emissionswellenlänge des Intensitätsmaximums 528 nm, wenn die smektische Phase erreicht wird, liegt das Maximum bei 522 nm und wenn das Material die isotrope Phase erreicht beträgt sie 514 nm.

Die zuvor gezeigten Metathesereaktionen und die gezeigte Aldehydaustauschreaktion belegen, dass es möglich ist, sowohl den Temperaturbereich der Mesophase zu verbreitern, den Klärpunkt zu senken und auch neue Eigenschaften wie Fluoreszenz einzuführen. Ein Aspekt, welcher bis hier hin noch nicht betrachtet wurde, ist die Erhöhung des Ordnungsgrades eines flüssigkristallinen Materials, durch die Zugabe einer weiteren Substanz. Für die Erhöhung des Ordnungsgrades der Mesophase soll hierbei im konkreten ein nematisches Material, nach der *in-situ* Manipulation, eine smektische Phase ausbilden. Das bedeutet, der Ordnungsgrad soll um eine Positionsfernordnung in einer Achse erweitert werden. Um dieses Ziel zu erreichen, sollen Aminaustauschreaktionen als Werkzeug zur *in-situ* Manipulation verwendet werden. Eine Studie zu den elektronischen Einflüssen auf den Austauschgrad und das thermodynamische Gleichgewicht wird im späteren Kapitel 3.3.5 im Detail erläutert. Das folgende Schema soll die Kernaussage dieser Studie zusammenfassen.



Schema 9 Schematische Darstellung der Einflüsse auf die Aminaustauschreaktion. EWG: elektronenziehende Gruppe; EDG: elektronenschiebende Gruppe.

Generell sind Imine, welche mit einer elektronenschiebenden Gruppe an der Aminkomponente substituiert sind thermodynamisch stabiler als welche mit einer elektronenziehenden Gruppe. Hierdurch ist es möglich die Produktverteilung abzuschätzen und zu beeinflussen.

Durch die Variation der elektronenziehenden (EWG) und elektronenschiebenden-Gruppen (EDG) an den Aminkomponenten können hohe Austauschraten erzielt werden, wodurch das gebildete Imin hauptsächlich für die Ausbildung der mesogenen Eigenschaften verantwortlich ist. Das bedeutet, um einen Übergang von einer nematischen auf eine smektische Phase durch den Zusatz einesamins zu erhalten, muss das Startmaterial im Idealfall eine starke elektronenziehende Gruppen besitzen und das verwendete Amin eine stark elektronenschiebende Gruppe. Das gebildete Imin mit der stark elektronenschiebenden Gruppe muss eine smektische Phase ausbilden.

Als ein repräsentatives Beispiel für eine erfolgreiche Aminaustauschreaktion wird die Reaktion zwischen **Im-9g** und **Am-h** im Detail erläutert. Das Startimin **Im-9g** und das zugegebene Amin **Am-h** wurden in äquimolaren Mengen vermengt und ohne Lösungsmittel auf 130 °C erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde nach einer Stunde bei 130 °C mittels $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ NMR-Spektroskopie und DIP-APCI Massenspektrometrie untersucht. In folgender **Abbildung 45** ist die Reaktion und die relevanten Bereiche der gemessenen NMR Spektren dargestellt.

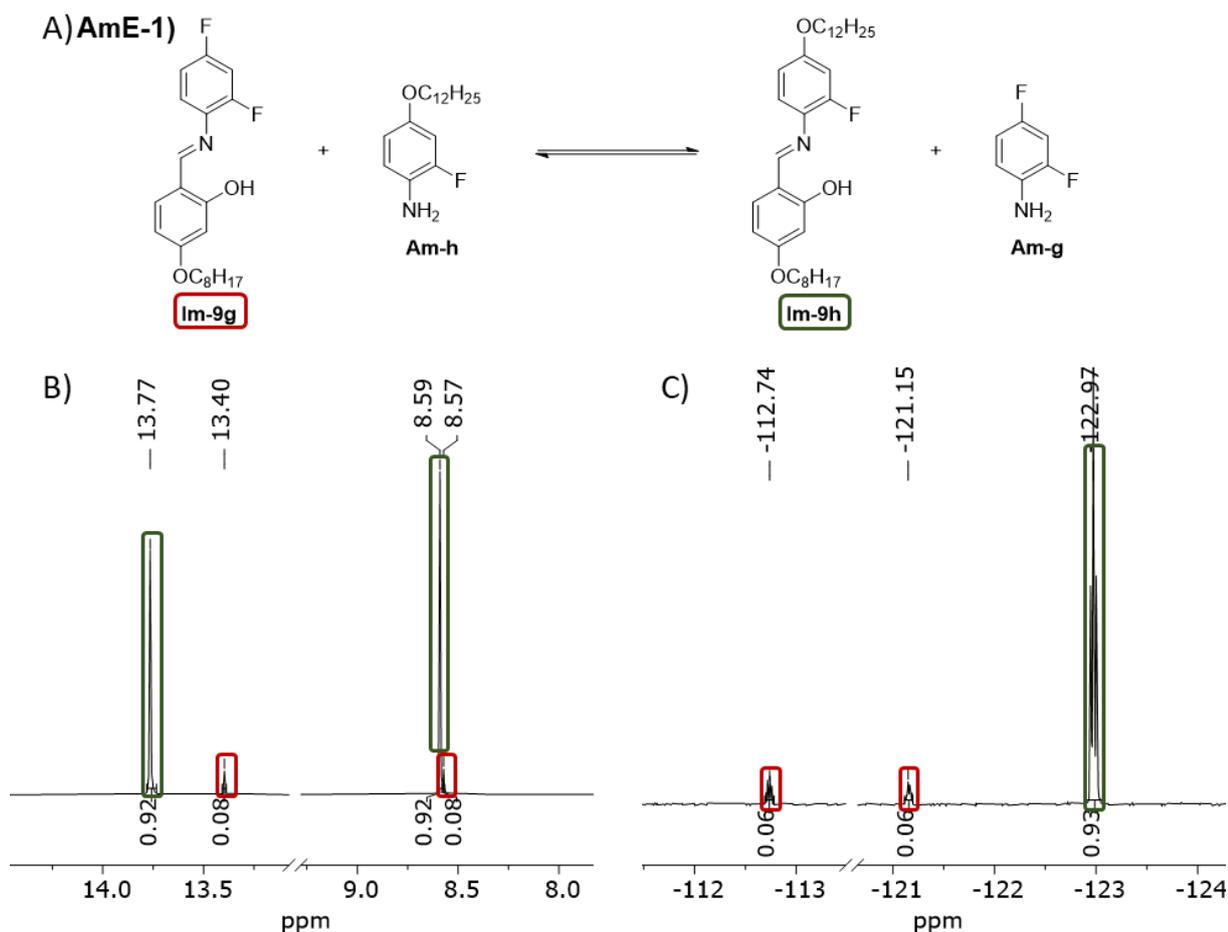


Abbildung 45 A) Schematische Darstellung der Aminaustauschreaktion AmE-1. B) ^1H -NMR-Spektrum und C) ^{19}F -NMR-Spektrum der Transiminierung. Im ^1H -NMR-Spektrum ist der Relevante Bereich für die Hydroxylgruppe und das Proton der Iminbindung gezeigt.

Die Signale bei 13.77 und 8.59 ppm im ^1H NMR-Spektrum, welche dem Proton an der Iminbindung und der Hydroxylgruppe zuzuordnen sind, zeigen, dass die Aminaustauschreaktion erfolgreich ablief und sich das Produkt **Im-9h** gebildet hat. Die weiteren Signale bei 13.40 und 8.57 ppm können dem Startmaterials **Im-9g** zugeordnet werden. Wie den Integralen zu entnehmen ist, ist das Edukt zu ungefähr 92% umgesetzt worden und etwa 8% des Startmaterials sind noch vorhanden. Diese Ergebnisse werden durch die ^{19}F NMR-Untersuchungen verifiziert. Das Signal bei -122.97 ppm, welches dem Fluoratom an **Im-9h** zugeordnet werden kann zeigt ein Integral von 0.93 und die Signale bei -112.74 und -121.15 ppm, welche den Fluoratomen von **Im-9g** zugeordnet werden können, zeigen jeweils ein Integral von 0.06. Das keine Signale für das Amin **Am-g** im ^1H NMR und ^{19}F NMR-Spektrum zu beobachten sind, liegt am Siedepunkt von ca. 170 °C dieser Verbindung. Durch die gewählte Reaktionstemperatur von 130 °C und der Reaktionszeit von 1 h kann das gebildete Amin aus der Reaktion entweichen und folglich wird das Imin **Im-9h** nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs bevorzugt gebildet.

Die flüssigkristallinen Eigenschaften werden somit maßgeblich vom gebildeten Imin **Im-9h** beeinflusst. **Im-9g** zeigt eine nematische Phase mit der typischen „Schlieren“-Textur in einem Temperaturbereich von 57 – 62 °C beim Aufheizen und von 61 – 35 °C beim Abkühlen. Unterhalb von 35 °C beginnt die Kristallisation und oberhalb von 62 °C handelt es sich um eine isotrope Flüssigkeit. Nach der Zugabe von **Am-h** und nach Abschluss der zuvor erwähnten Aminaustauschreaktion zeigt sich unter dem Polarisationsmikroskop nun keine „Schlieren“-Textur mehr, sondern eine Fächerstruktur. Diese zeigt, dass es sich nicht mehr um eine nematische flüssigkristalline Phase handelt, sondern um eine höher geordnete smektische Phase.

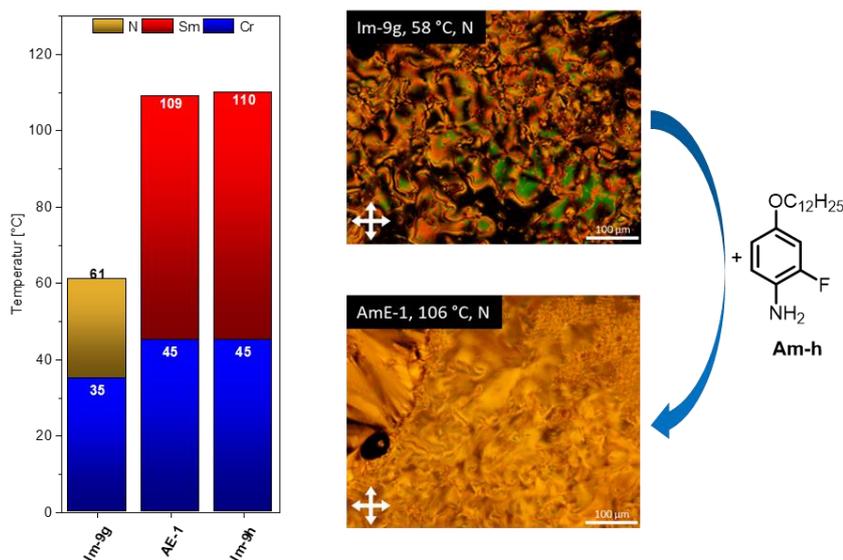
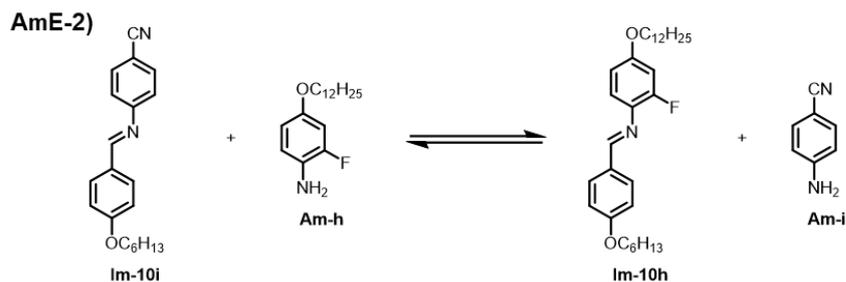


Abbildung 46 Links: Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen Eigenschaften der Einzelkomponenten der Austauschreaktion von **AE-1** und der Austauschreaktion **AE-1** beim Abkühlen mit einer Kühlrate von 10 °C/min. Die erhaltenen Temperaturen wurden mittels POM bestimmt. Rechts: Fotografie der nematischen Phase und der smektischen Phase unter dem Polarisationsmikroskop bei 108 °C. N = nematische Phase, Sm = smektische Phase, Kr = kristalline Phase.

Die smektische Phase wird beim Aufheizen von 73 – 116 °C und beim Abkühlen von 109 – 45 °C beobachtet. Ein direkter Vergleich der flüssigkristallinen Eigenschaften des gebildeten Imins **Im-9h** und der flüssigkristallinen Eigenschaften des erhaltenen Gemisches belegt, dass die Eigenschaften von dem gebildeten **Im-9h** dominiert werden, da die Übergangstemperaturen der smektischen Phase des entstandenen Materials sehr ähnlich zu denen des gebildeten Imins sind.

Das nematische flüssigkristalline Materialien durch eine Austauschreaktion *in-situ* zu einer smektischen umgewandelt werden können, konnte die Reaktion von **Im-9g** mit **Am-h** verifizieren. Interessant wäre nun eine *in-situ* Untersuchung der Dynamik der Gleichgewichtslage der Reaktion und auch eine direkte Analyse der Ordnung in der Mesophase. Ein geeignetes Tool hierfür ist die ^{19}F Festkörper-NMR Spektroskopie, da es eine *in-situ* Analyse im Festkörper erlaubt. Aufgrund von apparativen Bedingungen darf die Übergangstemperatur von 100°C nicht überschritten werden. Das bedeutet, es muss eine weitere Austauschreaktion gefunden werden, welche analog zu der Reaktion von **Im-9g** und **Am-h** eine Erhöhung der Ordnung der nematischen Phase zu einer smektischen Phase zeigt, aber zeitgleich einen niedrigeren Klärpunkt zeigt. Zur Vereinfachung der Auswertung soll auch die Anzahl an Fluoratomen in den Molekülen reduziert werden. Daher soll in der Austauschreaktion im Idealfall je nur 1 Fluoratom in den Ausgangsmaterialien und den gebildeten Materialien vorhanden sein. Folgende Reaktion hat sich hierbei als geeignet herausgestellt.



Schema 10 Reaktionsgleichung der Aminaustauschreaktion AmE-2. Reaktionsbedingungen: 130 °C, 1h.

Messungen der flüssigkristallinen Eigenschaften unter dem Polarisationsmikroskop zeigen auch in diesem Fall, dass durch die Zugabe von **Am-h** zu Imin **Im-10i** die nematische Phase nach der Austauschreaktion nicht mehr vorhanden ist. Vor der Reaktion zeigt **Im-10i** eine nematische Phase in einem Temperaturbereich von 57 -100 °C beim Aufheizen und von 94 – 23 °C beim Abkühlen, nach einer Stunde bei 130 °C zeigt das erhaltene Gemisch eine monotrope smektische Phase in einem Temperaturbereich von 55 – 34 °C beim Abkühlen. Der Unterschied zur vorherigen Reaktion liegt im freiwerdenden Amin **Am-i**, da dieses nicht, wie im vorherigen Fall von **Am-g**, aus der Reaktion entweichen kann. Das bedeutet, die Kontrolle über das hauptsächlich entstehende Imin erfolgt über die thermodynamische Stabilität der einzelnen Verbindungen. Somit ist die thermodynamische Stabilität von **Im-10h** durch die stärker elektronenschiebende Gruppe, im Vergleich zu **Im-10i**, höher als die von **Im-10i**, was sich auch in der Produktverteilung widerspiegelt. ¹H NMR-Spektroskopie belegt, dass ca. 93% von **Im-10i** zu **Im-10h** umgewandelt wurden.

Um Rückschlüsse auf die Reversibilität und die Dynamik des Aminaustausches **AmE-2** zu schließen wurden in Kooperation mit Francesco D’Acierno, Ronald Y. Dong und Carl A. Michal von der University of British Columbia aus dem Institut für Chemie und dem Institut für Physik und Astrologie ¹⁹F Festkörper NMR Spektroskopie Untersuchungen durchgeführt. In **Abbildung 47** sind die erhaltenen Spektren beim Heizen und Kühlen dargestellt. Beim Heizen sind erst ab 60 °C zwei scharfe isotrope Signale zu beobachten. Das Signal mit der höheren Intensität hat eine Verschiebung von -42 ppm und Signale mit der geringeren Intensität eine Verschiebung von -56 ppm. Das Signal mit der höheren Intensität I_A kann dem Fluoratom in **Im-10h** und das Signal mit der niedrigeren Intensität I_B dem Fluoratom von **Am-h** zugeordnet werden. Die Zuordnung kann so gestellt werden, da die ¹H-NMR-Spektroskopie zuvor gezeigt hat, dass **Im-10h** zu 93% entstanden ist und folglich muss das zugehörige Signal im ¹⁹F Festkörper NMR höher sein als das Signal von **Am-h**. I_A ist somit repräsentativ für die Eduktseite des Gleichgewichts der Reaktion zwischen **Im-10i** und **Am-h** und I_B für die Produktseite. Beim weiteren Aufheizen auf 80 °C in die isotrope Phase veränderten sich die Intensitätsverhältnisse dieser beiden Signale zueinander.

Das Verhältnis I_A/I_B verändert sich im Verlauf des Heizvorgangs. Bei 60 °C liegt das Verhältnis bei 8.0 und verringert sich im Verlauf bei 80 °C auf 6.1. Das bedeutet, dass sich im Heizvorgang die Gleichgewichtslage verändert und die Rückreaktion zu **Im-10i** stattfindet. Anzumerken sei, dass der bei 78 °C erwartete Phasenübergang Sm → I beim Heizen bereits vorher stattfindet.

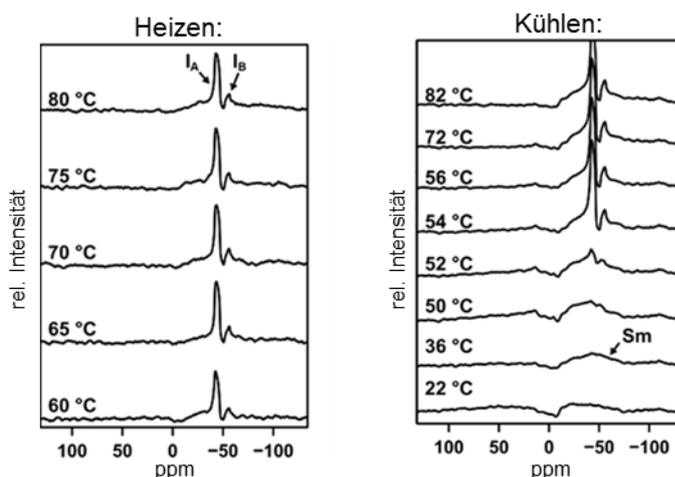


Abbildung 47 ^{19}F Festkörper NMR-Spektren des Materials beim Heizen und Kühlen. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Beim Abkühlvorgang sind zu Beginn bei 82 °C wieder die zwei Signale für die isotrope Phase zu beobachten. Was nun auffällt ist, dass die Intensität der Signale bei ca. 52 °C sinkt. Dieser Intensitätsabfall spiegelt den Übergang von der isotropen in die smektische Phase wider und ist nur 3 °C niedriger als die gemessene Übergangstemperatur durch DSC und POM. Der Intensitätsabfall kann sowohl für das Signal von **Am-h** und **Im-10h** beobachtet werden. Obwohl zuvor eine Kristallisationstemperatur von 34 °C gemessen wurde, konnte diese Temperatur durch die ^{19}F Festkörper NMR Untersuchungen nicht bestätigt werden. Stattdessen ist auch noch bei Raumtemperatur eine smektische Phase zu beobachten, welche ab einer Temperatur von -20 °C vollständig kristallisiert. Auch hier könnten kinetische Effekte oder der apparative Aufbau für eine verzögerte Kristallisation verantwortlich sein. Auch beim Abkühlvorgang verändert sich das Intensitätsverhältnis I_A/I_B . Bei 82 °C liegt das Verhältnis bei 4.8 und bei 54 °C konnte ein Verhältnis von 5.6 bestimmt werden. In diesem Fall konnte anhand der isotropen Signale bestätigt werden, dass beim Abkühlvorgang wie erwartet die Hinreaktion zum Imin **Im-10h** bevorzugt abläuft. Der absolute Unterschied der Werte zwischen dem Verhältnis I_A/I_B beim Heizen und Abkühlen kann möglicherweise über kinetische Effekte erklärt werden. Das System kann unter Umständen länger brauchen, um in das thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen. Dennoch lässt sich bei dieser Messung die Tendenz ableiten, dass beim Hochheizen die Rückreaktion und beim Abkühlen die Hinreaktion bevorzugt ist.

3.2.3.3 Kombination der Reaktionen

In diesem Kapitel sollen die zuvor erlangten Kenntnisse verwendet werden um ein Material mehrmals *in-situ* zu manipulieren, so dass vorhandene Eigenschaften verändert werden oder neue Eigenschaften eingeführt werden. Hierbei sollen die Kondensationsreaktion, die Metathesereaktion und auch die Aldehydaustauschreaktion verwendet werden. Nachfolgende Abbildung fasst die durchgeführten Reaktionen zusammen.

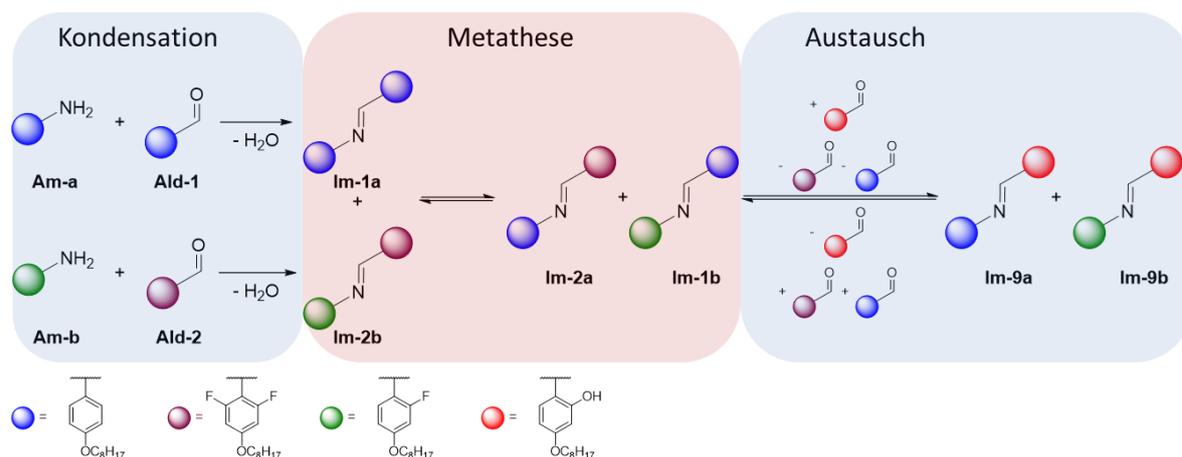


Abbildung 48 Schematische Darstellung der Kondensations-, Metathese- und Austauschreaktion. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society.

In einem ersten Schritt wurden mit Hilfe der Kondensationsreaktion *in-situ* zwei flüssigkristalline Materialien aus nicht mesogenen Ausgangsmaterialien erzeugt. Zum einen durch die Kondensationsreaktion von **Am-a** mit **Ald-1** und zum anderen durch die Kondensationsreaktion von **Am-b** mit **Ald-2**. Nach einer Stunde bei 130 °C unter dem Polarisationsmikroskop wurden so die flüssigkristallinen Materialien **Im-1a** und **Im-2b** erhalten. **Im-1a** zeigt eine enantiotrope smektische und nematische Phase, während **Im-2b** eine enantiotrope nematische Phase zeigt (siehe Kapitel 3.2.2. und **Abbildung 50**). Im nächsten Schritt wurden die beiden erhaltenen Imine in einem 1:1 Verhältnis gemischt und auf 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigt das Material eine Erhöhung des Temperaturbereiches der Mesophase um 22 °C. Ebenfalls wurde der Klärpunkt von 116 °C (**Im-1a**) auf 87 °C reduziert. Durch diesen zweiten Schritt wurden die flüssigkristallinen Eigenschaften dahingehend optimiert, dass der Temperaturbereich der möglichen Anwendung erweitert werden kann und das Material bei niedrigeren Temperaturen verwendet werden kann. Im dritten und letzten Schritt wurde die Aldehydaustauschreaktion verwendet, um die Eigenschaften des Materials nochmals zu verändern. Hierfür wurde zum erhaltenen Gemisch aus der Metathesereaktion zwei äquivalente des Aldehyds **Ald-9**, bezogen auf eingesetztes **Im-1a**, hinzugegeben und für eine Stunde auf 130 °C erhitzt. Bei längerem Heizen zeigten sich keine Änderungen mehr in

der Zusammensetzung des erhaltenen Gemischs. In **Abbildung 49** ist das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der abgeschlossenen Austauschreaktion abgebildet.

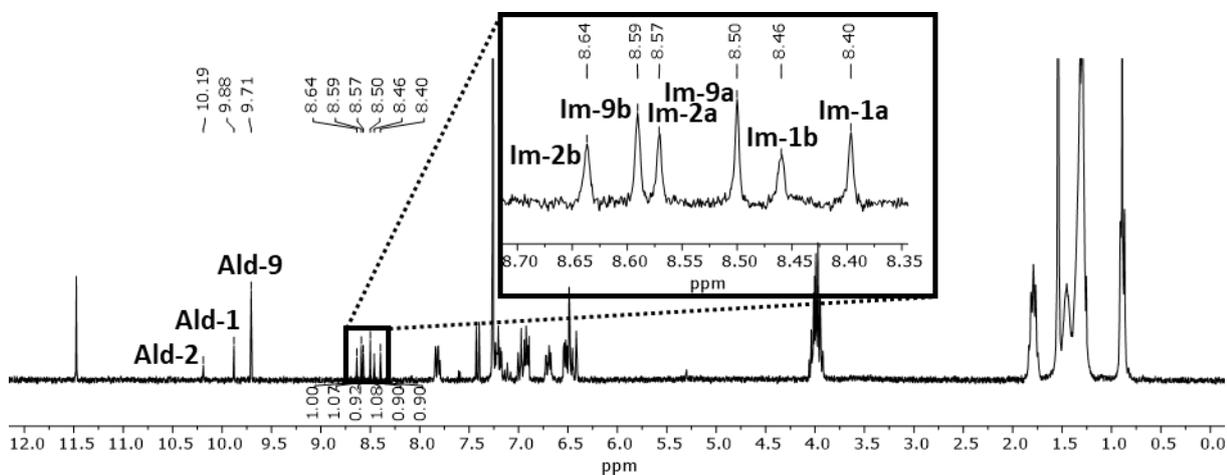


Abbildung 49 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Austauschreaktion in CDCl_3 .

Wie dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich zu entnehmen ist, handelt es sich um ein Gemisch aus sechs Iminen und drei Aldehyden. Die 6 Imine liegen hierbei in etwa äquimolar im Gemisch vor. Bei der Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften zeigte das Material vor der Metathesereaktion eine nematische Phase von 65 – 87 °C beim Aufheizen und von 93 – 44 °C beim Abkühlen. Nach der Zugabe von **Ald-9** und einer Stunde, bildet sich eine smektische Mesophase in einem Temperaturbereich von 69 – 98 °C beim Aufheizen und von 84 – 43 °C beim Abkühlen aus. Das heißt der Temperaturbereich der Mesophase wurde, wie bereits durch die Metathesereaktion, durch die Zugabe einer weiteren Substanz von $\Delta T = 22$ °C auf $\Delta T = 29$ °C erhöht. Darüber hinaus wird unter dem Polarisationsmikroskop nicht mehr die typische „Schlieren“-Textur einer nematischen Phase beobachtet, sondern stattdessen eine fokal-konische Fächerstruktur. Dies weist auf die Bildung einer smektischen Phase hin.

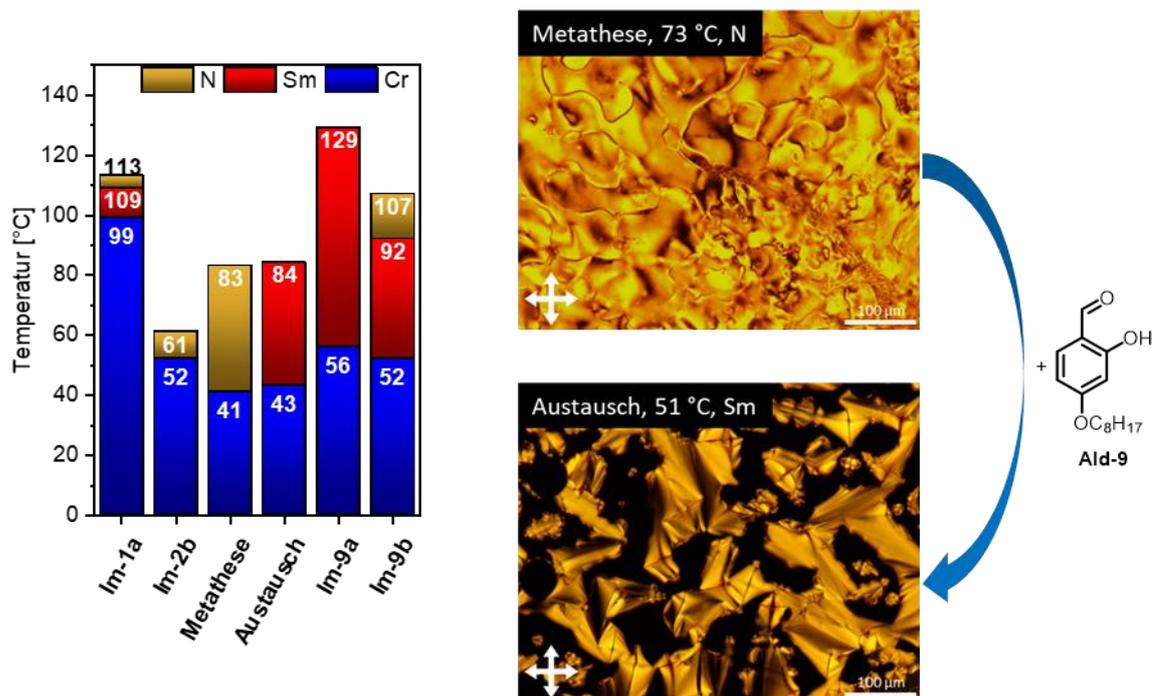


Abbildung 50 Flüssigkristalline Eigenschaften der verschiedenen Materialien. Links) Übergangstemperaturen beim Abkühlen, mit einer Kühlrate von 10 °C/min , der Materialien unter dem Polarisationsmikroskop. Rechts) POM-Bilder des Materials nach der Metathese- und nach der Austauschreaktion.

Der Grund des Übergangs von der nematischen in die smektische Phase nach Zugabe von **Ald-9** ist wahrscheinlich die Bildung von **Im-9a** und **Im-9b**. Beide bilden sehr stabile smektische Phasen in einem Temperaturbereich von $129 - 56\text{ °C}$ und von $92 - 52\text{ °C}$ aus. Im Zusammenspiel aller Komponenten könnte eine Übertragung dieser mesogenen Eigenschaften auf das gesamte System für die Ausbildung der smektischen Phase verantwortlich sein. Bisher basierte die Charakterisierung der Morphologie der Mesophasen ausschließlich auf POM und DSC-Messungen, welche keine absoluten Aussagen über die Morphologie des Materials geben können. Eine geeignetere Methode zur Charakterisierung der Morphologie und der molekularen Ausrichtungen sind SAXS-Messungen. Diese wurden in einer Kooperation mit Prof. Jochen Gutmann und Dr. Markus Hildebrandt an der Universität Duisburg Essen in der physikalischen Chemie durchgeführt. Für die Messungen wurden die Proben in die isotrope Phase geheizt und anschließend in die Mesophase bei 70 °C abgekühlt. Die 2D-Röntgenbeugungsbilder und die radialgemittelten Dichteverteilungen des Materials vor Zugabe und nach Zugabe des **Ald-9** sind in Abbildung 51 dargestellt.

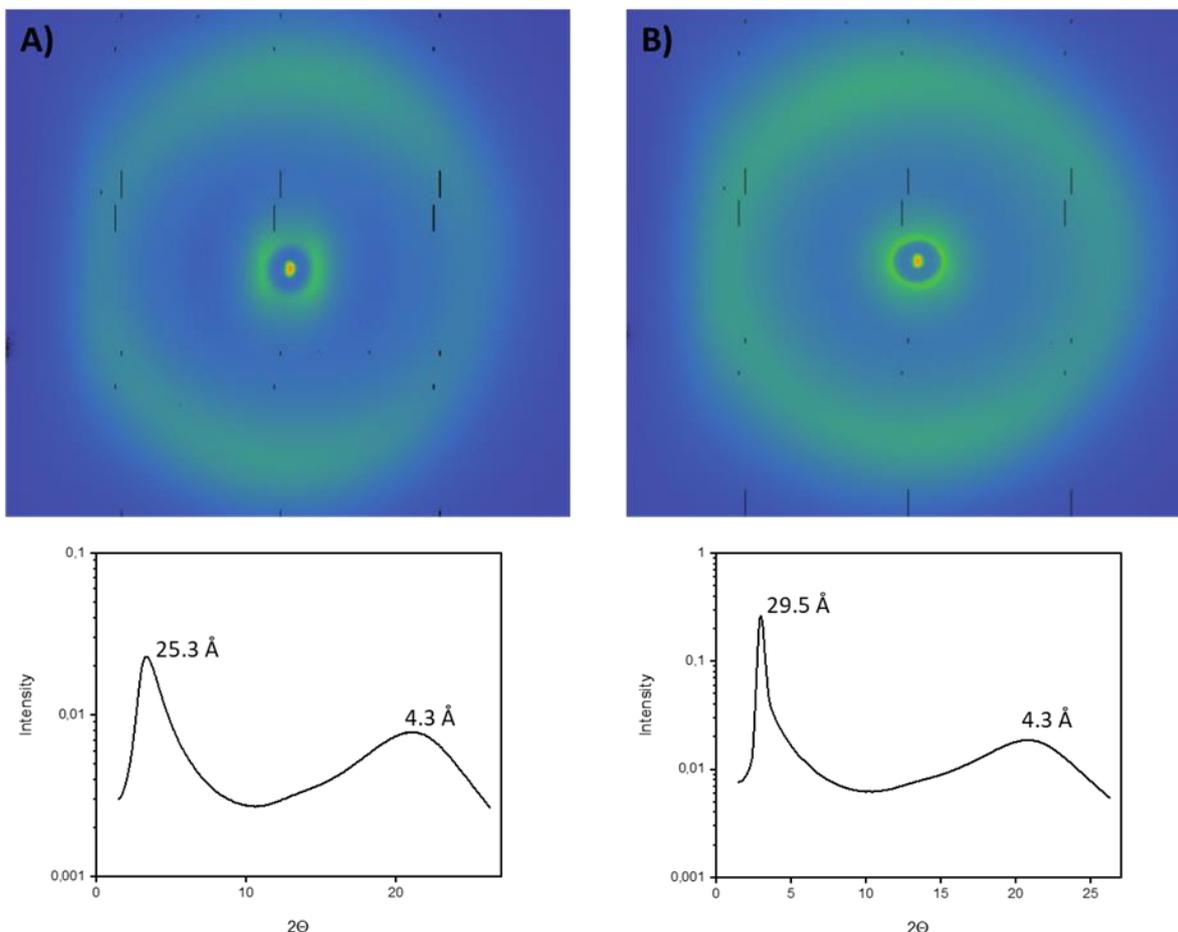


Abbildung 51 SAXS Messungen der Kombination der Reaktionen. A) 2D-Röntgenbeugungsmuster in der nematischen Phase bei 70°C nach der Metathesereaktion. B) 2D Röntgenbeugungsmuster in der smektischen Phase bei 70°C nach der Austauschreaktion. Unterhalb der Röntgenbeugungsbilder die zugehörigen radialgemittelten Dichteverteilungen. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Das gezeigte 2D Beugungsbild des Materials nach der Metathesereaktion zeigt 2 diffuse Ringe bei $2\theta = 4^\circ$ und $2\theta = 21^\circ$ mit einem Realraumabstand von 25.3 \AA und 4.3 \AA . Das Beugungsbild und die radialgemittelte Dichteverteilung weisen somit auf eine nematische Phase hin. Auch bei dem Material nach der Zugabe von **Ald-9** sind 2 diffuse Ringe zu erkennen. Allerdings hat sich hierbei zu einem der Realraumabstand im niedrigen Winkelbereich bei $2\theta = 3^\circ$ auf 29.5 \AA erhöht und das Signal im Weitwinkelbereich bei $2\theta = 21^\circ$ ist unverändert bei 4.3 \AA . Das Signal im niedrigen Winkelbereich ist schärfer und zeigt eine höhere Intensität im Vergleich zu dem Material, welche eine nematische Phase ausbildet. Das bedeutet, dass es sich hierbei um eine smektische Phase handelt.^[102-103]

Durch die Austauschreaktion konnte nicht nur eine smektische Phase induziert werden, sondern auch emittierende Eigenschaften. Bei der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht der Wellenlänge von 405 nm zeigte das Material eine grüne Fluoreszenz. Aus diesem Grund wurden Fluoreszenzspektren des Materials vor und nach der Zugabe von **Ald-9** und der beiden neu entstandenen Imine **Im-9b** und **Im-9a** aufgenommen, welche in **Abbildung 52** abgebildet ist.

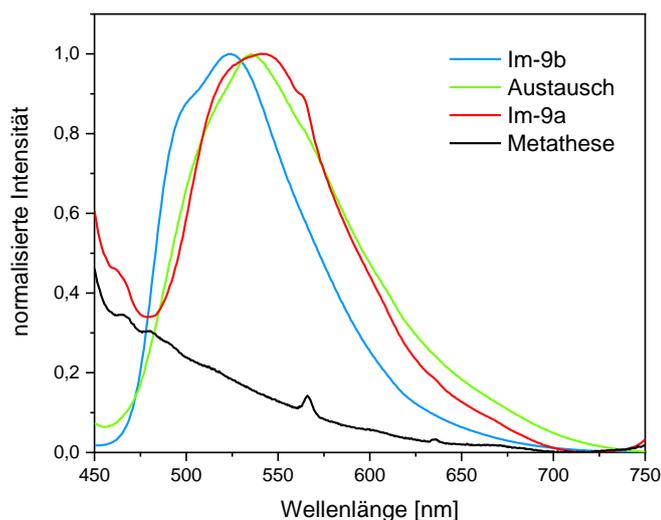


Abbildung 52 Fluoreszenzspektren der Metathese- und Austauschreaktion und der fluoreszierenden Imine Im-9b und Im-9a. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Wie dem Fluoreszenzspektrum zu entnehmen ist, zeigt das Material vor der Zugabe keinerlei Fluoreszenz, hingegen ist nach der Zugabe ein deutliches Fluoreszenzsignal mit einem Maximum bei 535 nm zu erkennen. Die beobachtbare Fluoreszenz kann mit den neu gebildeten Iminen **Im-9b** und **Im-9a** erklärt werden. Beide Imine zeigen Fluoreszenzeigenschaften bei einem Intensitätsmaximum von 523 nm (**Im-9b**) und 545 nm (**Im-9a**). Der Grund für die Fluoreszenz hängt mit einem möglichen ESIPT-Mechanismus oder der RIM durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zusammen.

3.2.4 Schlüsselergebnisse

In diesem Kapitel wurde die dynamisch kovalente Chemie auf niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen angewendet. Hierbei wurde ein erstes grundlegendes Konzept entwickelt, um die flüssigkristallinen Eigenschaften des Materials *in-situ* zu manipulieren.

1. Die Kondensationsreaktion eignete sich zur schnellen und effektiven Synthese flüssigkristalliner Materialien aus nicht flüssigkristallinen Materialien. Die Synthese konnte über ein Schmelzverfahren direkt zur *in-situ* Verfolgung unter dem Polarisationsmikroskop durchgeführt werden.
2. Metathesereaktionen konnten für die nachträgliche Eigenschaftsmanipulation der zuvor synthetisierten Imine, durch Zugabe eines weiteren Imins, verwendet werden. Durch die Metathesereaktion **Met-6** konnte wie bei den Kondensationsreaktionen Flüssigkristallinität aus nicht flüssigkristallinen Verbindungen erhalten werden. Dieser Reaktionstyp ermöglichte auch die Erhöhung des Temperaturbereichs einer Mesophase. Dies wurde durch die Reaktion von **Im-1a** mit **Im-2b** realisiert. Die Mesophasenbreite wurde um circa 30 °C erhöht.
3. Austauschreaktionen konnten für die nachträgliche Eigenschaftsmanipulation der zuvor synthetisierten Imine verwendet werden. Es konnte die Natur der Mesophase verändert werden. Als Beispiel sei hier der Aminaustausch von **Im-10i** mit **Am-h** angebracht. Die nematische Phase des **Im-10i** konnte durch die Zugabe von **Am-h** in eine höher geordnete smektische Phase umgewandelt werden. Einfluss auf die thermodynamische Stabilität der Verbindungen konnte über die *para*-Substituenten der Amin-Komponente des Imins genommen werden.
4. Eine weitere Eigenschaft, welche neben flüssigkristallinen Eigenschaften eingeführt werden kann, ist Fluoreszenz. Durch einen Aldehydaustausch war es möglich durch die Bildung eines Salicylidens, luminophore Eigenschaften in ein nicht luminophores System einzubringen. Hierfür wurden Aldehydaustauschreaktionen mit **Ald-9** durchgeführt. So konnte beispielsweise eine grüne Fluoreszenz durch die Zugabe von **Ald-9** zu **Im-1f** eingeführt werden.
5. Durch die Kombination der Kondensations-, Metathese- und Aldehydaustauschreaktion war es möglich eine Reaktionsfolge zu erhalten, welche die *in-situ* Manipulation der Eigenschaften eines Materials erlaubte. Durch Kondensationsreaktionen konnte Flüssigkristallinität induziert werden, durch die Metathesereaktion die Mesophasenbreite erweitert und durch die Aldehydaustauschreaktion Fluoreszenz eingeführt werden.

3.3 Fluoreszenz in dynamisch kovalent gebundenen Flüssigkristallen

Fluoreszierende Materialien finden in der heutigen Zeit Anwendungen in den verschiedensten Bereichen und führten zu großen Erfolgen in der Medizin,^[129] insbesondere beim Bioimaging oder in der Displaytechnologie.^[130-131] Um das Anwendungsspektrum fluoreszierender Materialien zu erweitern und zu verbessern, bieten sich fluoreszierende flüssigkristalline Materialien an. Insbesondere können sie für die Entwicklung neuartiger OLEDs, Laser, Sensoren für verschiedenste Analyten oder auch bei der Entwicklung der nächsten Generation von LCDs verwendet werden. Bei der Anwendung solcher Materialien liegt allerdings eine große Herausforderung vor, das sogenannte „aggregation-caused quenching“ (ACQ). Es sorgt für den Verlust der emittierenden Eigenschaften bei der Aggregation von Luminophoren. Beispielsweise zeigt Perylen in einer reinen Tetrahydrofuran Lösung eine starke Fluoreszenz, wird nun der Wasseranteil erhöht, verringert sich die Intensität der Emission, bis sie letzten Endes gequencht ist. Bei höheren Wasseranteilen findet eine Aggregation statt und durch die erhöhten π - π Wechselwirkungen (WW) findet nun vermehrt die Bildung von Excimeren mit strahlungsfreien Relaxationen statt. Das gleiche Phänomen würde bei einem fluoreszierenden Molekül in einer flüssigkristallinen Phase stattfinden. Durch die Erhöhung der Temperatur bei thermotropen Flüssigkristallen verringert sich zwar der Ordnungsgrad in der flüssigkristallinen Phase, dennoch können in einer flüssigkristallinen Phase immer noch starke π - π -Wechselwirkungen stattfinden, welche Fluoreszenzquenching verursachen könnten.^[72] Tang *et al* führte 2001 erstmals den Begriff „aggregation-induced emission“ (AIE) und fokussierte seine wissenschaftlichen Arbeiten auf dieses Gebiet. Hierdurch wurden zahlreiche andere Arbeitsgruppen motiviert dieses Phänomen bei der Entwicklung von luminophoren Materialien zu verwenden. Durch ein geschicktes Moleküldesign konnten Luminophore hergestellt werden, welche durch Aggregation und der daraus resultierenden Beschränkung der molekularen Bewegung, Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzeigenschaften zeigen.^[73] Hierdurch wird es möglich das Fluoreszenzquenching in einer flüssigkristallinen Phase zu umgehen und so neue Materialien zu designen. Eine bleibende Herausforderung ist es das Moleküldesign so zu wählen, dass die Emission in der flüssigkristallinen Phase eine hohe Intensität aufweist.

Eines der prototypischen Moleküle, welche einen AIE-Effekt zeigen ist das Tetraphenylethen (TPE). Beim TPE sind um das zentral gelegene Olefin 4 periphere Phenylringe angebracht, welche aufgrund der Sterik verdreht sind und somit nicht in einer Ebene liegen. Hierdurch erhält das Molekül die Form eines Rotors. Durch die Hinderung der molekularen Bewegung im Festkörper werden strahlungsfreie Relaxationen verhindert.

In einem synthetischen Ansatz kann das Luminophor mit mesogenen Einheiten so modifiziert werden, dass neben den Fluoreszenzeigenschaften auch Flüssigkristallinität erhalten wird. Ein Beispiel hierfür wurde 2012 von Tang *et al.* vorgestellt.^[132] Sie verwendeten das TPE-Motiv als Kerneinheit und brachten in der Peripherie der Phenylringe jeweils eine mesogene Einheit an. Das erhaltene Molekül ist in **Abbildung 53** dargestellt.

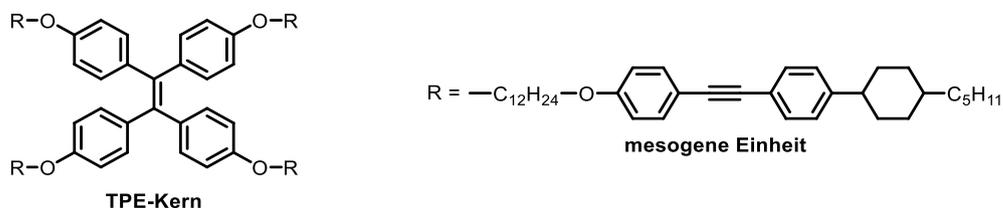


Abbildung 53 Der von Tang *et al.* entwickelte luminophore Flüssigkristall auf Basis eines TPE-Kerns.

Das Molekül bildet eine stabile smektische Mesophase beim Heizen und Kühlen aus und zeigt im festen Zustand als Pulver oder als Film eine hohe Quantenausbeute von $67.4 \pm 5\%$. Wird das Material in THF gelöst, so wird kein Licht mehr emittiert. Wird nun der Anteil eines Lösungsmittels, in dem das Material nicht löslich ist erhöht, so aggregieren die Moleküle und Fluoreszenz ist wieder beobachtbar.

Ein anderer Ansatz ist es einen kommerziell erhältlichen Flüssigkristall als Host zu verwenden und mit einem AIE-aktiven Material zu kombinieren, welcher als Dotierstoff fungiert. So haben Li *et al.*^[133] 2018 **E7**, einen kommerziell erhältlichen nematischen Flüssigkristall, als Host verwendet und mit **BINOL-CN** als Dotierstoff versetzt. In **Abbildung 54** ist der Host und der Dotierstoff dargestellt. Durch die Zugabe des Dotierstoffs in verschiedenen Konzentrationen in den nematischen Host konnte ein flüssigkristallines Material hergestellt werden, welches eine gelbe Emission zeigt.

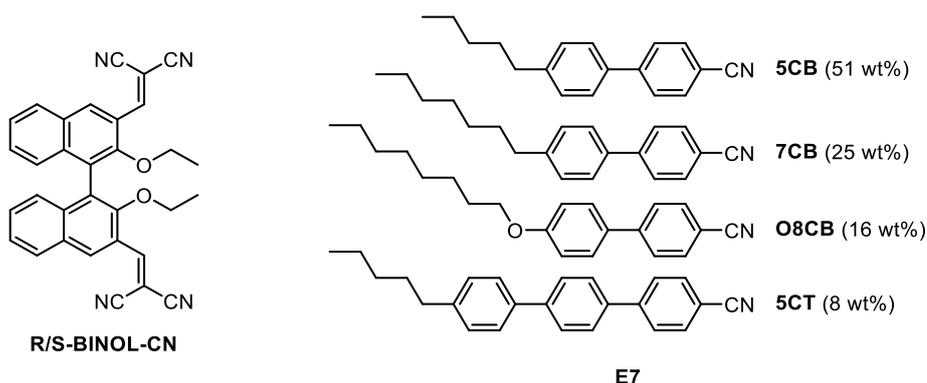


Abbildung 54 Der von Li *et al.* verwendete Dotierstoff R/S-BINOL-CN und der nematische Host E7 mit der entsprechenden Zusammensetzung.

Neben den gezeigten Beispielen, welche auf Basis der RIM basieren, können auch andere luminophore Systeme verwendet werden. Diese fallen auch in die Kategorie der AIE-Luminophore und haben oftmals intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Hierbei handelt es sich um einen Fluoreszenzmechanismus, welcher auf einen Protonentransfer in einem photoangeregten Zustand basiert. Ein Beispiel für ein Mesogen, dessen Fluoreszenz auf ESIPT basiert, ist in **Abbildung 55** dargestellt.

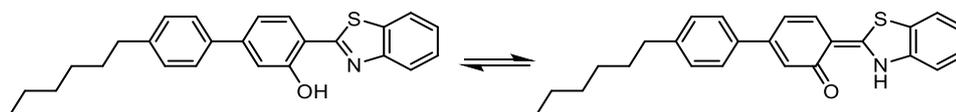


Abbildung 55 Dargestellt ist ein von Zhang *et al.* entwickeltes flüssigkristallines Material auf Basis eines ESIPT-Motivs und des Protonen Transfers bei Bestrahlung der Probe.

Zhang *et al.*^[134] stellten mit diesem System Fluorophore her, welche eine nematische Phase ausbilden und im kristallinen Zustand eine starke Photolumineszenz zeigen. Das ESIPT-Design erlaubte hohe Quantenausbeuten von bis zu 39% im kristallinen Zustand. Da der Temperaturbereich von Anwendungen meistens bei Raumtemperatur liegt, wurde das bei Raumtemperatur nicht flüssigkristalline Material mit einem bei Raumtemperatur flüssigkristallinen Material gemischt. Durch die hohe Mischbarkeit des von Zhang entwickelten Systems mit konventionellen nematischen Materialien konnte ein flüssigkristallines System bei Raumtemperatur, mit einer hohen Quantenausbeute von bis zu 27%, hergestellt werden.

Die hier gezeigten Beispiele haben gemeinsam, dass die eingebrachte Fluoreszenz im Flüssigkristall nicht adaptiv ist. Das bedeutet, um eine andere emittierte Wellenlänge in diesem System zu erhalten, muss das gesamte System angepasst und neu hergestellt werden. 2019 zeigten Ding *et al.*^[135] ein AIE-System, dessen luminophore Eigenschaften auch noch nachträglich verändert werden können. Hierfür verwendeten sie die dynamisch kovalente Chemie. Sie kombinierten zwei TPE-Einheiten über eine Disulfidbrücke, welche gespalten und neu gebildet werden kann. Diese Reaktionen sind in **Abbildung 56** dargestellt.

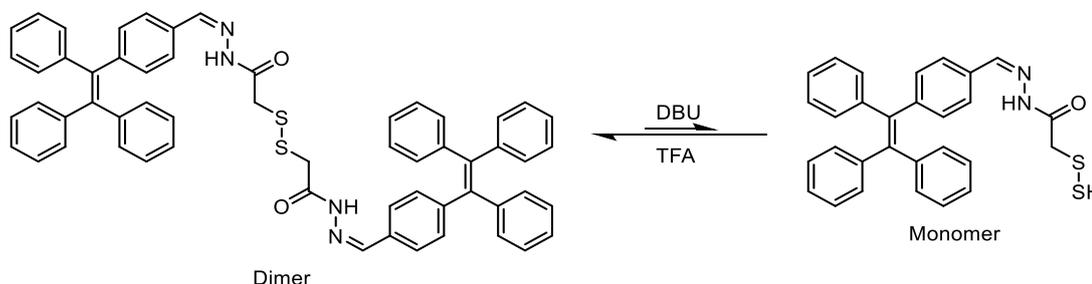


Abbildung 56 Spaltung und Bildung des von Ding *et al.* synthetisierten Systems.

Das Dimer zeigt im aggregierten Zustand in einem DMF/H₂O (10/90) Gemisch, bei Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 365 nm, eine cyanblaue Emission mit einem Intensitätsmaximum bei einer Wellenlänge von 500 nm. Nach der Zugabe der Base Diazabicycloundecen (DBU), wurde eine Verschiebung der emittierten Wellenlänge auf 410 nm beobachtet. Diese hypsochrome Verschiebung ist auf die Spaltung des Dimers und der daraus resultierenden Bildung des Monomers zurückzuführen. Durch die Zugabe von TFA konnte wiederum eine bathochrome Verschiebung von 20 nm, durch die Neubildung der Disulfidbrücke, erreicht werden. Auch konnte durch die Zugabe von Cystein eine Disulfidbrücke erhalten werden, was ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung führte. Wie Ding *et al.* demonstriert haben, bietet dieses Konzept die Möglichkeit neue emittierende Materialien herzustellen, welche auf verschiedenste Stimuli reagieren können und auch für Sensorapplikationen in der Biomedizin oder anderen Bereichen relevant werden könnten. Wie bereits in Kapitel 3.2 gezeigt, können die flüssigkristallinen Eigenschaften eines Materials gezielt durch die DCC verändert werden. In diesem Kapitel soll, aufbauend auf den Erkenntnissen der Dynamik von Iminbindungen, neben den flüssigkristallinen Eigenschaften auch die Emissionseigenschaften eines Materials gezielt manipuliert und gesteuert werden. Um einen neuen Anwendungsbereich von flüssigkristallinen Materialien zu erschließen, sollen Salicylidene verwendet werden. Sie zeigen je nach Substitution sowohl flüssigkristalline als auch luminophore Eigenschaften. Ein Teil der hier erhaltenen Ergebnisse wurden bereits publiziert.^[136]

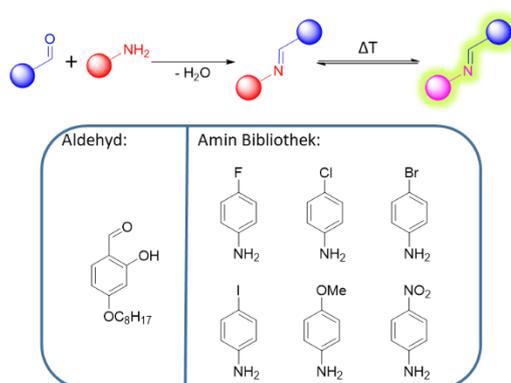


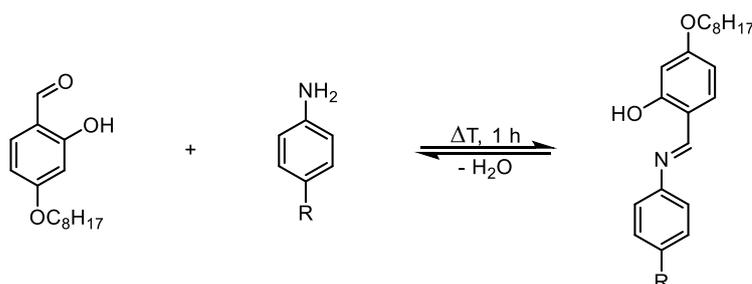
Abbildung 57 Konzept der Manipulation der Fluoreszenzeigenschaften. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

In **Abbildung 57** ist das Konzept dargestellt, mit dem die Eigenschaften des flüssigkristallinen Materials beeinflusst werden sollen. In einem ersten Schritt sollen die flüssigkristallinen Systeme auf Basis von Salicylidenen synthetisiert werden. Hierfür werden ein *para*-substituierter Salicylaldehyd und *para*-substituierte Aniline als Grundbausteine verwendet.

Die verschiedenen Substitutionen sollen einen Einfluss auf die HOMO-LUMO Abstände haben, was zum einen die Kontrolle über die thermodynamische Stabilität der entstehenden Imine erlauben und zum anderen einen entscheidenden Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Imine haben soll. Über die Kontrolle der Stabilität der Verbindungen sollen Austauschreaktionen ermöglicht werden, welche einen signifikanten Einfluss auf die flüssigkristallinen und luminophoren Eigenschaften haben. Hierdurch soll *in-situ* die Mesophase als auch die emittierte Wellenlänge der luminophoren Mesogene beeinflusst werden.

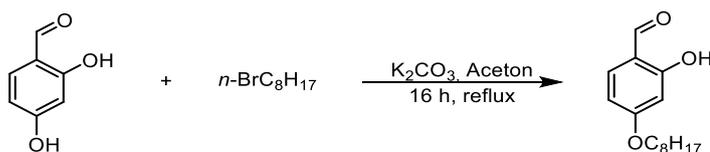
3.3.1 Synthese der Salicylidene

Die Synthese der Salicylidene erfolgte analog zu der Synthese der Imine aus Kapitel 3.2.1. Hierdurch wird kein Lösungsmittel oder Katalysator benötigt. Dies bietet eine präparativ einfache Methode zur Herstellung der Salicylidene und erlaubt auch die *in-situ* Herstellung der Materialien, beispielsweise direkt unter dem Polarisationsmikroskop. Eine allgemeine Reaktionsgleichung der Kondensationsreaktion ist in **Schema 11** illustriert.



Schema 11 Allgemeine Kondensationsreaktion zur Synthese der Salicylidene über die Schmelzsynthese.

Als Grundbausteine zur Synthese der Salicylidene wurden *para*-substituierte Aniline verwendet. Diese waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet. Als weiterer Grundbaustein wurde 4-Octyloxy-2-hydroxybenzaldehyd (**Ald-9**) verwendet. Dieser wurde ausgehend von 2,4-Dihydroxybenzaldehyd mit 1-Bromooctan unter basischen Bedingungen synthetisiert. Um eine zweifache Alkylierung zu unterbinden, wurde die Konzentration geringgehalten. Die Williamson Ethersynthese ist in **Schema 12** dargestellt.



Schema 12 Williamson Ethersynthese zur Herstellung von **Ald-9**.

Bei der Reaktion wurde das Produkt in einer Ausbeute von 71% erhalten, was vergleichbar mit den Angaben aus der Literatur ist.^[137-138]

Um eine Bibliothek vergleichbarer Salicylidene zu erhalten, wurde die Kondensationsreaktion stets mit **Ald-9** durchgeführt und lediglich die Aminkomponente variiert. Als Beispiel soll die Reaktion von **Ald-9** mit **AmF** genauer erläutert werden. Nach dem Vermengen äquimolarer Mengen beider Verbindungen wurde das erhaltene Gemisch auf 130 °C erhitzt. Durch die Wahl einer Temperatur über 100 °C wird gleichzeitig gewährleistet, dass das bei der Kondensationsreaktion entstehende Wasser aus dem System entweichen kann. Dadurch soll die Bildung der Produkte bevorzugt werden. Nach einer Stunde Reaktionszeit war zu beobachten, dass der Umsatz, welcher mittels ^1H NMR Spektroskopie durch die Integration signifikanter Signale des Aldehyds und Imins bestimmt wurde, bei ca. 90% lag. Auch nach weiterem Erhitzen für vier Stunden war kein quantitativer Umsatz zu beobachten. Das bedeutet im Vergleich zu den Iminen, welche keine Hydroxy-Gruppe in *ortho*-position besitzen (siehe Kapitel 3.2), ist keine quantitative *in-situ* Synthese unter dem Polarisationsmikroskop möglich. Die noch enthaltenen Verunreinigungen könnten einen Einfluss auf die mesogenen und luminophoren Eigenschaften des Materials haben und könnten die darauffolgenden Eigenschaftsmanipulation der Materialien komplizierter gestalten. Aufgrund des nicht vollständigen Umsatzes bei der Schmelzsynthese der Salicyliden-Derivate wurde auf die *in-situ* Betrachtung verzichtet. Zum Erhalt der Imine als Reinstoffe wurde nach einer Stunde Reaktionszeit aus Methanol umkristallisiert.

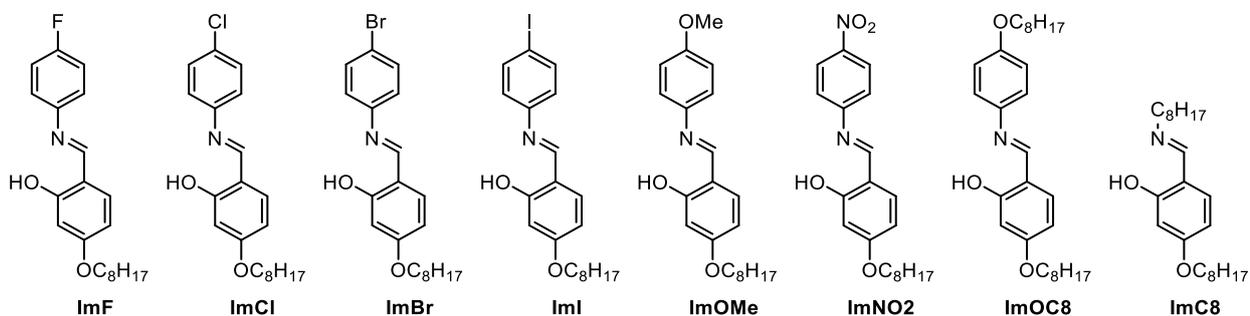
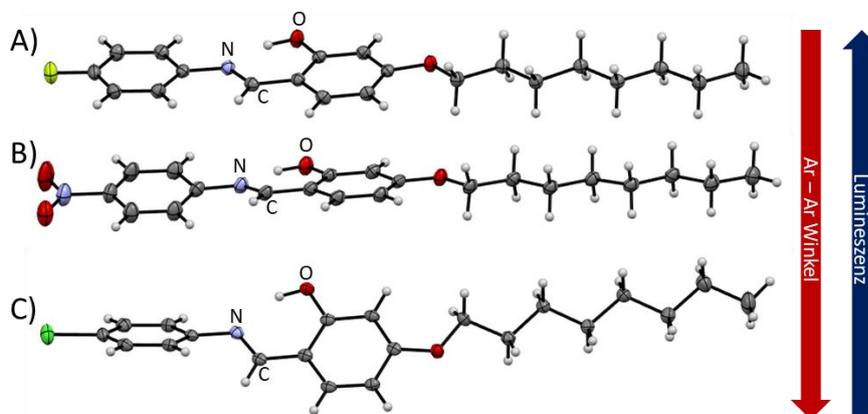


Abbildung 58 Synthetisierte Bibliothek an Salicylidenen über die Kondensationsreaktion.

Die erhaltene Bibliothek an Salicylidenen ist in **Abbildung 58** dargestellt. Durch die Wahl der verschiedenen *para*-Substitutionen sollen die Einflüsse dieser auf die luminophoren und mesogenen Eigenschaften genauer untersucht werden. Das bedeutet auch, dass die Eigenschaften der verwendeten Imine maßgeblich über die Aminkomponente gesteuert werden. Die gezeigten Imine lassen sich in zwei Kategorien unterteilen und unterscheiden sich in den elektronischen Effekten der Substituenten. Die erste Kategorie nehmen **ImF**, **ImCl**, **ImBr**, **ImI** und **ImNO₂** ein, welche jeweils eine elektronenziehende Gruppe besitzen und die zweite Kategorie beinhaltet die Imine **ImOMe**, **ImArC₈** und **ImC₈**, mit elektronenschiebenden Gruppen.

Für die Salicylidene **ImF**, **ImNO₂** und **ImCl** wurden Einkristalle durch langsames Verdampfen eines Methanol/Dichlormethan Gemisches erhalten. Diese wurden mittels Einkristall-Röntgenbeugung analysiert. Die erhaltenen Kristallstrukturen, ausgewählte Bindungslängen und interaromatische Winkel sind **Abbildung 59** dargestellt.



	C – O [Å]	C – N [Å]	Ar – Ar [°]
ImF	1.351	1.288	3.46
ImNO₂	1.341	1.296	14.31
ImCl	1.351	1.292	47.60

Abbildung 59 Kristallstrukturen von A) ImF, B) ImNO₂ und C) ImCl mit ausgewählten Bindungslängen und Winkeln. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

ImF kristallisierte in der triklinischen Raumgruppe *P*-1. **ImNO₂** und **ImF** kristallisierten beide in den monoklinischen Raumgruppen *P*2₁/*C* und *Pc*. Die drei gezeigten Moleküle können als verschiedene Tautomere vorliegen. Zum einen kann es sich um die Enol-Form und zum anderen um die Keto-Form handeln. Um Rückschlüsse auf die vorliegende Form zu erhalten können die C-N und die C-O Bindungslängen herangezogen werden. Die Bindungslänge der C-N Bindung in allen drei Verbindungen liegen zwischen 1.288 und 1.296 Å, welche der durchschnittlichen Bindungslängen von C-N Doppelbindungen entsprechen (1.27 Å). Die Länge einer C-N Einfachbindung würde in etwa 1.47 Å betragen. Die C-O Bindungslängen der drei Verbindungen liegen zwischen 1.341 und 1.351 Å, was im Rahmen der typischen Bindungslänge für C-O Einfachbindungen mit 1.43 Å liegt. Eine C-O Zweifachbindung hätte eine Bindungslänge von etwa 1.20 Å. Aus diesen Bindungen lässt sich schließen, dass alle drei Moleküle bei Raumtemperatur in der Enol-Form vorliegen. Ein weiterer großer Unterschied liegt in dem Winkel der beiden Benzolringe zueinander in den betrachteten Salicylidenen. Während **ImF** nahezu planar, mit einem Winkel von 3.46° vorliegt, zeigt sich in **ImNO₂** mit 14.31° ein Verlust der Planarität. In **ImCl** ist der Verlust der Planarität mit einem Winkel von 47.60° noch größer.

3.3.2 Mesogene Eigenschaften der Salicylidene

Die Charakterisierung der mesogenen Eigenschaften der Salicylidene erfolgte mittels POM und DSC. Ein Teil dieser Bibliothek ist bereits literaturbekannt und wurde in Hinblick auf ihre mesogenen Eigenschaften bereits untersucht. Dennoch wurden diese, für die bessere Vergleichbarkeit aller Verbindungen, erneut auf ihre mesogenen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Übergangstemperaturen der vermessenen Imine sind **Abbildung 60** zu entnehmen.

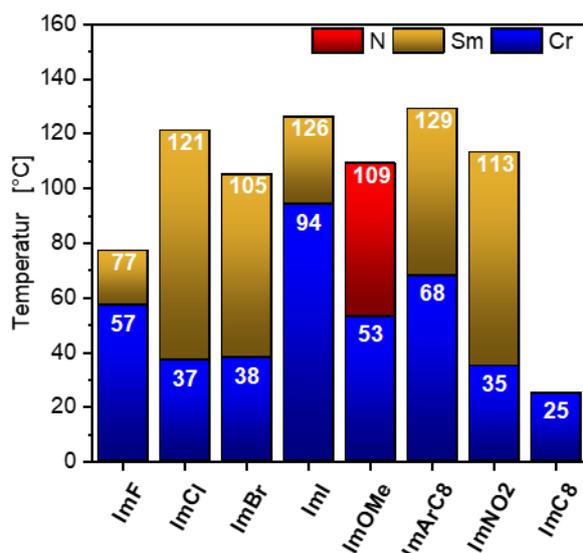


Abbildung 60 Flüssigkristalline Eigenschaften der Salicylidene beim Abkühlvorgang.

Bei der Betrachtung der flüssigkristallinen Eigenschaften wird direkt ersichtlich, dass bis auf **ImC8** alle Moleküle Flüssigkristallinität zeigen. Die meisten Mesogene bildeten hierbei eine smektische Mesophase aus, was sich unter dem Mikroskop durch eine fokal konische Fächerstruktur deutlich machte. Die Ausnahme bildete **ImOMe**, welches unter dem POM die typische „Schlieren“-Textur einer nematischen Phase ausbildete. Die Schmelzpunkte der meisten Verbindungen liegen zwischen 30 und 60 °C. Der einzige abweichende Schmelzpunkt ist der des **ImI** dieser liegt bei 94 °C und somit deutlich über den anderen Schmelzpunkten. Die Klärpunkte der Verbindungen, bis auf **ImF**, liegen zwischen 105 und 130 °C. Der Klärpunkt von **ImF** liegt mit 77 °C deutlich unter denen der anderen Verbindungen. Das spiegelt sich auch in der Mesophasenbreite wider. **ImF** hat im Vergleich zu den anderen Verbindungen mit 20 °C die schmalste Mesophasenbreite. Hingegen zeigen die anderen Verbindungen eine Mesophase in einem Temperaturbereich von etwa 50 – 60 °C.

Der Verlust der mesogenen Eigenschaften in **ImC8** kann auf die Verringerung des rigiden Teils, also der Verkürzung um eine aromatische Einheit, zurückgeführt werden.

Flüssigkristallinität kann nur entstehen, wenn das Verhältnis zwischen rigiden und flexiblen Teilen stimmt, damit sich anisotropes Verhalten zeigen kann.^[139] Auch das die vier Imine, welche verschiedene Halogenatome an der terminalen Position besitzen, sich nicht in der Natur der Mesophase unterschieden ist nicht verwunderlich. Vorherige Studien haben gezeigt, dass die Ausrichtung der Moleküle bei Variation des Halogenatoms unverändert bleibt. Ebenfalls wurde der Einfluss von verschiedenen Alkylkettenlängen in der Literatur ausgiebig diskutiert und die hier gezeigten Beispiele bilden keine Ausnahme. **ImOMe** bildet mit der kürzeren Alkylkette eine nematische Phase aus und **ImOC8** eine smektische Phase.^[140]

3.3.3 Photophysikalische Eigenschaften der Salicylidene

3.3.3.1 Photophysikalische Eigenschaften bei Raumtemperatur

Zur Untersuchung der luminophoren Eigenschaften der synthetisierten Salicylidene wurden fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Beispiel ist in **Abbildung 61** die Fluoreszenzmessung von **ImF** aufgeführt.

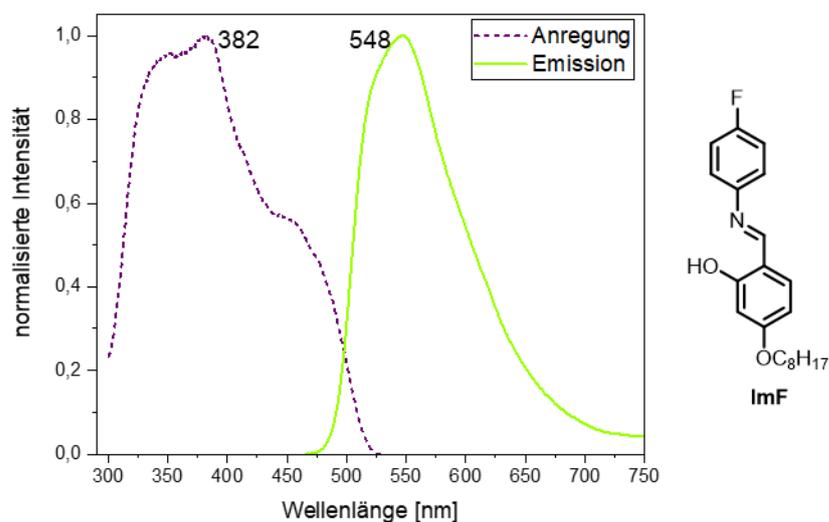


Abbildung 61 Anregungs- und Emissionsspektrum von ImF bei Raumtemperatur als Feststoff. 548 und 382

ImF zeigt im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur eine grüne Emission bei einer Wellenlänge von 548 nm und eine maximale Anregungswellenlänge von 382 nm. Aus diesen beiden Werten resultiert eine Stokes-Verschiebung von 166 nm.

Diese hohe Stokes-Verschiebung spricht für einen ESIP-T Mechanismus und der hohe Energieverlust zeugt von einer Reaktion im angeregten Zustand des Moleküls. In diesem Fall

findet ein Protonentransfer von der Hydroxygruppe auf das Stickstoffatom der Iminbindung statt.^[82]

Diese Fluoreszenzmessungen wurden für alle Salicylidene aus der Bibliothek durchgeführt. Obwohl die gezeigten Moleküle auf dem gleichen Grundgerüst basieren, stellte sich heraus, dass nicht für alle eine Emission mittels Fluoreszenzspektroskopie ermittelt werden konnte. Die unterschiedlichen Substitutionen scheinen somit einen signifikanten Einfluss zu haben. Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen, welche ein Emissionssignal zeigten, sind in nachfolgender **Abbildung 62** dargestellt.

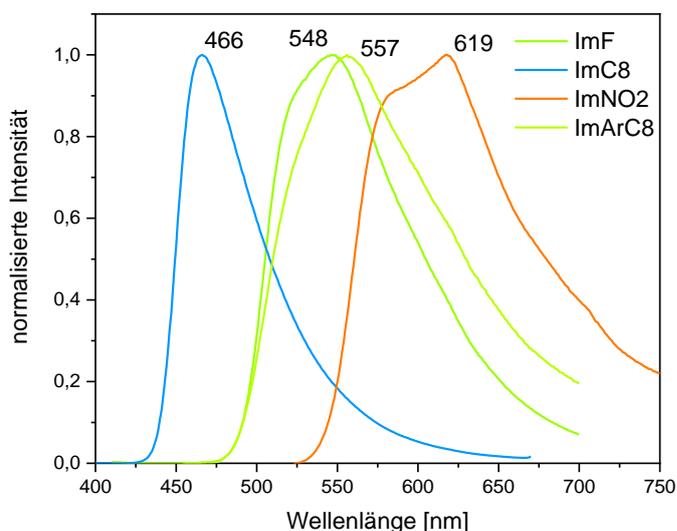


Abbildung 62 Fluoreszenzspektren der Verbindungen **ImC8**, **ImOC8**, **ImF** und **ImNO2**.

Wie den Spektren zu entnehmen ist, zeigen nur 4 der 8 vermessenen Salicylidenen messbare luminophore Eigenschaften bei Raumtemperatur. Dabei zeigte sich, dass nahezu das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts abgedeckt werden kann. **ImC8** zeigt eine blaue Fluoreszenz bei 466 nm und **ImNO2** eine orangene Fluoreszenz bei 619 nm. **ImF** und **ImOC8** zeigen jeweils eine grüne Fluoreszenz bei 548 nm und 557 nm.

Für die genauere Quantifizierung der luminophoren Eigenschaften wurden für die gezeigten Verbindungen die Quantenausbeute und die Lebensdauer des angeregten Zustands bei Raumtemperatur und bei 77 K ermittelt. Nachfolgender Tabelle können die Werte entnommen werden.

Tabelle 3 Quantenausbeuten und Lebensdauer-Messungen der verwendeten Salicylidene.

	$\Phi_F(\%)$ ± 2 (298 K)	$\Phi_F(\%)$ ± 2 (77 K)	τ_{av}^a (ns) (298 K)
ImF	5	15	0.54 ± 0.01
ImCl	< 2	4	-
ImBr	< 2	9	0.51 ± 0.1
ImI	< 2	2	0.12 ± 0.02
ImOMe	< 2	3	0.51 ± 0.02
ImNO₂	< 2	7	0.016 ± 0.004

Die höchste Quantenausbeute bei Raumtemperatur konnte für **ImF** mit 5% ermittelt werden. Die anderen vermessenen Imine zeigen jeweils eine Quantenausbeute von unter 2%, was für eine ineffiziente Fluoreszenz spricht. Die Messungen der Lebensdauer des angeregten Zustands lagen unter 1 ns und entsprechen dem typischen Zerfall eines Singulett Zustands. Hierdurch wurden die Fluoreszenzeigenschaften der Verbindungen verifiziert. Die Ausnahme bildet hierbei das **ImCl**, welches keine messbare Lebensdauer aufweist. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass **ImCl** bei Raumtemperatur keine luminophoren Eigenschaften zeigt.

Die gezeigten Emissionen zeigen sehr deutlich, dass die Wahl der Amin-Komponente einen signifikanten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften hat. Zunächst soll auf den Einfluss von Halogenatomen auf diese Eigenschaften eingegangen werden. Während **ImF** eine grüne Emission zeigt, zeigen **ImCl**, **ImBr** und **ImI** ineffiziente Fluoreszenz bei Raumtemperatur, wie die Quantenausbeuten bei Raumtemperatur zeigten. Dies lässt sich durch den „internal heavy atom effect“ begründen. Durch schwerere Elemente wird das quenching der Fluoreszenz durch einen höheren Anteil an *intersystem crossing* begünstigt. Dies findet durch eine Verstärkung der Spin-Bahn-Kupplung statt.^[141] Dies zeigt sich sehr deutlich an den Quantenausbeuten dieser Verbindungen bei 77 K. **ImF** zeigt mit 15% die höchste und **ImI** mit 2% die niedrigste Quantenausbeute. Auch hat eine zweite aromatische Einheit im gesamten System einen signifikanten Einfluss auf das emittierte Licht. Wie bei **ImC8** deutlich wird, zeigt sich bei Verringerung des konjugierten π -Systems eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge. Im Vergleich zu den anderen Systemen mit der zusätzlichen aromatischen Einheit, hat sich die Emission um etwa 100 nm blauverschoben.

Durch eine Nitro-Substitution, wie in **ImNO₂**, konnte eine orangene Fluoreszenz erreicht werden. Diese funktionelle Gruppe ist zwar dafür verantwortlich die Quantenausbeute zu reduzieren, sorgt aber gleichzeitig für eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge.

3.3.4 Photophysikalische Eigenschaften bei Temperaturveränderung

Moleküle, welche Fluoreszenz über RIM oder einen ESIPT Mechanismus zeigen, können eine Änderung der luminophoren Eigenschaften beim Heizen und Kühlen zeigen. Aus diesem Grund wurden für alle Imine temperaturabhängige fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurden die zuvor synthetisierten Salicylidene in die Isotrope Phase geheizt und wieder auf Raumtemperatur in die kristalline Phase gekühlt, dabei wurde in 10 °C Schritten jeweils ein Emissionsspektrum aufgenommen. Die durchgeführten Messungen zeigten, dass die Moleküle in drei verschiedene Gruppen, je nach Fluoreszenzverhalten, eingeordnet werden können.

Die erste Gruppe bilden **ImF** und **ImNO₂**, welche bereits bei Raumtemperatur Emission zeigten. Als repräsentatives Beispiel für diese Gruppe soll zunächst genauer auf **ImF** eingegangen werden. In **Abbildung 63** sind die Fluoreszenzspektren beim Heizen und Kühlen der Verbindung dargestellt.

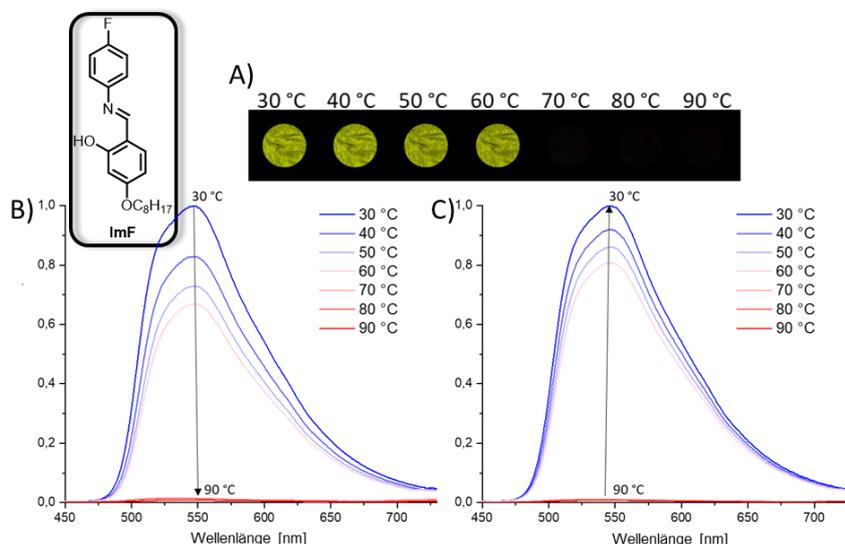


Abbildung 63 A) Bilder des Materials **ImF** unter UV-Licht (405 nm) bei verschiedenen Temperaturen. Fluoreszenzspektren von **ImF** beim A) Heizen und B) Kühlen. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Wie den Fluoreszenzspektren zu entnehmen ist zeigt **ImF** zu Beginn des Heizzyklus ein Intensitätsmaximum bei einer Emissionswellenlänge von 548 nm. Beim weiteren Aufheizen auf 60 °C verändert sich die Wellenlänge des Emissionsmaximums nicht, was allerdings auffällt ist ein langsamer Intensitätsverlust auf etwa 65% der initialen Fluoreszenzintensität.

Ab einer Temperatur von 70 °C, wenn das Material bereits die smektische Phase erreicht hat, fällt die Intensität drastisch auf nahezu 0% der initialen Intensität. Auch beim weiteren Aufheizen in die isotrope Phase blieb der Intensitätsverlust unverändert. Das Abkühlen der Probe in die kristalline Phase auf 60 °C sorgte wieder für einen signifikanten Intensitätsanstieg und weiteres Abkühlen auf Raumtemperatur ließ die Intensität weiter ansteigen, so dass sie wieder der Intensität zu Messbeginn entsprach.

Die zweite Gruppe besteht aus **ImBr** und **ImOMe**, welche die höchste Fluoreszenzintensität in der flüssigkristallinen Phase zeigen. Zur genaueren Beschreibung dieser Eigenschaften sind in **Abbildung 64** die Fluoreszenzeigenschaften beim Heizen und Kühlen von **ImOMe** gezeigt.

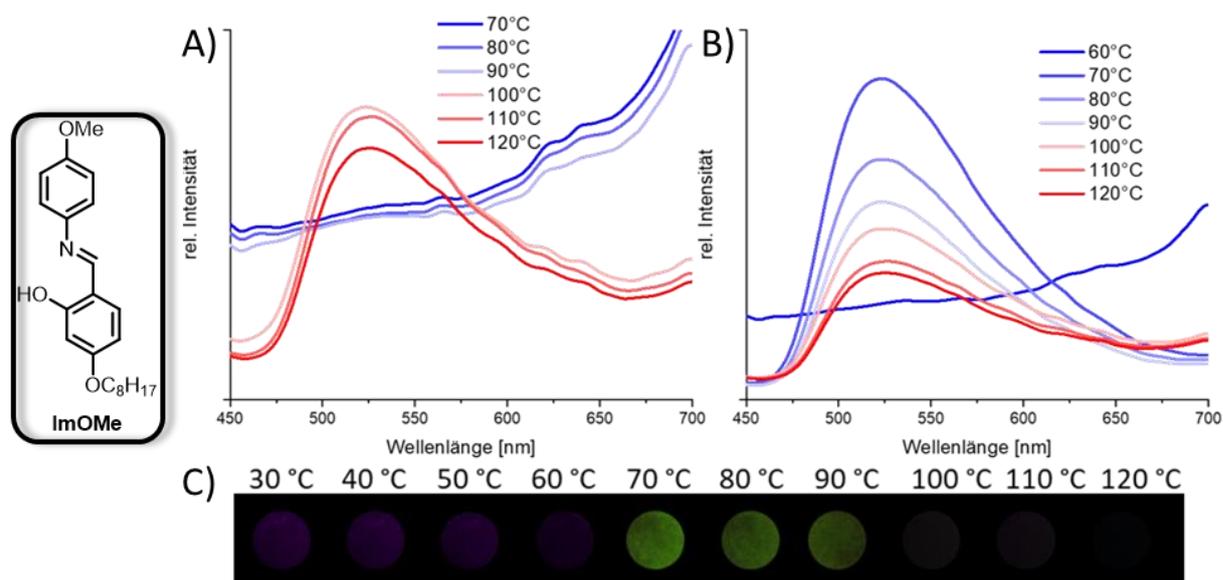


Abbildung 64 Fluoreszenzeigenschaften von ImOMe beim A) Heizen und B) Kühlen. C) Bilder des Materials ImOMe unter UV-Licht (405 nm) bei verschiedenen Temperaturen beim Abkühlen. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

ImOMe zeigte beim Heizen keine Fluoreszenz in der kristallinen Phase, erst beim Heizen in die nematische Phase ist ein deutliches Fluoreszenzsignal mit einem Emissionsmaximum bei 523 nm zu erkennen gewesen. Beim weiteren Aufheizen in die isotrope Phase nimmt die Intensität kontinuierlich ab. Beim Abkühlen aus der isotropen Phase nimmt die Intensität der Fluoreszenz bis 70 °C gleichmäßig zu und beim Kristallisieren des Materials bei 60 °C wurde die grüne Fluoreszenz vollständig gequencht. Der Grund für das Quenchen der Fluoreszenz im kristallinen Zustand könnte die Ausbildung starker Aggregationseffekte wie bspw. π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sein, welche dafür bekannt sind, strahlungsfreie Relaxationen zu fördern. In der flüssigkristallinen Phase hingegen, kann sich das Molekül freier bewegen, was zur Folge hat, dass die quencheden π - π -Wechselwirkungen abgeschwächt werden und dem ESIPT, durch die intramolekulare Wasserstoffbrückendindung, eine grüne Emission stattfinden kann.

In der letzten und dritten Gruppe befindet sich das Salicyliden **ImCl**, welches eine Aktivierung einer temporären Fluoreszenz beim Aufheizen zeigt. Die Fluoreszenzeigenschaften beim Heizen und Kühlen dieses Imins sind in **Abbildung 65** dargestellt.

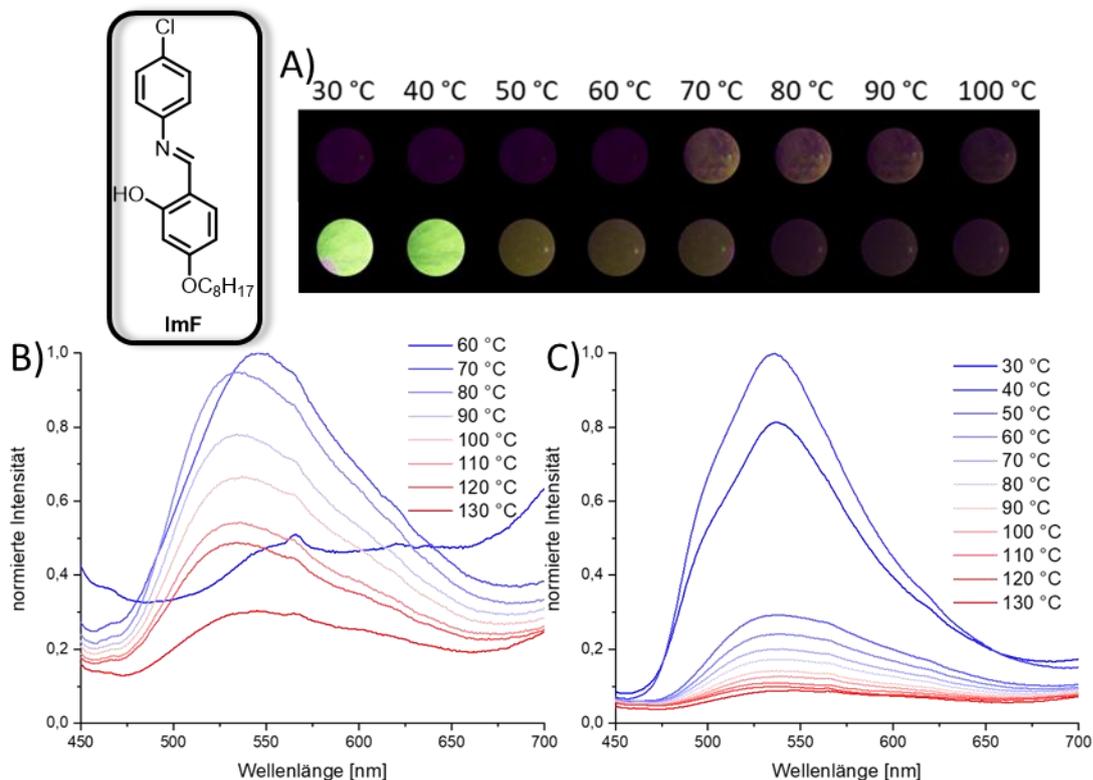


Abbildung 65 A) Bilder des Materials **ImCl** unter UV-Licht (405 nm) bei verschiedenen Temperaturen beim Heizen und Abkühlen. Fluoreszenzeigenschaften von **ImCl** beim B) Heizen und C) Kühlen. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Wie den Fluoreszenzspektren zu entnehmen ist, zeigt **ImCl** beim Aufheizen bis 60 °C keine Fluoreszenz. In der smektischen Phase ab 70 °C zeigt das Material ein deutliches Fluoreszenzsignal mit einem Emissionsmaximum bei 535 nm. Die Fluoreszenzintensität sinkt bis die isotrope Phase bei 130 °C erreicht ist. Bis zu diesem Punkt entspricht es den beschriebenen Fluoreszenzeigenschaften von **ImBr** und **ImOMe**. Der Unterschied zu diesen beiden Molekülen liegt im Kühlvorgang. Die Fluoreszenz wird in der kristallinen Phase nicht gequencht, stattdessen nimmt die Fluoreszenz kontinuierlich zu und wenn die Kristallisation erreicht wurde, ist eine drastische Intensitätserhöhung der Fluoreszenz zu beobachten. Wird das Material nun wieder geheizt und gekühlt und die luminophoren Eigenschaften mittels Fluoreszenzspektroskopie verfolgt, so verhält sich die Intensitätsänderung wie bei **ImF** und **ImNO₂**. Bei erhöhter Temperatur nimmt die Fluoreszenzintensität ab und bei niedrigen Temperaturen nimmt sie zu. Die folgende **Abbildung 66** fasst die erhaltenen Fluoreszenzeigenschaften der verschiedenen Materialien zusammen.

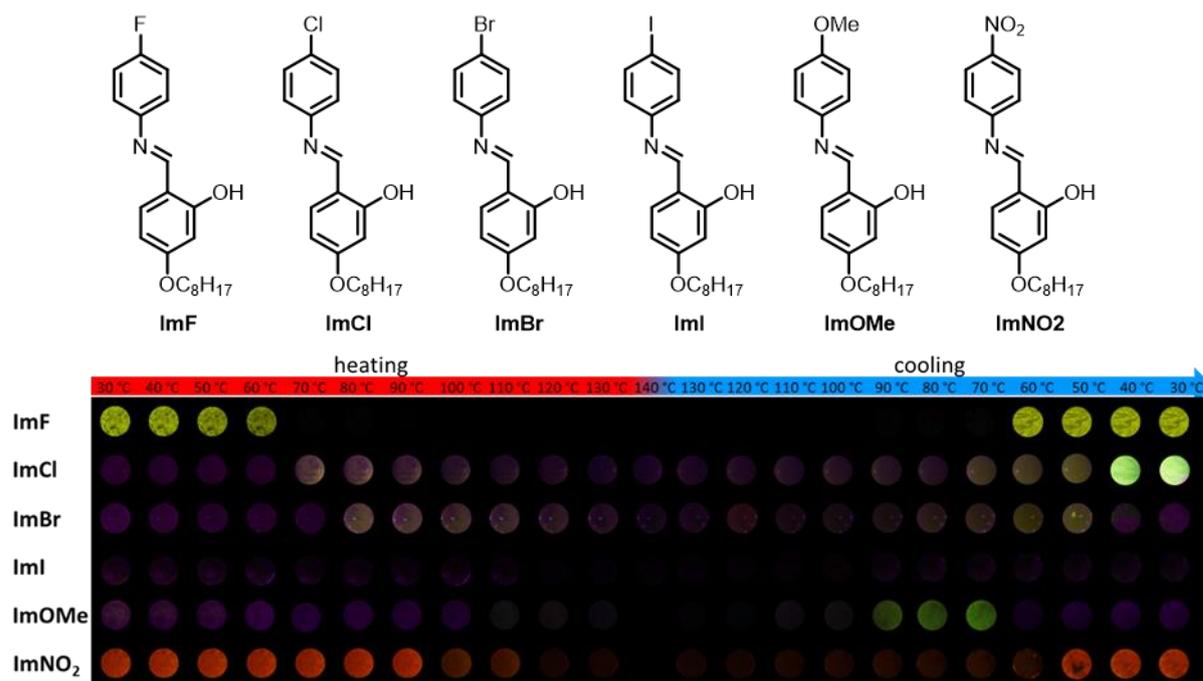


Abbildung 66 Zusammenfassung der Fluoreszenzeigenschaften der dargestellten Salicylidene beim Heizen und Kühlen der Materialien mit UV-Licht der Wellenlänge von 405 nm. Bei nicht emittierenden Zuständen erscheint die Probe lila im Festkörper und schwarz im isotropen Zustand. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Wie in der Zusammenfassung ersichtlich zeigt sich bei **ImI** weder beim Heizen noch Kühlen eine messbare Emission. Dies lässt sich wie zuvor beschrieben durch den „internal heavy atom effect“ begründen, welcher die Fluoreszenz quencht. Zusammenfassend können, mit Ausnahme von **ImI**, die vermessenen Imine also in drei Gruppen unterteilt werden. Das beobachtete Phänomen der Emissionsabnahme beim Heizen und Zunahme beim Abkühlen der ersten Gruppe ist typisch für Moleküle, welche ein AIE Verhalten zeigen. Das Verhalten der zweiten Gruppe hingegen, konnte bereits in anderen flüssigkristallinen System realisiert werden. Beispielsweise zeigten Dai *et al.*,^[142] dass dies über derivatisierte Pyrrolopyrole möglich ist, und begründeten dies mit verschiedenen Kristallisationspackungen des Moleküls. Die Eigenschaften der dritten Gruppe, also des **ImCl**, wurde so für flüssigkristalline Materialien noch nicht beschrieben.

Um zu überprüfen, ob es sich hierbei um einen metastabilen Zustand handelt, wurden zunächst fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen über die Zeit durchgeführt. Hierfür wurde **ImCl** zunächst in die flüssigkristalline Phase auf 70 °C geheizt und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. In der kristallinen Phase wurden nun alle 5 Minuten ein Emissionsspektrum aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in **Abbildung 67** dargestellt.

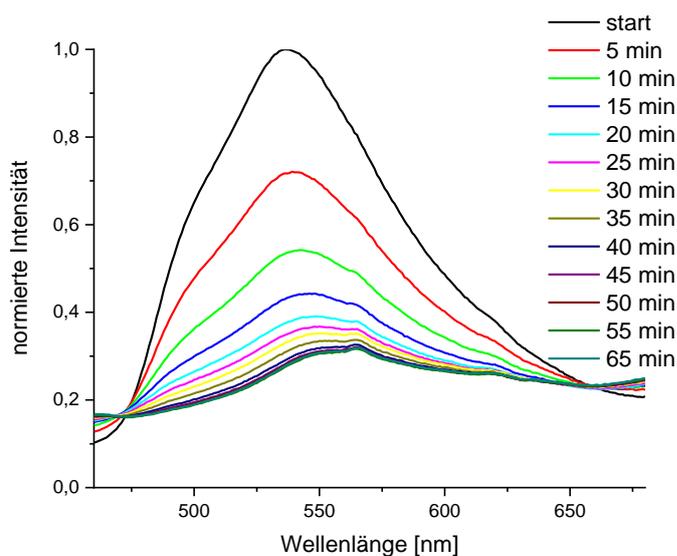


Abbildung 67 Fluoreszenzspektren von ImCl bei Raumtemperatur über die Zeit nach thermischer Behandlung der Probe. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Die Fluoreszenzintensität reduzierte sich über die Zeit bei Raumtemperatur, bis sie vollständig gequencht war. Der Verlauf der Spektren zeigt, dass sich das Emissionsmaximum nicht verschiebt und die Emissionsintensität konstant abnimmt. Wird das Material wieder erhitzt und abgekühlt verhält es sich wie vor dem ersten Heizzyklus. Dies konnte für mindestens fünf Zyklen wiederholt werden. Diese Messung zeigt, dass der fluoreszierende Zustand von **ImCl** nicht der thermodynamisch stabilste Zustand ist und es sich folglich um einen metastabilen Zustand handelt.

Um diese Reversibilität weiter zu quantifizieren, wurden DSC-Messungen herangezogen. Hierfür wurde die Probe zunächst in die smektische Phase geheizt und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. Es zeigt sich, dass über die Zeit ein breiter exothermer Phasenübergang zu beobachten ist. Die freiwerdende Energie spricht dafür, dass eine Umwandlung eines metastabilen in eine thermodynamisch stabilere Form stattfindet. Zur Charakterisierung des metastabilen Zustands, welcher zur Fluoreszenz führt, wurden zunächst IR-Spektroskopie Messungen des Materials vor und nach dem Heizen durchgeführt. In beiden Fällen war keine Veränderung der Banden ersichtlich. Daraus lässt sich schließen, dass keine kovalenten oder supramolekularen Bindungen gebrochen oder neu gebildet wurden.

Um Hinweise auf eine mögliche Veränderung des π -Systems von **ImCl** zu erhalten, wurde die UV-Vis-Spektroskopie herangezogen. Für die Messung im Festkörper wurde die Reflexion der Probe gemessen und die erhaltenen Spektren in **Abbildung 68** dargestellt.

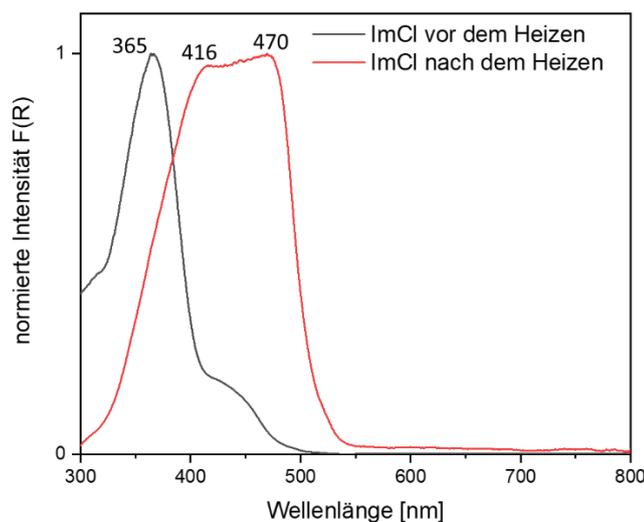


Abbildung 68 UV-Vis Spektren vor und nach dem Heizen von ImCl gemessen im Festkörper in Reflexion.

Die UV-Messung vor dem Heizen zeigte ein Absorptionsmaximum bei 365 nm. Hingegen zeigte die Messung nach dem Heizen eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Es zeigen sich nun für **ImCl** zwei Maxima bei 416 und 470 nm. Eine bathochrome Verschiebung kann für eine Erweiterung der Konjugation des π -Systems sprechen. Hierdurch wird die Energiedifferenz des π - π^* -Übergangs vermindert, was in einer Absorption von Licht mit einer längeren Wellenlänge resultiert.

Um einen noch genaueren Einblick in die Struktur von **ImCl** vor und nach der Aktivierung der Fluoreszenz zu erhalten wurden temperaturabhängige *in-situ* PXRD-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in **Abbildung 69** ersichtlich.

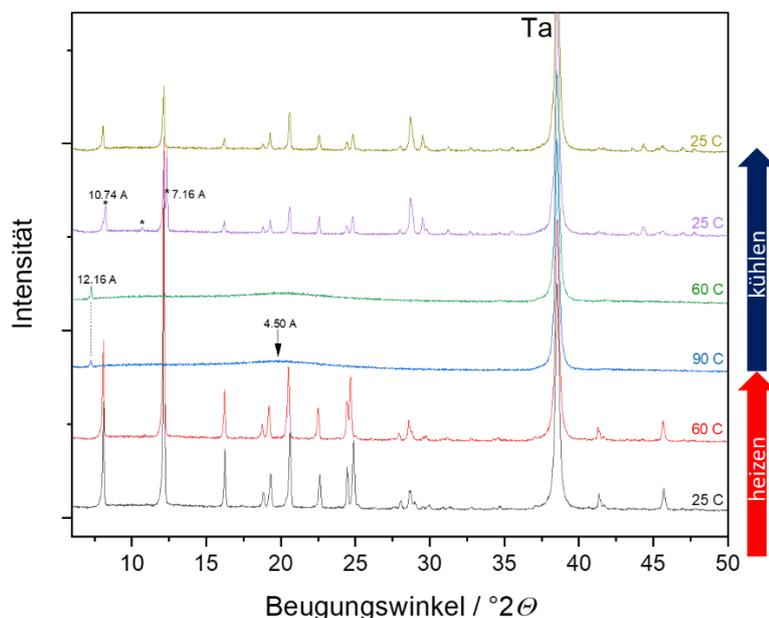


Abbildung 69 *In-situ* PXRD-Messung von ImCl beim Erhitzen in die flüssigkristalline Phase und beim Abkühlen in die kristalline Phase. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Die PXRD-Messung bei Raumtemperatur zeigte, dass es sich bei **ImCl** um ein nanokristallines Pulver handelt. Die Kristallitgröße beträgt 153 nm. Beim Erhitzen des Materials auf 60 °C zeigt sich im Streumuster keine Veränderung. Beim Weiteren Erwärmen der Probe in die smektische Phase auf 90 °C sind nur noch 2 Reflexe bei 7.3° und 19.9° zu erkennen. Der erste Reflex ist dabei scharf und der zweite sehr breit und beide lassen sich auf die flüssigkristallinen Eigenschaften zurückführen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur, ausgehend von der flüssigkristallinen Phase bei 90 °C, zeigt sich eine Veränderung des Streumusters im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur vor dem Erhitzen. Zu einem sind Intensitätsveränderungen und zum anderen sind neue Reflexe für die (200) und (300) Ebene bei 8.2° und 12.3° zu beobachten. Diese weisen darauf hin, dass es sich um eine neue kristalline Phase handelt. Die neuen Reflexe zeigen auch, dass sich der *d-Abstand* um etwa 2% verringert hat. In Kombination mit der monoklinischen Struktur des **ImCl** bedeutet das, dass sich eine zweite Phase mit einer Verkürzung um 2% in der a-Achse gebildet hat. Wird diese Probe nun für 45 Minuten bei Raumtemperatur gelagert und erneut vermessen, so zeigt sich wieder das zu Beginn gemessene Streumuster. Dies bestätigt, wie bereits zuvor die zeitabhängigen fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen, dass es sich hierbei um einen reversiblen Prozess handelt.

Zusammenfassend lässt sich über **ImCl** sagen, dass es in der Enol-Form vorliegt und das sowohl in der fluoreszierenden und nicht fluoreszierenden Form. Nun stellt sich die Frage, warum **ImCl** durch eine thermische Aktivierung luminophore Eigenschaften zeigt. Die UV-Vis-Messungen zeigten, dass höchstwahrscheinlich eine Veränderung am π -System stattfindet.

Durch die PXRD-Messungen wurde bestätigt, dass es eine Veränderung in der Kristallstruktur geben muss. Hierbei handelt es sich um eine Verkürzung der monoklinischen Struktur der a-Achse um 2%. Bei der Betrachtung der Kristallstruktur von **ImCl** würde eine Verkürzung dieser Achse in einer Verzahnung der Alkylkette zwischen zwei aromatischen Einheiten von benachbarten Molekülen resultieren.

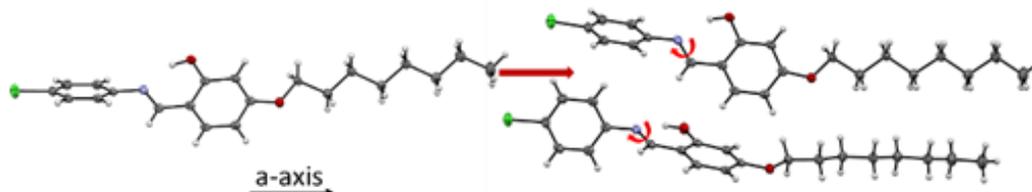


Abbildung 70 Illustration der Verkürzung der a-Achse in der Kristallstruktur von **ImCl**. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Durch neu entstandene CH- π -WW könnte der metastabile Zustand stabilisiert werden. Auch könnte diese Verzahnung in einer Rotation und Verringerung des Winkels zwischen den Aromatischen Ringen resultieren. Ein Vergleich mit den Kristallstrukturen von **ImNO₂** und **ImF** zeigt, dass Coplanarität notwendig ist, um luminophore Eigenschaften zu zeigen.

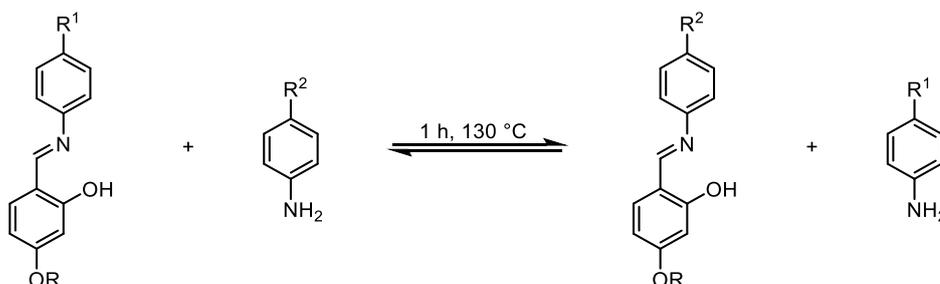
Der Grund hierfür ist der ES IPT-Mechanismus selbst. Nur wenn eine nahezu coplanare Ausrichtung vorliegt, kann der Protonentransfer im angeregten Zustand stattfinden.^[143] Möglicherweise kann durch den Übergang in die smektische Phase eine Voranordnung der Moleküle stattfinden, bei der eine Planarisierung des π -Systems stattfindet. Durch Abkühlen in die kristalline Phase wird die fluoreszierende Konformation zunächst beibehalten. Nach einiger Zeit findet eine Drehung in den Ursprungszustand statt, wodurch die luminophoren Eigenschaften wieder ausgelöscht werden.

3.3.5 Manipulation der Fluoreszenzeigenschaften mittels DCC

Wie in Kapitel 3.2.3 bereits gezeigt, können dynamische Iminbindungen genutzt werden, um die Eigenschaften eines Materials zu verändern. Die einfachste und schnellste Möglichkeit, die sich hierfür angeboten hat, waren Aminaustauschreaktionen. In diesem Teil der Arbeit sollen sie dazu verwendet werden, um neben den mesogenen Eigenschaften auch die luminophoren Eigenschaften zu manipulieren. Der Austauschgrad einer Aminaustauschreaktion lässt sich maßgeblich über die thermodynamische Stabilität der Startimine und der resultierenden Imine beeinflussen. Ist das entstehende Imin thermodynamisch stabiler als das Startimin, so erhöht sich der Austauschgrad. Die Kontrolle über die thermodynamische Stabilität der Imine soll über Substitutionen an den Aminkomponenten ausgeübt werden. Hierfür soll zunächst der Einfluss verschiedener

elektronenziehender und –schiebender Gruppen auf die Iminstabilität und folglich auf die Austauschreaktion betrachtet werden.

Allgemein ist bekannt, dass Imine mit elektronenschiebenden Gruppen stabiler sind als welche mit elektronenziehenden Gruppen. Auf Basis der nachfolgenden Reaktion wurden sechs Austauschreaktionen durchgeführt mit jeweils unterschiedlichen Kombinationen an Iminen und Aminen.



Schema 13 Austauschreaktionen an Salicylidenen. Gewählte Reaktionsbedingungen: 1 h, 130 °C.

Tabelle 4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Studie zum Einfluss verschiedener elektronischer Effekte auf den Austauschgrad einer Aminaustauschreaktion. Reaktionsbedingungen: 1 h, 130 °C.

	R ¹	R ²	Austauschgrad [%]
AE-1	-NO ₂	-C ₈ H ₁₇	93%
AE-2	-NO ₂	-CN	60%
AE-3	-CN	-Cl	70%
AE-4	-CF ₃	-Cl	75%
AE-5	-OCH ₃	-OC ₈ H ₁₇	82%
AE-6	-OC ₈ H ₁₇	-Cl	1%

In

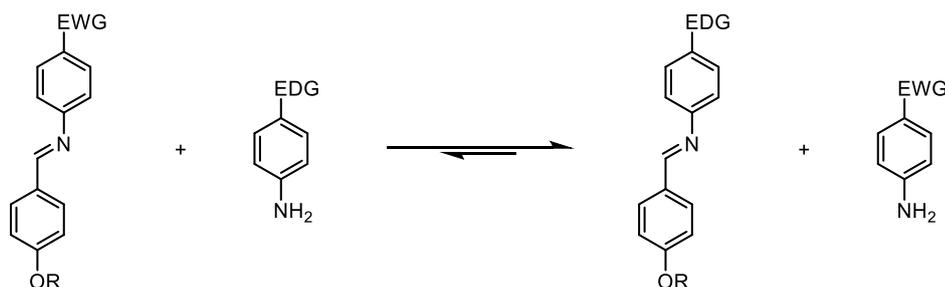
Tabelle 4 sind die verschiedenen Kombinationen der Ausgangsmaterialien bei der Aminaustauschreaktion dargestellt. R¹ ist hierbei die Substitution am Imin und R² die Substitution am Amin. Der Austauschgrad bezieht sich auf die über ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten Verhältnisse zwischen den Startmaterialien und den gebildeten Verbindungen. Ein Austauschgrad von über 50% bedeutet, dass sich die Produkte bevorzugt ausbilden und folglich kann angenommen werden, dass das Produkt unter den hier gewählten Bedingungen thermodynamisch stabiler sein sollte. Bei

Austauschgraden unter 50% kann somit also angenommen werden, dass das Edukt thermodynamisch stabiler sein sollte. Die Kombination der verschiedenen Iminen und Amine soll somit einen Rückschluss darüber geben, welche elektronischen Eigenschaften am Startimin/amin notwendig sind, um einen hohen Austauschgrad zu erhalten. Folglich lassen sich durch die in

Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse Rückschlüsse auf die thermodynamische Stabilität der Verbindungen ziehen und wie die Moleküle für eine Austauschreaktion mit hohem Austauschgrad designt werden sollten. Zunächst ist durch den hohen Austauschgrad bei **AE-1** ersichtlich, dass die Reaktion zwischen einem elektronenarmen Imin ($-\text{NO}_2$) mit einem elektronenreicheren Amin ($-\text{C}_8\text{H}_{17}$) zu 93% zum Imin mit der elektronenschiebenden Gruppe führte. Dies wurde auch durch **AE-6** bestätigt, wo der umgekehrte Fall stattgefunden hat. Bei der Verwendung eines elektronenreichen Imins ($-\text{OC}_8\text{H}_{17}$) und elektronenarmen Amins ($-\text{Cl}$) als Startmaterialien, betrug der Austausch nur 1%. **AE-1/2/3** zeigen jeweils auf, dass auch die Stärke der elektronenziehenden Gruppen eine Rolle spielt. Je stärker der elektronenziehende Effekt am Imin, desto thermodynamisch instabiler ist diese Verbindung. Gleiches lässt sich durch **AE-5** auch über elektronenschiebende Effekte zurückschließen.

Eine Methoxygruppe erhöht die elektronendichte im System weniger stark als eine Octyloxygruppe, was sich auch in dem hohen Austauschgrad von 82% widerspiegelt.

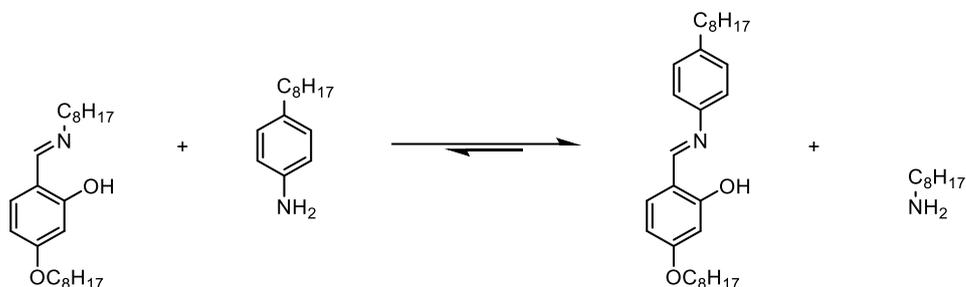
Anhand dieser Studie lässt sich ein Konzept entwickeln, wie die Startmaterialien für einen effizienten Austauschgrad aufgebaut sein sollten, um die mesogenen und luminophoren Eigenschaften gezielt manipulieren zu können. In **Schema 1** **Schema 14** ist die ideale Austauschreaktion dargestellt.



Schema 14 Ideale Austauschreaktion, um einen hohen Austauschgrad zu erreichen. EWG: Elektronenziehende Gruppe; EDG: Elektronenschiebende Gruppe

Durch die Einbringung einer starken EWG-Gruppe im Startimin kann die thermodynamische Stabilität dieser Verbindung, im Vergleich zum gebildeten Imin nach der Zugabe des Amins mit einer starken EDG-Gruppe, reduziert werden. Hierdurch können hohe Austauschgrade von < 90% erreicht werden. Durch hohe Austauschgrade sollen die Eigenschaften des Materials maßgeblich von dem entstandenen Iminen beeinflusst werden. Das bedeutet zusammenfassend, dass durch die Wahl der richtigen Substitutionen an der Imin- bzw. Amin-

Komponente und der Betrachtung der Eigenschaften des gebildeten Imins Vorhersagen über die luminophoren und flüssigkristallinen Eigenschaften des gebildeten Gemischs getroffen werden können. Eine Reaktion mit der die mesogenen und luminophoren Eigenschaften gezielt verändert wurden ist in **Schema 15** gezeigt.



Schema 15 Aminaustauschreaktion AE-7.

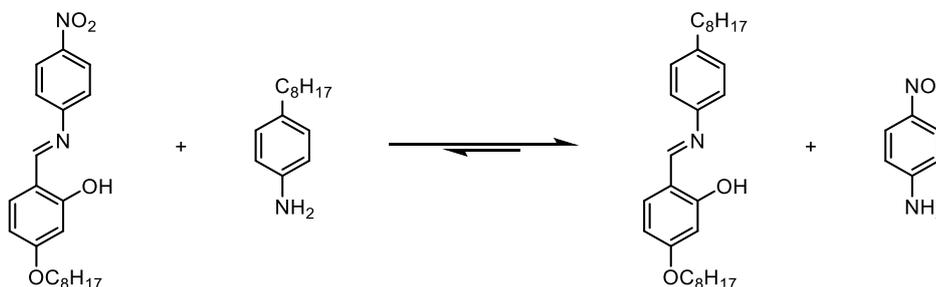
Wie in 3.3.2 beschrieben, hat die Untersuchung der mesogenen Eigenschaften von **ImC8** ergeben, dass dieses Molekül keine Mesophase zeigt und einen Schmelzpunkt bei 25 °C besitzt. Durch die in **Schema 15** beschriebene Austauschreaktion bildete sich das Flüssigkristalline Imin **ImArC8**, welches selbst eine smektische Phase von 50 – 92 °C ausbildete.

Die Untersuchung des Materials **AE-7** zeigte eine smektische Phase von 38 – 68 °C. Das bedeutet durch die Austauschreaktion konnte in ein nicht flüssigkristallines Material eine smektischen Phase induziert werden. Dabei sind diese Eigenschaften auf die Bildung von **ImArC8** zurückzuführen.

Darüber hinaus zeigten sich bei der Betrachtung der luminophoren Eigenschaften deutliche Unterschiede in der emittierten Wellenlänge des Ausgangsmaterials im Vergleich zu **AE-7**. **ImC8** zeigt ein Emissionsmaximum bei 466 nm und **AE-7** bei 537 nm. Das Emissionsmaximum bei 537 nm lässt sich durch die Bildung von **ImArC8** erklären, welches ein Emissionsmaximum bei 539 nm zeigt. Zusammenfassend bedeutet das für das Material, das die Eigenschaften des Ausgangsmaterials gezielt verändert werden konnten. Zum einen konnten durch die Zugabe von **AmArC8** mesogene Eigenschaften in Form einer smektischen Phase eingeführt werden und zum anderen die blaue Fluoreszenz nachträglich in eine grüne umgewandelt werden.

Die beschriebene Austauschreaktion **AE-7** hat gezeigt, dass es durch eine Aminaustauschreaktion möglich ist eine Rotverschiebung der Fluoreszenz zu erhalten. Durch die nachfolgende Austauschreaktion soll gezeigt werden, dass ebenfalls eine Blauverschiebung der Fluoreszenz möglich ist. Hierfür soll als Ausgangsmaterial **ImNO2** verwendet werden, welches eine orangene Fluoreszenz bei 618 nm zeigt. Das Amin muss also so gewählt werden, dass nach dem Austausch das thermodynamisch stabilere Imin entstehen kann. Aus diesem Grund wurde Amin **AmAC8** verwendet, wodurch nach der

Austauschreaktion das thermodynamisch stabilere Imin **ImAC8** entsteht. Die durchgeführte Materialmanipulation ist in **Schema 16** dargestellt.



Schema 16 Aminaustauschreaktion AE-8.

Bei der Betrachtung der mesogenen Eigenschaften hat sich gezeigt, dass der Temperaturbereich der smektischen Phase von **ImNO2** von 35 °C auf 56 °C verbreitert wurde. Ebenfalls wurde der Klärpunkt um 35 °C auf 56°C verringert. Die flüssigkristallinen Eigenschaften lassen sich auf die Bildung von **ImArC8** zurückführen, welches nach der Austauschreaktion zu 93% im Materialgemisch vorliegt. Auch die Fluoreszenzeigenschaften des Materials werden deutlich von **ImArC8** bestimmt. Während das Material zu Beginn eine orangene Fluoreszenz bei 618 nm zeigt, zeigt das Material nach der Austauschreaktion eine blauverschobene Emission mit einer maximalen Wellenlänge von 589 nm.

Was hierbei auffällt ist, dass das Maximum diesmal nicht beim Maximum von 539 nm des Imins **ImArC8** liegt. Stattdessen liegt es zwischen den Maxima des Ausgangsmaterials **ImNO2** und des entstandenen Imins **ImArC8**. Da dieses Verhalten untypisch ist und normalerweise eine Fluoreszenz mit mehreren Maxima, den verwendeten fluoreszierenden Materialien entsprechend, vorhanden ist, wurden Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von **ImNO2** und **ImArC8** hergestellt. In **Abbildung 71** sind die Fluoreszenzspektren der verschiedenen Mischungen und der Reinstoffe abgebildet.

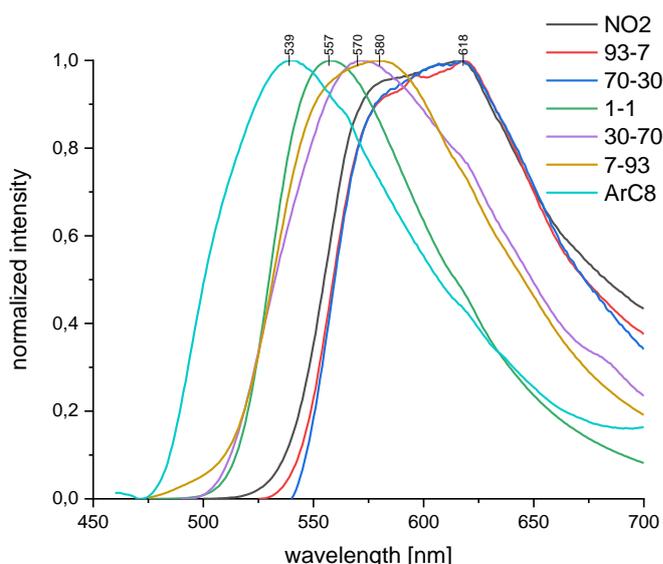
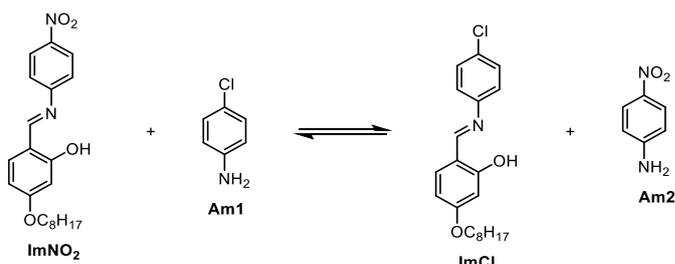


Abbildung 71 Fluoreszenzspektren verschiedener Gemische aus ImNO₂ : ImArC₈.

Es zeigte sich, dass bei Verhältnissen, bei denen **ImNO₂** zum größten Teil vorliegt, das Emissionsmaxima bei 618 nm liegt und keine Emission im Bereich von 539 nm detektiert wird, wo die maximale Emission von **ImArC₈** liegt. Bei einem Verhältnis von 1:1 zeigt sich eine deutliche Blauverschiebung der Fluoreszenz auf 557 nm im Vergleich zum reinen **ImNO₂**. Wird der Anteil von **ImArC₈** weiter erhöht verschiebt sich die Fluoreszenz weiter in den roten Bereich auf 580 nm bis zu einem Verhältnis von 7:93. Ein Grund für die verschiedenen Fluoreszenzeigenschaften könnten zum einen intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, sein, welche einen deutlichen Einfluss auf die Fluoreszenz haben können. Ebenfalls können hier Packungseffekte eine Rolle spielen.

Eine weitere, noch nicht beschriebene Möglichkeit der Manipulation der Fluoreszenzeigenschaften eines Materials ist das Einbringen der temperaturaktivierbaren Fluoreszenz von **ImCl** in ein System. Das Startmaterial muss hierfür eine starke elektronenziehende Substitution an der Aminkomponente besitzen, um einen guten Austauschgrad mit **Am1** zu gewährleisten. Hierfür hat sich die in **Schema 17** dargestellte Reaktion angeboten.



Schema 17 Aminaustauschreaktion AE-9.

Nach der Austauschreaktion konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie gezeigt werden, dass etwa 48% des Startmaterials **ImNO₂** zu **ImCl** umgewandelt wurden. Wie bereits beschrieben, zeigte **ImNO₂** eine smektische Phase in einem Temperaturbereich von 95 – 120 °C beim Heizen. Nach der Austauschreaktion zeigte sich eine smektische Phase von 60 – 109 °C. Das bedeutet, die Mesophasenbreite wurde um 10 °C erweitert und der Klärpunkt reduziert. Bei der Betrachtung der Fluoreszenzeigenschaften zeigte sich bei Raumtemperatur eine orangene Fluoreszenz mit einem Maximum bei 618 nm. Beim Aufheizen des Materials zeigte sich ab 60 °C ein neues Fluoreszenzmaximum bei 548 nm, was einer grünen Fluoreszenz entspricht. Beim weiteren Aufheizen in die isotrope Phase wird die Fluoreszenz gequencht. Wird das Material nun auf Raumtemperatur gekühlt, so zeigt sich nur noch die grüne Fluoreszenz bei einem Emissionsmaximum von 548 nm. Die orangene Fluoreszenz ist nicht mehr sichtbar, da die Fluoreszenzintensität des aktivierten **ImCl** sehr viel stärker als die Fluoreszenzintensität von **ImNO₂** ist (siehe Kapitel 3.3.4). Wie im reinen **ImCl** handelt es sich hierbei um einen metastabilen Zustand, welcher in diesem Fall nach etwa 24 Stunden in den Ausgangszustand relaxiert.

Der Grund für die längere Relaxationszeit könnte die stabilisierenden intermolekularen Wechselwirkungen mit **ImNO₂** sein. Die luminophoren Eigenschaften des Materials können für die Entwicklung neuartiger thermoresponsiver Materialien verwendet werden.



Abbildung 72 Darstellung des „thermo-patternings“. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Wie in **Abbildung 72** dargestellt kann es dazu verwendet werden, um Muster oder Objekte in das Material zu zeichnen. Hierfür reicht es das Material lokal auf 60 °C entsprechend der zu aktivierenden Oberfläche zu heizen. Um die Zeichnung zu entfernen und die orangene Fluoreszenz wiederherzustellen kann das Material entweder gemörsert oder für drei Tage gelagert werden. Eine andere Möglichkeit, die besteht, um das Material für eine neue Zeichnung wiederherzustellen ist es, das gesamte Material auf 110 °C in die isotrope Phase zu erwärmen und anschließend auf Raumtemperatur abzukühlen. Bei Raumtemperatur zeigt sich zunächst die grüne Fluoreszenz, welche über einen Zeitraum von 3 Tagen verschwindet. Anschließend kann das wiederhergestellte orange fluoreszierende Material erneut verwendet werden.

3.3.6 Schlüsselergebnisse

Die vorgestellten Arbeiten in diesem Kapitel fokussierten sich auf Salicylidene. Zunächst wurde der Einfluss von unterschiedlichen Substitutionen in der *para*-Position der Aminkomponente auf die Fluoreszenzeigenschaften näher betrachtet. Im Anschluss wurden die luminophoren Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. In einem letzten Schritt wurden Austauschreaktionen zur *in-situ* Manipulation der Fluoreszenzeigenschaften durchgeführt. Folgende Erkenntnisse können mit Hilfe dieser Arbeiten festgehalten werden:

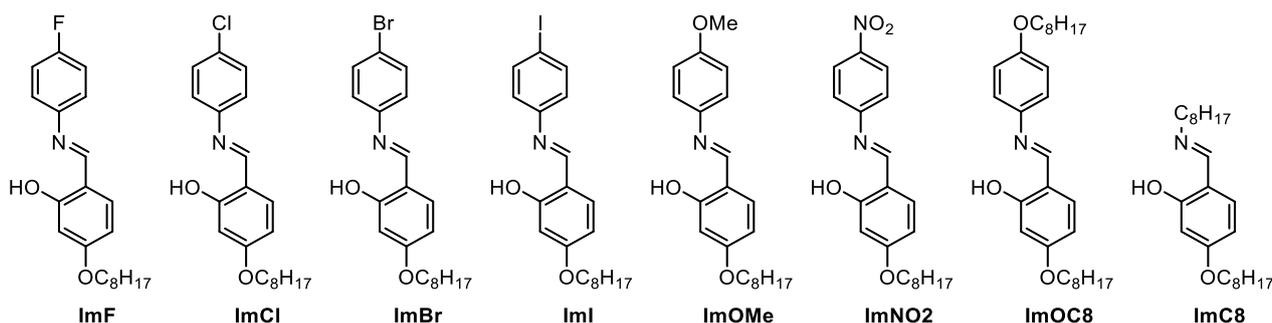


Abbildung 73 Übersicht der synthetisierten Salicylidene

1. Es zeigten sich bei Raumtemperatur bei vier der beschriebenen Imine Fluoreszenzeigenschaften. **ImC8** zeigte eine blaue Fluoreszenz (466 nm), **ImF** und **ImArC8** eine grüne Fluoreszenz (548 nm, 557 nm) und **ImNO2** eine orangene Fluoreszenz (618 nm).
2. **ImOMe** und **ImBr** zeigten Fluoreszenz in der Mesophase. Sowohl in der kristallinen als auch in der isotropen Phase zeigte sich keine messbare Fluoreszenz.
3. Auch **ImCl** zeigte zunächst bei Raumtemperatur keine Fluoreszenzeigenschaften. Erst beim Heizen in die Mesophase war Fluoreszenz zu beobachten, beim weiteren Heizen in die isotrope Phase war diese Fluoreszenz gequencht. Beim Abkühlen der Verbindung auf Raumtemperatur aus der Mesophase heraus konnte die grüne Fluoreszenz, welche zunächst in der Mesophase beobachtet wurde, auch noch für etwa 45 min in der kristallinen Phase beobachtet werden. Dieser metastabile Zustand basiert wahrscheinlich auf einer Planarisierung der aromatischen Ringe zueinander durch eine Vororientierung in der smektischen Phase.
4. Bis auf **ImC8** bildeten die gezeigten Imine eine Mesophase aus. **ImOMe** bildete eine nematische Phase aus, und die anderen Imine eine smektische Phase.
5. Durch Aminaustauschreaktionen konnten die Fluoreszenzeigenschaften des Ausgangsmaterials *in-situ* beeinflusst werden. Beispielsweise zeigte der Austausch von **ImNO2** mit **AmArC8** eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz von 618

nm auf 589 nm. Durch die Reaktion von **ImC8** mit **AmArC8** konnte hingegen eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz erreicht werden. **ImC8** zeigte eine blaue Fluoreszenz bei einer maximalen Wellenlänge von 466 nm. Nach der Zugabe von **AmArC8** wurde die Fluoreszenz auf 589 nm verschoben. Obwohl **ImC8** keine mesogenen Eigenschaften zeigte, konnte durch die Zugabe von **AmArC8** und dem daraus resultierenden Aminaustausch eine smektische Phase induziert werden.

6. Durch die Aminaustauschreaktion von **ImNO2** mit **AmCl** konnte gezeigt werden, dass die kombinierten Fluoreszenzeigenschaften von **ImNO2** und dem entstehendem **ImCl** verwendet werden können, um thermoresponsive Materialien herzustellen. Durch lokales Erhitzen des Materialfilms können einzelne Bereiche thermisch aktiviert werden, was zu Folge hat, dass die orangene Fluoreszenz der grünen Fluoreszenz des aktivierten **ImCl** weicht. Dieser Prozess ist reversibel und kann mehrmals wiederholt werden und zum „thermo-patterning“ verwendet werden.

3.4 Spontane Symmetriebrechung in supramolekularen Flüssigkristallen

Die nematische Phase wird unter den verschiedenen flüssigkristallinen Phasen am häufigsten verwendet, denn sie kombiniert am besten die Eigenschaften der Fluidität und der Anisotropie aufgrund ihrer Fernordnung. Insbesondere spielt hierbei die chiral nematische (N^*) Phase eine bedeutende Rolle. Sie wird unter anderem in der LCD-Technologie unter dem Begriff „twisted nematic“ verwendet. Weitere Anwendungen findet sie als Temperatursensor für medizinische oder andere technische Umsetzungen durch Veränderung der strukturellen Färbung bei Temperaturveränderung.^[39,144] Zum Erhalt dieser Phase sind zwei gängige Methoden etabliert. Bei der ersten Methode wird ein nematischer Flüssigkristall als Wirtssystem verwendet und mit einem chiralen Dotierstoff versehen. Dieser überträgt die chirale Information an das Wirtmaterial, wodurch die N^* -Phase ausgebildet wird. Dies ist auch die Methode der Wahl bei der Herstellung von LCDs. Eine andere Methode ist es, die chirale Information an das Mesogen selbst anzubringen. Beispielsweise kann dies durch ein chirales Zentrum im Molekül geschehen.^[39]

Eine weitere Methode Chiralität in einem Flüssigkristall zu erhalten ist die Verwendung von gebogenen achiralen Molekülstrukturen. Aus ihnen können durch intramolekulare Wechselwirkungen chirale Überstrukturen, wie beispielsweise in der N_{TB} -Phase, erhalten werden. Diese Phase wird als strukturelles Bindungsstück zwischen der nematischen und chiral nematischen Phase gesehen. Anzumerken ist, dass sich in diesen Materialien chirale Domänen, mit gespiegelten helikalen Ausrichtungen, ausbilden. Das bedeutet, dass gesamte Material selbst bleibt somit achiral. In kovalent gebundenen Systemen konnten hierzu bereits Konzepte über die notwendige Molekülstruktur für die Ausbildung der N_{TB} -Phase erarbeitet werden.^[43] Ein Bereich, welcher sich im Kontext der N_{TB} -Phase noch in seinem Anfangsstadium befindet, ist die Symmetriebrechung in supramolekular gebundenen Flüssigkristallen. Das erste Beispiel der N_{TB} -Phase in supramolekularen Systemen wurden von Jansze *et al.*^[145] 2014 vorgestellt. Sie verwendeten eine Benzoessäure, welche über einen Methylenlinker mit einer Cyanobiphenyl-Einheit verknüpft ist. Das erhaltene supramolekulare Assemblat ist in **Abbildung 74** dargestellt.

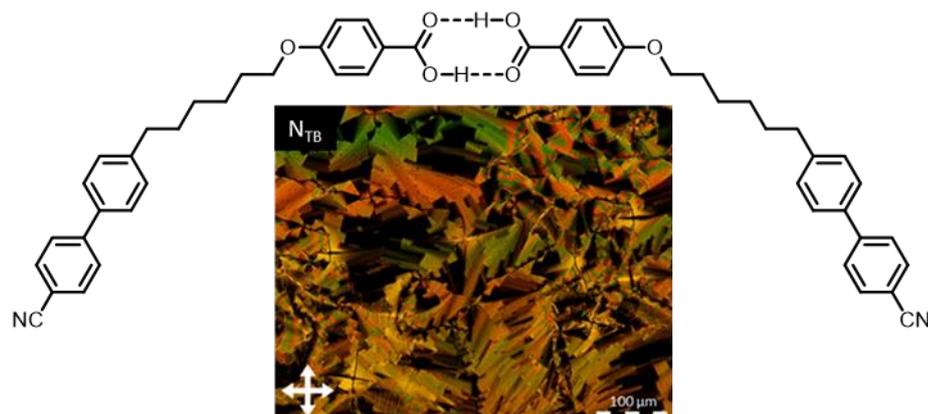


Abbildung 74 Das von Jansze *et al.* synthetisierte Dimer des **CBCA** und eine POM Aufnahme einer N_{TB}-Phase.

Das so aufgebaute Wasserstoffbrückengebundene Dimer zeigte eine monotrope N_{TB}-Phase beim Abkühlen von 159 – 70 °C. Vor dem Übergang in die N_{TB}-Phase, ist die typische Schlieren Textur einer nematischen Phase beobachtet worden. Beim Übergang in die N_{TB}-Phase zeigte sich eine fokale konische Textur mit parabolischen Defekten. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass eine weitere Etherverknüpfung im Linker zu einem Verlust der Symmetriebrechung führt.

Im Jahr 2020 konnten Walker *et al.*^[146] in Anlehnung an diese Carbonsäure zeigen, dass auch eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Pyridin-Derivat zu einer N_{TB}-Phase führen kann. Hierfür wurde die Carbonsäure, als Wasserstoffbrückenbindungsdonator, mit dem Pyridin-Derivat, als Wasserstoffbrückenakzeptor, in einem 1:1 Verhältnis kombiniert. Das erhaltene Assemblat ist in **Abbildung 75** dargestellt.

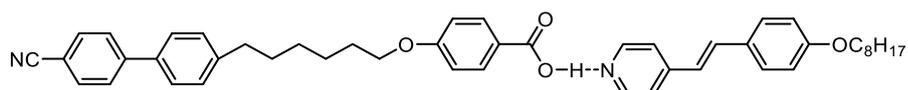


Abbildung 75 Das von Walker *et al.* entwickelte supramolekulare Dimer.

Die vorgestellten Systeme sind zwei der wenigen supramolekularen Beispiele, welche die N_{TB}-Phase ausbilden können. Studien zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in supramolekularen Mesogenen, welche eine N_{TB}-Phase ausbilden können, wurden noch nicht beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit sollen in einem ersten Schritt Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für supramolekulare N_{TB}-Mesogene ausgearbeitet werden, um ein tieferes Verständnis für diese Phase zu erhalten. In **Abbildung 76** ist das Konzept vorgestellt.

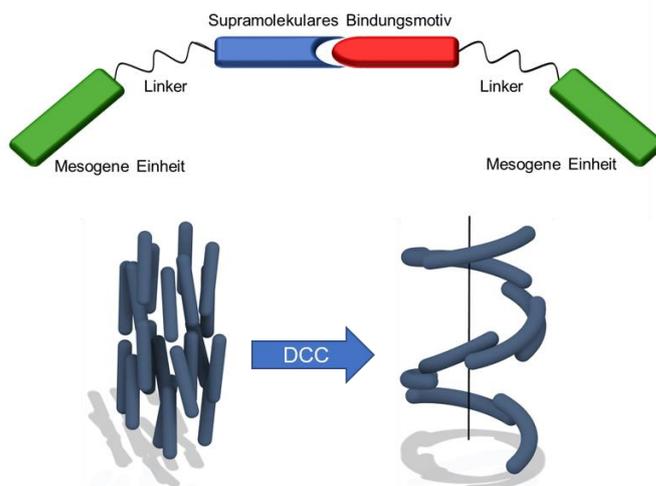


Abbildung 76 Oben: Gezeigt ist das supramolekulare Assemblat, welches eine gebogene Molekülstruktur zur Ausbildung der N_{TB} -Phase ausbilden soll. Unten: Symmetriebrechung in einem Flüssigkristall mittels dynamisch kovalenter Chemie.

In Anlehnung an das von Jansze *et al.* entwickelte soll in einem ersten Schritt durch die Variation des supramolekularen Bindungsmotivs ermittelt werden, welches optimal für die Ausbildung von N_{TB} -Phasen ist. Im darauffolgenden Schritt soll das System mit dem optimalen Bindungsmotiv auf den Einfluss von verschiedenen mesogenen Einheiten untersucht werden. Zum Abschluss soll die Endgruppe variiert werden. Auf der Basis der Struktureigenschaftenbeziehungen soll darauffolgend durch die Verwendung von achiralen Molekülstrukturen Symmetriebrechung in einem flüssigkristallinen System erzeugt werden.

3.4.1 Variation des supramolekularen Bindungsmotivs

Vorherige Untersuchungen in kovalenten Systemen zeigten bereits die starke Abhängigkeit der Ausbildung der N_{TB} -Phase vom „Molekülwinkel“. Es zeigte sich, dass dieser Winkel idealerweise in einem Bereich von $105 - 115^\circ$ liegen sollte. Das supramolekulare Bindungsmotiv sollte auf den Winkel des supramolekularen Assemblats einen signifikanten Einfluss haben. Daher soll in einem ersten Schritt dieser Einfluss genauer untersucht werden. Der Fokus soll insbesondere auf der Rigidität des supramolekularen Bindungsmotivs und des daraus resultierenden Winkels für die gebogene Struktur liegen. Die genutzten Motive sind Carbonsäuren, Carbonsäureamiden, Pyridinen, Hydroxygruppen Oxime, und Halogenbindungen. Durch diese Studie soll ermittelt werden, welches das optimale Bindungsmotive für die Ausbildung supramolekularer N_{TB} -Strukturen ist.

3.4.1.1 Synthese der Mesogene

Die Carbonsäure **CBBA** wurde bereits in der Literatur beschrieben und die Synthese läuft über 5 Synthesestufen mit einer Gesamtausbeute von etwa 7%. Die dort verwendete Methode zur Synthese der N_{TB}-Mesogene weist den großen Nachteil auf, dass die in diesem Kapitel gezeigten Moleküle nicht über einen Grundbaustein synthetisiert werden können. Dies würde zu einem großen synthetischen Aufwand mit geringen Ausbeuten führen. Daher wurde über eine alternative Synthese der folgende Grundbaustein synthetisiert.

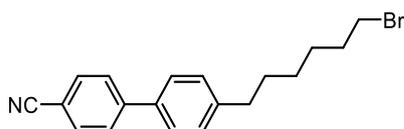


Abbildung 77 Grundbaustein **GB1** zur Synthese der Mesogene.

GB1 wurde über eine in der Literatur beschriebene Eintopf-Synthese von Alkylcyanobiarylen, welche 2016 von Peshkow *et al.* beschrieben wurde hergestellt.^[147] **CBI**, **CBN** und **CBOH** wurden im Anschluss durch eine Williamson Ethersynthese, ausgehend von dem Grundbaustein und dem entsprechenden Phenol- bzw. heteroaromatischen Phenolderivaten, hergestellt. Zur Darstellung des zuvor erwähnten **CBBA** wurde Methylparaben bei der Ethersynthese verwendet. Nach anschließender Verseifung des Esters wurde die Carbonsäure erhalten. Zur Generierung des entsprechenden Amid-derivats **CBCA** wurde **CBBA** mit Thionylchlorid zum Carbonsäurechlorid umgesetzt und anschließend mit Ammoniak versetzt. Das Oxim-derivat **CBOX** wurde aus dem mit 4-Hydroxybenzaldehyd veretherten Grundbaustein nach Umsetzung mit Hydroxylamin erhalten. Die dargestellten Reaktionen liefen wie in der Literatur beschrieben ab. Die Übersicht der Moleküle ist in **Abbildung 78** zusammengefasst.

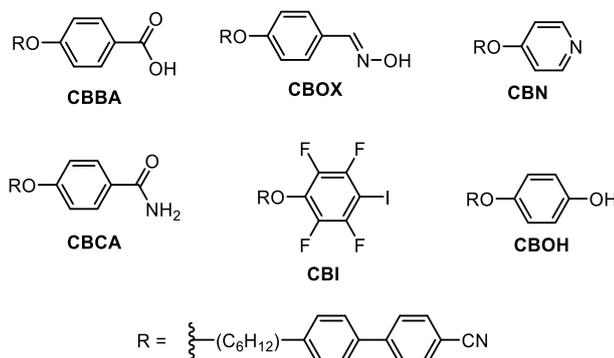


Abbildung 78 Übersicht der über den Grundbaustein **GB1** synthetisierten Verbindungen.

3.4.1.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

Zur Ermittlung der flüssigkristallinen Eigenschaften der Verbindungen, wurden die erhaltenen supramolekularen Assemblate mittels POM und DSC untersucht und mit den Eigenschaften der Einzelkomponenten verglichen. Bis auf **CBBA**, zeigten die Verbindungen nur isotropes Verhalten in der Schmelze. Um nun mesogene Eigenschaften zu erhalten, wurden die verschiedenen Bausteine so miteinander kombiniert, dass sich supramolekulare Dimere ausbilden können. Durch die Kombination dieser, wurden acht supramolekulare Assemblate erhalten und Ihre flüssigkristallinen Eigenschaften sind in **Abbildung 79** zusammengefasst.

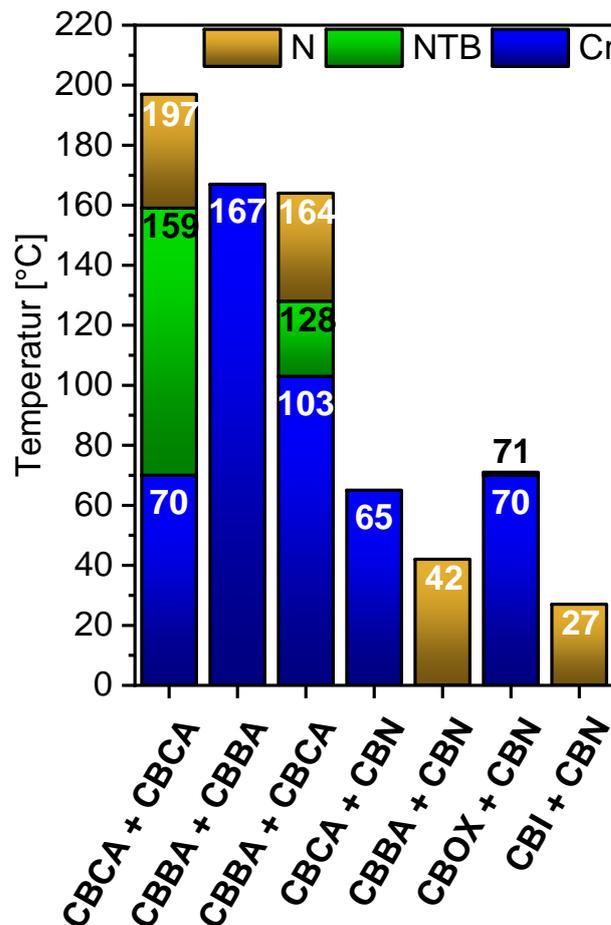


Abbildung 79 Flüssigkristalline Eigenschaften der gebildeten supramolekularen Dimere beim Abkühlen mit einer Kühlrate von 10 °C/min.

Wie dem Graph zu entnehmen ist, zeigen 6 der gebildeten supramolekularen Dimere flüssigkristallines Verhalten. Die erhaltenen Übergangstemperaturen der Carbonsäure **CBCA** entsprechen denen, welche in der Literatur beschrieben wurden. Hingegen zeigt das analoge Amid-Derivat **CBBA**, welches wie die Carbonsäure selbstkomplementär ist, keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Die Kombination aus beiden hingegen zeigt wiederum mesogene Eigenschaften. Es bildet sich beim Abkühlen eine nematische Phase von 164-128 °C aus und es zeigt sich die N_{TB}-Phase von 128-103 °C beim Abkühlen.

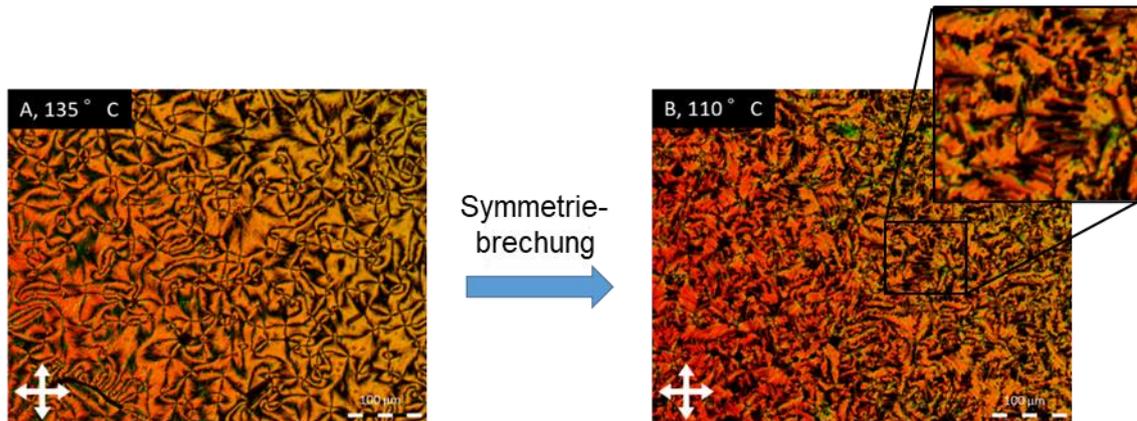


Abbildung 80 POM-Aufnahmen des Assemblats CBBA+CBCA in der A) nematischen- und B) N_{TB} -Phase.

Das Material kristallisiert bei einer Temperatur von 103 °C. Im Gegensatz zu der reinen Carbonsäure **CBCA** wurde der Temperaturbereich der N_{TB} -Phase von 89 °C auf 25 °C verringert und die Mesophasenbreite der nematischen Phase ist nahezu konstant geblieben. Die Zugabe des Pyridin-derivat **CBN** zur Carbonsäure führte zum Verlust der N_{TB} -Phase im Flüssigkristall und es bildet sich lediglich eine nematische Phase aus. Das Assemblat zwischen **CBN** und **CBBA** zeigte keine mesogenen Eigenschaften. Das gebildete Assemblat aus **CBN** mit **CBOH** zeigte eine monotrope nematische Mesophase von 42 - -7 °C beim Abkühlen, obwohl beide Ausgangsmaterialien selbst keine flüssigkristallinen Eigenschaften besitzen. Auch zeigt sich bei der Kombination von **CBN** mit dem Oximderivat **CBOX** eine monotrope nematische Phase in einem Temperaturbereich von 1 °C. Das gebildete Assemblat aus **CBI** und **CBN**, welcher eine Halogenbindung ausbildet, zeigte eine monotrope nematische Phase in einem Temperaturbereich von 27- -6 °C beim Abkühlen.

3.4.1.3 Schlussfolgerung

Auf Basis der ermittelten flüssigkristallinen Eigenschaften wird ersichtlich, dass das supramolekulare Bindungsmotiv einen starken Einfluss auf die Ausbildung der N_{TB} -Phase aufweist. So zeigte sich lediglich Symmetriebrechung in den supramolekularen Systemen in denen die Carbonsäure **CBCA** verwendet wurde. Die reine Carbonsäure zeigte eine monotrope N_{TB} -Phase von 159 – 70 °C und die Kombination aus der Carbonsäure und dem Amid eine monotrope N_{TB} -Phase von 128 – 103 °C. Andere Kombinationen zeigten lediglich nematisches Verhalten. Der Grund für die verschiedenen Eigenschaften könnte der gegebenen Winkel des Moleküls sein. Die N_{TB} -Phase kann nur in gebogenen Molekülen vorkommen und hierfür ist ein bestimmter Winkel des gebildeten Dimers notwendig. So könnte beispielsweise in **CBCA** die Rigidität und der Winkel des Bindungsmotivs für den notwendigen Komplexwinkel sorgen.

Hingegen wird bereits bei dem Dimer aus **CBCA** und **CBBA** die Rigidität so verringert, dass die N_{TB} -Phase destabilisiert wird. Auch die anderen supramolekularen Kombinationen, die keine N_{TB} -Phase zeigten, sind weniger rigide als das selbstkomplementäre **CBCA**. Dies führte zu der Ausbildung einer nematischen Phase, da möglicherweise keine ausreichende Formanisotropie für die Ausbildung einer chiralen Überstruktur vorhanden ist. Je flexibler, also schwächer, das Bindungsmotiv wird, desto eher zeigen sich Eigenschaften von gewöhnlichen calamitischen Flüssigkristallen. Auch zeigt sich bei einer zu hohen Flexibilität, wie beispielsweise in **CBOX** und **CBN** eine starke Destabilisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften.

3.4.2 Variation der mesogenen Einheit

Die Untersuchung von supramolekularen Bindungsmotiven, in Anlehnung an das bereits bekannte **CBCA**, zeigte, dass bei diesen Derivaten die Carbonsäure am effektivsten zur Ausbildung einer N_{TB} -Phase ist. In diesem Kapitel sollen die mesogenen Einheiten variiert werden, um den Einfluss dieser Einheiten und die Verknüpfung mit dem Linker auf die Ausbildung der N_{TB} -Phase genauer untersucht werden.

3.4.2.1 Synthese der Mesogene

Die zuvor gezeigten Moleküle basierten stets auf C-alkylierten Biphenylsystemen. Zur Vereinfachung der Synthese und besseren Zugänglichkeit an Moleküle, welche N_{TB} -Phase ausbilden können, sollen zunächst Sauerstoff-verknüpfte Moleküle synthetisiert werden. In **Abbildung 81** sind die zu synthetisierenden Moleküle dargestellt.

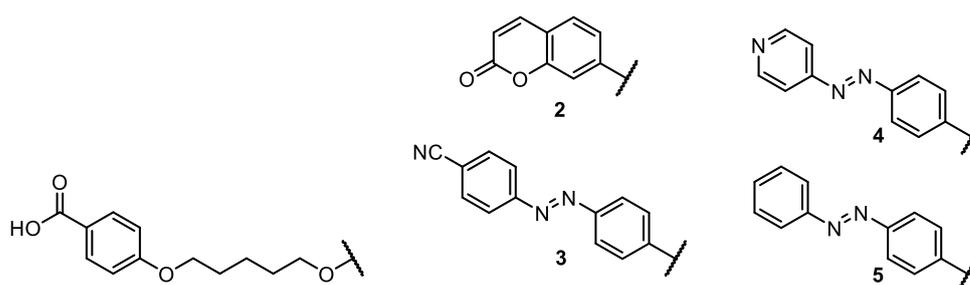


Abbildung 81 Übersicht der synthetisierten Carbonsäuren.

Zur Synthese der gezeigten Moleküle, soll zunächst der Grundbaustein **GB2** hergestellt werden. Der Grundbaustein ist in **Abbildung 82** dargestellt.

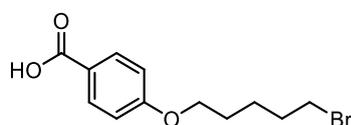


Abbildung 82 Der Grundbaustein **GB2**.

Als Ausgangsmaterial zur Synthese von **GB2** wurde Methylparaben verwendet, welches mit 1,5-Dibrompentan umgesetzt wurde. Durch die Williamson Ethersynthese entstand der Grundbaustein. Im nächsten Schritt wurde dieser, zur Generierung der Methylester-geschützten Variationen der Zielmoleküle, in einer weiteren Ethersynthese umgesetzt. Nach anschließender Esterhydrolyse wurden die Carbonsäuren **2** – **5** in hohen Ausbeuten erhalten.

3.4.2.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

Die erhaltenen Substanzen bilden selbstkomplementäre supramolekulare Assemblate aus, welche auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht wurden. Die mesogenen Eigenschaften werden mit denen des **CBBA** verglichen und die Ergebnisse dieser Studie sind in **Abbildung 83** dargestellt.

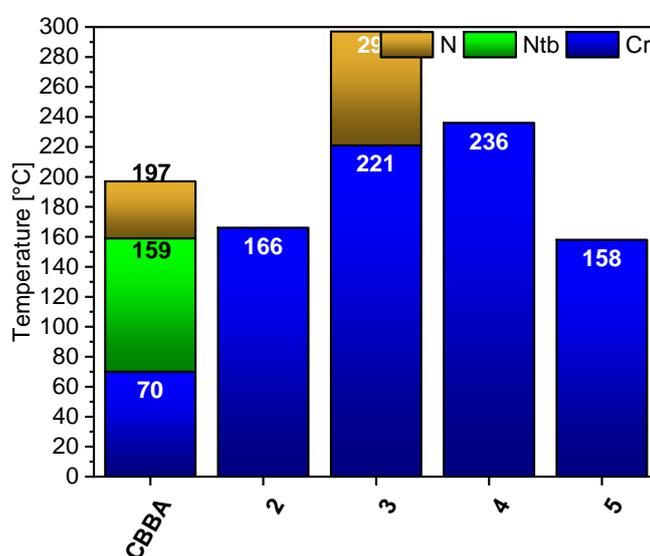


Abbildung 83 Flüssigkristalline Eigenschaften der synthetisierten Carbonsäuren.

Wie aus dem Graphen zu entnehmen ist, zeigen drei der vier Verbindungen ein isotropes Schmelzverhalten. Lediglich **3** zeigt eine monotrope nematische Phase in einem Temperaturbereich von 297 – 221 °C beim Abkühlen. Die Polarisationsmikroskopie zeigt eine sehr eindeutige „Schlieren“-Textur, welche typischerweise bei nematischen Flüssigkristallen zu beobachten ist. Äquimolare Kombinationen der Verbindungen in **Abbildung 83** in einem 1:1 Verhältnis, zeigten keine flüssigkristallinen Eigenschaften.

Es sei angemerkt, dass **4** einen Spezialfall in dieser Reihe bildet, da es supramolekulare Polymere ausbilden kann. Durch die Ausbildung dieser Polymere kommt es wahrscheinlich zu einer Hinderung bei der Ausbildung von flüssigkristallinen Eigenschaften. Das Lacton **2** zeigte ebenfalls keine flüssigkristallinen Eigenschaften.

Der Grund hierfür könnte die endständige Carbonylfunktionalität sein, da diese die Segregation stören könnte und folglich die Ausbildung von Flüssigkristallinität unterdrückt. Das **5** keine mesogenen Eigenschaften aufweist, lässt sich durch eine Destabilisierung der Mesophase durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen erklären. Azoverbindungen sind in vielen Fällen schlechtere Promesogene, da durch die freien Elektronen eine Abstoßung stattfindet. Diese führt zu einer Destabilisierung der Mesophase der ausgebildeten Assemblate und führt letztendendes zu einer bevorzugten Kristallisation. Im Gegensatz zu **5** zeigt **3** allerdings eine nematische Phase. Der Grund hierfür ist die Nitril-Funktionalität, welche bekannt ist die Segregation in Flüssigkristallen zu erhöhen. Das heißt, die Ausbildung von flüssigkristallinen Eigenschaften wird durch die zusätzlichen Dipol-Wechselwirkungen unterstützt. Das **3** keine N_{TB} -Phase ausbildet, lässt sich durch den ausgebildeten Winkel im supramolekularen Trimer erklären. In kovalenten System ist es bekannt, dass die Ausbildung der twist-bend nematischen Phasen maßgeblich von dem Winkel der gebogenen Moleküle abhängt. Dieser Winkel liegt optimaler Weise bei 125° .^[47] Es konnte gezeigt werden, dass dieser Winkel oftmals nur erreicht werden kann, wenn der Linker, also die Einheit, welche die rigiden Teile des Moleküls miteinander verbindet, Methylenverknüpfungen aufweist. Der benötigte Winkel konnte auch in System, welche eine Methylenverknüpfung und eine Etherverknüpfung besitzen, erreicht werden. In den seltensten Fällen konnte die Ausbildung der N_{TB} -Phase in reinen Etherverknüpften Systemen realisiert werden. Auch in diesem Fall scheint der Winkel durch die Etherverknüpfungen nicht für die Ausbildung der N_{TB} -Phase ausreichend zu sein. **3** bestätigt, dass supramolekulare N_{TB} -Mesogene hierbei keine Ausnahmen bilden.^[43]

Diese Erkenntnisse zeigen, dass für die Variation der mesogenen Einheit in supramolekularen N_{TB} -Mesogenen im Idealfall ein methylenverknüpftes System verwendet werden muss, welche auch eine Nitrilgruppe aufweist, um die Ausbildung von Flüssigkristallinität zu fördern. Um dies zu realisieren, wurde das **TBCN** synthetisiert, da es leicht synthetisch zugänglich war (Eine nähere Diskussion zu diesem Molekül findet im nachfolgendem Kapitel statt). Um den Einfluss der Methylenverknüpfung für supramolekulare Systeme zu quantifizieren, wurde auch **TBOCN** synthetisiert.

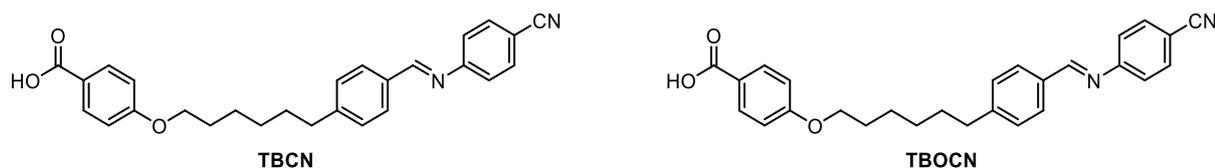


Abbildung 84 Dargestellt sind die Moleküle **TBCN** und **TBOCN**.

Die Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften zeigten, dass **TBCN** genau wie **CBCA** eine nematische- und N_{TB} -Phase ausbildet. **TBCN** zeigt eine monotrope N_{TB} -Phase in einem Temperaturbereich von 134 – 86 °C beim Abkühlen. Der Temperaturbereich der N_{TB} -Phase ist mit 47 °C im Gegensatz zu **CBCA** um 42 °C schmaler. Die Untersuchung von **TBOCN** ergab, dass keine N_{TB} -Phase zu beobachten war, sondern eine nematische und smektische Phase.

3.4.2.3 Schlussfolgerung

Diese Untersuchung verifiziert, dass auch bei supramolekularen Systemen ähnliches gültig ist wie in kovalenten Systemen. Zweifach Etherverknüpfte Verbindungen zeigen aufgrund des nicht optimalen Winkels keine N_{TB} -Phase. Es zeigten sich nur Phasen, welche typischerweise bei calamitischen Flüssigkristallen auftreten. In Anlehnung an das **CBCA** zeigte sich, dass die Methylenverknüpfte Verbindung **IminC** die N_{TB} -Phase ausbildet. Dieses Molekül unterscheidet sich von **CBCA** durch die Iminverknüpfung der aromatischen Ringe in der mesogenen Einheit. Die vorherigen Ergebnisse zeigten, dass **CBCA** und **IminC** Symmetriebrechung zeigten. Daher sollen diese Moleküle verwendet werden, um einen weiteren wichtigen Aspekt bei der Entwicklung solcher Flüssigkristalle zu untersuchen. Es hat sich in vorhergegangenen Studien gezeigt, dass Endgruppen einen entscheidenden Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften haben können. ^[148-150] Daher soll der Einfluss der terminalen Gruppe auf gebogene supramolekulare Flüssigkristalle untersucht werden, um Rückschlüsse auf die Ausbildung der N_{TB} -Phase in supramolekularen Systemen zu erhalten. Die verschiedenen elektronischen und sterischen Eigenschaften der terminalen Substitutionen können einen signifikanten Einfluss auf die Morphologie aufweisen,

3.4.3 Variation der Endgruppe

3.4.3.1 Synthese der Mesogene

Um den Einfluss verschiedener Endgruppen zu untersuchen, soll der synthetische Aufwand durch ein Baukastenprinzip geringgehalten werden. Da bei **CBCA** die Synthese immer wieder erneut durchgeführt werden müsste, wird in diesem Kapitel die Aldehyd-Komponente des **IminC** als Grundbaustein verwendet. Hierbei wird die Modularität von Iminen wie in den vorherigen Kapiteln wiederverwendet. Die Synthese ist in **Abbildung 85** dargestellt.

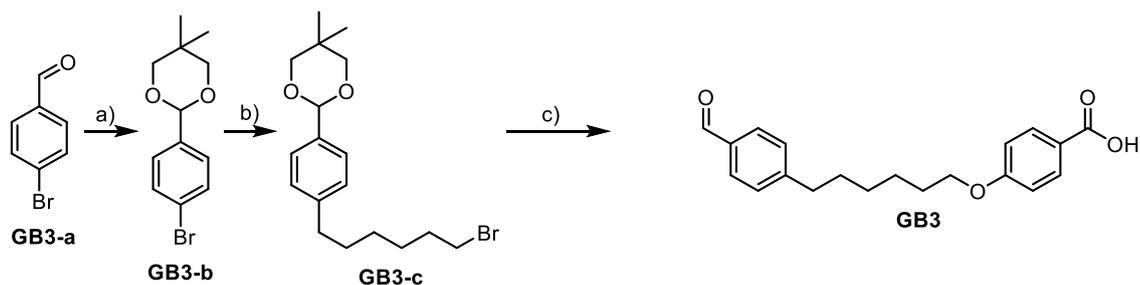


Abbildung 85 Synthese des Grundbausteins **GB3**. a) NPG, BuLi, THF, 1h. b) 1,6-Dibromhexan, K_2CO_3 , DMF, 1h. c) 1. NaOH, EtOH, 2. HCl, H_2O .

Zur Synthese des Grundbausteins wurde als Ausgangsmaterial 4-Brombenzaldehyd verwendet. Für den anstehenden Brom-Lithium-Austausch wurde der Aldehyd mit Neopentylglykol als Acetal geschützt.

Durch die Zugabe von Butyllithium fand der Halogen-Lithiumaustausch statt und die erhaltene lithiierte Verbindung wurde mit 1,6-Dibromhexan zu **GB3-b** umgesetzt. Nach anschließender Ethersynthese mit Methylparaben, wurde nach Entschützung der Grundbaustein erhalten.

Die Synthese der Imine lief analog zu der beschriebenen Schmelzmethode in Kapitel 3.2.1 ab. Eine Übersicht der synthetisierten Imine ist in **Abbildung 86** dargestellt. Die erhaltenen Imine lassen sich anhand ihrer elektronischen Effekte unterteilen. **TBCN**, **TBNO₂**, **TBDiF** und **TBCF₃** haben elektronenziehende Gruppe und **TBOMe**, **TBOC₈** und **TBOC₈F** im elektronenschiebende Gruppen.

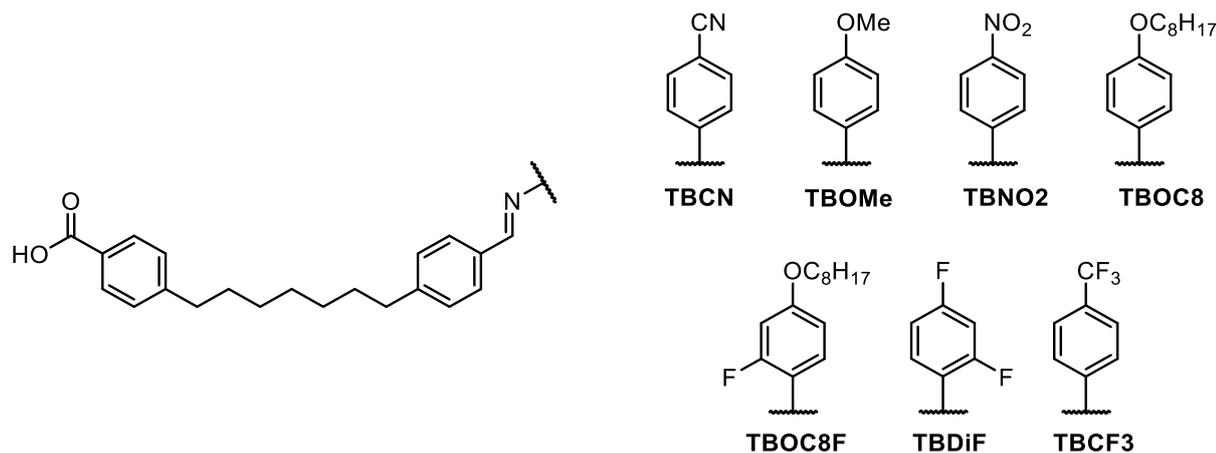


Abbildung 86 Übersicht der synthetisierten Imine.

3.4.3.2 Flüssigkristalline Eigenschaften

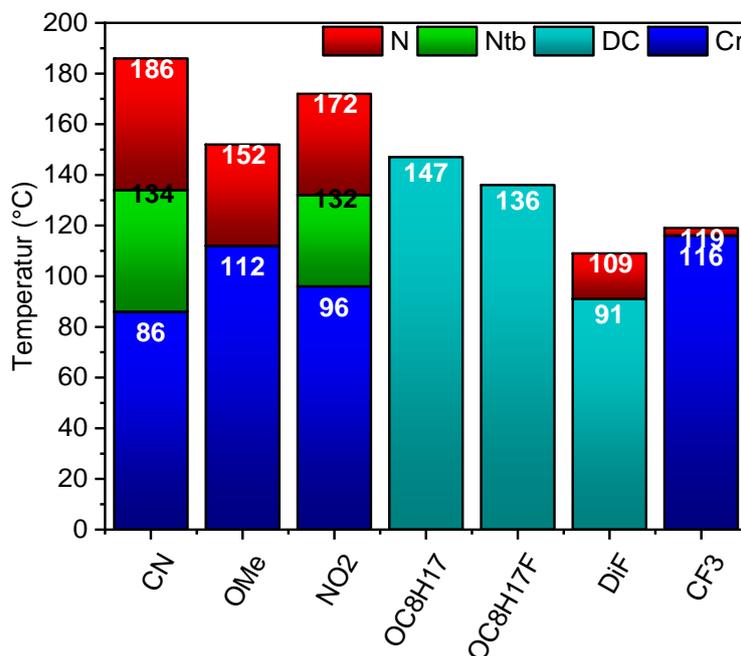


Abbildung 87 Flüssigkristalline Eigenschaften der Imine bestimmt mittels POM mit einer Kühlrate von 10 °C/min. N = nematisch; DC = „dark conglomerate“; Ntb = „twist-bend“ nematisch; Kr = Kristallin.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften der synthetisierten Imine ist in **Abbildung 87** zu sehen. Wie dem Graphen zu entnehmen ist zeigten alle sieben Imine flüssigkristallines Verhalten. Neben **TBCN** zeigte auch das Nitroderivat **TBNO2** eine monotrope N_{TB}-Phase, genauso wie eine enantiotrope nematische Phase. Im Unterschied zu **TBCN** ist der Klärpunkt bei **TBNO2** um 14 °C geringer und die Kristallisationstemperatur ist um 10 °C erhöht. Im Gegensatz zu diesen beiden Verbindungen zeigt **TBCF3** eine monotrope nematische Phase in einem sehr schmalen Temperaturbereich von 119 – 116 °C beim Abkühlen. Werden nun zwei Fluoratome am aromatischen Ring verwendet wie in **TBDiF**, bildete sich eine enantiotrope nematische Phase aus, welche allerdings nicht auskristallisiert. Statt der Kristallisation findet ein Übergang in die „dark-conglomerate“(DC)-Phase statt. Diese Phase wirkt unter dem Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polfiltern zunächst isotrop. Wird der Polfilter in eine oder in die andere Richtung um 5° gedreht, so sind helle und dunkle Domänen zu erkennen. Je nachdem in welche Richtung der Filter gedreht wird sind die jeweiligen unterschiedlichen Domänen hell oder dunkel. Begründen lässt sich dies durch die verschiedenen Händigkeiten der Chiralität der hellen und dunklen Domänen.^[151-153]



Abbildung 88 POM-Aufnahmen des DIF mit um 5° nach links bzw. rechts gedrehtem und gekreuztem Polarisationsfilter.

Wird nun in der *para*-Position eine Methoxygruppe angebracht, bildete sich eine nematische Phase aus. Bei Verlängerung der Alkylkette auf acht Kohlenstoffatome fand keine Ausbildung der nematischen Phase mehr statt, sondern eine Ausbildung der DC-Phase. Auch in **TBC8F**, welches sich durch ein zusätzliches Fluoratom am Aromaten von **TBC8** unterscheidet, zeigt nur noch eine DC-Phase. Der Übergang DC-I konnte hierbei um 11 °C reduziert werden.

Es zeigte sich bei elektronenschiebenden Substitutionen, dass sich keine N_{TB} -Phase ausbildet. Im Falle von **TBOMe** bildete sich eine nematische Phase und im Falle von **TBOC8** und **TBOC8F** eine DC-Phase aus. Auch zeigte das Molekül **TBDiF** mit 2 elektronenziehenden Gruppen eine DC-Phase. Das sich hier keine genauen Tendenzen ableiten lassen, kann bedeutet, dass die gewählte Bibliothek zu klein ist oder noch weitere Faktoren wie Sterik eine Rolle spielen. Bei der Ausbildung von chiralen Überstrukturen aus achiralen gebogenen Molekülen muss gewährleistet sein, dass eine Anordnung zur chiralen Überstruktur stattfinden kann.

Diese könnte beispielsweise durch nicht ausreichende intermolekulare Wechselwirkungen oder sterische Effekte unterdrückt werden, was in diesem Fall zur Folge haben könnte, dass sich eine nematische Phase ausbildet. Dies könnte beispielsweise im Molekül **TBCF3** der Fall sein, welches durch die stark elektronenziehende Gruppe eine Veränderung der intermolekularen Wechselwirkungen erfährt, was eine erhöhte Tendenz zur Kristallisation zur Folge hat. Nitril- und Nitro-Gruppen zeigten bereits in kovalenten N_{TB} -Systemen, dass sie in vielen Mesogenen zur Stabilisierung dieser Phase verwendet werden können. Auch hier zeigte sich diese Tendenz. Allerdings ist anzumerken, dass sich solche Untersuchungen noch im Anfangsstadium befinden und noch keine klare Antwort gefunden werden konnte, inwiefern elektronische Eigenschaften die Ausbildung bzw. die Stabilisation der N_{TB} -Phase unterstützen.^[150]

3.4.3.3 Schlussfolgerung

Als Basis für diese Studie wurde das Molekül **TBCN** verwendet und der Einfluss der Endgruppen auf die Ausbildung der N_{TB}-Phase durch Variation der Aminkomponente des Moleküls untersucht. Es zeigte sich, dass sich auf Basis der gewählten Bibliothek keine genauen Tendenzen ableiten lassen können. Es ist allerdings festzuhalten, dass wie in kovalenten Systemen Nitril- und Nitrogruppen die Bildung von supramolekularen N_{TB}-Phasen in gebogenen Molekülen von Vorteil sind. Durch das Einbringen von Alkylketten oder Fluorsubstitutionen konnte eine andere Phase mit chiralen Domänen aus achiralen Molekülen realisiert werden. Hierbei handelt es sich um „dark conglomerates“, welches sich durch helle und dunkle Bereiche unter dem POM zeigte. Diese Bereiche entstehen durch die verschiedenen Händigkeiten im Material.

3.4.4 Symmetriebrechung in supramolekularen flüssigkristallen mittels DCC

Die dynamische Iminbindung welche in Kapitel 3.2 vorgestellt wurde, kann dazu verwendet werden die Eigenschaften eines Materials zu manipulieren. Hierfür soll zu einem die Kondensationsreaktion und die Aminaustauschreaktion verwendet werden, um Symmetriebrechung in einem Flüssigkristall hervorzurufen. Somit ist das Ziel dieser Studie die erhaltenen Erkenntnisse über die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit denen der Eigenschaftsmanipulation von flüssigkristallinen Materialien mittels DCC zu kombinieren. Nachfolgende Abbildung zeigt die geplante *in-situ* Manipulation der Eigenschaften.

3.4.4.1 Kondensationsreaktion

Mit den in Kapitel 3.4.3.1 vorgestellten Molekülen konnten bereits Materialien entwickelt werden, welche Symmetriebrechung im Flüssigkristall zeigten. Was in diesem Kontext noch nicht diskutiert wurde, ist die Möglichkeit der *in-situ* Manipulation der flüssigkristallinen Eigenschaften des Ausgangsmaterials. Der Aldehyd **GB3** bildet unter dem Polarisationsmikroskop die typische „Schlieren“-Textur einer nematischen Phase aus. Diese monotrope Phase ist beim Abkühlen von 116 – 108 °C zu beobachten. Durch die Zugabe von einem äquivalent eines Amins, beispielsweise von **AmNO2**, und dem Aufheizen auf 160 °C konnte durch die Kondensationsreaktion eine twist-bend Phase induziert werden. Das heißt das bereits bei der Kondensationsreaktion die Möglichkeit besteht *in-situ* Chiralität in das System einzuführen. Gleiches gilt für die Bildung der anderen Imine wie **TBCN**, **TBOC8** oder **TBC8F**.

3.4.4.2 Aminaustauschreaktion

In einem nächsten Schritt können die Eigenschaften der *in-situ* manipulierten Imine weiter durch die Zugabe von Aminen manipuliert werden. Wie bereits beschrieben, sind Imine mit elektronenschiebenden Gruppen stabiler als mit elektronenziehenden Gruppen. Daher muss bei der Austauschreaktion ein Imin als Startmaterial gewählt werden, welches thermodynamisch instabiler ist als das resultierende Imin. Eine weitere Triebkraft bei der Aminaustauschreaktion kann das Entfernen des freiwerdenden Amins sein. Beispielsweise liegt der Siedepunkt des **AmDiF** unterhalb der Schmelzpunkte der Imine. Das heißt durch das Entfernen der frei werdenden Aminkomponente sollte das entstehende Imin bevorzugt ausgebildet werden. Da in der zuvor beschriebenen Bibliothek zwei verschiedene chirale Phasen aufgekomen sind (DC und N_{TB}-Phase), soll durch Austauschreaktionen jeweils eine der beiden Phasen aus einem Imin, welches eine achirale Phase ausbildet, entstehen.

In den ersten beiden Reaktionen wurde als Startmaterial das Imin **TBCF3** verwendet, da das bei der Austauschreaktion freiwerdende Amin aus dem Gemisch aufgrund des niedrigen Siedepunktes leicht entfernt werden kann.

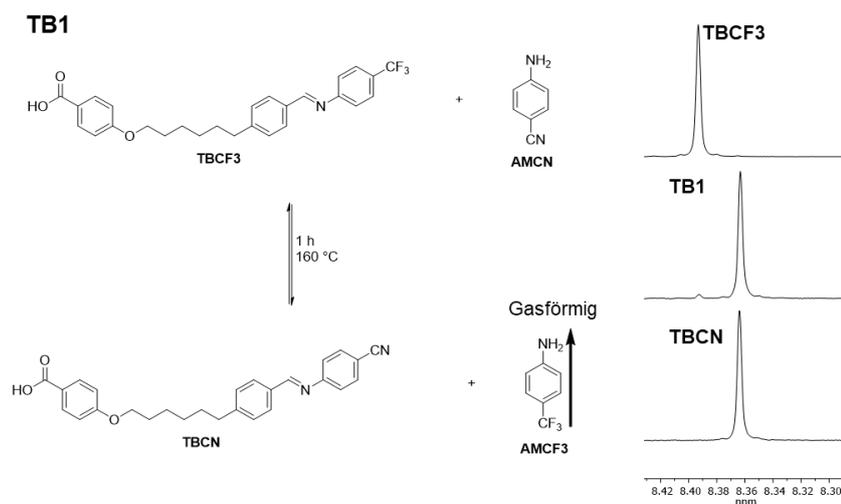


Abbildung 89 Austauschreaktion **TB1** und Ausschnitte aus ¹H NMR-Spektren der signifikanten Iminsignale.

Bei der Austauschreaktion **TB1** wurde **TBCF3** mit dem Amin **AmCN** umgesetzt. Hierbei wurden beide Ausgangsmaterialien in einem 1:1 Verhältnis vermischt und für eine Stunde bei 160 °C erhitzt. Anhand des Ausschnittes der signifikanten Signale der Iminkomponenten ist deutlich zu erkennen, dass die Umsetzung quantitativ ablief. Nach Ablauf der Reaktion ist das Signal bei 8.39 ppm gänzlich verschwunden und nur das Signal bei 8.36 ppm, welches eindeutig auf die **TBCN** Komponente hindeutet, ersichtlich.

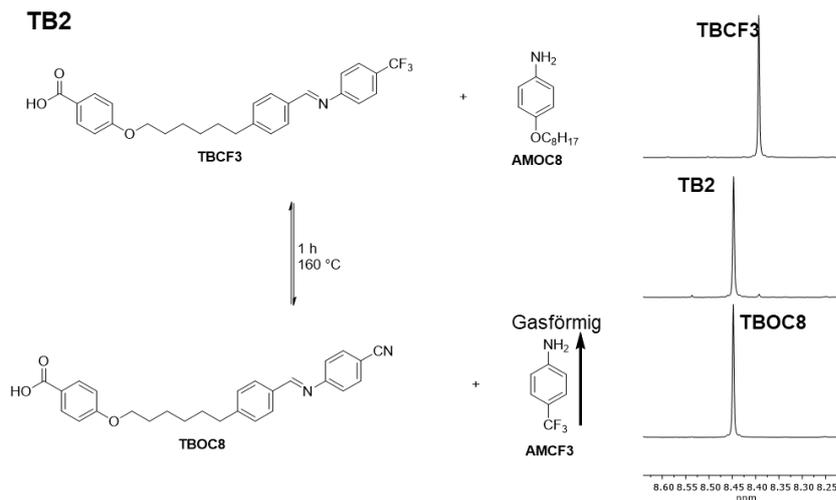


Abbildung 90 Austauschreaktion **TB2** und Ausschnitte aus ^1H NMR-Spektren der signifikanten Iminsignale.

Bei der zweiten Reaktion **TB2** zeigt sich ein ähnliches Reaktionsverhalten wie in **TB1**. Auch die Umsetzung von **TBCF3** mit **AmC8** zeigte im ^1H -NMR-Spektrum einen quantitativen Umsatz. Das Signal bei 8.39 ppm von **TBCF3** war nach der Reaktion nicht mehr ersichtlich und stattdessen zeigte sich ein Signal bei 8.44 ppm, welches dem **TBOC8** zugewiesen werden kann. Im ^{19}F -NMR Spektrum nach der Reaktion waren keine Signale mehr ersichtlich, was darauf hindeutet, dass das **AmCF3** aus dem Gemisch vollständig entfernt wurde.

Beide Reaktionen wurden nach dem Aufheizen abgekühlt und mit Hinblick auf eine Veränderung der flüssigkristallinen Eigenschaften unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Startmaterialien, der gebildeten Imine und der Reaktionen sind in **Abbildung 91** abgebildet.

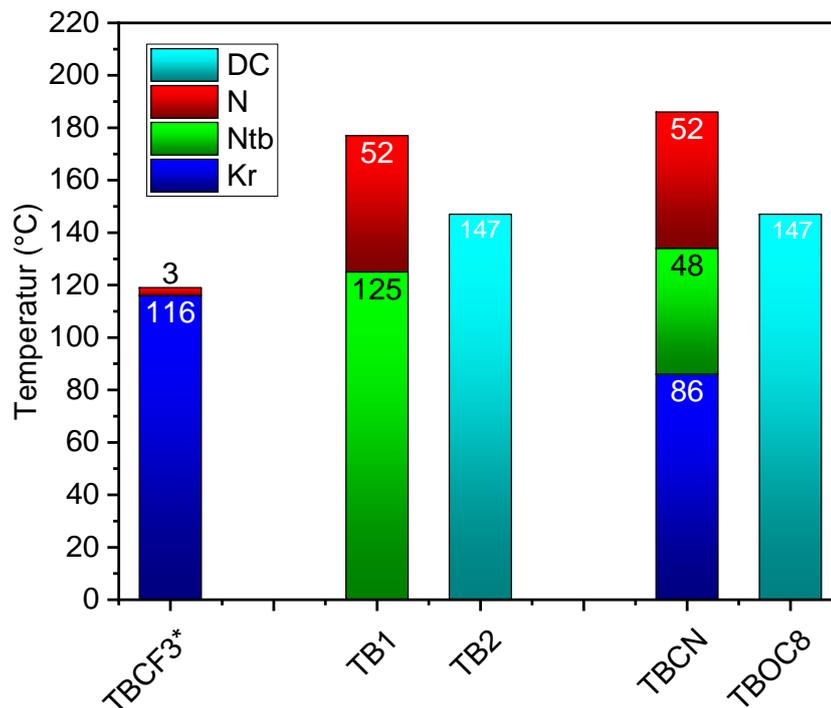


Abbildung 91 Flüssigkristallinen Eigenschaften der Austauschreaktionen **TB1** und **TB2** im Vergleich zu den eingesetzten und entstehenden Iminen. Übergangstemperaturen wurden mittels POM mit einer Abkühlrate von 10 °C/min bestimmt. * = monotrope nematische Phase. N = nematisch; DC = „dark conglomerate“; Ntb = „twist-bend“ nematisch; Kr = Kristallin.

Nach der Reaktion 1 ist nicht mehr die monotrope nematische Phase von **CF3** beim Abkühlen zu erkennen, stattdessen zeigte sich beim Abkühlen eine nematische Phase von 178 – 125 °C und von 125 – 77 °C die N_{TB}-Phase. Bei weiterem Abkühlen wird die Struktur der twist-bend Phase durch einen Übergang in einen Glaszustand erhalten. Ein Vergleich der Übergangstemperaturen des Austauschs **GB1** mit **CN** zeigt sehr eindeutig, dass die Eigenschaften dieses Materials adaptiert wurden. Der Unterschied in den Übergangstemperaturen liegt in etwa bei 10 °C. Ein weiterer Unterschied ist das **GB1** nicht wie **CN** beim Abkühlen auskristallisiert, sondern in einen glasartigen Zustand übergeht. Der Grund hierfür könnten die zurückgebliebene Reste durch das **AmCN** oder Verunreinigungen sein.

Die mesogenen Eigenschaften des Ausgangsmaterials und der Austauschreaktion 2 unterscheiden sich noch drastischer als im vorherigen Fall. Die nematische Phase, welche unter dem Polarisationsmikroskop durch eine „Schlieren“-Textur zu identifizieren war, weichte vollständig der Struktur der DC Phase. Auch hier zeigt der Vergleich der Eigenschaften nach der Austauschreaktion und des reinen **C8** sehr eindeutig, dass sich dieses Material quantitativ gebildet hat. Die mesogenen Eigenschaften dieser Verbindung sind nahezu identisch.

In einer letzten Reaktion **TB3** sollen die Mesogenen Eigenschaften des Startmaterials so verändert werden, dass ein Übergang einer chiralen Phase in eine andere chirale Phase stattfindet unter der Verwendung achiraler Verbindungen. Zu diesem Zwecke wurde das Startmaterial **CN** mit **AmOC8** umgesetzt. Das entstehende **C8** sollte allerdings thermodynamisch stabiler sein als das verwendete **CN**, was zur Folge hat, dass sich **C8** bevorzugt bilden sollte. Die *in-situ* Manipulation der Eigenschaften des **CN** Moleküls mit dem Amin **C8** wurde analog zu den vorherigen Reaktionen durchgeführt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Reaktion zeigte anhand signifikanter Signale bei 8.45 und 8.36 ppm, dass sowohl **CN** als auch **C8** im Gemisch enthalten sind. **CN** ist noch zu 17% im Gemisch enthalten und das neu gebildete Imin **C8** ist zu 83% entstanden.

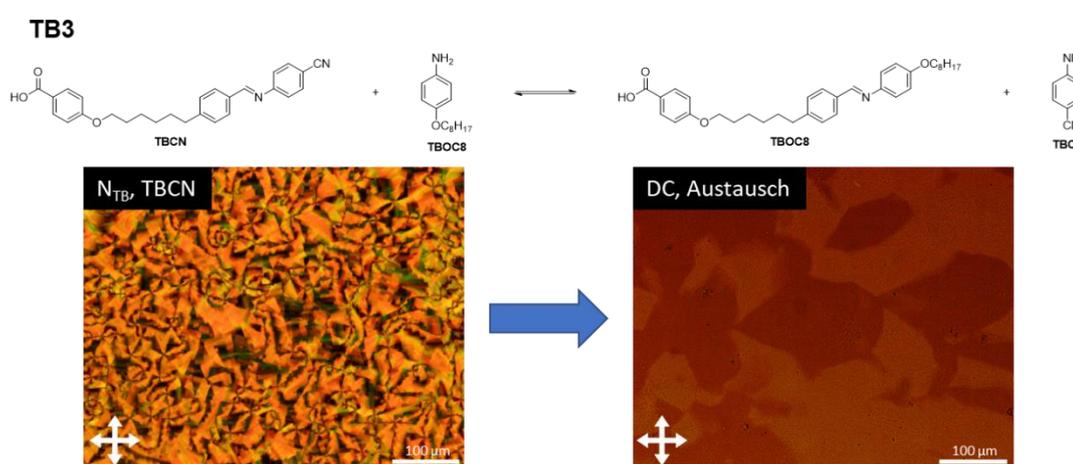


Abbildung 92 Austauschreaktion **TB3** und POM Bilder vor und nach der Reaktion.

Die Untersuchung der mesogenen Eigenschaften haben ergeben, dass der DC – I Übergang bei einer Temperatur von 159 °C stattfindet und der I – DC Übergang bei 148 °C. Obwohl es sich hierbei um ein 4 Komponenten Gemisch handelt, zeigt der Vergleich der Übergangstemperaturen der Reaktion mit **ImC8**, dass sie nahezu identisch sind. Das bedeutet in diesem Fall, dass die DC Phase nicht sehr sensibel gegenüber „Verunreinigungen“ ist und die Eigenschaften maßgeblich von dem entstandenen Imin **C8** abhängig sind. Die kleineren Moleküle, also die Amine, befinden sich möglicherweise in den Zwischenräumen der Imine, so dass sie keinen signifikanten Einfluss auf die mesogenen Eigenschaften haben.

3.4.5 Schlüsselergebnisse

In diesem Kapitel wurden Struktureigenschaftsbeziehungen zur Ausbildung der N_{TB} -Phase in supramolekularen Systemen ausgearbeitet. Hierbei wurde der Einfluss der mesogenen Einheit, des supramolekularen Bindungsmotivs und der terminalen Gruppe betrachtet. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden chirale Überstrukturen in nematische Systeme mittels dynamisch kovalenter Chemie induziert. Folgende Schlüsselergebnisse lassen sich zusammenfassen.

1. Supramolekulare Assemblate mit Carbonsäuren sind beim gewählten Molekülaufbau am besten geeignet, um N_{TB} -Phasen zu stabilisieren. Ein möglicher Grund könnte in der Rigidität des Carbonsäuredimers liegen. Eine erhöhte Rigidität könnte den benötigten interaromatischen Winkel, welcher in Anlehnung an kovalente Systeme in etwa bei 125° liegen sollte, zur Ausbildung einer N_{TB} -Phase stabilisieren. Ein weiterer Grund könnte in einer zu geringen Formanisotropie liegen.
2. Darüber hinaus zeigte sich, ähnlich zu kovalenten Systemen, dass die Verknüpfung des Linkers eine entscheidende Rolle spielt. Auch in supramolekularen Systemen scheinen Methylenverknüpfte Linker die N_{TB} -Phase benorzt zu stabilisieren.
3. Untersuchungen zum Einfluss der Endgruppen konnten keine genauen Tendenzen aufzeigen, allerdings konnte die N_{TB} -Phase durch Nitril- und Nitrogruppen stabilisiert werden.
4. Durch Kondensationsreaktionen konnten chirale Überstrukturen in ein nematisches System eingebracht werden. Der Aldehyd **GB3** bildet eine nematische Phase in einem Temperaturbereich von $108 - 116^\circ\text{C}$ aus. Durch die Zugabe des Amins **AmCN** und das Erhitzen des Gemischs auf 160°C entstand das Imin **TBCN**, welches neben der nematischen Phase auch eine N_{TB} -Phase zeigt. Ebenfalls war es so möglich eine DC Phase mit **AmOC8** einzubringen.
5. Aminaustauschreaktionen waren hierzu ebenfalls verwendbar. Es konnte zum einen aus einem anfänglich nematischen System chirale Strukturen in Form von einer N_{TB} -Phase oder DC-Phase induziert werden. Dies wurde mit den Austauschreaktionen **TB1** und **TB2** realisiert. Zum anderen war es möglich eine chirale Phase in eine andere umzuwandeln. Die Reaktion **TB3** ermöglichte einen Übergang von der N_{TB} -Phase in die DC-Phase.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit trägt zu einem besseren und tieferen Verständnis in den Bereichen der supramolekularen und dynamisch kovalenten Flüssigkristalle bei. Durch systematische Studien zu Struktureigenschaftsbeziehungen und den darauffolgenden Eigenschaftsveränderungen der responsiven oder adaptiven Materialien konnten neue Konzepte etabliert werden. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich in drei Themengebiete zusammenfassen.

1. Diese Studie dient dazu ein tieferes Verständnis für supramolekulare Flüssigkristalle zu erhalten, da es immer noch eine Herausforderung ist in diesem Bereich Vorhersagen über die flüssigkristallinen Eigenschaften zu treffen. Es wurden supramolekulare Flüssigkristalle aus polyphenolischen Verbindungen, als Wasserstoffbrückendonator, und Stilbazolen/Azopyridinen als Wasserstoffbrückenakzeptoren hergestellt. Die verwendeten Verbindungen sind in **Abbildung 93** dargestellt.

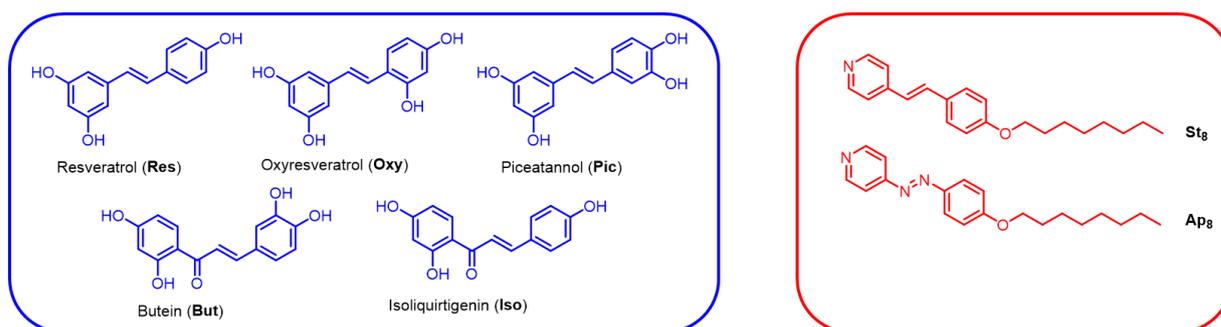


Abbildung 93 Links) sind die polyphenolischen Wasserstoffbrückendonatoren und rechts) die Wasserstoffbrückenakzeptoren dargestellt.

Durch einen Vergleich der verschiedenen Kerneinheiten in den flüssigkristallinen 1:3 Assemblaten (Kerneinheit : **St₈**) konnten Struktureigenschaftsbeziehungen gewonnen werden. Bei den **Res** Assemblaten bildete sich im 1:3 Assemblat eine enantiotrope nematische Phase aus. Eine zusätzliche Hydroxylgruppe in *ortho*-Position (**Pic**) führte zu einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur und folglich zu einer Erniedrigung des Temperaturbereichs der flüssigkristallinen Phase. Eine zusätzliche Hydroxylgruppe in *meta*-Position resultiert in einer höheren Segregation und folglich zur Ausbildung einer smektischen Phase. Durch Veränderung der Konnektivität durch eine zusätzliche Carbonylfunktionalität (**But**, **Iso**) wird im Vergleich zu den **Res**-Assemblaten gegenteiliges beobachtet. Es spielt somit nicht nur die Anzahl und Position der Hydroxylgruppen, sondern auch die Konnektivität des aromatischen Kerns eine Rolle.

Bei einem direkten Vergleich der Assemblate mit gleicher Anzahl und Position der Hydroxylgruppen (**Res** und **Iso**), zeigte sich, dass die Konnektivität eine untergeordnete Rolle bei der Natur der Mesophase spielt, denn sie zeigten bei gleicher Position der Hydroxylgruppen die selbe nematische Phase.

Darauffolgend wurden die photoresponsiven Eigenschaften der **Ap**-Assemblate genauer untersucht. Es stellte sich heraus, dass in allen **Ap**-Assemblaten bei der Bestrahlung der flüssigkristallinen Phase mit UV-Licht der Wellenlänge von 405 nm zwischen der Mesophase und der isotropen Phase geschaltet werden kann. Bei Bestrahlung findet eine *trans-cis* Isomerisierung statt, was zur Auslöschung der Mesophase führt, und beim Entfernen des Lichts findet der umgekehrte Prozess statt. Die *cis*-Form ist durch die gebogene Struktur inkompatibel mit calamitischen Flüssigkristallen. Mit einer Wellenlänge von 300 nm lässt sich das Resveratrol irreversibel in das Resveratron umwandeln. Die daraus resultierenden supramolekularen Komplexe zeigen keine nematische, sondern eine smektische Phase. Wird zusätzlich noch das Azopyridin als Wasserstoffbrückenakzeptor verwendet kann ein „dual-photo-active“ Material hergestellt werden. Mit 405 nm kann zwischen der flüssigkristallinen und isotropen Phase reversibel geschaltet werden und mit 300 nm irreversibel zwischen der nematischen und smektischen Phase. Die smektische Phase kann nun ebenfalls reversibel in die isotrope Phase bei Bestrahlung mit 405 nm geschaltet werden.

Weiterführende Studien zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sollten die vorhandene Bibliothek von polyphenolischen Naturstoffen als Kerneinheit erweitern. Hierdurch kann es gelingen einen besseren Einblick über verschiedene Einflussfaktoren auf die flüssigkristallinen Eigenschaften von supramolekularen Flüssigkristallen zu erhalten.

2. Es wurde ein Konzept entwickelt, um die dynamisch kovalente Chemie in niedermolekularen Materialien mit adaptiven Eigenschaften anzuwenden. Durch Temperatureinwirkungen in einem Gemisch aus einem Aldehyd und Amin konnten über Kondensationsreaktionen *in-situ* unter dem Polarisationsmikroskop aus isotropen Materialien flüssigkristalline Materialien erzeugt werden. Zusätzlich zu den flüssigkristallinen Eigenschaften konnten so auch fluoreszierende Flüssigkristalle auf Basis von Salicylidinen erhalten werden. Hierbei konnten fluoreszierende Materialien im gesamten Spektrum von orange (618nm) bis blau (466nm) erzeugt werden.

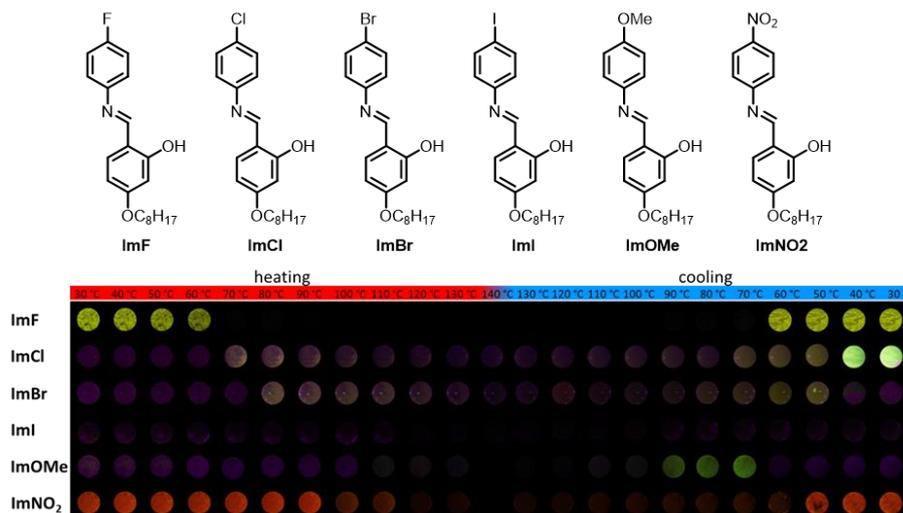


Abbildung 94 Zusammenfassung der Fluoreszenzeigenschaften der einiger Salicylidene. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Das Fluoreszenzverhalten lässt sich in drei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe zeigt Fluoreszenz im Festkörper und Emissionsverlust in der isotropen Phase. Zu dieser Gruppe gehören die Verbindungen **ImF**, **ImNO₂**, **ImOC₈** und **ImC₈**. Die zweite Gruppe, bestehend aus **ImBr** und **ImOMe**, zeigt Fluoreszenz in der Mesophase. Die letzte Gruppe besteht aus **ImCl**. Diese Verbindung zeigt Fluoreszenzaktivierung durch das Erhitzen in die Mesophase und darauffolgendes Abkühlen der Verbindungen in die kristalline Phase. Es wird vermutet, dass der Grund hierfür die Voranordnung der Moleküle in der smektischen Phase ist und hierdurch beim Abkühlen ein metastabiler Zustand entsteht. In diesem Zustand findet eine Rotation aus der Planarität des aromatischen Systems statt, wodurch kein Protonentransfer mehr stattfinden kann und die Fluoreszenz gequencht wird. Es zeigte sich mit Hilfe von Einkristallstrukturanalysen die starke Abhängigkeit der Fluoreszenzeigenschaften zum Winkel der aromatischen Ringe der Imine zueinander. Je planarer das System, desto eher findet der Protonentransfer bei Bestrahlung statt, was in einer höheren Quantenausbeute resultiert. Durch die Verwendung von Metathesereaktionen konnte ein weiteres Konzept der Eigenschaftsmanipulation von Flüssigkristallen durch dynamisch kovalente Bindungen angewandt werden. Die Eigenschaftsmanipulation konnte in zwei Wegen realisiert werden. Zu einem konnte aus isotropen Materialien flüssigkristalline Materialien erzeugt werden und zum anderen konnte die Mesophasenbreite durch die Bildung eines Gemisches drastisch erhöht werden.

Eine weitere Möglichkeit der Eigenschaftsmanipulation mit Hilfe der DCC boten Aminaustauschreaktionen. Es konnte gezeigt werden, dass durch elektronische Effekte ein Einfluss auf die thermodynamische Stabilität der Imine genommen werden kann.

Je elektronenschiebender die *para*-Substitution der Aminkomponente des Imins, desto höher ist die resultierende thermodynamische Stabilität des Imins. Hierdurch gelang es die Produktverteilung bei Aminaustauschreaktionen wie in **Abbildung 95** zu steuern.

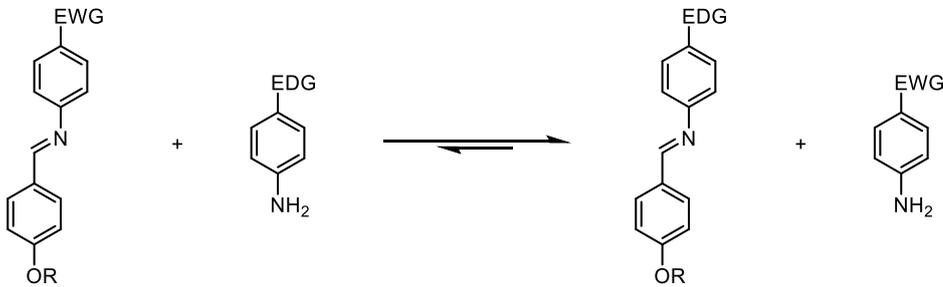


Abbildung 95 Schematische Darstellung der Gleichgewichtslage bei Aminaustauschreaktionen.

Mit Hilfe dieser Reaktion konnten vier Eigenschaften im System manipuliert werden:

- Erzeugung von flüssigkristallinem Material aus nicht flüssigkristalline Ausgangsmaterialien.
- Veränderung der Natur der Mesophase. Durch die Zugabe eines Amins in ein nematisches Imin konnte eine smektische Phase erzeugt werden. Die Dynamik der Reaktion konnte mittels Festkörper NMR *in-situ* verfolgt werden.
- Manipulation der Emissionseigenschaften. Durch die Zugabe eines Amins konnten bathochrome und hypsochrome Verschiebungen des Emissionsmaximums erreicht werden.
- Erzeugung von spontaner Symmetriebrechung in Flüssigkristallen. Aus achiralen Molekülen konnten chirale Domänen in einem Flüssigkristall in Form der N_{TB}- und DC-Phase erzeugt werden.

Die gezeigten Möglichkeiten der Eigenschaftsmanipulation demonstrieren das Potential von Flüssigkristallen in Bezug auf zukunftsorientierten adaptiven Materialien. Es bietet sich hier eine Vielzahl an Möglichkeiten, wie die gezeigten Konzepte angewandt werden können. So konnte beispielsweise durch DCC ein Material zum „thermo-patterning“ entwickelt werden oder demonstriert werden, dass die verschiedenen Reaktionstypen beliebig miteinander kombiniert werden können. Es könnten sich mit diesem Konzept neue Möglichkeiten in der Bildschirmtechnologie herausstellen, wenn das Gleichgewicht eines Gemisches aus fluoreszierenden Iminen durch das Anlegen einer Spannung gezielt gesteuert werden kann. Die Konzepte der dynamisch kovalenten Chemie könnten auch dazu verwendet werden, um über Austausch- oder Metathesereaktionen neue Sensoren zu entwickeln.

Beispielsweise könnten organische Amine durch eine Veränderung der Chiralität, Natur der Mesophase oder auch einer Verschiebung der Fluoreszenz detektiert werden. In weiterführenden Studien sollte auch betrachtet werden, ob alternative dynamische Bindungen wie die Esterbindung verwendet werden können, um das Konzept der DCC anzuwenden.

3. Es ist immer noch eine Herausforderung Vorhersagen über supramolekulare N_{TB} -Nematogene zu treffen. Daher wurden in dieser Studie Struktureigenschaftsbeziehungen zu supramolekularen N_{TB} -Phasen erarbeitet.

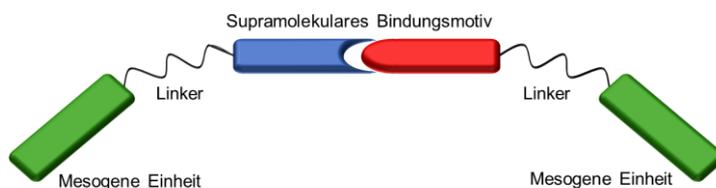


Abbildung 96 Konzeptioneller Aufbau eines supramolekularen Dimers, welcher eine N_{TB} -Phase ausbilden soll.

Es konnte gezeigt werden, dass beim Aufbau von supramolekularen Dimeren, welche diese Phase ausbilden sollen, ein rigides supramolekulares Bindungsmotiv notwendig ist. Durch Verwendung von verschiedenen Wasserstoffbrückegebunden und Halogengebundenen Systemen zeigte sich, dass Carbonsäuredimere am besten geeignet sind. Lediglich Kombinationen mit der Carbonsäure (Carbonsäure+Carbonsäureamid/Pyridin/Carbonsäure) zeigten die N_{TB} -Phase. Durch die Carbonsäure kann wahrscheinlich ein interaromatischer Winkel von etwa 125° und eine geeignete Formanisotropie erreicht werden. Auch am Linker zeigte sich, dass wie in kovalenten Systemen eine Methylenverknüpfung bevorzugt ist. Untersuchungen zu Endgruppen an den mesogenen Einheiten konnten keine genauen Tendenzen aufzeigen, allerdings konnte die N_{TB} -Phase durch Nitril- und Nitrogruppen stabilisiert werden. Durch die Einführung von Fluor-Substituenten und langer Alkylketten konnte die DC-Phase stabilisiert werden.

Die Studie zu Struktureigenschaftsbeziehungen zu supramolekularen N_{TB} -Phasen zeigte, dass immer noch einige Fragen offenbleiben. Weitere Studien sollten sich auf die Variation der Verknüpfung des supramolekularen Bindungsmotivs, die Konnektivität des Linkers zur mesogenen Einheit und einer Erweiterung des aromatischen Systems mit weiteren Phenylfunktionalitäten fokussieren. Hierdurch könnte es gelingen genauere Strukturvorhersagen für supramolekulare N_{TB} -Phasen zu treffen.

5 Summary and Outlook

This work contributes to a better and deeper understanding of supramolecular and dynamic covalent liquid crystals. By systematic studies of structure property relationships and the subsequent manipulation of properties of these responsive and adaptive materials, new concept could be established. The obtained results can be summarized in three thematic areas.

1. This study aims to give a deeper understanding of the underlying principles in supramolecular liquid crystals, since it is still a challenge to predict properties of liquid crystalline materials in this field. Supramolecular liquid crystals were prepared from polyphenolic compounds as hydrogen bond donors and stilbazoles/azopyridines as hydrogen bond acceptors. The used compounds are illustrated in **Abbildung 97**.

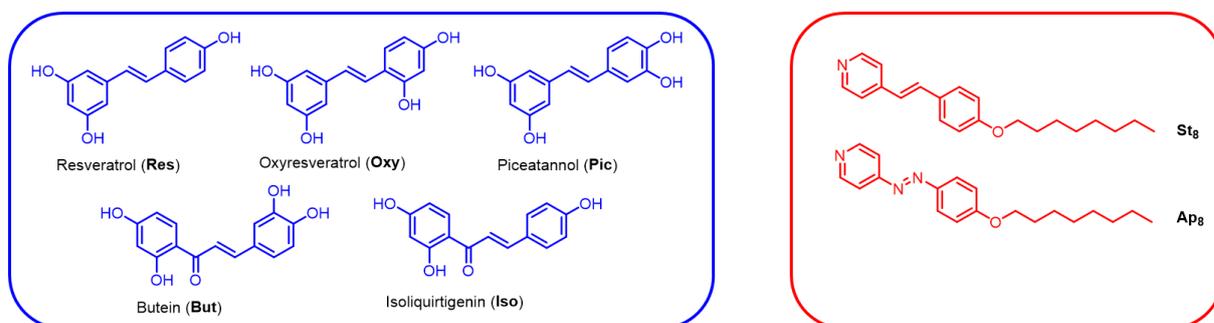


Abbildung 97: On the left) are the polyphenolic hydrogen bond donors and on the right) are the hydrogen bond acceptors.

By comparing the different core units in the liquid crystalline 1:3 assemblies (Core unit : **St₈**) structure property relationships were obtained. The 1:3 **Res** assembly shows an enantiotropic nematic phase. An additional hydroxyl group in *ortho*-position (**Pic**) led to an increase in crystallisation temperature and consequently to a decrease in the temperature range of the liquid crystalline phase. An additional hydroxyl group in *meta*-position results in a higher segregation and consequently in the formation of smectic phase. By changing the connectivity with an additional carbonyl functionality (**But**, **Iso**) the opposite is observed compared to the **Res** assemblies. Thus, not only the number and position of the hydroxyl groups but also the connectivity of the aromatic cores plays a vital role. A direct comparison of assemblies with the same number and position of hydroxyl groups (**Res** and **Iso**) showed that connectivity plays a minor role in the nature of the mesophase, since both show assemblies show nematic phase behavior.

Subsequently, the photoresponsive properties of the **Ap** assemblies were investigated. In all **Ap** assemblies it is possible to switch between the mesophase and the isotropic state by irradiation with UV-light (405 nm).

When irradiated, *trans-cis* isomerization takes place, leading to the extinction of the mesophase and by removing the light, the reverse process takes place. The *cis* shape is incompatible with calamitic liquid crystals due to its bend structure. Resveratrol can be irreversibly converted to resveratron by irradiation with a wavelength of 300 nm. The resulting supramolecular assemblies do not show nematic phase behaviour anymore, but smectic phase behaviour. If azopyridine is also used as the hydrogen bond acceptor, a dual-photo-active material can be obtained. With 405 nm it is possible to switch reversibly between the liquid crystalline and the isotropic phase and with 300 nm irreversibly between the nematic and smectic phase. The smectic phase can also be reversibly switched to the isotropic phase by irradiation with 405 nm.

Further studies on structure property relationships should expand the existing library of polyphenolic natural compounds as core units. With this further study it is possible to obtain a better insight into different factors which might influence the liquid crystalline properties of supramolecular liquid crystals.

2. A concept was developed to use dynamic covalent chemistry in low molecular weight liquid crystals with adaptive properties. In a mixture of an aldehyde and amine, liquid crystalline materials could be produced from isotropic materials by condensations reactions *in-situ* under the polarization microscope. In addition to the liquid crystalline properties, fluorescent liquid crystals based on salicylidenes could be obtained. These materials show fluorescence in the entire spectrum from orange (618 nm) to blue (466 nm).

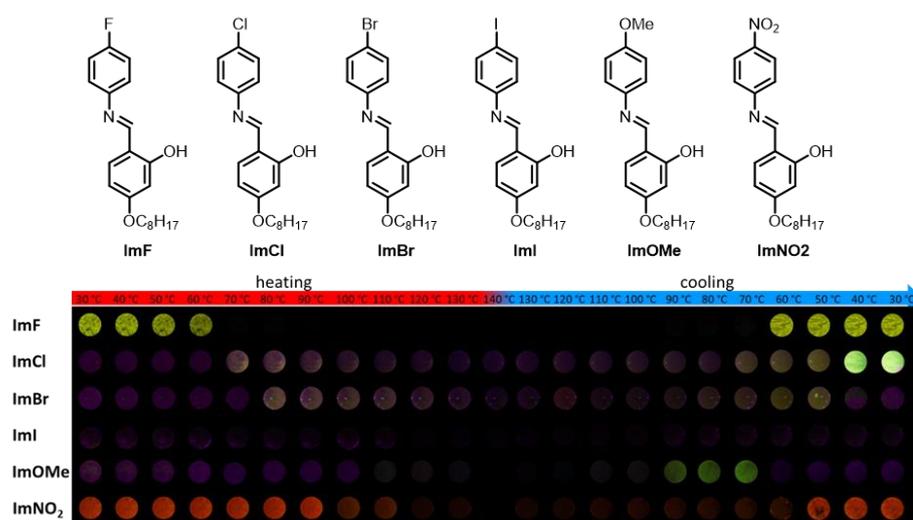


Abbildung 98 Summary of fluorescence properties of some salicylidenes. Reproduced with permission from [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.

The fluorescence behaviour can be divided into three groups. The first group shows fluorescence in the solid state and emission loss in the isotropic state.

This group includes the compounds **ImF**, **ImNO₂**, **ImOC₈** and **ImC₈**. The second group, consisting of **ImBr** and **ImOMe**, shows emissive behaviour in the mesophase. The last group consists of **ImCl**. This compound shows off-on fluorescence by heating into the mesophase and subsequent cooling into the crystalline phase. The reason for this might be a predisposition of the molecules in the smectic phase, which results in a metastable state during cooling. In this state, a rotation from the planarity of the aromatic systems takes place, whereby proton transfer can no longer take place. This results in fluorescence quenching. With single crystal structure analyses, the strong dependence of the fluorescence properties on the angle of the aromatic rings was shown. The more planar the system, the more likely the proton transfer takes place under irradiation, which results in higher quantum yields.

Metathesis reactions can be used as a further concept for property manipulation in liquid crystals. It was realized in two ways. On the one hand, liquid crystalline materials were produced from isotropic materials and on the other hand, the temperature range of the mesophase was drastically increased by the formation of a mixture.

A further possibility of property manipulation with DCC was achieved by amine exchange reactions. It has been shown that electronic effects can influence the thermodynamic stability of imines. The more electron pushing the *para*-substituent of the amine component of the imine is, the higher the resulting thermodynamic stability of the imine. As a result, it was possible to control the product distribution in amine exchange reactions.

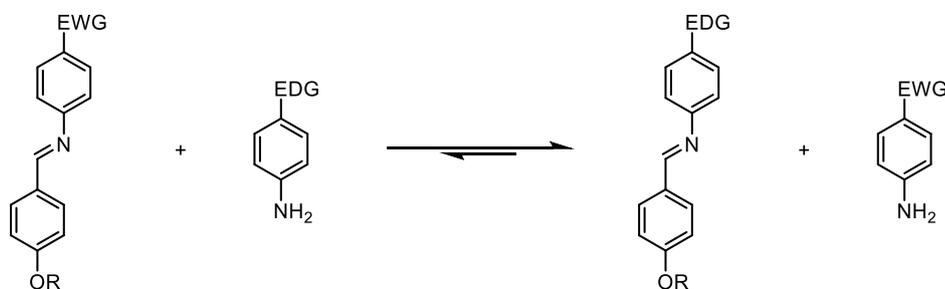


Abbildung 99 Schematic representation of the reaction equilibrium in amine exchange reactions.

With the amine exchange reaction, four properties could be manipulated:

- Production of liquid crystalline material from non-liquid crystalline starting materials
- Change in the nature of the mesophase. By addition of an amine to a nematic imine, a smectic phase could be generated. The dynamics of the reaction was followed by solid state NMR investigations.
- Manipulation of emissive properties. By adding an amine, bathochromic and hypsochromic shifts on the emissive properties were achieved.
- Generation of spontaneous symmetry breaking in liquid crystals. From achiral molecules chiral domains could be generated in a liquid crystal in from of the N_{TB}- and DC-phase.

The demonstrated possibilities of property manipulation demonstrate the potential of liquid crystals for future-oriented adaptive materials. For example, DCC could be used in this work to develop a material for “photo-patterning”, furthermore it was shown that the different reaction types can be combined as desired. This concept could open new possibilities in LCD technology if the equilibrium of a mixture of fluorescent imines can be controlled in a controlled manner by applying a voltage. The concept of DCC in liquid crystals can also be used for the development of new sensors via exchange or metathesis reactions. For example, organic amines could be detected by a change in chirality, the nature of the mesophase or a shift in the emissive behaviour. Further studies should also consider whether alternative dynamic bonds such as ester bonds can be used to apply the concept of DCC.

3. Predicting supramolecular N_{TB} -nematogens is still a challenge. Therefore, structure property relationships to supramolecular N_{TB} -phases were developed in this study.

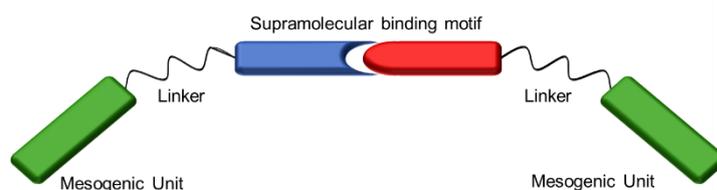


Abbildung 100 Concept of a supramolecular dimer, which should form a N_{TB} -phase.

This study showed that rigid supramolecular binding motifs are necessary for supramolecular dimers to form this phase. By using different hydrogen-bonded and halogen-bonded systems, carbonic acid dimers were found to be the most suitable. Only combinations with the carboxylic acid (carboxylic acid + carboxamide/pyridine/carboxylic acid) showed the N_{TB} -phase. The carboxylic acid probably achieves an interaromatic angle of about 125° and a suitable form anisotropy. As in covalent systems, methylene bonding is preferred. Studies on end groups at the mesogenic units could not show trends, but the N_{TB} -phase could be stabilized by nitrile and nitro groups. The DC phase was stabilized by the introduction of fluorine substituents and long alkyl chains.

The study on structure property relationship of supramolecular N_{TB} -phases showed that some questions remain. Further studies should focus on the variation of the linkage of the supramolecular binding motif, the connectivity of the linker to the mesogenic unit and the expansion of the aromatic systems with further phenyl functionalities. This could enable structural predictions for supramolecular N_{TB} -phases.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Anmerkungen

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und wenn nötig getrocknet. Getrocknete Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (3/4 Å) in einer Braunglasflasche gelagert. Versuche mit luft-/feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter einer Argonatmosphäre mit ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt. Die Handhabung dieser Substanzen erfolgte mit Schlenktechniken.

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung von den Firmen ABCR, Acros Organics, Alfa Aesar, Carl Roth, chemPUR, Fluorochem, Merck und TCI verwendet.

Dünnschichtchromatographie wurde auf Kunststoffplatten der Firma Machery-Nagel GmbH & Co. KG, welche mit Polygram® SIL G/UV254 (SiO₂ 0.2 mm, 40 x 80 nm) beschichtet sind, durchgeführt.

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel (SiO₂, 60 M, 0.04 – 0.043 mm) der Firma Machery-Nagel GmbH & Co. KG verwendet.

6.2 Analytische Methoden

Infrarotspektroskopie (IR): IR-Spektren der Reinstoffe und supramolekularen Assemblate wurden an einem *Bruker Alpha Platinum*, welcher mit einem ATR-Kristall ausgerüstet ist, aufgenommen.

Kernresonanzspektroskopie (¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR): Kernresonanzspektren wurden an einem *Bruker Avance DMX 300*, *Bruker Avance NEO 400* und einem *Bruker Avance DRX 600* bei Raumtemperatur in deuterierten Lösungsmitteln (DMSO-*d*₆, Chloroform-*d*₁, methanol-*d*₄) aufgenommen. Das Chloroform-*d*₁ wurde für die Messungen der Iminverbindungen vor der Verwendung durch neutrales aktiviertes Aluminiumoxid filtriert, um eventuell vorhandenen Salzsäurereste zu entfernen. Die chemische Verschiebung δ ist in *parts per million* (ppm) angegeben und referenziert auf das Signal der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels (¹H NMR: DMSO δ = 2.50 ppm, CDCl₃ δ = 7.26 ppm, CD₃OD δ = 3.31 ppm; ¹³C NMR: DMSO δ = 39.52 ppm, CDCl₃ δ = 77.16 ppm, CD₃OD δ = 49.00 ppm). Für die Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: Singulett = s, Duplett = d, Duplett von Duplett = dd, Triplett = t, Quartett = q, Multipllett = m. Die Kopplungskonstante *J* wurde hierbei in Hertz angegeben. Kopplungskonstanten in ¹³C-NMR-Spektren sind für C-F Kopplungen angegeben.

Massenspektrometrie (MS): Elektrosprayionisations-Massenspektren (ESI) und Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) Messungen wurden am MaXis 4G Q-TOF-MS der Fa. *Bruker Daltronik* gemessen. Die Proben wurden, wenn nicht als DIP injiziert, als eine ~1 µm Lösungen in einem geeigneten Lösungsmittel vorbereitet.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC): DSC-Kurven wurden am DSC3+ von *Mettler Toledo* aufgenommen. 2-5 mg der Probe wurden in einem Aluminiumtiegel eingewogen und mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min gemessen. Als Spülgas wurde ein Argonstrom mit einer Rate von 20 mL/min verwendet. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit, wurde jede Messung drei Mal durchgeführt.

Polarisationsmikroskopie (POM): Die erhaltenen Bilder wurden an einem Mikon Eclipse *Ni* Mikroskop aufgenommen. Das Mikroskop ist mit einer OPTIX-CAM SUMNIT 2K Kamera und einem *Linkam* Heiz-/Kühltisch ausgestattet.

Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS): SAXS Messungen wurden an einem Xenocs XEUSS mit einer Kupfer K- α -Anode als Röntgenquelle und einem Eiger2 R 1M 2D Pixeldetektor durchgeführt. Messungen wurden mit einem Detektorabstand von 60 mm gemessen. Alternativ wurden die Proben am Beamline P21.2 am PETRA III, DESY in Hamburg vermessen. Die Energie des Röntgenstrahls betrug 70.7 keV und als Detektor wurde Dectris PILATUS3 X CdTe mit einem Detektorabstand von 14.5 m verwendet. Die zu vermessende Probe wurde in einer 1.0 mm breiten Glaskapillare eingefüllt und in einen beheizbaren Probenhalter angebracht. Ein magnetisches Feld wurde mit einem zylinderförmigen Neodymium Permanentmagnet angelegt.

Einkristallstrukturanalyse (XRD): Einkristallstrukturanalysen wurden in Kooperation mit Dr. Christoph Wölper (Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen) an einem Bruker D8 Venture und einem Bruker D8 Kappa APEX2 durchgeführt.

Fluoreszenzspektroskopie: Fluoreszenzspektren wurden an einem RF-6000 der Shimadzu Corporation aufgenommen

Festkörper-NMR-Spektroskopie: Temperaturabhängige ^{19}F Spektren wurden an einer Varian ASW high-resolution probe (3 µs, ca. 15 Pulse) gemessen. ^{19}F NMR Spektren wurden während des Heizens der Probe in die Isotrope Phase und anschließender Kühlung in die Mesophase erhalten. Gemessene Proben wurden vor der Verwendung entgast und das NMR Röhrchen unter Vakuum versiegelt.

6.3 Allgemeine Synthesevorschriften (ASV)

Allgemeine Synthesevorschrift (ASV 1)

Äquimolare Mengen des Hydroxy-Derivats, des Alkylhalogenids und 2.0 Äq. K_2CO_3 wurden in Acetonitril suspendiert und für 14 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

Allgemeine Synthesevorschrift (ASV 2)

Äquimolare Mengen des Hydroxy-Derivats, des Alkylhalogenids und 2.0 Äq. K_2CO_3 wurden in Dimethylformamid suspendiert und für 14 Stunden bei 90 °C gerührt. Die heiße Reaktionslösung wurde in destilliertem Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert (3x). Die organische Phase wurde mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

Allgemeine Synthesevorschrift (ASV 3)

Äquimolare Mengen des Aldehyd- und Amin-Derivats wurden bei 130 °C erhitzt, sofern nichts anderes beschrieben wird. Wenn nötig wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert.

Synthese der supramolekulare Assemblate

Zum Erhalt der supramolekularen Assemblate, wurden der Akzeptor und Donator, in den entsprechenden Verhältnissen (1:1; 2:1; 3:1; 4:1), in separaten Gefäßen eingewogen. Anschließend wurden beide in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und beide Lösungen miteinander vermischt. Das Lösungsmittel wurde langsam verdampft, so dass sich die supramolekularen Assemblate bildeten.

Amin-/Aldehydaustauschreaktionen

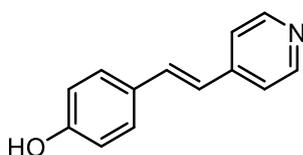
Das Imin wurde mit dem entsprechenden Amin/Aldehyd in einem 1:1 Verhältnis gemischt und für eine Stunde bei 130 °C (160 °C bei Molekülen mit supramolekularen Bindungsmotif) erhitzt. Der Nachweis über die Bildung neuer Imine erfolgte über DIP-APCI Messungen. Die Verhältnisse im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur wurden über 1H -NMR-Spektroskopie ermittelt. Hierfür wurden die Protonen Signale der Iminbindung der entstandenen Verbindungen ins Verhältnis gesetzt.

Iminmetathesereaktionen

Die jeweiligen Imine wurden in einem 1:1 Verhältnis gemischt und für eine Stunde bei 130 °C erhitzt. Der Nachweis über die Bildung neuer Imine erfolgte über DIP-APCI Messungen. Die Verhältnisse im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur wurden über ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Hierfür wurden die Protonen Signale der Iminbindung der entstandenen Verbindungen ins Verhältnis gesetzt.

6.4 Synthesen zu Kapitel 3.1

4-[2-(4-Pyridinyl)ethenyl]phenol

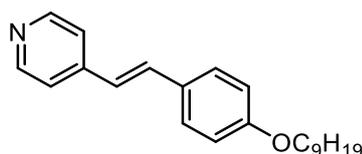


4-Hydroxybenzaldehyd (32.78 g, 268 mmol, 1.25 Äq.) wurde in Essigsäureanhydrid (43.8 g, 41 mL, 430 mmol, 2 Äq.) gelöst und 4-Methylpyridin (20 g, 20.9 mL, 215 mmol, 1 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 24 Stunden bei 170 °C gerührt und wurde im Anschluss mit 500 mL Wasser versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und in 360 mL Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde KOH (15.3 g, 273 mmol, 1.25 Äq.) hinzugegeben und das Gemisch für 90 Minuten refluxiert. Die Lösung wurde mit konz. HCl angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser und Umkristallisation aus Methanol wurde das Produkt als weißer Feststoff erhalten. Das erhaltene ¹H NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[154]

Ausbeute: 22.2 g, 113 mmol, 53 % (M = 404.47 g/mol)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.74 (s, 1H), 8.52 – 8.44 (m, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 4H), 7.42 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 6.82 – 6.76 (m, 2H) ppm.

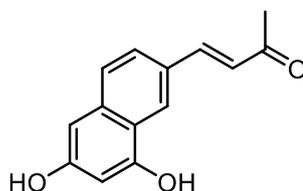
4-[(1E)-2-[4-(Nonyloxy)phenyl]ethenyl]pyridin (St9)



St9 wurde nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt. Das erhaltene ¹H NMR Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[155]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.54 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 3.99 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.88 – 1.72 (m, 2H), 1.37 (d, J = 54.3 Hz, 12H), 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 3H)

Resveratrol (Res)



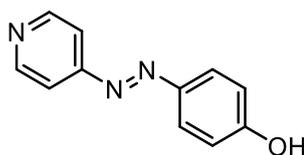
Resveratrol (570 mg, 2.5 mmol, 1 Äq.) wurden in 2.5 L Methanol gelöst und mit einem Fluss von 3 mL/min durch einen UV-Transilluminator geleitet. Hierfür wurden 4.25 m eines PTFE-Schlauchs verwendet, wodurch die Bestrahlungszeit 80 Sekunden betrug. Die Schläuche wurden mit Ventilatoren so gekühlt, dass die Temperatur nicht höher als 50 °C werden konnte. Nach der Bestrahlungszeit von 80 Sekunden, wurde die gelbe Lösung unter Argon gesammelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels MPLC (120 g RP18; Gradient: 85/15 auf 55/45 Wasser/Methanol; 40 mL/min) aufgereinigt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde der erhaltene braune Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt und das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Die gemessenen NMR Spektren stimmen mit der Literatur überein.^[107]

Ausbeute: 108 mg, 0.5 mmol, 19 % (M = 228.25 g/mol)

¹H NMR (500 MHz, Methanol-*d*₄) δ 8.24 (d, J = 1.3, 1H), 7.75 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 7.61 (dd, J = 8.7 Hz, 1.9, 1H), 7.54 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 6.76 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 6.64 (dt, J = 2.4 Hz, 1.2, 1H), 6.50 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, Methanol-*d*₄) δ 201.71, 159.38, 157.12, 147.24, 138.79, 129.10, 128.01, 127.17, 125.79, 125.28, 121.43, 102.34, 102.26, 27.33 ppm

4-[2-(4-Pyridinyl)diazenyl]phenol



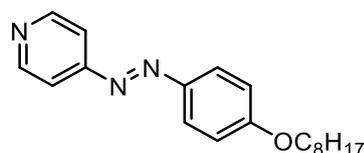
4-[2-(4-Pyridinyl)diazenyl]phenol wurde nach einer modifizierten Synthesevorschrift von Uchida *et al.*^[156] hergestellt.. 4-Aminopyridin (3.6 g, 28.3 mmol, 1.2 Äq.) wurden in 23 mL einer 7M HCl-Lösung gelöst und auf -10 °C gekühlt. Unter ständigem Rühren wurde eine Lösung aus NaNO₂ (2.4 g, 35.1 mmol, 1.1 Äq.) und Phenol (3g, 31.9 mmol, 1 eq) in 15 mL einer 10% NaOH-Lösung tropfenweise hinzugegeben, sodass die Temperatur der Reaktionslösung nicht

5 °C übersteigt. Anschließend wurde der pH-Wert mit einer 10% NaOH-Lösung auf 6 eingestellt und der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als orangener Feststoff erhalten. Das gemessene ^1H NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[103]

Ausbeute: 2.5 g, 12.6 mmol, 39 % ($M = 199.07$ g/mol)

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 10.57 (s, 1H), 8.76 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H) ppm.

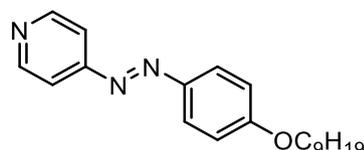
4-[2-[4-(Octyloxy)phenyl]diazenyl]pyridin (Ap8)



Ap8 wurde nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt. Das erhaltene ^1H NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[103]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.77 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.90 – 1.76 (m, 2H), 1.56 – 1.21 (m, 10H), 0.89 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H) ppm.

4-[2-[4-(Nonyloxy)phenyl]diazenyl]pyridin (Ap9)



Ap9 wurde nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt. Das erhaltene ^1H NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[103]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.77 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.92 – 1.74 (m, 2H), 1.56 – 1.20 (m, 12H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H).

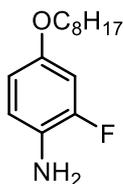
6.5 Synthese zu Kapitel 3.2

6.5.1 Synthese der Amin Derivate

Amin Schützung: Die 4-Hydroxyanilin-Komponente (1 Äq.) und Di-*tert*-butyldicarbonat (1.5 Äq.) wurden in THF gelöst und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 150 mL Wasser, wurden 20 mL einer 10%-NaHCO₃-Lösung hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde für zehn Minuten gerührt und anschließend mit Ethylacetat extrahiert (3 x 25 mL). Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt verwendet.

Ethersynthese: Die zuvor geschützte 4-Hydroxyanilin-Komponente (1 Äq.), das entsprechende Alkylhalogenid (1 Äq.) und K₂CO₃ (2.5 Äq.) wurde in 10 mL Dimethylformamid gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei 90 °C gerührt und anschließend wurde die noch heiße Lösung mit 150 mL Wasser versetzt. Das Gemisch wurde mit Ethylacetat extrahiert (3 x 25 mL) und mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten und wurde im nächsten Schritt ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Amin-Entschützung: Das zuvor synthetisierte 4-Alkoxy-carbamat-Derivat (1 Äq.) wurde in 50 mL Ethylacetat gelöst und mit konzentrierter HCl (30 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Gemisch mit einer gesättigten K₂CO₃ Lösung neutralisiert und mit Ethylacetat extrahiert (3 x 25 mL). Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.

2-Fluoro-4-octyloxyanilin (Am-b)

Eluent für die Säulenchromatographie: EA:Cy 1:10, $R_f = 0.3$

Ausbeute: 267 mg, 1.12 mmol, 91 % ($M = 239.33$ g/mol)

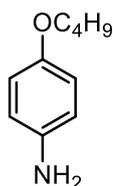
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO) δ 6.72 – 6.64 (m, 2H), 6.52 (ddd, $J = 8.6, 2.6, 0.7$ Hz, 1H), 4.59 (s, 2H), 3.83 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.69 – 1.60 (m, 2H), 1.42 – 1.21 (m, 10H), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) δ -132.48 – -132.68 (m) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, DMSO): δ 150.74 (d, $J = 238.2$ Hz), 150.45 (d, $J = 9.1$ Hz), 130.02 (d, $J = 13.2$ Hz), 117.24 (d, $J = 5.8$ Hz), 111.11 (d, $J = 3.0$ Hz), 103.07 (d, $J = 21.8$ Hz), 68.52 (s), 31.71 (s), 29.22 (s), 29.14 (s), 26.00 (s), 22.56 (s), 14.42 (s) ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{FNO} + \text{H}^+$: 240.1758, gef.: 240.1176.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3454, 3371, 2924, 2852, 15901, 1512, 1470, 1279, 1228, 1136, 1028, 829.

4-Butyloxyanilin (Am-c)

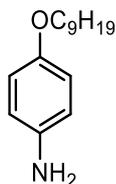
Eluent für die Säulenchromatographie: EA:Cy 1:1; $R_f = 0.2$.

Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[157]

Ausbeute: 277 mg, 1.68 mmol, 35 % ($M = 165.24$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ 6.62 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.48 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.56 (s, 2H), 3.80 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.69 – 1.53 (m, 2H), 1.47 – 1.31 (m, 2H), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H) ppm.

4-Nonyloxyanilin (Am-e)

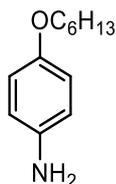


Eluent für die Säulenchromatographie: EA:Cy 1:12; $R_f = 0.1$. Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[158]

Ausbeute: 830 mg, 3.53 mmol, 88 % ($M = 235.37$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ 6.61 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.48 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 4.58 (s, 2H), 3.77 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.62 (p, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.41 – 1.19 (m, 12H), 0.85 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H) ppm.

4-Hexyloxyanilin (Am-j)



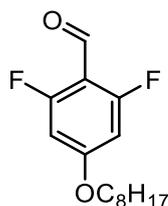
Eluent für die Säulenchromatographie: EA:Cy 1:1; $R_f = 0.2$. Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[159]

Ausbeute: 613 mg, 4.40 mmol, 87 % ($M = 139.29$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ 6.61 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.48 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.58 (s, 2H), 3.78 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.68 – 1.55 (m, 2H), 1.44 – 1.20 (m, 6H), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H) ppm.

6.5.2 Synthese der Aldehyd Derivate

Allgemeine Synthesevorschrift: Der substituierte 4-Hydroxybenzaldehyd (1 Äq.) wurde mit K_2CO_3 (2 Äq.) und dem entsprechenden Alkylhalogenid (1 Äq.) in 10 mL DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei 90 °C gerührt und die noch heiße Lösung wurde mit 150 mL Wasser versetzt. Das Gemisch wurde mit Ethylacetat extrahiert (3 x 25 mL) und mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und als farbloses Öl erhalten.

2,6-Difluoro-4-octyloxybenzaldehyd (Ald-2)

Eluent für die Säulenchromatographie: EA:Cy 1:10; $R_f = 0.3$.

Ausbeute: 53.6 mg, 0.20 mmol, 93 % ($M = 270.32$ g/mol)

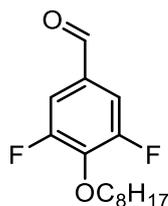
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 9.83 (s, 1H), 7.44 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.29 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.83 – 1.75 (m, 2H), 1.50 – 1.41 (m, 2H), 1.38 – 1.22 (m, 8H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (565 MHz, CDCl_3) $\delta = -125.78$ (d, $J = 7.4$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 188.99 (s), 156.64 (d, $J = 5.7$ Hz), 154.97 (d, $J = 5.7$ Hz), 141.55 (t, $J = 13.6$ Hz), 130.33 (t, $J = 6.6$ Hz), 113.54 (dd, $J = 17.9, 5.3$ Hz), 74.98 (s), 31.91 (s), 30.11 (s), 29.33 (d, $J = 4.1$ Hz), 25.69 (s), 22.78 (s), 14.23 (s) ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{O}_2 + \text{H}^+$: 271.1504, gef.: 271.1509 und ber. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{O}_2 + \text{Na}^+$: 293.1324, gef.: 293.1338.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2925, 2856, 2783, 1697, 1626, 1572, 1448, 1417, 1342, 1306, 1209, 1184, 1157, 1047, 843, 793, 690, 644

3,5-Difluoro-4-octyloxybenzaldehyd (Ald-3)

Eluent für die Säulenchromatographie: EA:Cy 1:10; $R_f = 0.2$.

Ausbeute: 296 mg, 0.88 mmol, 89 % ($M = 270.32$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 9.83 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.44 (dd, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 2H), 4.29 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.82 – 1.73 (m, 2H), 1.49 – 1.39 (m, 2H), 1.38 – 1.20 (m, 8H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H) ppm.

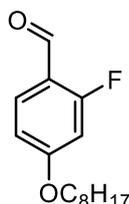
$^{19}\text{F NMR}$ (565 MHz, CDCl_3) $\delta = -125.78$ (d, $J = 7.4$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 188.99 (s), 156.64 (d, $J = 5.7$ Hz), 154.97 (d, $J = 5.7$ Hz), 141.55 (t, $J = 13.6$ Hz), 130.33 (t, $J = 6.6$ Hz), 113.54 (dd, $J = 17.9, 5.3$ Hz), 74.98 (t, $J = 3.7$ Hz), 31.91 (s), 30.11 (s), 29.33 (d, $J = 4.1$ Hz), 25.69 (s), 22.78 (s), 14.23 (s) ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $C_{15}H_{22}F_2O_2+H^+$: 271.1504, gef.: 271.1509.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2959, 2941, 2873, 2736, 1687, 1599, 1576, 1508, 1471, 1425, 1394, 1311, 1252, 1213, 1157, 1066, 1005, 968, 876, 829, 775, 650, 615.

2-Fluoro-4-octyloxybenzaldehyd (Ald-4)



Eluent für die Säulenchromatographie: EA:Cy 1:10; $R_f = 0.3$.

Ausbeute: 1.41 g, 5.59 mmol, 78 % (M = 252.33 g/mol)

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 10.20 (s, 1H), 7.81 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H), 6.76 (dd, $J = 8.8, 2.2$ Hz, 1H), 6.62 (dd, $J = 12.5, 2.3$ Hz, 1H), 4.01 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.84 – 1.77 (m, 2H), 1.49 – 1.41 (m, 2H), 1.39 – 1.24 (m, 8H), 0.91 – 0.87 (m, 3H) ppm.

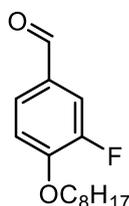
^{19}F NMR (565 MHz, $CDCl_3$) $\delta = -119.27$ (dd, $J = 13.3, 8.3$ Hz) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ 186.12 (d, $J = 5.6$ Hz), 167.32, 165.98 (d, $J = 11.7$ Hz), 165.61, 130.21 (d, $J = 3.9$ Hz), 117.80 (d, $J = 8.3$ Hz), 111.80 (d, $J = 2.5$ Hz), 101.89 (d, $J = 24.1$ Hz), 69.10, 31.92, 29.40, 29.33, 29.03, 26.04, 22.79, 14.23 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $C_{15}H_{21}FO_2+H^+$: 253.1598, gef.: 253.1619 und ber. $C_{15}H_{21}FO_2+Na^+$: 275.1418, gef.: 275.1432.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2925, 2852, 2765, 1687, 1614, 1574, 1504, 1468, 1437, 1400, 1342, 1292, 1250, 1161, 1126, 1105, 1092, 1022, 837, 810, 658, 633.

3-Fluoro-4-octyloxybenzaldehyd (Ald-5)



Eluent für die Säulenchromatographie: EA:Cy 1:10; $R_f = 0.3$.

Ausbeute: 1.05 g, 4.16 mmol, 58 % (M = 252.33 g/mol)

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 9.85 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.64 – 7.58 (m, 2H), 7.06 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 4.11 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.89 – 1.83 (m, 2H), 1.48 (p, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.39 – 1.24 (m, 8H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H) ppm.

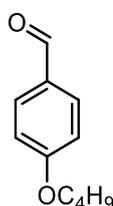
^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) $\delta = -132.92$ (t, $J = 10.7$ Hz) ppm.

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ 190.08 (d, $J = 2.1$ Hz), 153.61, 152.92 (d, $J = 11.0$ Hz), 151.96, 129.92 (d, $J = 5.4$ Hz), 128.24 (d, $J = 3.2$ Hz), 115.87 (d, $J = 18.6$ Hz), 113.67 (d, $J = 2.1$ Hz), 69.67, 31.92, 29.40, 29.32, 29.08, 25.99, 22.78, 14.23 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FO}_2 + \text{H}^+$: 253.1598, gef.: 253.1617 und ber. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FO}_2 + \text{Na}^+$: 275.1418, gef.: 275.1432.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2925, 2856, 2733, 2102, 1689, 1608, 1576, 1512, 1468, 1441, 1392, 1321, 1277, 1221, 1117, 1012, 972, 887, 810, 781, 744, 646.

4-Butyloxybenzaldehyd (Ald-6)

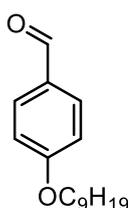


Eluent für die Säulenchromatographie: EA: Cy 1:5; $R_f = 0.5$. Das erhaltene ^1H MMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[160]

Ausbeute: 2.24 g, 12.56 mmol, 77 % ($M = 178.32$ g/mol)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.88 (s, 1H), 7.85 – 7.80 (m, 2H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 4.05 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.85 – 1.75 (m, 2H), 1.57 – 1.46 (m, 2H), 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) ppm.

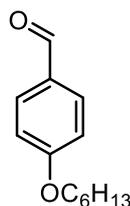
4-Butyloxybenzaldehyd (Ald-8)



Eluent für die Säulenchromatographie: EA: Cy 1:5; $R_f = 0.5$. Das erhaltene ^1H MMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[161]

Ausbeute: 3.86 g, 15.54 mmol, 95 % ($M = 248.37$ g/mol)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 9.88 (s, 1H), 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.02 – 6.96 (m, 2H), 4.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.86 – 1.75 (m, 2H), 1.46 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.38 – 1.23 (m, 10H), 0.92 – 0.84 (m, 3H).

4-Hexyloxybenzaldehyd (Ald-10)

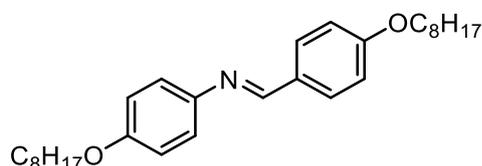
Eluent für die Säulenchromatographie: EA: Cy 1:5; $R_f = 0.4$. Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[162]

Ausbeute: 1.36 g, 6.59 mmol, 80 % ($M = 206.29$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9.88 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.04 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.94 – 1.67 (m, 2H), 1.50 – 1.42 (m, 2H), 1.41 – 1.21 (m, 4H), 0.92 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H). ppm.

6.5.3 Synthese der Imine

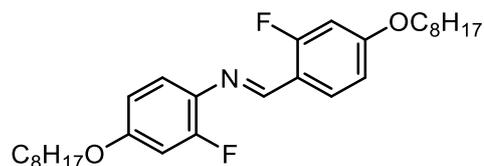
Allgemeine Synthesevorschrift: Equimolare Mengen der Aldehyd-Komponente und der Amin-Komponente wurden eingewogen und für eine Stunde bei 130 °C erhitzt. Das Produkt wurde als Feststoff erhalten.

Imin Im-1a

Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[163]

Ausbeute: 98.87 mg, 0.23 mmol, quan. ($M = 437.66$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (s, 1H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.07 – 3.91 (m, 4H), 1.86 – 1.71 (m, 4H), 1.50 – 1.41 (m, 4H), 1.40 – 1.18 (m, 16H), 0.94 – 0.84 (m, 6H).

Imin Im-5b

Ausbeute: 60.44 mg, 0.13 mmol, quan. ($M = 473.64$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.74 (s, 1H), 8.11 (t, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.13 (t, $J = 9.3$ Hz, 1H), 6.77 (dd, $J = 8.9, 2.4$ Hz, 1H), 6.73 – 6.66 (m, 2H), 6.61 (dd, $J = 12.5, 2.4$ Hz, 1H), 4.02 – 3.91 (m, 4H), 1.85 – 1.73 (m, 4H), 1.51 – 1.25 (m, 20H), 0.93 – 0.85 (m, 6H) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) $\delta = -119.19$ (dd, $J = 12.6, 8.5$ Hz), $-123.48 - -123.65$ (m) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 164.02 (d, $J = 253.2$ Hz), 163.35 (d, $J = 11.4$ Hz), 158.37 (d, $J = 10.5$ Hz), 156.49 (d, $J = 249.3$ Hz), 153.51 (d, $J = 3.8$ Hz), 132.96 (d, $J = 10.5$ Hz), 128.84 (d, $J = 4.3$ Hz), 122.16 (d, $J = 3.2$ Hz), 116.99 (d, $J = 9.6$ Hz), 111.71 (d, $J = 2.7$ Hz), 110.66 (d, $J = 3.1$ Hz), 103.05 (d, $J = 23.9$ Hz), 101.64 (d, $J = 24.5$ Hz), 68.78, 68.72, 31.95, 29.49, 29.45, 29.38, 29.36, 29.30, 29.17, 26.15, 26.10, 22.80, 14.25 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{F}_2\text{NO}_2 + \text{H}^+$: 474.3178, gef: 474.3182.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2979, 2970, 2955, 2943, 2915, 2871, 2852, 2360, 2342, 1618, 1578, 1518, 1508, 1471, 1434, 1396, 1380, 1330, 1310, 1276, 1246, 1226, 1206, 1175, 1128, 1114, 1079, 1041, 1023, 998, 957, 871, 854, 835, 822, 797, 762, 740, 718, 627, 585, 522, 473, 418.

Imin Im-4b

Ausbeute: 68.51 mg, 0.14 mmol, quan. ($M = 473.64$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.44 (s, 1H), 7.72 (dd, $J = 11.9, 1.9$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.12 (t, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.00 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.74 – 6.66 (m, 2H), 4.08 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.90 – 1.73 (m, 4H), 1.52 – 1.24 (m, 20H), 0.93 – 0.84 (m, 6H).

$^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CDCl_3) $\delta = -123.43 - -123.58$ (m), -133.90 (dd, $J = 11.8, 8.5$ Hz).ppm.

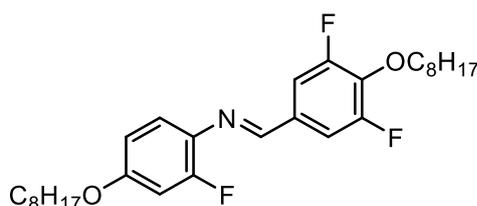
$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 159.93 – 158.84 (m), 158.37 (d, $J = 10.1$ Hz), 156.37 (d, $J = 249.6$ Hz), 152.90 (d, $J = 247.1$ Hz), 150.16 (d, $J = 11.3$ Hz), 132.38 (d, $J = 10.0$ Hz), 129.92 (d, $J = 6.2$ Hz), 126.07 (d, $J = 3.3$ Hz), 122.53 (d, $J = 3.7$ Hz), 115.31 (d, $J = 19.2$ Hz), 113.99,

110.67 (d, $J = 3.4$ Hz), 103.09 (d, $J = 23.7$ Hz), 69.54, 68.73, 31.95, 29.48, 29.45, 29.38, 29.35, 29.30, 29.23, 26.15, 26.04, 22.80, 14.25 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $C_{29}H_{41}F_2NO_2+H^+$: 474.3178, gef.: 474.3191.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2979, 2970, 2955, 2943, 2915, 2871, 2852, 2360, 2342, 1618, 1577, 1518, 1508, 1471, 1434, 1396, 1330, 1310, 1276, 1248, 1226, 1206, 1175, 1114, 1079, 1023, 998, 957, 871, 835, 822, 797, 762, 718, 585.

Imin Im-3b



Ausbeute: 77.92 mg, 0.16 mmol, quan. ($M = 491.63$ g/mol)

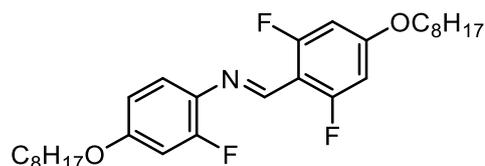
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.42 (s, 1H), 7.49 – 7.41 (m, 2H), 7.17 – 7.11 (m, 1H), 6.73 – 6.67 (m, 2H), 4.22 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.95 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.83 – 1.73 (m, 4H), 1.46 (dtt, $J = 14.6, 6.9, 3.5$ Hz, 4H), 1.38 – 1.24 (m, 16H), 0.92 – 0.86 (m, 6H) ppm.

^{19}F NMR (565 MHz, $CDCl_3$) $\delta = -122.93$ (dd, $J = 13.2, 8.9$ Hz), -127.21 (d, $J = 8.5$ Hz) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 158.86 (d, $J = 10.1$ Hz), 157.72, 157.53 (d, $J = 3.8$ Hz), 157.34 (d, $J = 6.1$ Hz), 155.23, 154.86 (d, $J = 6.1$ Hz), 138.40 (t, $J = 14.3$ Hz), 131.55 (d, $J = 10.0$ Hz), 131.36 (t, $J = 8.3$ Hz), 122.86 (d, $J = 3.7$ Hz), 112.40 – 112.05 (m), 110.77 (d, $J = 3.1$ Hz), 103.14 (d, $J = 23.7$ Hz), 74.98 (t, $J = 3.4$ Hz), 68.76, 31.95, 31.94, 30.12, 29.48, 29.40, 29.37, 29.35, 29.27, 26.14, 25.76, 22.80, 14.24.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $C_{29}H_{40}F_3NO_2+H^+$: 492.3084, gef.: 492.3096.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2980, 2955, 2916, 2851, 2360, 2342, 1624, 1574, 1508, 1471, 1457, 1436, 1395, 1376, 1329, 1291, 1273, 1239, 1213, 1173, 1130, 1109, 1026, 1002, 955, 856, 837, 821, 721, 631, 591.

Imin Im-2b

Ausbeute: 68.14 mg, 0.14 mmol, quan. (M = 491.63 g/mol)

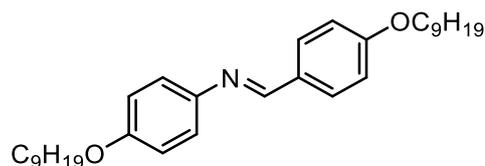
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.64 (s, 1H), 7.11 (t, *J* = 9.2 Hz, 1H), 6.73 – 6.66 (m, 2H), 6.51 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 4.00 – 3.91 (m, 4H), 1.83 – 1.74 (m, 4H), 1.49 – 1.41 (m, 4H), 1.39 – 1.24 (m, 16H), 0.93 – 0.85 (m, 6H) ppm.

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ = -110.95 (d, *J* = 10.6 Hz), -123.51 (t, *J* = 11.0 Hz) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 164.48, 162.64, 161.96 (d, *J* = 9.62 Hz), 158.62 (d, *J* = 10.98 Hz), 157.42, 154.94, 151.85, 133.44 (d, *J* = 10.42 Hz), 122.14, (*J* = 3.10 Hz), 110.64 (d, *J* = 3.3 Hz), 107.16, 103.02 (d, *J* = 23.8 Hz), 99.13 (d, *J* = 26.7 Hz), 69.16, 68.72, 31.96, 31.93, 29.48, 29.40, 29.38, 29.33, 29.29, 29.00, 26.15, 26.03, 22.80, 14.25 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₉H₄₀F₃NO₂+H⁺: 492.3084, gef.: 492.3097.

FT-IR (ATR): *ν* (cm⁻¹) = 2980, 2920, 2853, 2360, 2342, 1624, 1568, 1543, 1505, 1469, 1457, 1442, 1395, 1345, 1299, 1286, 1264, 1252, 1229, 1200, 1154, 1128, 1119, 1098, 1029, 1002, 962, 858, 852, 833, 822, 799, 758, 746, 723, 678, 669, 656, 640, 623, 612, 591, 580, 530, 514, 478, 465.

Imin Im-8e

Ausbeute: 87.04 mg, 0.19 mmol, quan. (M = 465.72 g/mol)

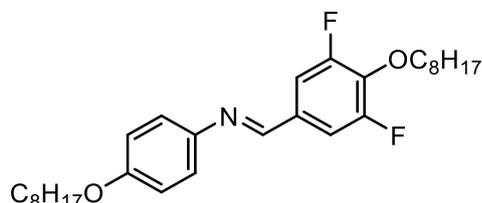
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.40 (s, 1H), 7.81 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.22 – 7.16 (m, 2H), 6.99 – 6.88 (m, 4H), 4.04 – 3.93 (m, 4H), 1.86 – 1.73 (m, 4H), 1.53 – 1.21 (m, 24H), 0.94 – 0.83 (m, 6H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 161.76, 158.00, 157.68, 145.29, 130.35, 129.45, 122.18, 115.11, 114.80, 68.44, 68.34, 32.03, 29.70, 29.67, 29.57, 29.54, 29.48, 29.41, 29.34, 26.21, 26.16, 22.82, 14.26.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₃₂H₄₇NO₂+H⁺: 466.3680, gef.: 466.3685.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2952, 2934, 2918, 2848, 1620, 1604, 1573, 1508, 1471, 1463, 1421, 1392, 1372, 1306, 1288, 1246, 1192, 1170, 1128, 1110, 1082, 1057, 10356, 1016, 981, 955, 886, 840, 776, 747, 727, 719, 560, 546, 521

Imin Im-3a



Ausbeute: 11.55 mg, 0.02 mmol, quan. (M = 473.65 g/mol)

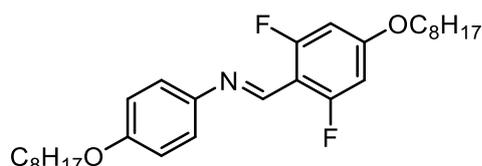
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.33 (s, 1H), 7.44 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 4.21 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.97 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.77 (dt, J = 14.6, 6.7 Hz, 4H), 1.52 – 1.21 (m, 20H), 0.92 – 0.86 (m, 6H) ppm.

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -127.28 (d, J = 7.7 Hz, 2F) ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. C₂₉H₄₁F₂NO₂+H⁺: 474.3178, gef.: 474.3197.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2954, 2916, 2871, 2851, 2359, 2342, 2330, 1620, 1592, 1575, 1510, 1469, 1436, 1373, 1334, 1300, 1251, 1238, 1193, 1165, 1129, 1115, 1080, 1058, 1029, 1000, 952, 930, 895, 874, 849, 830, 817, 805, 795, 759, 720, 684, 619, 570, 524.

Imin Im-2a



Ausbeute: 10.71 mg, 0.02 mmol, quan. (M = 473.65 g/mol)

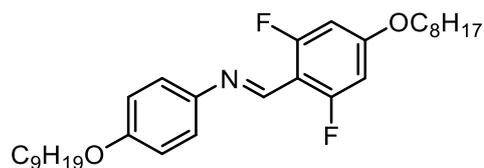
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.57 (s, 1H), 7.20 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.51 (d, J = 10.8 Hz, 2H), 3.97 (td, J = 6.6, 1.7 Hz, 4H), 1.82 – 1.74 (m, 4H), 1.49 – 1.41 (m, 4H), 1.38 – 1.26 (m, 16H), 0.92 – 0.86 (m, 6H) ppm.

¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -111.29 (d, J = 11.6 Hz) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 149.38, 122.27, 115.06, 69.12, 68.44, 31.97, 31.93, 29.53, 29.46, 29.40, 29.34, 26.21, 26.03, 22.81, 14.26 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. C₂₉H₄₁F₂NO₂+H⁺: 474.3178, gef.: 474.3185.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2980, 2971, 2956, 2919, 2854, 2359, 2342, 1636, 1574, 1542, 1508, 1489, 1473, 1457, 1447, 1395, 1351, 1339, 1247, 1156, 1044, 831, 823, 669.

Imin Im-2e

Ausbeute: 10.34 mg, 0.02 mmol, quan. ($M = 487.68$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.57 (s, 1H), 7.20 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.51 (d, $J = 10.9$ Hz, 2H), 3.96 (dt, $J = 6.7, 3.4$ Hz, 4H), 1.83 – 1.76 (m, 4H), 1.49 – 1.42 (m, 4H), 1.39 – 1.19 (m, 18H), 0.89 (h, $J = 3.1$ Hz, 6H) ppm.

$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -111.29 (d, $J = 11.4$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 149.37, 122.27, 115.06, 69.12, 68.43, 32.03, 31.93, 29.69, 29.57, 29.46, 29.41, 29.33, 29.01, 26.20, 26.03, 22.83, 22.79, 14.26 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{F}_2\text{NO}_2 + \text{H}^+$: 488.3335, gef.: 488.3340.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2918, 2851, 1620, 1592, 1568, 1506, 1467, 1442, 1395, 1348, 1337, 1302, 1283, 1243, 1159, 1129, 1097, 1037, 957, 927, 858, 830, 801, 786, 760, 743, 723, 637, 624, 557, 534, 510, 470, 461.

Imin Im-4a

Ausbeute: 13.00 mg, 0.03 mmol, quan. ($M = 455.66$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 8.69 (s, 1H), 8.07 (t, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.77 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H), 6.62 (dd, $J = 12.5, 2.4$ Hz, 1H), 4.01 – 3.95 (m, 4H), 1.84 – 1.75 (m, 4H), 1.50 – 1.42 (m, 4H), 1.39 – 1.26 (m, 16H), 0.92 – 0.87 (m, 6H) ppm.

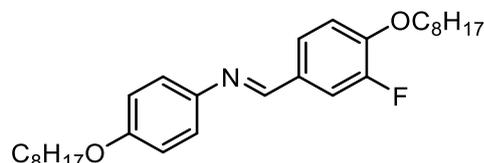
$^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ = -86.66 – -132.31 (m) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 163.90 (d, $J = 252.7$ Hz), 163.03 (d, $J = 11.4$ Hz), 157.94, 151.24 (d, $J = 3.9$ Hz), 145.18, 128.66 (d, $J = 4.7$ Hz), 122.35, 117.09 (d, $J = 9.3$ Hz), 115.11, 111.66 (d, $J = 2.9$ Hz), 101.68 (d, $J = 24.5$ Hz), 68.75, 68.44, 31.97, 31.94, 29.53, 29.46, 29.40, 29.36, 29.18, 26.21, 26.10, 22.81, 14.25 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{FNO}_2 + \text{H}^+$: 456.3272, gef.: 456.3283.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2951, 2916, 2866, 2850, 1619, 1592, 1567, 1506, 1467, 1431, 1395, 1335, 1302, 1286, 1267, 1241, 1221, 1159, 1128, 1097, 1063, 1042, 1024, 1001, 976, 957, 928, 840, 828, 800, 786, 760, 741, 723, 624, 557, 535, 513, 468.

Imin Im-5a



Ausbeute: 10.51 mg, 0.02 mmol, quan. (M = 455.66 g/mol)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.36 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.70 (dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, 1H), 7.52 – 7.49 (m, 1H), 7.20 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.00 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.08 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.89 – 1.75 (m, 4H), 1.52 – 1.42 (m, 4H), 1.40 – 1.25 (m, 16H), 0.92 – 0.86 (m, 6H) ppm.

¹⁹F NMR (565 MHz, CDCl₃) δ = -133.89 – -134.00 (m, 1F).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 157.97, 156.60, 144.66, 125.82, 125.79, 122.25, 115.30, 115.13, 114.05, 69.54, 68.45, 31.97, 31.95, 29.53, 29.46, 29.40, 29.35, 29.25, 26.21, 26.05, 22.81, 14.25 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₉H₄₂FNO₂+H⁺: 456.3272, gef.: 456.3284.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2954, 2920, 2851, 1618, 1574, 1518, 1504, 1472, 1440, 1395, 1371, 1321, 1287, 1261, 1246, 1221, 1202, 1162, 1122, 1077, 1063, 1042, 1026, 998, 976, 956, 941, 929, 891, 835, 813, 792, 756, 722, 610, 587, 545, 529, 470, 455.

Imin-1b



Ausbeute: 11.26 g, 0.02 mmol, quan. (M = 4552.66 g/mol)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.46 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.11 (t, *J* = 9.2 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.73 – 6.66 (m, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.94 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.84 – 1.74 (m, 4H), 1.51 – 1.42 (m, 4H), 1.41 – 1.22 (m, 16H), 0.93 – 0.85 (m, 6H) ppm.

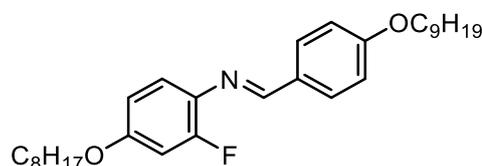
¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ = -123.82 (dd, *J* = 12.6, 9.4 Hz) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 162.04, 160.41 (d, $J = 3.0$ Hz), 158.06 (d, $J = 10.3$ Hz), 155.07, 133.08, 130.57, 129.31, 122.32 (d, $J = 3.2$ Hz), 114.80, 110.61 (d, $J = 3.1$ Hz), 103.06 (d, $J = 23.9$ Hz), 68.71, 68.35, 31.96, 29.49, 29.35 (d, $J = 5.5$ Hz), 26.16, 22.81, 14.25 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{FNO}_2 + \text{H}^+$: 456.3272, gef.: 456.3290.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2940, 2916, 2852, 1626, 1611, 1597, 1582, 1571, 1513, 1470, 1433, 1395, 1374, 1328, 1305, 1296, 1274, 1248, 1190, 1174, 1161, 1127, 1112, 1063, 1043, 1021, 1001, 958, 881, 849, 825, 787, 761, 741, 724, 716, 636, 623, 587, 559, 526, 491, 470, 448, 422, 414.

Imin Im-8b



Ausbeute: 12.16 g, 0.03 mmol, quan. ($M = 469.69$ g/mol)

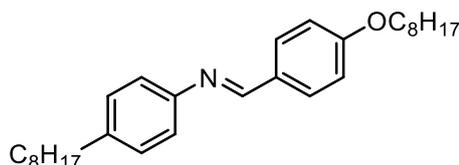
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.46 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.11 (t, $J = 9.3$ Hz, 1H), 6.98 – 6.93 (m, 2H), 6.73 – 6.65 (m, 2H), 4.01 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.79 (h, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.50 – 1.25 (m, 22H), 0.92 – 0.85 (m, 6H) ppm.

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) $\delta = -123.75 - -123.96$ (m) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 162.02, 160.40 (d, $J = 3.0$ Hz), 158.05 (d, $J = 10.3$ Hz), 157.53, 155.05, 132.96, 130.56, 129.29, 122.31 (d, $J = 3.6$ Hz), 114.79, 110.60 (d, $J = 3.1$ Hz), 103.05 (d, $J = 24.3$ Hz), 68.71, 68.35, 32.03, 31.96, 29.68, 29.49, 29.41, 29.38, 29.32, 26.16, 22.82, 14.26 ppm.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2952, 2919, 2850, 1625, 1607, 1574, 1510, 1468, 1431, 1421, 1393, 1374, 1324, 1307, 1273, 1241, 1191, 1169, 1127, 1109, 1085, 1056, 1039, 1018, 1006, 960, 875, 831, 823, 788, 759, 739, 722, 633, 592, 554, 526, 412.

Imin Im-1f



Ausbeute: 156.03 g, 0.35 mmol, quan. ($M = 439.69$ g/mol)

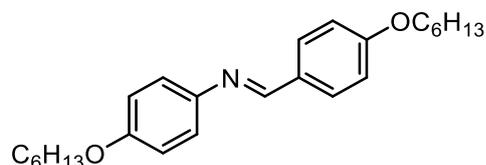
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.21 – 7.12 (m, 4H), 6.97 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.62 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.87 – 1.75 (m, 2H), 1.63 (p, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.52 – 1.43 (m, 2H), 1.40 – 1.25 (m, 18H), 0.93 – 0.86 (m, 6H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 161.88, 159.15, 150.11, 140.59, 130.51, 129.36, 129.20, 120.91, 114.80, 68.33, 35.64, 32.04, 31.96, 31.72, 29.64, 29.49, 29.47, 29.42, 29.38, 29.33, 26.16, 22.81 (d, $J = 2.1$ Hz), 14.25 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NO}_2 + \text{H}^+$: 422.3417.1598, gef.: 422.3393.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2954, 2940, 2913, 2866, 2849, 1610, 1597, 1571, 1513, 1499, 1470, 1421, 1389, 1368, 1310, 1258, 1194, 1165, 1129, 1108, 1082, 1043, 1023, 999, 970, 959, 884, 858, 846, 837, 822, 813, 803, 787, 778, 760, 723, 714, 635, 625, 560, 537, 514, 490.

Imin Im-10j



Ausbeute: 113.69 g, 0.30 mmol, quan. ($M = 381.58$ g/mol)

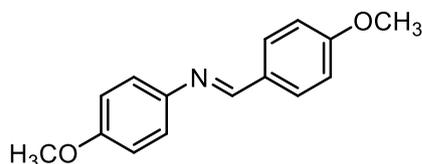
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (s, 1H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.84 – 1.75 (m, 4H), 1.52 – 1.43 (m, 4H), 1.39 – 1.31 (m, 8H), 0.95 – 0.88 (m, 6H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 161.75, 158.00, 157.68, 145.29, 130.35, 129.44, 122.18, 115.10, 114.80, 68.44, 68.33, 31.76, 31.73, 29.44, 29.30, 25.89, 25.84, 22.77, 22.75, 14.19 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_2 + \text{H}^+$: 382.2741, gef.: 382.2759.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2953, 2933, 2861, 1620, 1604, 1572, 1506, 1472, 1466, 1420, 1395, 1380, 1306, 1286, 1245, 1193, 1167, 1127, 1111, 1057, 1025, 995, 976, 956, 935, 885, 839, 804, 777, 753, 726, 640, 556, 546, 520.

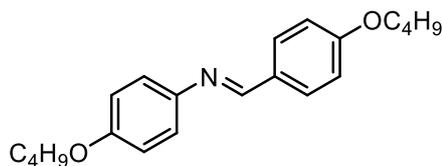
Imin Im-7d



Das gemessene ^1H -NMR Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[164]

Ausbeute: 170.85 g, 0.71 mmol, quan. ($M = 241.31$ g/mol)

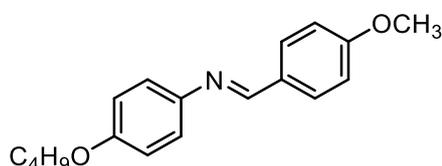
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.41 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.83 (s, 3H) ppm.

Imin Im-6c

Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[165]

Ausbeute: 29.23 g, 0.09 mmol, quan. ($M = 325.47$ g/mol)

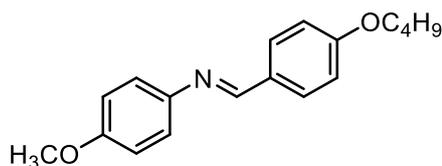
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (s, 1H), 7.81 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.05 – 3.95 (m, 4H), 1.85 – 1.72 (m, 4H), 1.56 – 1.44 (m, 4H), 1.02 – 0.95 (m, 6H) ppm.

Imin Im-7c

Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[165]

Ausbeute: 12.42 g, 0.94 mmol, quan. ($M = 283.39$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.41 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.98 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 1.83 – 1.72 (m, 2H), 1.55 – 1.46 (m, 2H), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) ppm.

Imin Im-6d

Ausbeute: 17.21 mg, 0.06 mmol, quan. ($M = 283.39$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.03 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.85 – 1.74 (m, 2H), 1.56 – 1.46 (m, 2H), 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 161.79, 158.17, 158.07, 145.52, 130.38, 129.41, 122.21, 114.81, 114.49, 68.01, 55.65, 31.38, 19.37, 14.00 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2+\text{H}^+$: 284.1645, gef.: 284.1648.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2980, 2955, 2934, 2871, 2838, 2731, 2362, 2339, 1620, 1604, 1573, 1507, 1466, 1440, 1420, 1397, 1381, 1305, 1289, 1243, 1194, 1180, 1168, 1122, 1110, 1039,

1028, 1007, 975, 957, 944, 904, 883, 839, 806, 752, 729, 714, 639, 613, 540, 519, 497, 432, 420.

Imin Im-10b



Ausbeute: 10.09 g, 0.02 mmol, quan. (M = 409.61 g/mol)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.46 (s, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.13 (t, *J* = 9.2 Hz, 1H), 6.99 – 6.94 (m, 2H), 6.74 – 6.66 (m, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.94 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.79 (h, *J* = 6.9 Hz, 4H), 1.50 – 1.26 (m, 16H), 0.95 – 0.86 (m, 6H) ppm.

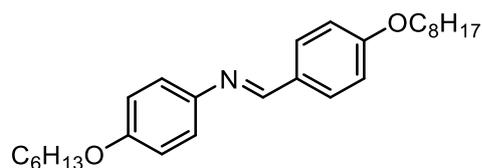
¹⁹F NMR (565 MHz, CDCl₃) δ = -123.76 – -123.93 (m) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 162.02, 160.40 (d, *J* = 2.7 Hz), 158.10, 158.00, 157.53, 130.57, 129.30, 122.31 (d, *J* = 3.7 Hz), 114.79, 110.61 (d, *J* = 3.3 Hz), 103.05 (d, *J* = 23.8 Hz), 68.71, 68.34, 31.96, 31.72, 29.49, 29.38, 29.32, 29.29, 26.16, 25.84, 22.81, 22.75, 14.25, 14.18 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₇H₃₈FNO₂+H⁺: 428.2959, gef: 428.2966.

FT-IR (ATR): *ν* (cm⁻¹) = 2952, 2920, 2850, 1625, 1607, 1574, 1510, 1468, 1431, 1421, 1393, 1374, 1323, 1307, 1300, 1271, 1242, 1191, 1168, 1127, 1108, 1085, 1055, 1039, 1019, 1006, 960, 878, 788, 759, 739, 722, 633, 622, 592, 554, 526.

Imin Im-1j



Ausbeute: 14.39 g, 0.04 mmol, quan. (M = 409.61 g/mol)

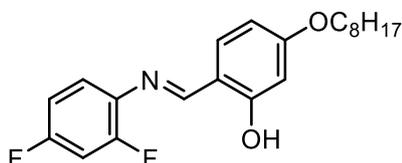
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.40 (s, 1H), 7.81 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.01 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.84 – 1.75 (m, 4H), 1.51 – 1.42 (m, 4H), 1.39 – 1.26 (m, 12H), 0.94 – 0.87 (m, 6H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 161.76, 158.01, 157.68, 145.30, 130.36, 129.45, 122.18, 115.11, 114.81, 68.44, 68.34, 31.96, 31.76, 29.50, 29.45, 29.38, 29.34, 26.17, 25.89, 22.81, 22.77, 14.25, 14.19 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₇H₃₉NO₂+H⁺: 410.3054, gef: 410.3059.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2980, 2954, 2920, 2871, 2854, 2360, 2342, 1620, 1605, 1572, 1507, 1472, 1464, 1394, 1381, 1305, 1286, 1248, 1192, 1167, 1127, 1111, 1044, 1026, 999, 975, 957, 839, 817, 777, 726, 558, 547.

Imin Im-9g



2-4-Difluoroanilin (37.23 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) und **Ald-9** (72.19 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) wurden in 5 mL Toluol gelöst und Molsieb (4 Å) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden refluxiert und im Anschluss das Molsieb abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 105.48 g, 0.29 mmol, quan. ($M = 361.43 \text{ g/mol}$)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13.40 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 7.28 – 7.19 (m, 2H), 6.96 – 6.88 (m, 2H), 6.49 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 4.00 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H), 1.84 – 1.75 (m, 2H), 1.50 – 1.41 (m, 2H), 1.39 – 1.26 (m, 8H), 0.93 – 0.86 (m, 3H) ppm.

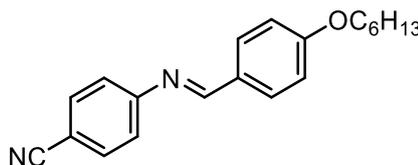
$^{19}\text{F NMR}$ (565 MHz, CDCl_3) $\delta = -112.74$ (p, $J = 6.9 \text{ Hz}$), -121.17 (dd, $J = 10.5, 6.1 \text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 164.08, 163.85, 163.45, 160.87 (d, $J = 259.2 \text{ Hz}$), 155.76 (d, $J = 253.0 \text{ Hz}$), 133.84, 121.87 (dd, $J = 9.8, 2.9 \text{ Hz}$), 113.02, 111.68 (dd, $J = 22.2, 3.9 \text{ Hz}$), 107.95, 105.29, 104.91 (d, $J = 23.7 \text{ Hz}$), 101.73, 68.46, 31.95, 29.47, 29.37, 29.20, 26.13, 22.80, 14.25 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{F}_2\text{N}_1\text{O}_2 + \text{H}^+$: 362.1926, gef.: 362.1924.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2979, 2960, 2923, 2880, 2856, 2665, 2362, 2342, 1609, 1593, 1558, 1519, 1495, 1471, 1456, 1440, 1403, 1380, 1366, 1301, 1289, 1270, 1244, 1175, 1141, 1098, 1040, 1024, 1006, 965, 858, 849, 831, 806, 791, 755, 724, 647, 633, 606, 567, 535, 507, 480.

Imin Im-10i



4-Aminobenzonitril (43.30 mg, 0.37 mmol, 1 Äq.) und 4-Hexyloxybenzaldehyd (75.61 mg, 0.37 mmol, 1 Äq.) wurden bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Produkt wurde nach Umkristallisation in Methanol als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 109.71 g, 0.37 mmol, quan. (M = 306.41 g/mol)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.32 (s, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.81 (dq, *J* = 7.9, 6.6 Hz, 2H), 1.48 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.36 (dp, *J* = 7.1, 3.3 Hz, 4H), 0.96 – 0.88 (m, 3H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 162.75, 161.77, 156.58, 133.45, 131.18, 128.42, 121.76, 119.31, 115.00, 108.69, 68.45, 31.69, 29.23, 25.81, 22.73, 14.17 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₀H₂₂N₂O+H⁺: 307.1805, gef: 307.1800.

FT-IR (ATR): *ν* (cm⁻¹) = 2979, 2953, 2925, 2869, 2855, 2361, 2342, 2224, 1621, 1605, 1589, 1567, 1509, 1496, 1467, 1457, 1424, 1394, 1379, 1305, 1247, 1198, 1161, 1126, 1110, 1058, 1025, 984, 887, 852, 803, 753, 725, 670, 648, 602, 526, 512, 494, 478, 467, 419, 409.

Imin Im-10h



Ausbeute: 21.42 g, 0.04 mmol, quan. (M = 483.71 g/mol)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.46 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.11 (t, *J* = 9.2 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.74 – 6.65 (m, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.94 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.85 – 1.74 (m, 4H), 1.52 – 1.40 (m, 4H), 1.40 – 1.24 (m, 20H), 0.95 – 0.84 (m, 6H) ppm.

¹⁹F NMR (565 MHz, CDCl₃) δ = -123.82 (dd, *J* = 12.5, 9.3 Hz) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 162.04, 160.41, 160.38, 158.12, 158.01, 155.07, 133.08, 130.57, 129.32, 122.34, 122.30, 114.80, 110.63, 110.60, 103.18, 102.94, 68.72, 68.35, 32.07, 31.72, 29.81, 29.79, 29.74, 29.72, 29.53, 29.50, 29.31, 29.30, 26.16, 25.84, 22.84, 22.74, 14.27, 14.18.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₃₁H₄₆NO₂+H⁺: 484.3585, gef: 484.3591.

FT-IR (ATR): *ν* (cm⁻¹) = 2979, 2953, 2918, 2849, 2360, 2342, 1625, 1606, 1574, 1509, 1471, 1431, 1420, 1394, 1381, 1325, 1308, 1271, 1240, 1191, 1167, 1129, 1109, 1059, 1025, 1007, 997, 959, 876, 832, 823, 804, 788, 738, 721, 633, 592, 554, 526.

Imin Im-9h



Ausbeute: 28.08 g, 0.05 mmol, quan. ($M = 527.76$ g/mol)

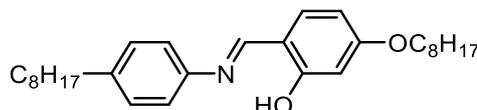
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13.76 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 7.27 – 7.16 (m, 2H), 6.75 – 6.66 (m, 2H), 6.52 – 6.44 (m, 2H), 3.99 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.95 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.85 – 1.73 (m, 4H), 1.44 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.39 – 1.24 (m, 24H), 0.89 (h, $J = 3.5$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 163.80, 163.58, 161.28 (d, $J = 3.1$ Hz), 158.67 (d, $J = 10.1$ Hz), 156.61 (d, $J = 250.5$ Hz), 133.41, 129.16 (d, $J = 10.0$ Hz), 121.42 (d, $J = 3.4$ Hz), 113.32, 110.89 (d, $J = 3.3$ Hz), 107.63, 103.13 (d, $J = 23.4$ Hz), 101.75, 68.78, 68.39, 32.07, 31.96, 29.79, 29.74, 29.71, 29.50, 29.37, 29.26, 29.24, 26.13, 22.84, 22.81 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{FNO}_3 + \text{H}^+$: 528.3847, gef: 528.3873.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2954, 2918, 2871, 2851, 2360, 2342, 1623, 1598, 1581, 1567, 1514, 1502, 1467, 1434, 1396, 1379, 1367, 1319, 1298, 1271, 1259, 1247, 1197, 1173, 1165, 1140, 1107, 1041, 1020, 1004, 966, 957, 869, 842, 817, 788, 768, 755, 739, 719, 644, 626, 611, 578, 553, 530, 482, 460, 449.

Imin Im-9f



Ausbeute: 191.01 mg, 0.44 mmol, quan. ($M = 437.67$ g/mol)

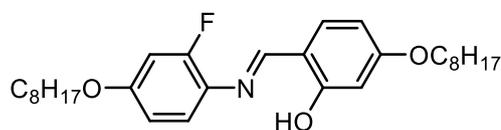
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13.91 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.24 (m, 1H), 7.22 – 7.16 (m, 4H), 6.50 – 6.44 (m, 2H), 3.99 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.65 – 2.59 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.84 – 1.74 (p, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.51 – 1.21 (m, 20H), 0.89 (m, 6H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 164.22, 163.60, 160.75, 146.05, 141.53, 133.44, 129.45, 120.91, 113.14, 107.63, 101.72, 68.37, 51.05, 35.65, 32.03, 31.95, 31.68, 29.62, 29.47, 29.44, 29.41, 29.37, 29.22, 26.14, 22.81, 14.25 ppm.

MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NO}_2 + \text{H}^+$: 438.34, gef: 438.35.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2953, 2912, 2849, 1616, 1594, 1561, 1507, 1467, 1406, 1383, 1304, 1252, 1183, 1132, 1023, 1006, 970, 851, 786, 758, 725, 640, 575, 537, 508, 463.

Imin Im-9b



Im-9b wurde nach der **ASV 3** synthetisiert.

Ausbeute: 19.71 mg, 0.04 mmol, 99 % (M = 471.65 g/mol)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 13.76 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 7.27 – 7.17 (m, 2H), 6.71 (d, *J* = 10.4 Hz, 2H), 6.47 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.02 – 3.92 (m, 4H), 1.78 (q, *J* = 6.9, 6.5 Hz, 4H), 1.48 – 1.27 (m, 20H), 0.92 – 0.86 (m, 6H) ppm.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -123.00 (t, *J* = 10.8 Hz, 2H).

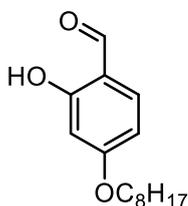
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 163.70 (d, *J* = 22.1 Hz), 161.29 (d, *J* = 3.6 Hz), 158.67 (d, *J* = 10.1 Hz), 157.85, 155.36, 133.41, 121.43 (d, *J* = 3.2 Hz), 113.32, 110.90 (d, *J* = 3.2 Hz), 107.64, 103.13 (d, *J* = 23.5 Hz), 101.75, 68.78, 68.39, 31.96, 29.48, 29.26, 29.23, 26.14, 22.80, 14.25 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₉H₄₂FNO₃+H⁺: 472.3221, gef.: 472.3225.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2941, 2917, 2845, 1623, 1601, 1579, 1567, 1514, 1471, 1393, 1364, 1340, 1328, 1284, 1274, 1257, 1239, 1215, 1184, 1130, 1114, 1043, 1019, 1003, 970, 957, 879, 851, 833, 819, 800, 761, 727, 716, 645, 622, 603, 577, 550, 523, 483, 471, 455.

6.6 Synthesen zu Kapitel 3.3

2-Hydroxy-4-(octyloxy)benzaldehyd (Ald-9)



Ald-9 wurde nach **ASV 1** hergestellt. Als Lösungsmittel wurde Aceton anstatt Acetonitril verwendet. Eluent für die Säulenchromatographie: DCM: Cy 4:1; $R_f = 0.5$. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten. Das gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[166]

Ausbeute: 1.28 g, 5.11 mmol, 71 % ($M = 250.34 \text{ g/mol}$)

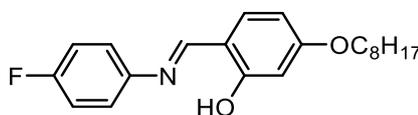
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 11.48$ (s, 1H), 9.70 (s, 1H), 7.41 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H), 6.53 (dd, $J = 8.7, 2.3 \text{ Hz}$, 1H), 6.41 (d, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 1H), 4.00 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H), 1.79 (q, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 2H), 1.49 – 1.25 (m, 10H), 0.89 (t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 194.45, 166.63, 164.69, 135.35, 115.15, 108.95, 101.20, 68.76, 31.93, 29.41, 29.34, 29.06, 26.06, 22.79, 14.24$ ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3 + \text{H}^+$: 251.1642, gef.: 251.1657.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3664, 2948, 2854, 1626, 1574, 1505, 1465, 1368, 1333, 1291, 1216, 1189, 1167, 1114, 1016, 984, 833, 804, 751, 712, 656, 634, 566, 531, 500, 461.

Salicyliden ImF



ImF wurde nach der **ASV 3** synthetisiert.

Ausbeute: 168.76 mg, 0.49 mmol, 84 % ($M = 343.44 \text{ g/mol}$)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta 13.55$ (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.27 – 7.11 (m, 3H), 7.09 – 7.06 (m, 2H), 6.50 – 6.47 (m, 2H), 4.0 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H), 1.80 (p, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 2H), 1.46 – 1.31 (m, 10H), 0.92 – 0.89 (m, 3H) ppm.

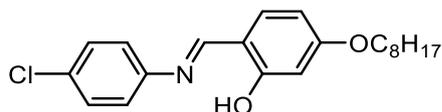
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta 163.76$ (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$), 163.08, 161.60, 159.82, 144.99, 133.62, 122.56, 122.45, 116.40, 116.10, 113.02, 107.80, 101.72, 68.43, 31.95, 29.46, 29.36, 29.22, 26.14, 22.79, 14.23 ppm.

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ -116.40 – -116.54 (m) ppm.

MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{FNO}_2+\text{H}^+$: 344.20, gef.: 344.20.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3059, 2956, 2920, 2845, 1590, 1561, 1502, 1465, 1403, 1298, 1251, 1181, 1128, 1095, 1021, 965, 857, 832, 780, 755, 723, 683, 643, 576, 523, 493, 462.

Salicyliden ImCl



ImCl wurde nach der **ASV 3** synthetisiert.

Ausbeute: 152.75 mg, 0.42 mmol, 86 % ($M = 359.89$ g/mol)

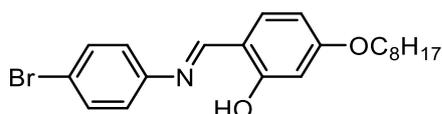
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 13.48 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 7.38 – 7.34 (m, 2H), 7.27 – 7.20 (m, 1H), 7.19 – 7.17 (m, 2H), 6.51 – 6.47 (m, 2H), 4.00 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.84 – 1.75 (p, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.46 – 1.29 (m, 10H), 0.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 163.97, 163.87, 162.03, 147.34, 133.75, 131.96, 129.59, 122.43, 112.97, 107.92, 101.72, 68.46, 31.95, 29.46, 29.36, 29.21, 26.13, 22.79, 14.23 ppm.

MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2+\text{H}^+$: 360.17, gef.: 360.19.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2960, 2920, 2850, 1610, 1565, 1508, 1461, 1391, 1362, 1340, 1286, 1235, 1187, 1120, 1088, 1006, 966, 887, 811, 755, 715, 683, 650, 586, 530, 491, 457, 428.

Salicyliden ImBr



ImBr wurde nach der **ASV 3** synthetisiert.

Ausbeute: 172.08 mg, 0.43 mmol, 99 % ($M = 404.35$ g/mol)

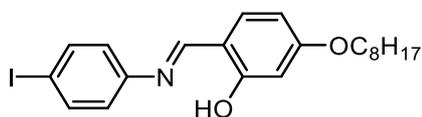
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 13.46 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.26 (m, 1H), 7.16 – 7.09 (m, 2H), 6.57 – 6.43 (m, 2H), 4.00 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.84 – 1.75 (p, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.51 – 1.23 (m, 10H), 0.94 – 0.85 (m, 3H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 163.98, 163.86, 162.06, 147.79, 133.78, 132.55, 122.82, 119.80, 112.94, 107.94, 101.67, 68.44, 31.94, 29.46, 29.36, 29.20, 26.12, 22.80, 14.24 ppm.

MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BrNO}_2+\text{H}^+$: 404.12, gef.: 404.13.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2957, 2918, 2852, 1612, 1566, 1510, 1468, 1398, 1361, 1339, 1283, 1242, 1188, 1167, 1121, 1069, 1005, 968, 948, 888, 822, 751, 721, 666, 569, 527, 489, 457, 409.

Salicyliden ImI



ImI wurde nach der **ASV 3** synthetisiert.

Ausbeute: 159.90 mg, 0.35 mmol, 99 % (M = 451.35 g/mol)

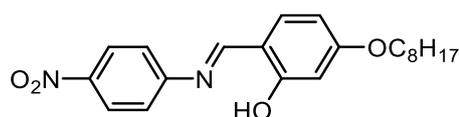
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 13.48 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 7.72 – 7.69 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.26 – 7.24 (m, 1H), 7.01 – 6.99 (m, 2H), 6.50 – 6.47 (m, 2H), 3.99 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.48 – 1.35 (p, J = 6.7 Hz, 2H), 1.32 – 1.28 (m, 10H), 0.91 – 0.87 (m, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 164.00, 163.90, 162.05, 148.44, 138.53, 138.05, 133.79, 123.18, 117.41, 112.93, 107.95, 101.67, 90.79, 68.44, 31.94, 26.12, 22.79, 14.25 ppm.

MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{INO}_2 + \text{H}^+$: 452.11, gef.: 452.10.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3071, 2954, 2919, 2852, 1611, 1564, 1509, 1464, 1398, 1359, 1337, 1284, 1240, 1190, 1118, 1055, 1003, 968, 886, 822, 756, 722, 656, 588, 565, 526, 490, 453, 403.

Salicyliden ImNO2



ImNO2 wurde nach der **ASV 3** synthetisiert.

Ausbeute: 120.68 mg, 0.33 mmol, 90 % (M = 370.45 g/mol)

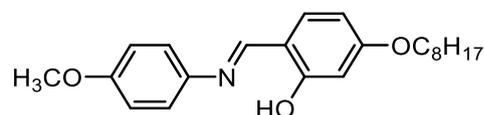
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 13.05 (s, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.29 (d, J = 9.14 Hz 2H), 7.37 – 7.27 (m, 3H), 6.56 – 6.48 (m, 2H), 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.79 (p, J = 6.7 Hz, 2H), 1.50 – 1.24 (m, 10H), 0.93 – 0.85 (m, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 164.88, 164.22, 164.11, 154.60, 145.84, 134.44, 125.36, 121.84, 112.77, 108.57, 101.71, 101.23, 68.61, 31.94, 29.44, 29.35, 29.17, 26.12, 22.79, 14.22 ppm.

MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$: 371.20, gef.: 371.19.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2929, 2919, 2848, 1622, 1576, 1551, 1504, 1469, 1431, 1404, 1379, 1332, 1295, 1254, 1193, 1173, 1002, 948, 852, 786, 751, 724, 682, 647, 604, 573, 515, 464, 416.

Salicyliden ImOMe



ImOMe wurde nach der **ASV 3** synthetisiert.

Ausbeute: 193.21 mg, 0.54 mmol, 96 % (M = 355.48 g/mol)

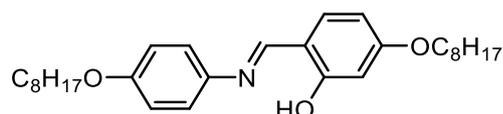
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 13.90 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 7.27 – 7.23 (m, 3H), 6.96 (dd, J = 7.1, 5.1 Hz, 2H), 6.50 – 6.46 (m, 2H), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.81 (p, J = 6.6 Hz, 2H), 1.33 (m, 10H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 3H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 163.86, 163.42, 159.80, 158.54, 141.67, 133.28, 122.15, 114.74, 113.24, 107.55, 101.75, 68.37, 55.68, 31.95, 29.47, 29.36, 29.25, 26.15, 22.80, 14.23 ppm.

MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. C₂₂H₂₉NO₃+H⁺: 356.22, gef.: 356.23.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2955, 2920, 2852, 1616, 1568, 1502, 1465, 1398, 1336, 1284, 1241, 1191, 1110, 1027, 968, 887, 832, 805, 758, 716, 647, 609, 586, 537, 477, 452.

Salicyliden ImOC8



ImOC8 wurde nach der **ASV 3** synthetisiert.

Ausbeute: 74.79 mg, 0.16 mmol, 91 % (M = 453.67 g/mol)

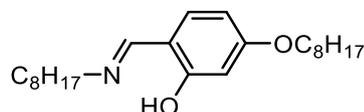
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 13.93 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 7.22 (m, 3H), 6.95 – 6.89 (m, 2H), 6.47 (m, 2H), 4.02 – 3.94 (m, 4H), 1.84 – 1.74 (m, 4H), 1.51 – 1.23 (m, 20H), 0.90 (m, 6H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 163.87, 163.36, 159.59, 158.12, 141.34, 133.24, 122.10, 115.29, 113.22, 107.51, 101.71, 68.48, 68.35, 31.96, 29.51, 29.47, 29.42, 29.38, 29.37, 29.23, 26.18, 26.14, 22.80, 14.24 ppm.

MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. C₂₉H₄₃NO₃+H⁺: 454.34, gef.: 454.33.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2920, 2853, 1618, 1568, 1513, 1468, 1396, 1361, 1337, 1289, 1246, 1191, 1118, 1023, 970, 889, 831, 786, 756, 719, 647, 579, 537, 467.

Salicyliden ImC8



ImC8 wurde nach der **ASV 3** synthetisiert bei einer Temperatur von 100 °C

Ausbeute: 155.71 mg, 0.43 mmol, 99 % (M = 361.57 g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 14.14 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.05 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.37 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 6.33 (dd, $J = 8.6, 2.4$ Hz, 1H), 3.95 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.51 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.77 (p, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.71 – 1.62 (p, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.48 – 1.21 (m, 20H), 0.87 (m, 6H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 167.76, 163.67, 163.26, 132.60, 111.99, 106.89, 102.11, 68.19, 57.31, 31.96, 31.01, 29.48, 29.44, 29.37, 29.35, 29.22, 27.21, 26.15, 22.80, 14.25 ppm.

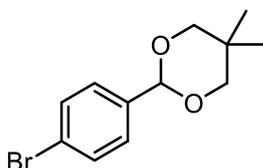
MS (DIP-APCI): m/z (%): alt.: ber. $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NO}_2 + \text{H}^+$: 362.31, gef: 362.33.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2922, 2852, 1624, 1577, 1512, 1467, 1406, 1376, 1338, 1286, 1222, 1186, 1169, 1112, 1026, 972, 831, 799, 722, 645, 612, 580, 505, 463.

6.7 Synthesen zu Kapitel 3.4

Die in diesem Kapitel synthetisierten Imine über Schmelzsynthesen liefen quantitativ ab. Daher werden auf Ausbeuten verzichtet.

2-(4-Bromophenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan



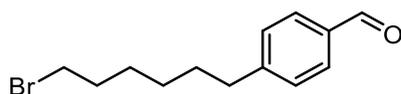
4-Brombenzaldehyd (3.00 g, 16.2 mmol, 1 Äq.), Neopentylglycol (1.86 g, 17.8 mmol, 1.1 Äq.) und *p*-Toluolsulfonsäure (0.06 g, 0.3 mmol, 0.02 Äq.) wurden in 30 mL Toluol gelöst und Molsieb wurde hinzugegeben (4 Å). Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden refluxiert und im Anschluss wurde sie auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden 50 mL Wasser hinzugegeben und die organische Phase wurde mit Wasser (2 x) und einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das Produkt wurde aus Hexan auskristallisiert und als weiße Nadeln erhalten. Das gemessene ^1H NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[167]

Ausbeute: 2.73 g, 10.04 mmol, 62 % (M = 271.15 g/mol)

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.57 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 5.41 (s, 1H), 3.70 – 3.59 (m, 4H), 1.17 (s, 3H), 0.75 (s, 3H) ppm.

4-(6-Bromohexyl)benzaldehyd (GB1)

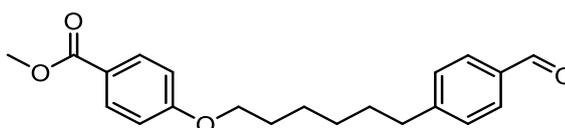


2-(4-Bromophenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan (1.5 g, 5.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 5 mL trockenem THF unter einer Argonatmosphäre vorgelegt. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und BuLi (1.6M in Hexan, 3.56 mL, 6.1 mmol, 1.1 Äq.) wurde tropfenweise hinzugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde für 30 Minuten gerührt, 1,6-Dibromhexan (3.35 mL, 22.1 mmol, 4 Äq.) hinzugegeben und für 14 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 mL Wasser versetzt und wurde mit Ethylacetat extrahiert (3 x 5 mL). Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wurde durch Filtration abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der erhaltene Niederschlag wurde mit 10 mL Tetrahydrofuran aufgenommen. Nach der Zugabe von 15 mL konzentrierter HCl wurde das Gemisch für 2 Stunden gerührt. Es wurde mit Ethylacetat extrahiert (3 x 5 mL) und mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach dem abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Cy: EA 8:2; R_f = 0.5) und als farbloses Öl erhalten. Das gemessene ^1H NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[168]

Ausbeute: 0.7 g, 2.59 mmol, 47 % (M = 269.18 g/mol).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.97 (s, 1H), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 3.40 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.70 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.86 (dt, J = 14.6, 6.8 Hz, 2H), 1.67 (ddd, J = 15.3, 8.3, 6.8 Hz, 2H), 1.52 – 1.44 (m, 2H), 1.41 – 1.32 (m, 2H) ppm.

Methylester der Carbonsäure GB3



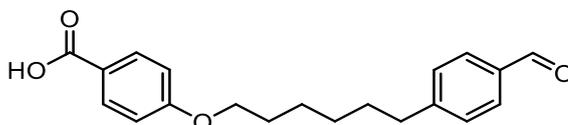
Der Methylester der Carbonsäure **GB3** wurde nach der **ASV 1** synthetisiert. Als Edukte wurden 4-(6-Bromohexyl)benzaldehyd (200 mg, 0.74 mmol, 1 Äq.) und Methylparaben (113 mg, 0.74 mmol, 1 Äq.) verwendet. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lösungsmittel für die Säulenchromatographie: Cy:EA 8:2; R_f = 0.2.

Ausbeute: 0.21 g, 0.61 mmol, 82 % (M = 340.42 g/mol).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.97 (s, 1H), 7.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.00 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.71 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.84 – 1.76 (m, 2H), 1.73 – 1.65 (m, 2H), 1.53 – 1.47 (m, 2H), 1.45 – 1.37 (m, 2H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 192.17, 167.06, 163.02, 150.31, 134.63, 131.74, 130.09, 129.23, 122.57, 114.19, 68.15, 52.00, 36.23, 31.09, 29.14, 29.05, 25.98 ppm.

Carbonsäure GB3



Der Methyl ester der Carbonsäure **GB3** (207 mg, 0.61 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 5 mL Tetrahydrofuran gelöst, 8 mL einer 10% NaOH-Lösung in Wasser zugegeben und für 14 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit konz. HCl angesäuert (pH ~1). Nachdem die erhaltene Lösung mit Ethylacetat extrahiert wurde, wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Anschluss vom Trockenmittel mittels Filtration befreit. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgetrennt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:MeOH 95:5; R_f = 0.3).

Ausbeute: 134 mg, 0.41 mmol, 67 % (M = 326.39 g/mol)

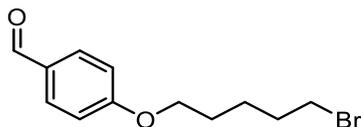
¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 12.58 (s, 1H), 9.95 (s, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.71 – 2.65 (m, 2H), 1.76 – 1.67 (m, 2H), 1.67 – 1.58 (m, 2H), 1.49 – 1.40 (m, 2H), 1.40 – 1.31 (m, 2H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ 192.68, 167.02, 162.27, 149.87, 134.23, 131.34, 129.65, 129.12, 122.82, 114.21, 67.70, 35.18, 30.45, 28.39, 28.27, 25.21. ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₀H₂₂O₄+Na⁺: 349.1410, gef: 349.1417.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2980, 2929, 2888, 2861, 2360, 234, 1682, 1604, 1576, 1509, 1471, 1429, 1388, 1330, 1306, 1296, 1280, 1254, 1210, 1167, 1149, 1114, 1065, 1021, 981, 954, 941, 921, 844, 828, 780, 768, 691, 646, 621, 551, 535, 505.

4-((5-Bromopentyl)oxy)benzaldehyd (GB2)



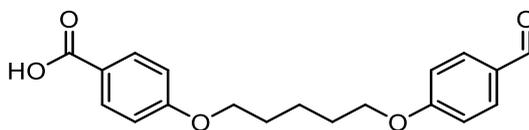
4-Hydroxybenzaldehyd (1.0 g, 8.2 mmol, 1 Äq.), 1,6-dibrompentan (5.6 g, 3.3 mL, 24.6 mmol, 3 Äq.) und K_2CO_3 (1.7 g, 12.3 mmol, 1.5 Äq.) wurden in 70 mL Acetonitril suspendiert und für 2 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und der Rückstand abfiltriert. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Cy:EA 7:3; $R_f = 0.2$). Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten. Das erhaltene $^1H/^{13}C$ NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[169]

Ausbeute: 1.98 g, 7.30 mmol, 89 % ($M = 271.15$ g/mol)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.88 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.44 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.01 – 1.89 (m, 2H), 1.91 – 1.79 (m, 2H), 1.71 – 1.58 (m, 2H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 190.94, 164.17, 132.13, 130.01, 114.85, 68.10, 33.60, 32.50, 28.37, 24.87 ppm.

Aldehyd von TBOCN



4-((5-Bromopentyl)oxy)benzaldehyd (500 mg, 1.8 mmol, 1 Äq.), Methylparabene (281 mg, 1.8 mmol, 1 Äq.) und K_2CO_3 (637 mg, 4.6 mmol, 2.5 Äq.) wurden in 20 mL Acetonitril suspendiert und für 2 Stunden refluxiert. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wurde der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgetrennt. 200 mg des Rohprodukts wurden in 40 mL eines 1:1 Gemischs aus Methanol und Wasser gelöst und mit NaOH (26 mg, 0.65 mmol, 1.1 Äq.), welches in 5 mL Wasser gelöst wurde, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 Stunden bei Raumtemperatur gemischt. Die Lösung wurde mit konz. HCl angesäuert (pH ~1) und der Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 183 mg, 0.5 mmol, 94 % ($M = 328.36$ g/mol)

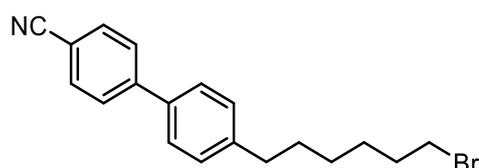
1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ 12.59 (s, 1H), 9.86 (s, 1H), 7.86 (dd, $J = 8.7, 6.5$ Hz, 4H), 7.12 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.12 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 1.86 – 1.76 (m, 4H), 1.62 – 1.53 (m, 2H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ 191.31, 167.02, 163.69, 162.26, 131.83, 131.34, 129.53, 114.93, 114.23, 67.96, 67.68, 28.21, 28.18, 22.08 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5+\text{Na}^+$: 351.1203, gef.: 351.1200.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 507, 619, 640, 656, 770, 809, 833, 849, 927, 943, 982, 1030, 1068, 1106, 1160, 1248, 1300, 1318, 1390, 1424, 1471, 1509, 1574, 1603, 1654, 1685, 1704, 2342, 2360, 2887, 2916, 2945, 2980.

4'-(6-bromohexyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile

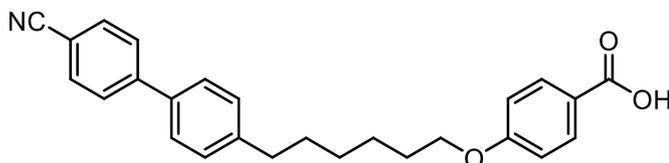


1,4-Dicyanobenzol (1.5 g, 11.7 mmol, 1 Äq.) wurde in 150 mL flüssigem Ammoniak bei -33 °C unter Argon gelöst. Natrium (0.6 g, 23.4 mmol, 2 Äq.) wurde portionsweise hinzugegeben und die Lösung wurde für 10 Minuten gerührt. Nach der Zugabe von Benzotrinitril (2.4 g, 2.4 mL, 23.4 mmol, 2 Äq.) wurde das Gemisch weitere 1.5 Stunden gerührt. 1,6-Dibromhexan (5.8 g, 3.6 mL, 23.4 mmol, 2 Äq.) wurde hinzugegeben und es wurde für weitere 1.5 Stunden gerührt. 150 mL Diethylether wurden zugegeben und das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Lösung mit 150 mL Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert (3 x 50 mL). Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt ($\text{Et}_2\text{O}:n\text{-hex}$ 2:6; $R_f = 0.3$). Das erhaltene farblose Öl wurde weiterhin mittels Vakuum Destillation aufgereinigt (80 °C, $1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar) und das Produkt als farbloses Öl erhalten. Es wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 0.85 g, 2.5 mmol, 21 % ($M = 342.28$ g/mol)

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.70 – 7.60 (m, 4H), 7.47 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 3.37 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.68 – 2.59 (m, 2H), 1.83 (s, 2H), 1.63 (s, 2H), 1.52 – 1.27 (m, 4H) ppm.

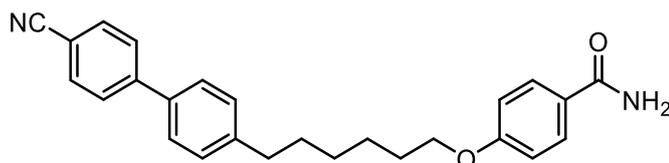
MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrN}+\text{H}^+$: 342.0852, gef.: 342.0850; ber. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrN}+\text{Na}^+$: 364.0672, gef.: 364.0671.

Carbonsäure CBBA

4'-((6-bromohexyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile (100 mg, 0.3 mmol, 1 Äq.), Methylparaben (44 mg, 0.3 mmol, 1 Äq) und K_2CO_3 (62 mg, 0.46 mmol, 1.5 Äq) wurden in 5 mL Dimethylformamid suspendiert und für 14 Stunden bei 90 °C gerührt. 150 mL Wasser wurden hinzugegeben und die Reaktionslösung mit Ethylacetat extrahiert (3 x 20 mL). Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 mL Ethanol aufgenommen und mit NaOH (500 mg, 12.5 mmol, 40 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 Stunde refluxiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 20 mL Wasser versetzt und 2 mL konz. HCl wurden hinzugegeben. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als weißer Feststoff erhalten. Das gemessene 1H NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[145]

Ausbeute: 0.74 g, 2.1 mmol, 18 % (M = 354.29 g/mol)

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.05 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.75 – 7.63 (m, 4H), 7.51 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.03 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.69 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.88 – 1.76 (m, 2H), 1.76 – 1.62 (m, 2H), 1.60 – 1.36 (m, 5H) ppm.

Carbonsäureamid CBCA

CBBA (50 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) wurde in 2 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Argon gelöst. $SOCl_2$ (30 mg, 0.02 mL, 0.25 mmol, 2 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und anschließend für 1 Stunde bei 50 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt

und eine NH_4OH -Lösung wurde zugetropft. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet und als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 48 mg, 0.12 mmol, 96 % ($M = 398.51 \text{ g/mol}$)

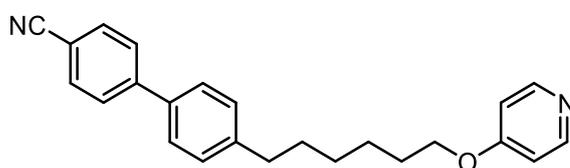
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.92 – 7.80 (m, 6H), 7.65 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H), 7.33 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.16 (s, 2H), 6.95 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H), 4.00 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H), 2.64 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H), 1.76 – 1.68 (m, 2H), 1.67 – 1.59 (m, 2H), 1.50 – 1.42 (m, 2H), 1.41 – 1.34 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 167.39, 161.01, 135.61, 132.83, 129.34, 129.16, 127.29, 126.95, 126.33, 118.95, 113.81, 67.53, 34.64, 30.73, 28.48, 28.27, 25.25 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{Na}^+$: 421.1886, gef.: 421-1890.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 480, 505, 518, 544, 559, 619, 649, 697, 723, 751, 808, 831, 847, 967, 997, 1006, 1029, 1056, 1103, 1125, 1146, 1179, 1262, 1303, 1398, 1419, 1458, 1473, 1494, 1519, 1542, 1572, 1604, 1638, 2224, 2342, 2359, 2854, 2925, 2970, 2979, 3170, 3377.

Pyridin CBN



CBN wurde nach der **ASV 2** synthetisiert. Als Edukte wurden 4'-(6-bromohexyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (100 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) und 4-pyridone (28 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) verwendet. Lösungsmittel für die Säulenchromatographie: MeOH:DCM 1:10; $R_f = 0.25$.

Ausbeute: 54 mg, 0.12 mmol, 96 % ($M = 365.47 \text{ g/mol}$)

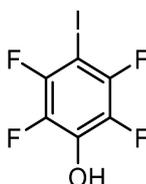
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.44 – 8.41 (m, 2H), 7.74 – 7.64 (m, 4H), 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 2H), 6.87 – 6.83 (m, 2H), 4.04 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H), 2.68 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H), 1.87 – 1.78 (m, 2H), 1.74 – 1.65 (m, 2H), 1.56 – 1.40 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 166.10, 149.83, 145.67, 143.52, 136.75, 132.73, 132.32, 129.32, 127.62, 127.27, 119.16, 110.73, 68.37, 35.62, 31.35, 30.96, 29.02, 28.87, 25.92 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} + \text{H}^+$: 357.1661, gef.: 357.1975.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 445, 458, 468, 485, 525, 545, 592, 632, 646, 670, 684, 722, 770, 813, 832, 924, 979, 1005, 1029, 1069, 1107, 1164, 1194, 1252, 1294, 1395, 1426, 1466, 1493, 150, 1604, 1637, 1670, 2224, 2342, 2359, 2854, 2928, 2980.

2,3,5,6-Tetrafluoro-4-iodophenol



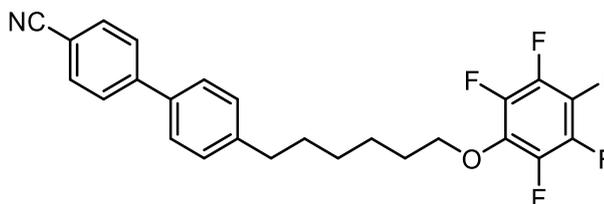
2,3,5,6-Tetrafluoro-4-iodophenol wurde nach einer modifizierten Synthesevorschrift von Wen *et al*^[170] hergestellt. Iodopentafluorobenzol (2.3 g, 1.05 mL, 7.82 mmol, 1 Äq.) und KOH (1.33 g, 24 mmol, 3 Äq.) wurden für 14 Stunden in *tert*-Butanol refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurden 40 mL Wasser zugegeben und mit konz. HCl angesäuert (pH ~1). Darauf folgend wurde mit Dichlormethan extrahiert (3 x 20 mL), mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten. Das erhaltene ¹H/¹⁹F NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[170]

Ausbeute: 1.85 g, 6.34 mmol, 81 % (M = 291.97 g/mol)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 11.65 (s, 1H) ppm.

¹⁹F NMR (282 MHz, DMSO-*d*₆) δ -124.42 – -124.78 (m, 2F), -158.50 – -158.73 (m, 2F) ppm.

Tetrafluoro-4-iodoether CBI



CBI wurde nach der **ASV 2** synthetisiert. Als Edukte wurden 4'-(6-bromohexyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (100 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) und 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodophenol (86 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) verwendet. Lösungsmittel für die Säulenchromatographie: Cy:EA 20:1; R_f = 0.3.

Ausbeute: 58 mg, 0.11 mmol, 36 % (M = 553.34 g/mol)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.72 – 7.66 (m, 4H), 7.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 4.23 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.68 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.81 – 1.76 (m, 2H), 1.72 – 1.66 (m, 2H), 1.54 – 1.49 (m, 2H), 1.44 – 1.39 (m, 2H) ppm.

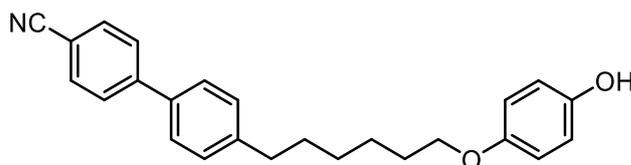
¹⁹F NMR (565 MHz, CDCl₃) δ -121.48 (d, *J* = 15.3 Hz, 2F), -154.40 (d, *J* = 15.6 Hz, 2F) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ 192.68, 167.02, 162.27, 149.87, 134.23, 131.34, 129.65, 129.12, 122.82, 114.21, 67.70, 35.18, 30.45, 28.39, 28.27, 25.21. ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₅H₂₀F₄INO+H⁺: 554.0599, gef.: 554.0591; ber. C₂₅H₂₀F₄INO+Na⁺: 576.0418, gef.: 576.0409.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 545, 804, 813, 942, 965, 1096, 1112, 1387, 1464, 1473, 2342, 2360, 2890, 2980.

Alkohol CBOH



CBOH wurde nach der **ASV 2** synthetisiert. Als Edukte wurden 4'-((6-bromohexyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (100 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) und Hydrochinon (96 mg, 0.87 mmol, 3 Äq.) verwendet. Lösungsmittel für die Säulenchromatographie: Cy:EA 12:1; R_f = 0.15.

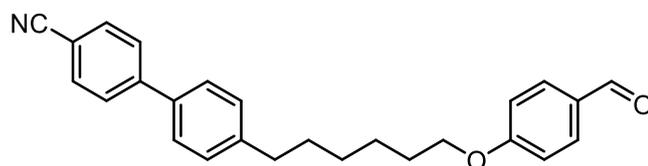
Ausbeute: 33 mg, 0.09 mmol, 31 % (M = 371.48 g/mol)

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.87 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.91 – 7.84 (m, 4H), 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.71 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.66 – 6.63 (m, 2H), 3.82 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.63 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.67 – 1.58 (m, 4H), 1.45 – 1.39 (m, 2H), 1.37 – 1.32 (m, 2H) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆) δ 151.49, 151.06, 144.62, 143.23, 135.62, 132.84, 132.18, 129.17, 127.31, 126.96, 115.69, 115.34, 109.68, 67.77, 34.69, 30.76, 28.77, 28.37, 25.37 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₅H₂₅NO₂+H⁺: 372.1958, gef.: 37.1953; ber. C₂₅H₂₅NO₂+Na⁺: 394.1777, gef.: 394.1775.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 516, 542, 561, 767, 802, 816, 969, 1025, 1056, 1099, 1180, 1210, 1250, 1356, 1394, 1444, 1463, 1473, 1493, 1509, 1604, 2234, 2341, 2359, 2852, 2920, 2971, 2980.

Aldehyd für CBOX

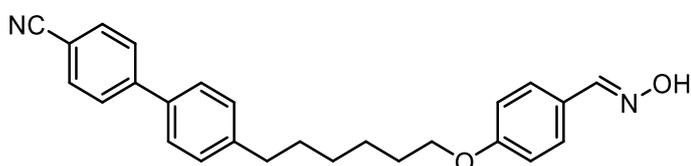
CBOXDer Aldehyd für wurde nach der **ASV 2** synthetisiert. Anstatt Dimethylformamid als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Als Edukte wurden 4'-(6-bromohexyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (100 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) und 4-Hydroxybenzaldehyd (36 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) verwendet. Lösungsmittel für die Säulenchromatographie: Cy:EA 8:2; $R_f = 0.4$.

Ausbeute: 87 mg, 0.23 mmol, 78 % ($M = 383.49$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.88 (s, 1H), 7.84 – 7.80 (m, 2H), 7.74 – 7.64 (m, 4H), 7.51 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.04 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.69 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.87 – 1.79 (m, 2H), 1.74 – 1.66 (m, 2H), 1.58 – 1.40 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 190.97, 164.35, 145.70, 143.60, 136.74, 132.74, 132.16, 129.95, 129.33, 127.63, 127.28, 119.18, 114.88, 110.75, 68.43, 35.64, 31.38, 29.12, 29.07, 25.99 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_2 + \text{H}^+$: 384.1958, gef.: 384.1956; ber. $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_2 + \text{Na}^+$: 406.1777, gef.: 406.1777.

Oxim CBOX

CBOX (50 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) und Hydroxylamine (14 mg, 0.20 mmol, 1.5 Äq.) wurden in 5 mL ethanol gelöst. NaOAc (16 mg, 0.20 mmol, 1.5 eq), welches zuvor in 2 mL Wasser gelöst wurde, wurde der Reaktion hinzugesetzt und das Reaktionsgemisch wurde für 5 Stunden refluxiert. 10 mL Wasser wurden zugegeben und es wurde mit Ethylacetat extrahiert (3 x 10 mL). Die organische Phase wurde mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wurde entfernt und abschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 42 mg, 0.11 mmol, 81 % (M = 398.51 g/mol)

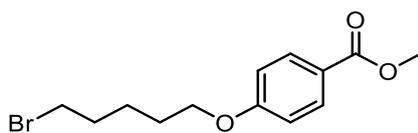
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.94 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.92 – 7.83 (m, 4H), 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.97 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.64 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.75 – 1.67 (m, 2H), 1.67 – 1.58 (m, 2H), 1.50 – 1.41 (m, 2H), 1.40 – 1.33 (m, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 159.54, 147.66, 144.59, 143.19, 135.60, 132.83, 129.16, 127.83, 127.29, 126.95, 125.46, 118.95, 114.66, 109.67, 67.43, 34.64, 30.72, 28.51, 28.28, 25.27.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₆H₂₆N₂O₂+H⁺: 399.2067, gef: 399.2065; ber. C₂₆H₂₆N₂O₂+Na⁺: 421.1886, gef: 421.1886.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 457, 526, 620, 635, 713, 725, 811, 829, 872, 926, 954, 1113, 1170, 1250, 1305, 1396, 1420, 1459, 1472, 1493, 1514, 1574, 1603, 2342, 2359, 2853, 2929, 2980.

Methyl 4-[(5-bromopentyl)oxy]benzoat

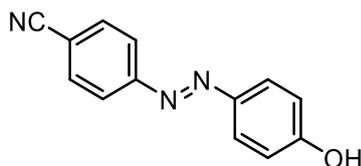


Methyl 4-[(5-bromopentyl)oxy]benzoat wurde nach **ASV 1** synthetisiert. Als Edukte wurden Methylparabene (2.0 g, 13.2 mmol, 1 Äq.) und 1,5-Dibrompentan (9 g, 5.2 mL, 39.5 mmol, 1 Äq.) verwendet. Lösungsmittel für die Säulenchromatographie: *n*-hex:EA 7:2; R_f = 0.45. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 3.1 g, 10.3 mmol, 78 % (M = 300.04 g/mol)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 3.44 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.01 – 1.86 (m, 2H), 1.89 – 1.76 (m, 2H), 1.71 – 1.56 (m, 2H) ppm.

4-[2-(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]benzonnitril



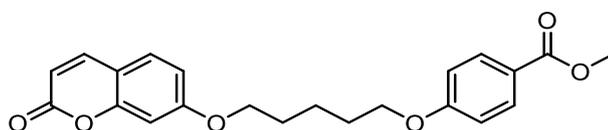
4-[2-(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]benzonnitril wurde nach einer modifizierten Synthesvorschrift von Wei *et al*^[171] hergestellt.. 4-Aminobenzonitrile (2.0 g, 16.93 mmol, 1 eq) wurden in 8.5 mL Wasser suspendiert und 4.3 mL konz. HCl wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf – 10 °C gekühlt und eine Lösung aus NaNO₂ (1.4 g, 20.3 mmol, 1.2 Äq.) in 5 mL Wasser wurde

langsam zugetropft, sodass die Temperatur nicht 5 °C übersteigt. Anschließend wurde die Lösung noch für eine weitere Stunde gerührt. Eine Lösung aus Phenol (1.6 g, 16.9 mmol, 1 Äq.) und NaOH (1.4 g, 35 mmol, 2.1 Äq.) in 35 mL Wasser wurde der Lösung tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit 100 mL Wasser versetzt und erhaltene Rückstand wurde abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten. Das gemessene ^1H NMR-Spektrum stimmt mit der Literatur überein.^[171]

Ausbeute: 3.4 g, 15.2 mmol, 90 % (M = 223.07 g/mol)

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.54 (s, 1H), 8.02 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.9 Hz, 2H) ppm.

Carbonsäuremethylester von 2

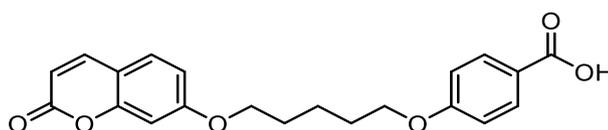


Methyl 4-[(5-bromopentyl)oxy]benzoat (500 mg, 1.66 mol, 1 Äq.), Umbelliferon (269 mg, 1.66 mmol, 1 Äq.) und K_2CO_3 (344 mg, 2.49 mmol, 1.5 eq) wurden in 30 mL Dimethylformamid suspendiert und für 72 Stunden bei 90 °C gerührt. Die noch heiße Reaktionslösung wurde in 1.2 L Wasser hinzugegeben und der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als rosaner Feststoff erhalten und wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 470 mg, 1.23 mmol, 74 % (M = 382.41 g/mol)

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 7.99 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.02 – 6.89 (m, 2H), 6.28 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 4.15 – 4.03 (m, 4H), 3.81 (s, 3H), 1.88 – 1.73 (m, 4H), 1.65 – 1.52 (m, 2H) ppm.

Carbonsäure 2



Der Carbonsäuremethylester von **2** (300 mg, 0.78 mmol, 1 Äq.) und NaOH (1 g, 25 mmol) wurden in Ethanol gelöst und für eine Stunde refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit konz. HCl angesäuert und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene

Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als rosaner Feststoff erhalten.

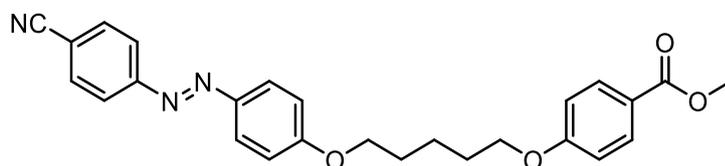
Ausbeute: 261 mg, 0.71 mmol, 90 % (M = 223.07 g/mol)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.55 (s, 1H), 7.97 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.60 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 8.9 Hz, 3H), 6.93 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 6.26 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 4.05 (s, 4H), 1.88 – 1.71 (m, 4H), 1.64 – 1.49 (m, 2H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 166.93, 162.22, 161.82, 160.24, 155.38, 144.27, 131.27, 129.41, 122.78, 114.18, 112.68, 112.34, 112.21, 101.11, 68.16, 67.64, 28.16, 28.08, 22.03 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₁H₂₀O₆+H⁺: 369.1333, gef.: 369.1330; ber. C₂₁H₂₀O₆+Na⁺: 391.1152, gef.: 391.1152.

Carbonsäuremethylester von 3

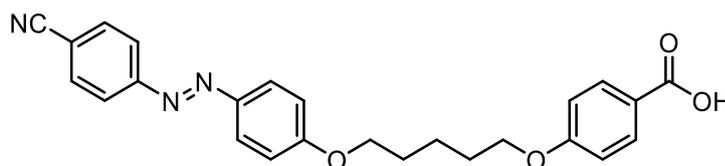


Methyl 4-[(5-bromopentyl)oxy]benzoat (500 mg, 1.66 mol, 1 Äq.), 4-[2-(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]benzonitril (370 mg, 1.66 mmol, 1 Äq.) und K₂CO₃ (344 mg, 2.49 mmol, 1.5 Äq.) wurden in 30 mL Dimethylformamid suspendiert und für 72 Stunden bei 90 °C gerührt. Die noch heiße Reaktionslösung wurde in 1.2 L Wasser hinzugegeben und der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten und wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 207 mg, 0.47 mmol, 28 % (M = 443.50 g/mol)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.97 – 7.79 (m, 6H), 7.15 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.18 – 3.98 (m, 4H), 3.79 (s, 3H), 1.90 – 1.72 (m, 4H), 1.67 – 1.48 (m, 2H) ppm.

Carbonsäure 3



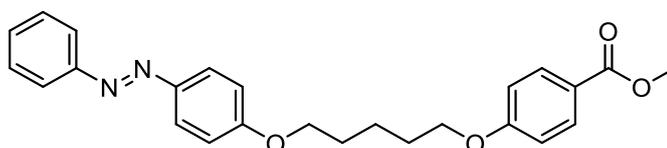
Der Carbonsäuremethylester von 3 (150 mg, 0.34 mmol, 1 Äq.) und NaOH (1 g, 25 mmol) wurden in Ethanol gelöst und für eine Stunde refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit konz.

HCl angesäuert und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als rosaner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 56 mg, 0.13 mmol, 38 % (M = 429.48 g/mol)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.55 (s, 1H), 7.97 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.60 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 8.9 Hz, 3H), 6.93 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 6.26 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 4.05 (s, 4H), 1.88 – 1.71 (m, 4H), 1.64 – 1.49 (m, 2H).

Carbonsäuremethylester von 5

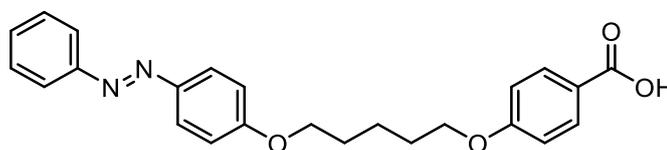


Methyl 4-[(5-bromopentyl)oxy]benzoat (500 mg, 1.66 mol, 1 Äq), 4-hydroxyazobenzol (329 mg, 1.66 mmol, 1 Äq.) und K₂CO₃ (344 mg, 2.49 mmol, 1.5 Äq.) wurden in 30 mL Dimethylformamid suspendiert und für 72 Stunden bei 90 °C gerührt. Die noch heiße Reaktionslösung wurde in 1.2 L Wasser hinzugegeben und der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten und wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Yield: 160 mg, 0.38 mmol, 23 % (M = 418.49 g/mol)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.97 – 7.79 (m, 6H), 7.64 – 7.49 (m, 3H), 7.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.18 – 4.00 (m, 4H), 3.80 (s, 3H), 1.91 – 1.69 (m, 4H), 1.67 – 1.48 (m, 2H) ppm.

Carbonsäure 5



Der Carbonsäuremethylester von **5** (152 mg, 0.36 mmol, 1 Äq.) und NaOH (1 g, 25 mmol) wurden in Ethanol gelöst und für eine Stunde refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit konz. HCl angesäuert und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als rosaner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 130 mg, 0.32 mmol, 89 % (M = 404.47 g/mol)

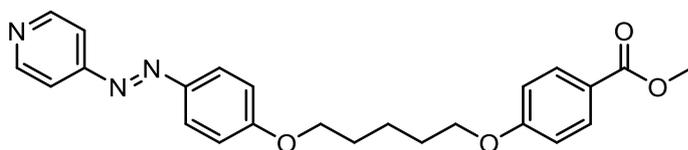
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 12.57 (s, 1H), 7.92 – 7.78 (m, 6H), 7.62 – 7.46 (m, 3H), 7.12 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.16 – 4.01 (m, 4H), 1.91 – 1.74 (m, 4H), 1.65 – 1.52 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 166.93, 162.23, 161.45, 151.99, 146.02, 131.28, 129.32, 129.04, 124.53, 122.78, 122.17, 115.02, 114.19, 67.90, 67.66, 28.24, 28.21, 22.08 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$: 405.1809, gef.: 405.1809.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 408, 427, 445, 458, 468, 506, 528, 547, 631, 646, 669, 684, 721, 769, 787, 809, 835, 847, 896, 926, 939, 981, 1031, 1066, 1108, 1124, 1140, 1169, 1251, 1293, 1319, 1392, 1426, 1470, 1501, 1514, 1542, 1578, 1604, 1682, 2342, 2359, 2540, 2658, 2884, 2912, 2949, 2980.

Carbonsäuremethylester von 4

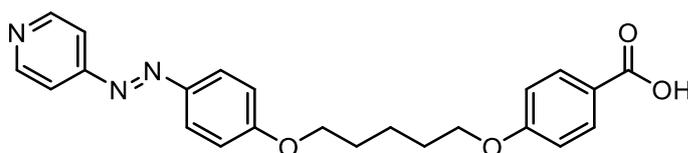


Methyl 4-[(5-bromopentyl)oxy]benzoat (500 mg, 1.66 mol, 1 Äq.), 4-[2-(4-Pyridinyl)diazenyl]phenol (230 mg, 1.66 mmol, 1 Äq.) und K_2CO_3 (344 mg, 2.49 mmol, 1.5 Äq.) wurden in 30 mL Dimethylformamid suspendiert und für 72 Stunden bei 90 °C gerührt. Die noch heiße Reaktionslösung wurde in 1.2 L Wasser hinzugegeben und der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten und wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 454 mg, 1.08 mmol, 65 % ($M = 419.48$ g/mol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.78 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.73 – 7.65 (m, 2H), 7.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 4.18 – 4.03 (m, 4H), 3.79 (s, 3H), 1.90 – 1.74 (m, 4H), 1.65 – 1.52 (m, 2H) ppm.

Carbonsäure 4



Der Carbonsäuremethylester von 4 (450 mg, 1.07 mmol, 1 Äq.) und NaOH (2 g, 50 mmol) wurden in Ethanol gelöst und für eine Stunde refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit konz.

HCl angesäuert und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als rosaner Feststoff erhalten.

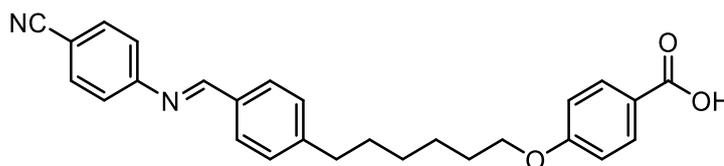
Ausbeute: 130 mg, 0.32 mmol, 89 % (M = 404.47 g/mol)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.58 (s, 1H), 8.79 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.15 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.08 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.88 – 1.78 (m, 4H), 1.65 – 1.56 (m, 2H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 167.02, 162.66, 162.29, 156.76, 151.36, 146.05, 131.35, 125.48, 122.82, 115.85, 115.29, 114.25, 68.11, 67.70, 28.23, 22.10 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₄H₂₄N₂O₂+H⁺: 406.1761, gef.: 406.1762.

Carbonsäure TBCN



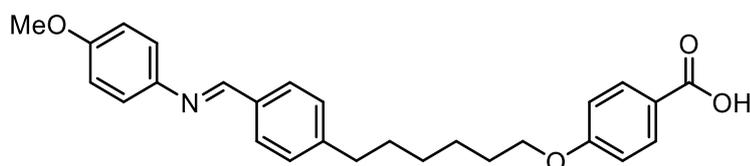
GB3 (15.00 mg, 0.05 mmol, 1 Äq.) und 4-Aminobenzonitril (5.43 mg, 0.05 mmol, 1 Äq.) wurden bei 160 °C für eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.36 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.71 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.81 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.70 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.51 (q, *J* = 7.6, 7.1 Hz, 2H), 1.43 (q, *J* = 8.6, 8.1 Hz, 2H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.86, 163.70, 162.41, 156.39, 147.79, 133.48, 133.40, 132.47, 129.43, 129.21, 121.72, 114.36, 68.24, 36.07, 31.18, 29.10, 28.97, 25.98 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₇H₂₆N₂O₃+H⁺: 427.2016, gef: 427.2014.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3474, 3370, 3212, 2214, 1620, 1600, 1513, 1441, 1314, 1174, 1136, 824, 694, 543, 481.

Carbonsäure TBOMe

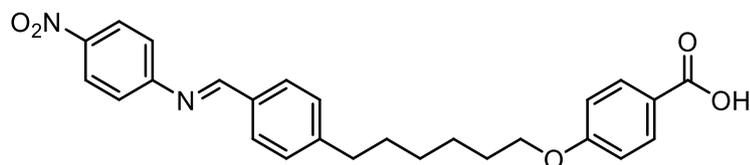
GB3 (15.0 mg, 0.05 mmol, 1 Äq.) und 4-Methoxyanilin (5.66 mg, 0.05 mmol, 1 Äq.) wurden bei 160 °C für eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.45 (s, 1H), 8.05 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.93 (dd, *J* = 8.8, 3.6 Hz, 4H), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.69 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.81 (p, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.69 (p, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.52 (p, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.48 – 1.36 (m, 2H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 192.18, 171.04, 163.74, 158.64, 158.28, 146.32, 145.28, 134.32, 132.48, 129.00, 128.79, 122.29, 114.51, 114.34, 68.28, 55.65, 36.00, 31.25, 29.13, 29.01, 25.98 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₇H₂₉NO₄+H⁺: 432.2169, gef.: 432.2172.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2925, 2854, 2541, 1667, 1622, 1603, 1577, 1502, 1463, 1427, 1392, 1331, 1288, 1243, 1193, 1167, 1104, 1026, 969, 885, 828, 771, 753, 728, 693, 644, 542, 502, 479.

Carbonsäure TBNO2

GB3 (10.07 mg, 0.03 mmol, 1 Äq.) und 4-Nitroanilin (4.26 mg, 0.03 mmol, 1 Äq.) wurden bei 160 °C für eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

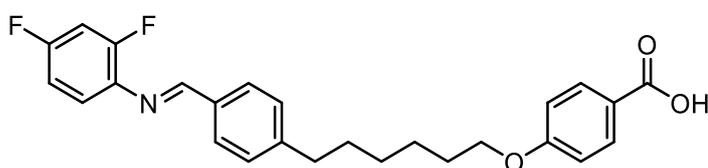
Ein ¹³C-NMR konnte aufgrund von Zersetzung in Lösung nicht vermessen werden. Es waren Verunreinigungen des Aldehyds und Amins zu erkennen.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 12.59 (s, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.28 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.92 – 7.84 (m, 4H), 7.48 – 7.35 (m, 4H), 6.98 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 4.02 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.68 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.78 – 1.68 (m, 2H), 1.68 – 1.60 (m, 2H), 1.49 – 1.41 (m, 2H), 1.41 – 1.33 (m, 2H) ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $C_{26}H_{26}N_2O_5+H^+$: 447.1914, gef: 447.1914.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2929, 2851, 1676, 1624, 1600, 1580, 1568, 1507, 1460, 1428, 1336, 1297, 1254, 1193, 1167, 1107, 1065, 980, 942, 888, 843, 770, 754, 693, 645, 541, 508.

Carbonsäure TBDiF



GB3 (11.53 mg, 0.04 mmol, 1 Äq.) und 2,4-Difluoranilin (4.56 mg, 0.04 mmol, 1 Äq.) wurden in Toluol gelöst und Molsieb (4 Å) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 Stunden refluxiert. Das Molsieb wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten. Ein ¹³C-NMR konnte aufgrund von Zersetzung in Lösung nicht vermessen werden. Es waren Verunreinigungen des Aldehyds und Amins zu erkennen.

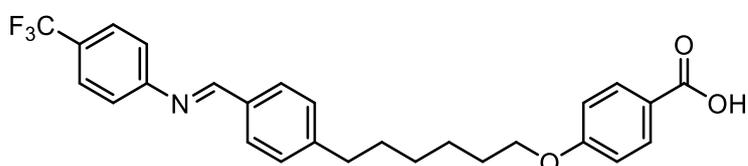
¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.47 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 8.04 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.82 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.20 – 7.09 (m, 1H), 6.94 – 6.85 (m, 3H), 4.02 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.70 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.80 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.68 (q, J = 7.7 Hz, 2H), 1.51 (q, J = 7.6, 7.1 Hz, 2H), 1.47 – 1.38 (m, 2H) ppm.

¹⁹F NMR (376 MHz,) δ -114.15 (d, J = 7.0 Hz), -122.01 (d, J = 6.2 Hz).

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. $C_{26}H_{25}F_2NO_3+H^+$: 438.1875, gef.: 438.1884.

FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2931, 2855, 2660, 2543, 1672, 1627, 1604, 1577, 1512, 1496, 1470, 1428, 1389, 1348, 1330, 1295, 1254, 1211, 1200, 1167, 1140, 1099, 1053, 1022, 982, 964, 941, 918, 882, 844, 824, 786, 769, 726, 693, 645, 631, 552, 505, 476.

Carbonsäure TBCF3



GB3 (10.45 mg, 0.03 mmol, 1 Äq.) und 4-(trifluormethyl)anilin (5.16 mg, 0.03 mmol, 1 Äq.) wurden bei 160 °C für eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.39 (s, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.71 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.85 – 1.78 (m, 2H), 1.74 – 1.66 (m, 2H), 1.57 – 1.49 (m, 2H), 1.47 – 1.39 (m, 2H).

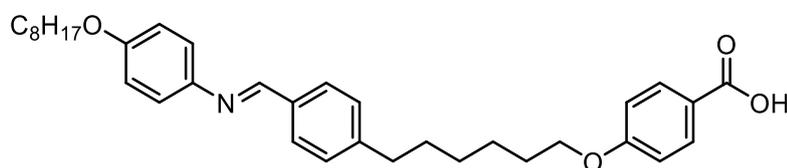
¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -61.95 ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 170.62, 163.71, 162.02, 147.42, 133.62, 132.48, 130.09, 129.29, 129.23, 129.15, 126.51, 126.47, 121.39, 121.13, 114.34, 68.26, 36.05, 31.20, 29.12, 28.99, 25.98 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₇H₂₆F₃NO₃+H⁺: 470.1938, gef: 470.2011.

FT-IR (ATR): *ν* (cm⁻¹) = 2934, 2855, 1671, 1631, 1602, 1571, 1513, 1426, 1319, 1293, 1254, 1164, 1117, 1104, 1064, 1011, 981, 945, 887, 842, 825, 771, 727, 694, 644, 598, 551, 529, 506, 479.

Carbonsäure TBOC8



GB3 (6.73 mg, 0.02 mmol, 1 Äq.) und 4-Octyloxyanilin (4.56 mg, 0.02 mmol, 1 Äq.) wurden bei 160 °C für eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

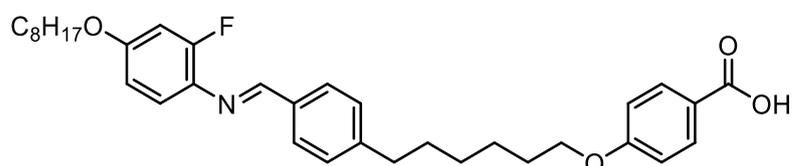
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.45 (s, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.27 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.94 – 6.89 (m, 4H), 4.01 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.68 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.86 – 1.75 (m, 4H), 1.74 – 1.64 (m, 2H), 1.56 – 1.21 (m, 14H), 0.91 – 0.86 (m, 3H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 170.39, 163.71, 158.45, 157.90, 146.26, 145.06, 134.37, 132.46, 128.98, 128.76, 122.26, 121.38, 115.11, 114.34, 68.45, 68.28, 36.00, 31.97, 31.25, 29.53, 29.47, 29.40, 29.14, 29.02, 26.21, 25.99, 22.81, 14.26 ppm.

MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₃₄H₄₃NO₄+H⁺: 530.3265, gef.: 530.3273.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2923, 285, 2663, 2554, 1670, 1623, 1604, 1577, 1502, 1466, 1427, 1391, 1287, 1243, 1193, 1169, 1106, 1027, 1000, 970, 884, 830, 798, 771, 728, 694, 645, 540, 504.

Carbonsäure TBOC8F



GB3 (6.37 mg, 0.02 mmol, 1 Äq.) und 2-Fluor-4-octyloxyanilin (4.67 mg, 0.02 mmol, 1 Äq.) wurden bei 160 °C für eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.51 (s, 1H), 8.04 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.26 (d, 2H, Überlappung mit CDCl₃), 7.13 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.73 – 6.67 (m, 2H), 4.02 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 3.94 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.69 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.80 (dt, J = 11.7, 7.6 Hz, 4H), 1.69 (p, J = 7.6 Hz, 3H), 1.54 – 1.26 (m, 14H), 0.92 – 0.87 (m, 3H) ppm.

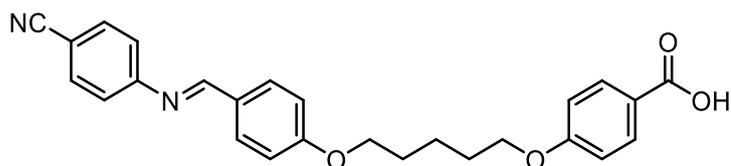
¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -123.60 (dd, J = 12.8, 9.4 Hz) ppm.

¹³C NMR (101 MHz,) δ 170.22, 163.72, 160.89 (d, J = 3.1 Hz), 146.64, 134.25, 132.47, 128.98, 128.92, 122.41 (d, J = 3.8 Hz), 121.31, 114.63 – 114.08 (m), 110.64 (d, J = 2.5 Hz), 103.19, 102.95, 68.72, 68.28, 36.02, 31.96, 31.24, 29.49, 29.38, 29.31, 29.14, 29.01, 26.16, 25.99, 22.81, 14.25 ppm.

MS (ESI): m/z (%): positiv: ber. C₃₄H₄₂FNO₄+H⁺: 548.3171, gef: 548.3175.

FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2924, 2853, 2656, 2536, 1670, 1625, 1604, 1577, 1512, 1499, 1466, 1427, 1391, 1317, 1290, 1254, 1193, 1161, 1115, 1104, 1026, 1001, 959, 881, 846, 826, 772, 747, 729, 694, 645, 631, 622, 552, 506.

Carbonsäure TBOCN



Der Aldehyd von **TBOCN** (13.90 mg, 0.04 mmol, 1 Äq.) und 4-Octyloxyanilin (5.00 mg, 0.04 mmol, 1 Äq.) wurden bei 180 °C für eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.32 (s, 1H), 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.08 (t, *J* = 6.2 Hz, 4H), 1.96 – 1.87 (m, 4H), 1.75 – 1.66 (m, 2H) ppm.

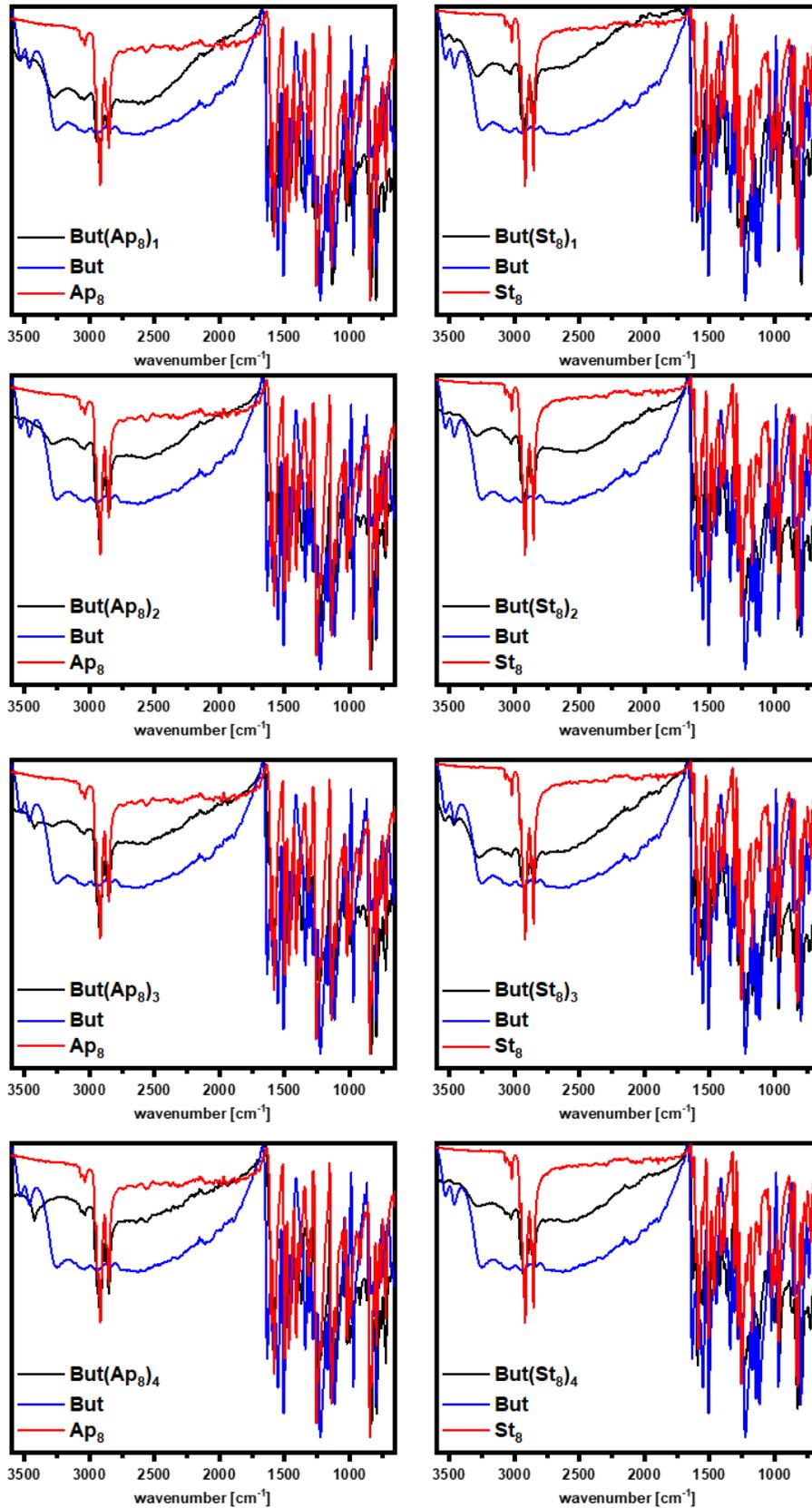
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.46, 161.71, 133.46, 132.49, 131.20, 128.58, 121.76, 114.98, 114.35, 68.10, 28.97, 22.84 ppm.

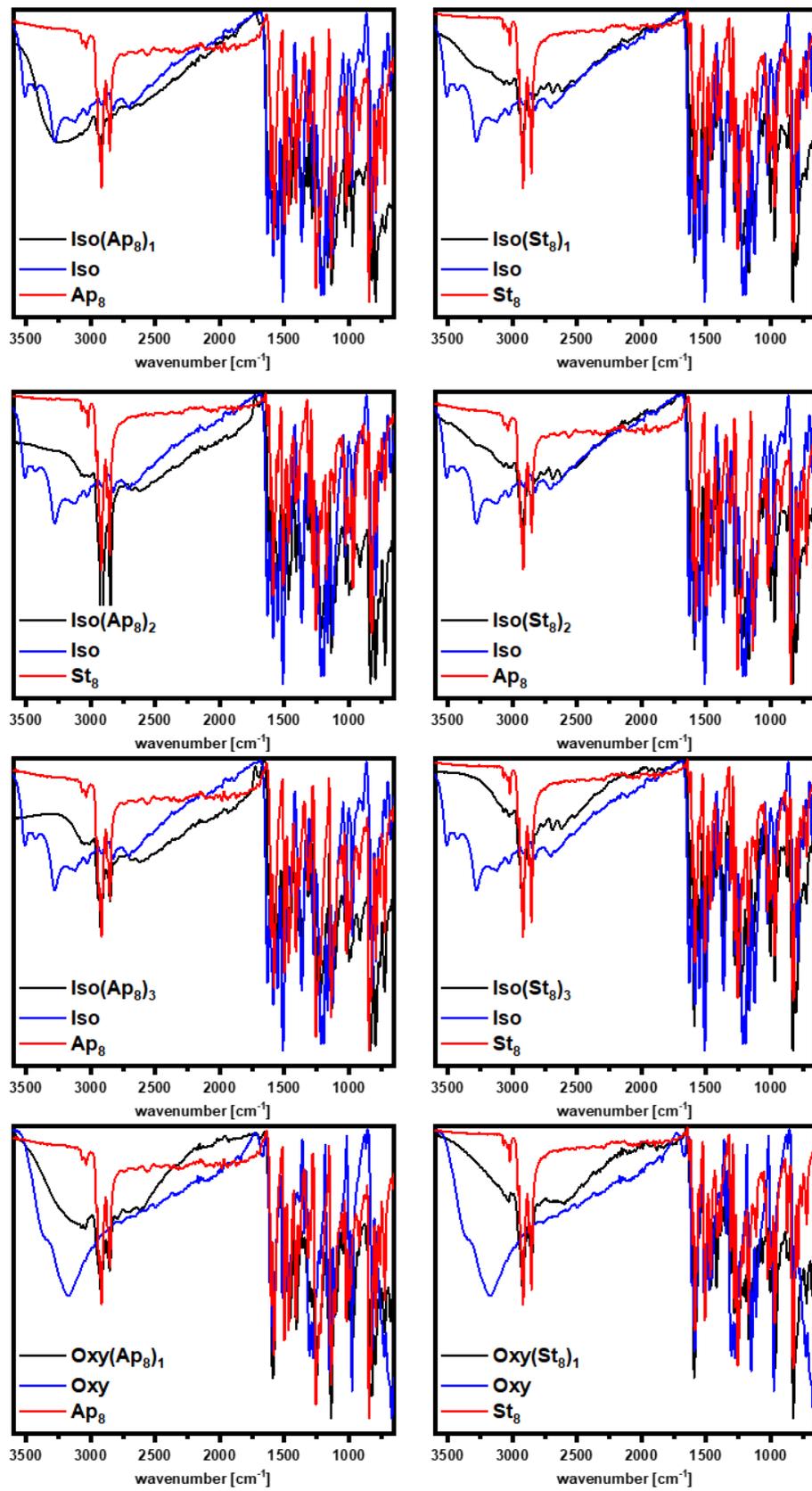
MS (ESI): *m/z* (%): positiv: ber. C₂₆H₂₄N₂O₄+H⁺: 429.1809, gef.: 429.1809.

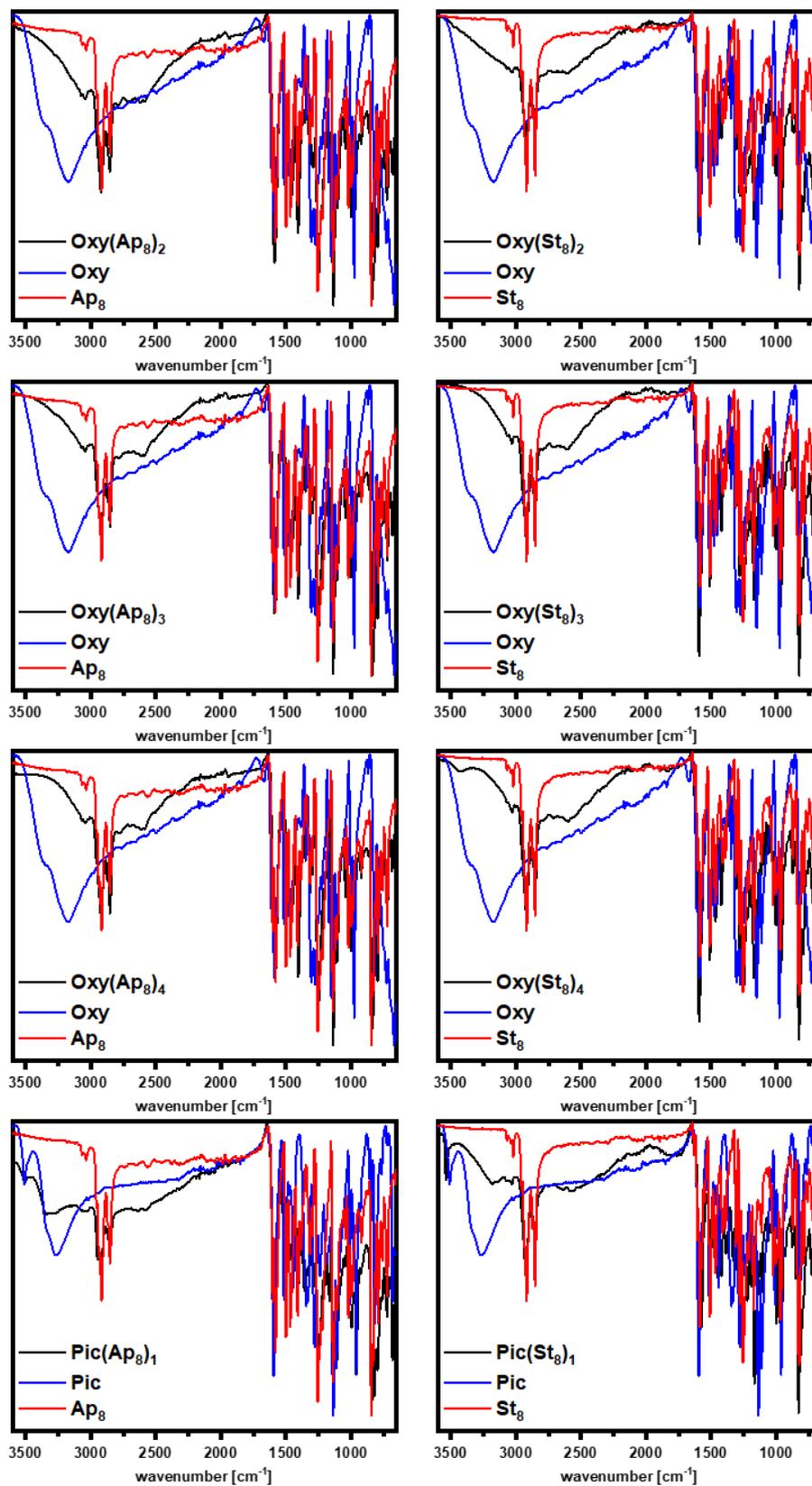
FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2943, 2866, 2220, 1672, 1626, 1604, 1588, 1567, 1508, 1495, 1469, 1423, 1397, 1297, 1249, 1161, 1123, 1107, 1067, 1031, 1013, 981, 925, 886, 843, 812, 770, 739, 695, 644, 632, 560, 528, 505, 457, 419.

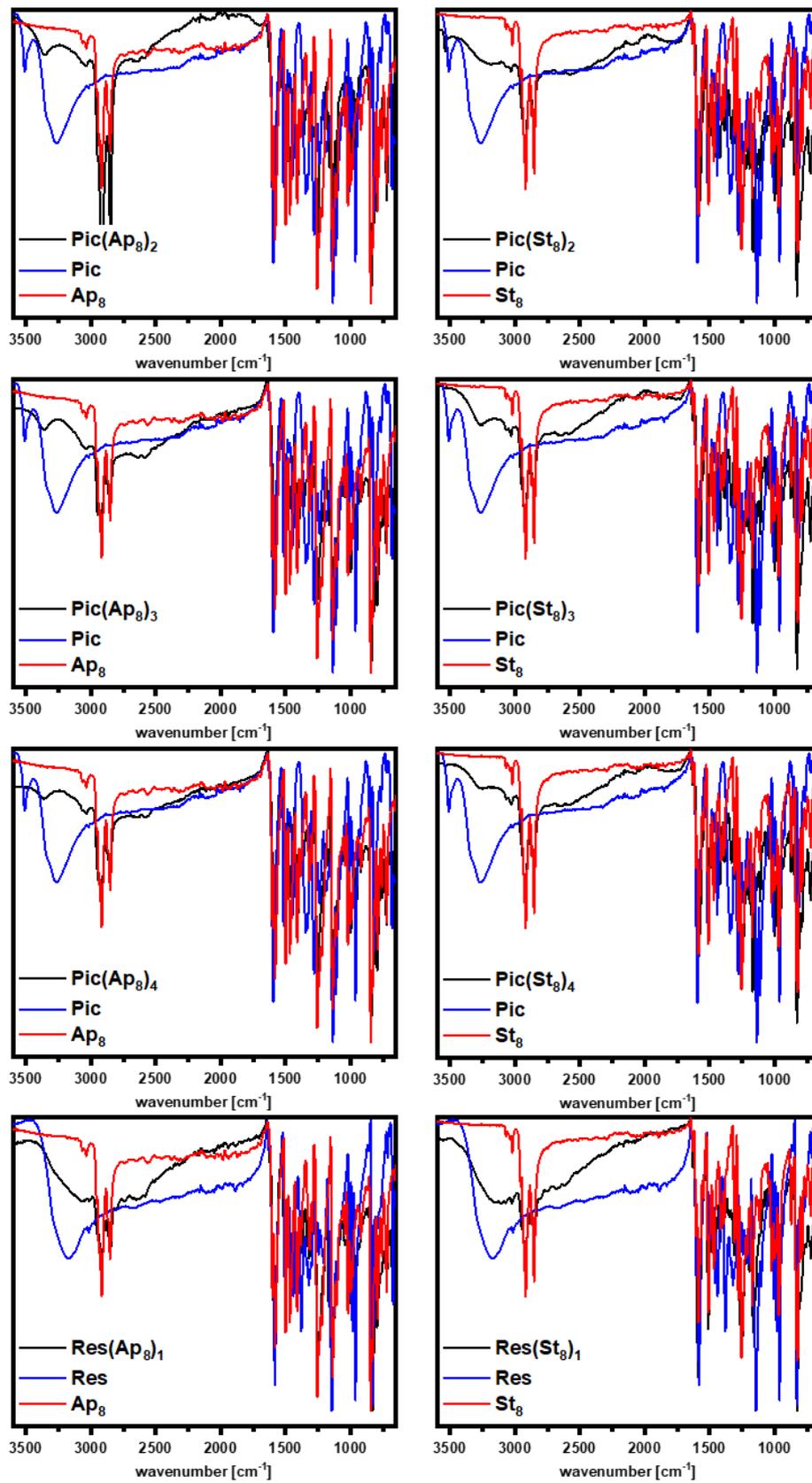
7 Anhang

Zusätzliche Informationen zu Kapitel 3.1









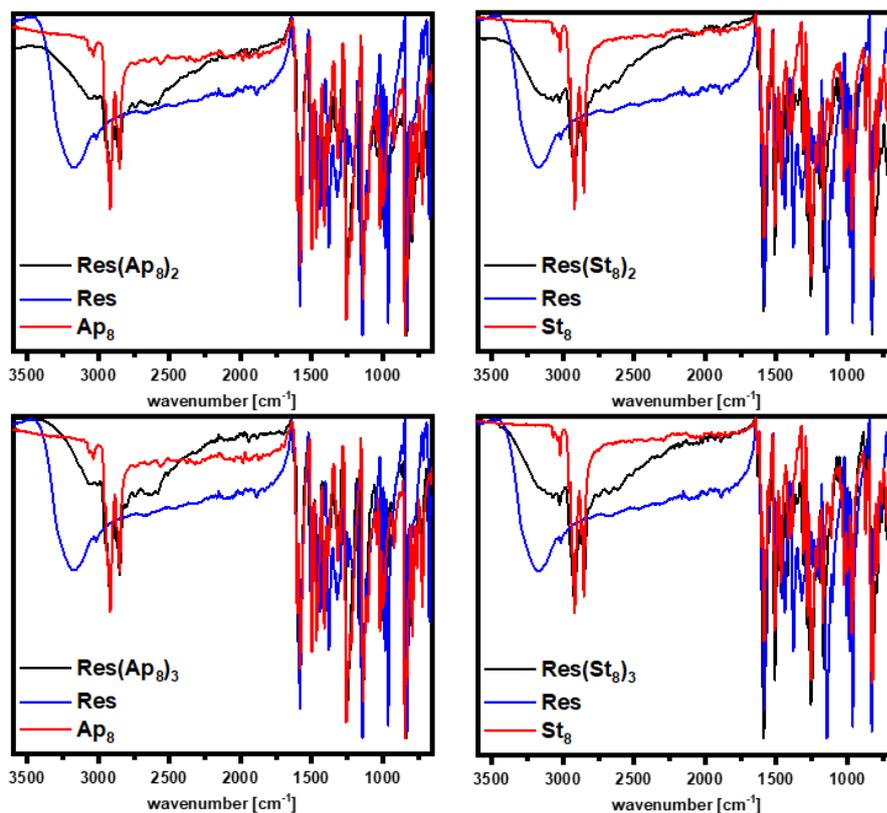


Abbildung 101 IR-Spektren der supramolekularen Assemblate. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.

Tabelle 5 Schmelzpunkte der verwendeten HBAs und HBDs.

Verbindung	Schmelzpunkt
Res	253 °C (Zersetzung)
Oxy	201 – 205,5 °C
Pic	235 °C (Zersetzung)
But	215 °C
Iso	207-210 °C
St8	92 °C
Ap8	69 °C

Einkristallstrukturanalyse

Veröffentlichte Kristallstruktur des **Pic(Ap8)₃**-Assemblats (CCDC Number: 1945777). Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.

[C₇₁ H₈₇ N₉ O₇], M = 1178.49, orange crystal, (0.274 × 0.163 × 0.136 mm); monoclinic, space group *P* 2₁/*n*; a = 21.7001(13) Å, b = 13.4036(8) Å, c = 22.6966(13) Å; α = 90°, β = 102.075(3)°,

$\gamma = 90^\circ$, $V = 6455.5(7) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\mu = 0.079 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{calc}} = 1.213 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 196290 reflections ($\theta_{\text{max}} = 30.508^\circ$), 19709 unique ($R_{\text{int}} = 0.0441$); 848 parameters; largest max./min in the final difference Fourier synthesis $0.915 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}/ -0.278 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$; max./min. transmission 0.75/0.71; $R1 = 0.0487$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1458$ (all data).

Veröffentlichte Kristallstruktur des **Pic(Ap8)₃**-Assemblats (CCDC Number: 1942435). Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (ICHEM) and the Royal Society of Chemistry.

[C₇₇H₉₃N₃O₇]: A colorless plate-like specimen of Pic(St₈)₃, approximate dimensions 0.030 mm x 0.100 mm x 0.330 mm, was used for the X-ray crystallographic analysis. The X-ray intensity data were measured.

The integration of the data using a triclinic unit cell yielded a total of 14859 reflections to a maximum q angle of 25.00° (0.84 \AA resolution), of which 11419 were independent (average redundancy 1.301, completeness = 97.9%, $R_{\text{int}} = 5.30\%$, $R_{\text{sig}} = 6.01\%$) and 8112 (71.04%) were greater than $2s(F^2)$. The final cell constants of $\underline{a} = 11.0932(3) \text{ \AA}$, $\underline{b} = 11.2131(4) \text{ \AA}$, $\underline{c} = 27.2387(8) \text{ \AA}$, $a = 96.3970(10)^\circ$, $b = 98.6070(10)^\circ$, $g = 95.688(3)^\circ$, volume = $3305.99(18) \text{ \AA}^3$, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of reflections above $20 \text{ s}(I)$. Data were corrected for absorption effects using the multi-scan method (SADABS). The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.9760 and 0.9980.

Tabelle 6 Kristallographische Daten zu **Res(St8)₃** und **Ron(St8)₂**.^[105]

Identification code	Res(St8) ₃	Ron(St8) ₂
Empirical formula	C ₇₇ H ₉₃ N ₃ O ₆	C ₅₆ H ₆₆ N ₂ O ₅
CCDC number	1939466	1939467
<i>M</i>	1156.54	847.10
Crystal size [mm]	0.491 × 0.188 × 0.150	0.240 × 0.230 × 0.058
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	22.357(3)	9.8815(13)
<i>b</i> [Å]	10.0540(15)	13.0611(16)
<i>c</i> [Å]	28.899(4)	19.081(3)
α [°]	90	80.647(6)

β [°]	91.602(8)	83.990(6)
γ [°]	90	79.057(6)
V [Å ³]	6493.2(17)	2378.8(5)
Z	4	2
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.183	1.183
$\mu(\text{Mo/CuK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.074	0.584
Transmissions	0.75/0.71	0.75/0.62
$F(000)$	2496	912
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34 -14 ≤ k ≤ 15 -43 ≤ l ≤ 42	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 16 -24 ≤ l ≤ 24
θ_{max} [°]	33.211	82.299
Reflections collected	210866	164209
Independent reflections	24524	10220
R_{int}	0.0413	0.0610
Refined parameters	790	579
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0516	0.0596
wR_2 [all data]	0.1428	0.1394
$\chi(\text{Flack})$		
GooF	1.043	1.096
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.619/-0.326	0.253/-0.342

Details zu den durchgeführten Rechnungen

Nachfolgende Informationen zu den Struktur-Determinanten wurden aus der Quelle [105] übernommen. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Tabelle 7 Legende zu den nachfolgenden Tabellen 8 und 9.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_rep	E_tot
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

- 1) Structure Determinant color, as provided in Fig. S20 and S21
- 2) The number of pairs, N, in the graphics window with that energy.
- 3) Symmetry operator joining the two molecules in the pair.
- 4) Distance between centers of mass of both molecules (Å).
- 5) Level of theory at which the electron density is computed: B3LYP/6-31G(d,p) here.

- 6) Electrostatic contribution (kJ/mol).
 7) Polarization contribution (kJ/mol).
 8) Dispersion contribution (kJ/mol).
 9) Repulsion contribution (kJ/mol).
 10) Total energy (kJ/mol): This is the *sum of scaled components* (using the scale factors appropriate to the model as given below), but the *separate components are not scaled*.

Energy Model	k_ele	k_pol	k_disp	k_rep
CE-B3LYP. . . B3LYP/6-31G(d,p) electron densities	1.057	0.740	0.871	0.618

Tabelle 8 Berechnete Energiezerlegung des supramolekularen Assemblats **Res(St8)₃**.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_re p	E_tot
	1	-	6.84	B3LYP/6-31G(d,p)	-6.3	-1.9	-41.5	18.7	-32.6
	1	-	17.51	B3LYP/6-31G(d,p)	-68.9	-16.6	-10.5	82.7	-43.2
	1	-	5.08	B3LYP/6-31G(d,p)	-15.1	-3.0	-47.4	34.1	-38.4
	1	-	6.19	B3LYP/6-31G(d,p)	-8.7	-1.9	-32.6	20.9	-26.1
	1	-	16.42	B3LYP/6-31G(d,p)	-73.8	-18.3	-12.3	91.7	-45.6
	1	-	15.65	B3LYP/6-31G(d,p)	-65.1	-16.3	-14.5	80.5	-43.9

Tabelle 9 Berechnete Energiezerlegung des supramolekularen Assemblats **Ron(St8)₂**.

	N	Symop	R	Electron Density	E_ele	E_pol	E_dis	E_re p	E_tot
	1	-	7.70	B3LYP/6-31G(d,p)	-6.4	-2.3	-50.8	34.3	-31.5
	1	-	16.31	B3LYP/6-31G(d,p)	-75.5	-19.3	-12.5	92.4	-47.9
	1	-	6.18	B3LYP/6-31G(d,p)	-13.5	-2.7	-63.2	42.3	-45.2
	1	-	7.41	B3LYP/6-31G(d,p)	-3.6	-1.5	-21.3	8.1	-18.5
	1	-	15.02	B3LYP/6-31G(d,p)	-73.7	-18.8	-14.6	83.8	-52.8
	1	-	10.42	B3LYP/6-31G(d,p)	-16.4	-5.0	-21.0	25.7	-23.4

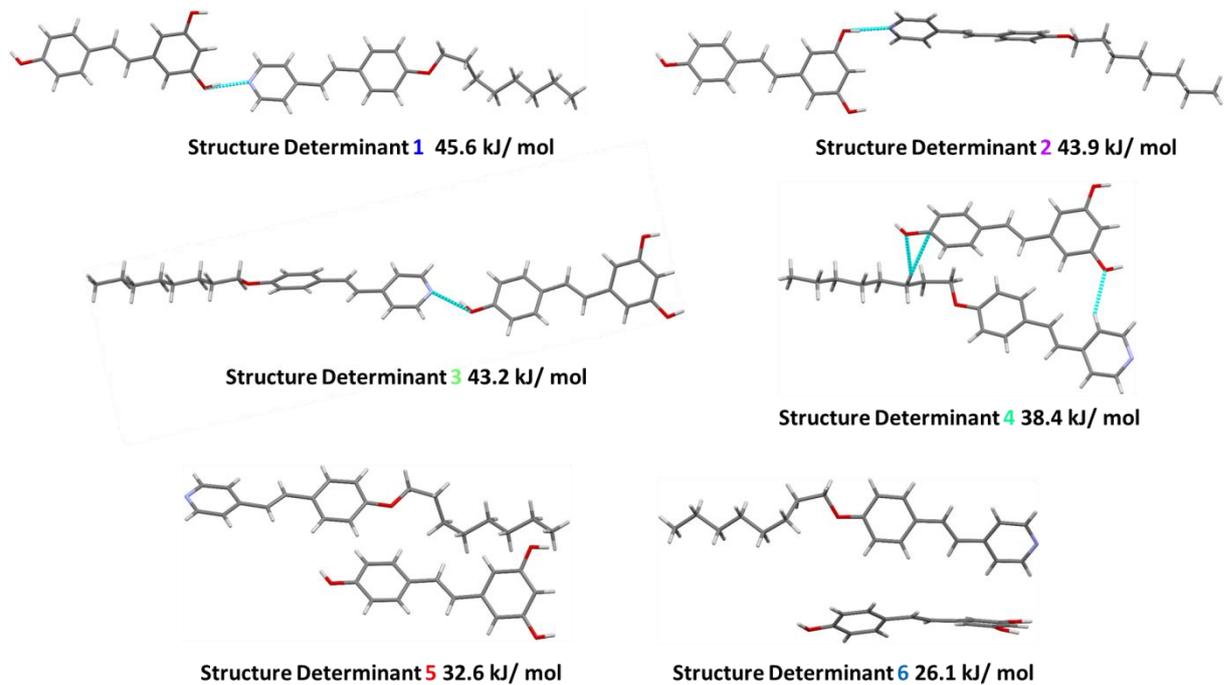


Abbildung 102 Dargestellt sind die sechs am stärksten stabilisierenden Wechselwirkungen im Assemblat **Res(St8)₃**, welche mittels CrystalExplorer bestimmt wurden. Cyan gefärbte Linien repräsentieren intermolekulare Kontakte, welche niedriger sind als die Summe der van der Waals Radien der entsprechenden Atome. Grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Stickstoff. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

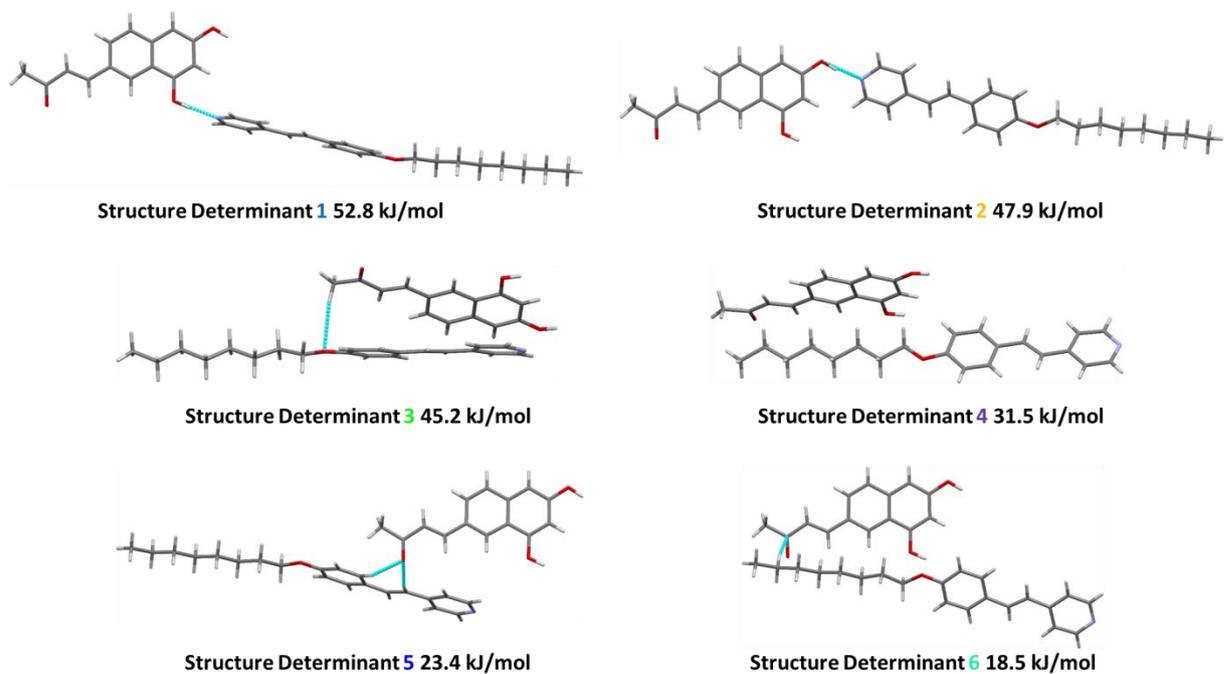


Abbildung 103 Dargestellt sind die sechs am stärksten stabilisierenden Wechselwirkungen im Assemblat **Ron(St8)₂**, welche mittels CrystalExplorer bestimmt wurden. Cyan gefärbte Linien repräsentieren intermolekulare Kontakte, welche niedriger sind als die Summe der van der Waals

Radien der entsprechenden Atome. Grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Stickstoff. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Zusätzliche Informationen zu Kapitel 3.2

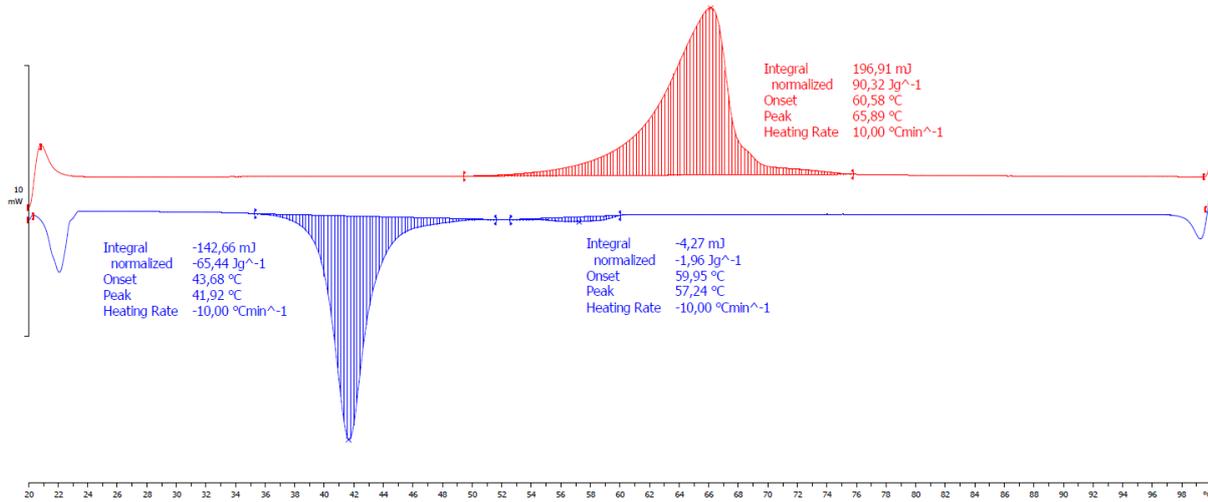


Abbildung 104 DSC-Profil nach der Austauschreaktion **AmE-2** mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 °C/min. Dargestellt ist in rot der zweite Heizzyklus und in blau der zweite Kühlzyklus. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society.

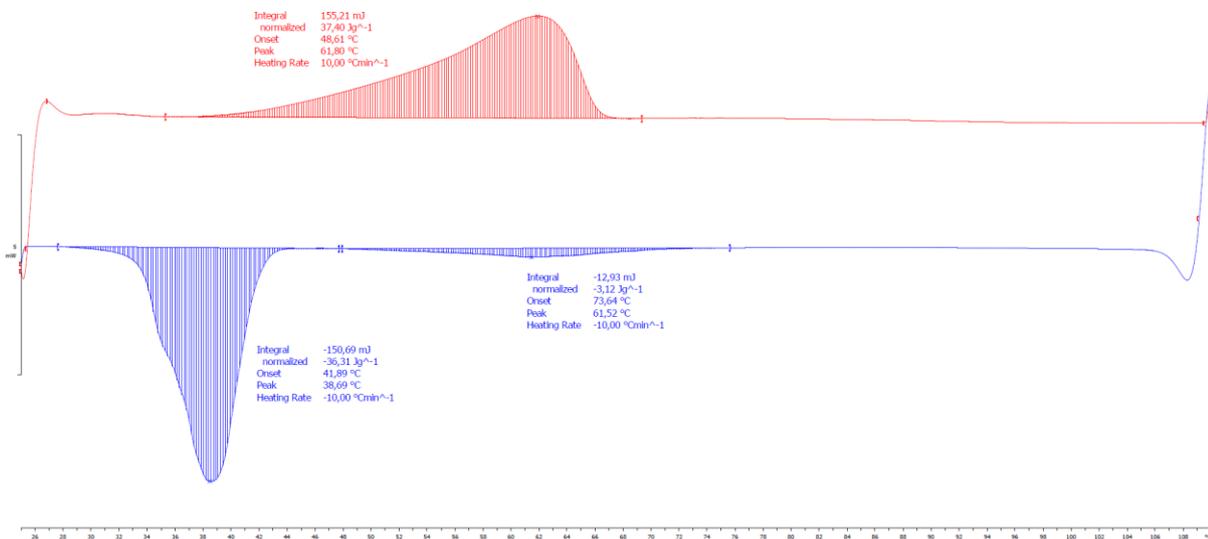


Abbildung 105 DSC-Profil der Reaktionsfolge nach der letzten Austauschreaktion mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 °C/min. Dargestellt ist in rot der zweite Heizzyklus und in blau der zweite Kühlzyklus. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society.

Zusätzliche Informationen zu Kapitel 3.3

Tabelle 10 Kristallographische Daten zu **ImF**, **ImCl** und **ImNO₂**.^[136]

Identification code	ImF	ImCl	ImNO ₂
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₆ FNO ₂	C ₂₁ H ₂₆ ClNO ₂	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄
CCDC number	1939466	1939467	1939467
<i>M</i>	343.43	359.88	370.44
Crystal size [mm]	0.281 × 0.227 × 0.0760	0.241 × 0.189 × 0.028	0.219 × 0.119 × 0.012
<i>T</i> [K]	103(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>Pc</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	5.5775(3)	21.740(3)	6.6461(5)
<i>b</i> [Å]	7.9941(5)	6.9628(11)	37.290(3)
<i>c</i> [Å]	21.4485(12)	6.2235(9)	7.7552(6)
α [°]	83.6445(15)	90	90
β [°]	89.2510(15)	91.976(7)	94.692(4)
γ [°]	70.6627(14)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	896.55(9)	941.5(2)	1915.6(3)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.272	1.269	1.284
μ (Mo/CuK α) [mm ⁻¹]	0.710	1.896	0.724
Transmissions	0.75/0.66	0.75/0.59	0.75/0.57
<i>F</i> (000)	368	384	792
Index ranges	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -47 ≤ <i>k</i> ≤ 46 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
θ _{max} [°]	80.736	80.321	81.043
Reflections collected	36174	26489	54583
Independent	3900	3907	4179
<i>R</i> _{int}	0.0260	0.0622	0.0763
Refined parameters	231	232	249
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0333	0.0312	0.0579
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0950	0.0776	0.1469
χ (Flack)	-	0.071(16)	-
GooF	1.079	1.043	1.078

$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.234/-0.202	0.213/-0.173	0.240/-0.263
--	--------------	--------------	--------------

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Darstellung einiger Molekülformen von Mesogenen und Klassifizierung der Mesophasen von calamitischen Flüssigkristallen.	4
Abbildung 2 Schematische Darstellung der helikalen Struktur der cholesterischen Phase und des Pitch p . Der Pitch entspricht einer Rotation um 360° entlang der Achse.	5
Abbildung 3 Strukturformen von 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) und farblich markiert der Molekülaufbau calamitischer Flüssigkristalle.	5
Abbildung 4 Schematische Darstellung der a) nematischen Phase, b) N_{TB} -Phase und c) chiral nematischen Phase.	6
Abbildung 5 Molekulare Struktur des CB7CB.	6
Abbildung 6 Schematischer molekularer Aufbau eines Mesogens, welches die N_{TB} -Phase ausbilden kann.	7
Abbildung 7 Schematisches Energiediagramm der Reaktion von A zu B oder C. ^[23]	8
Abbildung 8 Darstellung der Kondensations-, Austausch- und Metathesereaktion von Iminen.	10
Abbildung 9 Vereinfachtes Jabłoński-Diagramm zur Veranschaulichung der möglichen Übergänge bei der Anregung eines Elektrons. Abs.: Absorption; IC: „internal conversion“; ISC: „intersystem crossing“; VR: vibronische Relaxation.	12
Abbildung 10 Dargestellt ist die molekulare Struktur des Perylens und des Hexaphenylsilanols. Die roten Pfeile zeigen die mögliche Rotation der Phenylrotatoren.	14
Abbildung 11 Darstellung verschiedener ESIPT-Motive.	15
Abbildung 12 Vierstufige Prozess des ESIPT Mechanismus bei Anregung mit Licht.	16
Abbildung 13 Konzept der Eigenschaftsmanipulation eines adaptiven oder responsiven Materials.	17
Abbildung 14 Molekülstrukturen von 5CB (links) und 4-Butyl-4'-methoxyazobenzol (rechts).	19
Abbildung 15 Das von Cui <i>et al</i> verwendete Polymer (gezeigt ist für die Übersicht nur eine funktionale Einheit) und zwei Beispiele der verwendeten Carbonsäuren. ^[101]	20
Abbildung 16 Konzept zur Untersuchung von photoschaltbaren Flüssigkristallen. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (ICHEM) and the Royal Society of Chemistry.	21
Abbildung 17 IR-Spektren von Res(St8) ₃ , St8 und Resveratrol. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (ICHEM) and the Royal Society of Chemistry.	22

Abbildung 18 Repräsentative Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von Pic(St8)₃ und Pic(Ap8)₃ . Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.	23
Abbildung 19 Zusammenfassung der flüssigkristallinen Eigenschaften der supramolekularen 1:3 Assemblate. Die dargestellten Übergangstemperaturen wurden mittels POM im Abkühlvorgang bestimmt. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.....	25
Abbildung 20 Zusammenfassung der flüssigkristallinen Eigenschaften der supramolekularen 1:3 St8 Assemblate. Die dargestellten Übergangstemperaturen wurden mittels POM im Abkühlvorgang bestimmt. Kühlrate: 10 °C/min	26
Abbildung 21 POM Aufnahmen des Komplexes Oxy(St8)₃ beim Abkühlen in der nematischen Phase (N) und der smektischen Phase (Sm). Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.....	27
Abbildung 22 Reaktion des Resveratrols zu Resveratron bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm.	27
Abbildung 23 Kristallstrukturen der Assemblate Res(St8)₃ und Ron(St8)₂ . Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.	28
Abbildung 24 Zusammenfassung der flüssigkristallinen Eigenschaften der supramolekularen Assemblate des Res und Ron mit St8 und Ap8 . Die dargestellten Übergangstemperaturen wurden mittels POM im Abkühlvorgang bestimmt. Kühlrate 10 °C/min. Reproduced from Ref. [116] with permission from the Royal Society of Chemistry. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.	29
Abbildung 25 Bestrahlung der Mesophasen der gezeigten Assemblate mit UV-Licht. Oben links Schlieren-Textur einer nematischen Phase und oben rechts Fächerstruktur einer smektischen Phase. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.....	31
Abbildung 26 Schematische Darstellung des von Ube <i>et al.</i> verwendete Polymernetzwerks mit den zugehörigen Quervernetzern, Photoschaltern und mesogene Einheiten. Blaue Pfeile zeigen die möglichen Umesterungen auf.	35
Abbildung 27 Schematische Darstellung, der Iminspaltung und Iminbildung in dem von Mulder <i>et al.</i> entwickelten LCE. Estergebundene Quervernetzer werden aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.	36
Abbildung 28 Schematische Darstellung der verwendeten Gleichgewichtsreaktionen zur Manipulation der Eigenschaften von flüssigkristallinen Materialien. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society.....	37

Abbildung 29 Iminkondensation von Am-b mit Ald-3 und POM-Aufnahmen des eingesetzten Amins und Aldehyds und des resultierenden Imins Im-3b	40
Abbildung 30 DSC-Diagramm des zweiten Heiz- und Kühlzyklus von Im-1a . Kr = kristalline Phase; Sm = smektische Phase; I = isotrope Phase.	41
Abbildung 31 ¹ H-NMR-Spektrum von Im-3b nach der Untersuchung mittels Polarisationsmikroskopie.	42
Abbildung 32 Verwendete Aldehyde und Amine zur Synthese von Iminen.....	43
Abbildung 33 Flüssigkristalline Eigenschaften ausgewählter Imine der Bibliothek. N = Nematisch; Sm = Smektisch; Kr = Kristallin. Übergangstemperaturen wurden bei einer Kühlrate von 10 °C/min unter dem POM bestimmt.	43
Abbildung 34 ¹ H NMR Spektren in CDCl ₃ von A) Metathesereaktion von Met-1 und B) Metathesereaktion von Met-2 . Für beide Messungen wurde eine Probe nach 1 h Reaktionszeit bei 130 °C entnommen.	47
Abbildung 35 ¹ H-NMR Spektrum in CDCl ₃ von A) der Metathesereaktion Met-3 und B) der Metathesereaktion Met-4 . Für beide Messungen wurde eine Probe nach 1 h Reaktionszeit bei 130 °C entnommen. Gezeigt ist der relevante Bereich zwischen 8.25 und 8.70 ppm, welcher die typischen Verschiebungen der Iminbindung zeigt.....	49
Abbildung 36 A) ¹ H-NMR Spektren B) ¹⁹ F NMR Spektren der Metathesereaktion Met-4 . Proben wurden zu Beginn nach 5, 10, 15, 30, 60 und 180 Minuten entnommen. Es sind nur die signifikanten Bereiche der Spektren mit eindeutig zuordenbaren Signalen dargestellt. ..	50
Abbildung 37 DIP-APCI Messung der Metathesereaktion zwischen Im-1a und Im-2b nach 1 h Reaktionszeit bei 130 °C.....	51
Abbildung 38 Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen Eigenschaften der Reinstoffe des Gemischs von Met-4 und der Metathesereaktion Met-4 beim Abkühlen. Temperaturen wurden mittels POM bestimmt. Kühlrate: 10 °C/min	52
Abbildung 39 DSC Diagramm des zweiten Heiz- und Kühlzyklus von Met-4 bei einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min und eine Aufnahme aus dem Polarisationsmikroskop des Materials bei 74 °C mit der typischen „Schlieren“-Textur einer nematischen Phase. Kr = kristalline Phase; Sm = smektische Phase; I = isotrope Phase.	53
Abbildung 40 Metathesereaktion Met-5 und das entsprechende ¹ H NMR Spektrum, aufgenommen in CDCl ₃ nach 1 h Reaktionszeit bei 130 °C. Gezeigt ist der für die Iminbindung relevante Bereich von 8.3 – 8.7 ppm.....	54
Abbildung 41 Schematische Darstellung der Metathesereaktion Met-6 und das gemessene ¹ H-NMR Spektrum in CDCl ₃ nach einer Stunde bei 130 °C. Gezeigt ist der Bereich zwischen 6.68 bis 8.6 ppm zur Veranschaulichung der Verschiebungen der aromatischen Systeme und der Iminbindungen.	56

- Abbildung 42** Links: Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen Eigenschaften der Einzelkomponenten der Metathesereaktion von Im-6c mit Im-7d und der Metathesereaktion beim Abkühlen. Die erhaltenen Temperaturen wurden mittels POM **bei einer Kühlrate von 10 °C/min** bestimmt. Rechts: Photographie der nematischen phase unter dem Polarisationsmikroskop bei 108 °C. N = nematische Phase, Kr = kristalline Phase. 57
- Abbildung 43** Links) Fluoreszenzspektren des Materials AE-1 nach 1, 10, 30, 60 und 360 Minuten. Für die Messung wurden nach der jeweiligen Zeit eine Probe aus dem Material entnommen und auf Raumtemperatur gekühlt. Rechts) Fluoreszenzspektrum des Materials nach 6 Stunden und der verwendeten Ausgangsmaterialien. Anregungswellenlänge: 405 nm. 59
- Abbildung 44** Links) Fluoreszenzspektren des Materials AE-1 beim Heizen und Rechts) Abhängigkeit der Emissionsmaxima von der Temperatur. Eingezeichnet sind zusätzlich die Übergangstemperaturen beim Heizen. Kr = kristalline Phase, Sm = smektische Phase, I = isotrope Phase. Anregungswellenlänge 405 nm. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society. 60
- Abbildung 45** A) Schematische Darstellung der Aminaustauschreaktion AmE-1. B) ¹H-NMR-Spektrum und C) ¹⁹F-NMR-Spektrum der Transiminierung. Im ¹H-NMR-Spektrum ist der Relevante Bereich für die Hydroxylgruppe und das Proton der Iminbindung gezeigt. 62
- Abbildung 46** Links: Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen Eigenschaften der Einzelkomponenten der Austauschreaktion von **AE-1** und der Austauschreaktion **AE-1** beim Abkühlen mit einer Kühlrate von 10 °C/min. Die erhaltenen Temperaturen wurden mittels POM bestimmt. Rechts: Photographie der nematischen phase und der smektischen Phase unter dem Polarisationsmikroskop bei 108 °C. N = nematische Phase, Sm = smektische Phase, Kr = kristalline Phase. 64
- Abbildung 47** ¹⁹F Festkörper NMR-Spektren des Materials beim Heizen und Kühlen. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society. 66
- Abbildung 48** Schematische Darstellung der Kondensations-, Metathese- und Austauschreaktion. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society. 67
- Abbildung 49** ¹H-NMR-Spektrum nach der Austauschreaktion in CDCl₃. 68
- Abbildung 50** Flüssigkristalline Eigenschaften der verschiedenen Materialien. Links) Übergangstemperaturen beim Abkühlen, **mit einer Kühlrate von 10 °C/min**, der Materialien unter dem Polarisationsmikroskop. Rechts) POM-Bilder des Materials nach der Metathese- und nach der Austauschreaktion. 69
- Abbildung 51** SAXS Messungen der Kombination der Reaktionen. A) 2D-Röntgenbeugungsmuster in der nematischen Phase bei 70°C nach der Metathesereaktion. B) 2D Röntgenbeugungsmuster in der smektischen Phase bei 70°C nach der Austauschreaktion.

Unterhalb der Röntgenbeugungsbilder die zugehörigen radialgemittelten Dichteverteilungen. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society. 70

Abbildung 52 Fluoreszenzspektren der Metathese- und Austauschreaktion und der fluoreszierenden Imine Im-9b und Im-9a. Nachdruck mit Genehmigung von [122]. Copyright [2022] American Chemical Society. 71

Abbildung 53 Der von Tang *et al.* entwickelte luminophore Flüssigkristall auf Basis eines TPE-Kerns. 74

Abbildung 54 Der von Li *et al.* verwendete Dotierstoff R/S-BINOL-CN und der nematische Host E7 mit der entsprechenden Zusammensetzung. 74

Abbildung 55 Dargestellt ist eins von Zhang *et al.* entwickeltes flüssigkristallines Material auf Basis eines ES IPT-Motivs und des Protonen Transfers bei Bestrahlung der Probe. 75

Abbildung 56 Spaltung und Bildung des von Ding *et al.* synthetisierten Systems. 75

Abbildung 57 Konzept der Manipulation der Fluoreszenzeigenschaften. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society. 76

Abbildung 58 Synthetisierte Bibliothek an Salicylidinen über die Kondensationsreaktion. . 78

Abbildung 59 Kristallstrukturen von A) ImF, B) ImNO₂ und C) ImCl mit ausgewählten Bindungslängen und Winkeln. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society. 79

Abbildung 60 Flüssigkristalline Eigenschaften der Salicylidene beim Abkühlvorgang. 80

Abbildung 61 Anregungs- und Emissionsspektrum von ImF bei Raumtemperatur als Feststoff. 548 und 382. 81

Abbildung 62 Fluoreszenzspektren der Verbindungen **ImC8**, **ImOC8**, **ImF** und **ImNO₂**. 82

Abbildung 63 A) Bilder des Materials **ImF** unter UV-Licht (405 nm) bei verschiedenen Temperaturen. Fluoreszenzspektren von ImF beim A) Heizen und B) Kühlen. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society. 84

Abbildung 64 Fluoreszenzeigenschaften von ImOMe beim A) Heizen und B) Kühlen. C) Bilder des Materials ImOMe unter UV-Licht (405 nm) bei verschiedenen Temperaturen beim Abkühlen. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society. 85

Abbildung 65 A) Bilder des Materials ImCl unter UV-Licht (405 nm) bei verschiedenen Temperaturen beim Heizen und Abkühlen. Fluoreszenzeigenschaften von ImCl beim B) Heizen und C) Kühlen. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society. 86

Abbildung 66 Zusammenfassung der Fluoreszenzeigenschaften der dargestellten Salicylidene beim Heizen und Kühlen der Materialien mit UV-Licht der Wellenlänge von 405 nm. Bei nicht emittierenden Zuständen erscheint die Probe lila im Festkörper und schwarz im

isotropen Zustand. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.	87
Abbildung 67 Fluoreszenzspektren von ImCl bei Raumtemperatur über die Zeit nach thermischer Behandlung der Probe. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.	88
Abbildung 68 UV-Vis Spektren vor und nach dem Heizen von ImCl gemessen im Festkörper in Reflexion.	89
Abbildung 69 <i>In-situ</i> PXRD-Messung von ImCl beim Heizen in die flüssigkristalline Phase und beim Abkühlen in die kristalline Phase. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.	90
Abbildung 70 Illustration der Verkürzung der a-Achse in der Kristallstruktur von ImCl . Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.	91
Abbildung 71 Fluoreszenzspektren verschiedener Gemische aus ImNO ₂ : ImArC ₈	96
Abbildung 72 Darstellung des „ <i>thermo-patternings</i> “. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.	97
Abbildung 73 Übersicht der synthetisierten Salicylidene.	98
Abbildung 74 Das von Jansze <i>et al.</i> synthetisierte Dimer des CBCA und eine POM Aufnahme einer N _{TB} -Phase.	101
Abbildung 75 Das von Walker <i>et al.</i> entwickelte supramolekulare Dimer.	101
Abbildung 76 Oben: Gezeigt ist das supramolekulare Assemblat, welcher eine gebogene Molekülstruktur zur Ausbildung der N _{TB} -Phase ausbilden soll. Unten: Symmetriebrechung in einem Flüssigkristall mittels dynamisch kovalenter Chemie.	102
Abbildung 77 Grundbaustein GB1 zur Synthese der Mesogene.	103
Abbildung 78 Übersicht der über den Grundbaustein GB1 synthetisierten Verbindungen.	103
Abbildung 79 Flüssigkristalline Eigenschaften der gebildeten supramolekularen Dimere beim Abkühlen mit einer Kühlrate von 10 °C/min.	104
Abbildung 80 POM-Aufnahmen des Assemblats CBBA+CBCA in der A) nematischen- und B) N _{TB} -Phase.	105
Abbildung 81 Übersicht der synthetisierten Carbonsäuren.	106
Abbildung 82 Der Grundbaustein GB2	106
Abbildung 83 Flüssigkristalline Eigenschaften der synthetisierten Carbonsäuren.	107
Abbildung 84 Dargestellt sind die Moleküle TBCN und TBOCN	108
Abbildung 85 Synthese des Grundbausteins GB3 . a) NPG, BuLi, THF, 1h. b) 1,6-Dibromhexan, K ₂ CO ₃ , DMF, 1h. c) 1. NaOH, EtOH, 2. HCl, H ₂ O.	110
Abbildung 86 Übersicht der synthetisierten Imine.	110

Abbildung 87 Flüssigkristalline Eigenschaften der Imine bestimmt mittels POM mit einer Kühlrate von 10 °C/min. N = nematisch; DC = „dark conglomerate“; Ntb = „twist-bend“ nematisch; Kr = Kristallin.	111
Abbildung 88 POM-Aufnahmen des DIF mit um 5° nach links bzw. rechts gedrehtem und gekreuztem Polarisationsfilter.	112
Abbildung 89 Austauschreaktion TB1 und Ausschnitte aus ¹ H NMR-Spektren der signifikanten Iminsignale.	114
Abbildung 90 Austauschreaktion TB2 und Ausschnitte aus ¹ H NMR-Spektren der signifikanten Iminsignale.	115
Abbildung 91 Flüssigkristallinen Eigenschaften der Austauschreaktionen TB1 und TB2 im Vergleich zu den eingesetzten und entstehenden Iminen. Übergangstemperaturen wurden mittels POM mit einer Abkühlrate von 10 °C/min bestimmt. * = monotrope nematische Phase. N = nematisch; DC = „dark conglomerate“; Ntb = „twist-bend“ nematisch; Kr = Kristallin. ...	116
Abbildung 92 Austauschreaktion TB3 und POM Bilder vor und nach der Reaktion.	117
Abbildung 93 Links) sind die polyphenolischen Wasserstoffbrückendonatoren und rechts) die Wasserstoffbrückenakzeptoren dargestellt.	119
Abbildung 94 Zusammenfassung der Fluoreszenzeigenschaften der einiger Salicylidene. Nachdruck mit Genehmigung von [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.	121
Abbildung 95 Schematische Darstellung der Gleichgewichtslage bei Aminaustauschreaktionen.	122
Abbildung 96 Konzeptioneller Aufbau eines supramolekularen Dimers, welcher eine N _{TB} -Phase ausbilden soll.	123
Abbildung 97: On the left) are the polyphenolic hydrogen bond donators and on the right) are the hydrogen bond acceptors.	125
Abbildung 98 Summary of fluorescence properties of some salicylidenes. Reproduced with permission from [136]. Copyright [2022] American Chemical Society.	126
Abbildung 99 Schematic representation of the reaction equilibrium in amine exchange reactions.	127
Abbildung 100 Concept of a supramolecular dimer, which should form a N _{TB} -phase.	128
Abbildung 101 IR-Spektren der supramolekularen Assemblate. Reproduziert aus Referenz [104] mit Genehmigung der Institution of Chemical Engineers (IChemE) and the Royal Society of Chemistry.	185
Abbildung 102 Dargestellt sind die sechs am stärksten stabilisierenden Wechselwirkungen im Assemblat Res(St8)₃ , welche mittels CrystalExplorer bestimmt wurden. Cyan gefärbte Linien repräsentieren intermolekulare Kontakte, welche niedriger sind als die Summe der van der Waals Radien der entsprechenden Atome. Grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot:	

Stickstoff. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.	189
Abbildung 103 Dargestellt sind die sechs am stärksten stabilisierenden Wechselwirkungen im Assemblat Ron(St8)₂ , welche mittels CrystalExplorer bestimmt wurden. Cyan gefärbte Linien repräsentieren intermolekulare Kontakte, welche niedriger sind als die Summe der van der Waals Radien der entsprechenden Atome. Grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rot: Stickstoff. Reproduziert aus Referenz [105] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.	189
Abbildung 104 DSC-Profil nach der Austauschreaktion AmE-2 mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 °C/min. Dargestellt ist in rot der zweite Heizzyklus und in blau der zweite Kühlzyklus..	190
Abbildung 105 DSC-Profil der Reaktionsfolge nach der letzten Austauschreaktion mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 °C/min. Dargestellt ist in rot der zweite Heizzyklus und in blau der zweite Kühlzyklus.....	190

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Darstellung des homogenen/inhomogenen Schmelzverhaltens der verschiedenen supramolekularen Assemblate. Die gezeigten Verhältnisse entsprechen HBD : HBA. Kreuz = inhomogen; Haken = homogen.....	24
Tabelle 2 Integrale der signifikanten Signale von Im-1a (8.30 ppm), Im-2b (8.56 ppm), Im-1b (8.46 ppm) und Im-1a (8.57 ppm) der Reaktion Met-4 , der Rückreaktion und dem Gemisch der Ausgangsverbindungen. Alle Integrale wurden aus den erhaltenen ¹ H-NMR Spektren nach einer Stunde bei 130 °C entnommen.	52
Tabelle 3 Quantenausbeuten und Lebensdauer-Messungen der verwendeten Salicylidene.	83
Tabelle 4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Studie zum Einfluss verschiedener elektronischer Effekte auf den Austauschgrad einer Aminaustauschreaktion. Reaktionsbedingungen: 1 h, 130 °C.....	92
Tabelle 5 Schmelzpunkte der verwendeten HBAs und HBDs.....	185
Tabelle 6 Kristallographische Daten zu Res(St8)₃ und Ron(St8)₂ . ^[105]	186
Tabelle 7 Legende zu den nachfolgenden Tabellen 8 und 9.....	187
Tabelle 8 Berechnete Energiezerlegung des supramolekularen Assemblats Res(St8)₃	188
Tabelle 9 Berechnete Energiezerlegung des supramolekularen Assemblats Ron(St8)₂	188
Tabelle 10 Kristallographische Daten zu ImF , ImCl und ImNO₂ . ^[136]	191

Schemataverzeichnis

Schema 1 Synthese der HBAs. a) 1. Ac_2O , 24 h, 170 °C; 2. KOH, MeOH, 1.5 h, reflux; 3. HCl b) $\text{BrC}_8\text{H}_{17}$, K_2CO_3 , 90 °C c) NaOH, H_2O , HCl, NaNO_2	22
Schema 2 Austauschreaktion von MBBA und EBBA mit Cyclopentylamin induziert durch ein elektrisches Feld.....	37
Schema 3 Synthese der Aldehyd- und Aminkomponenten: a) K_2CO_3 , DMF, 90 °C, 1 h; b) Boc_2O , THF, RT, 2 h; c) HCl, THF, RT, 2 h.....	39
Schema 4 Synthese der Imine über eine Schmelze.	39
Schema 5 Schematische Darstellung der Iminmetathesereaktion.	45
Schema 6: Dargestellt sind die Metathesereaktionen Met-1 und Met-2. Reaktionsbedingungen: 1 h bei 130 °C.....	46
Schema 7: Dargestellt sind die Metathesereaktionen Met-3 und Met-4. Reaktionsbedingungen: 1 h bei 130 °C.....	48
Schema 8 Dargestellt ist die Austauschreaktion AE-1. Reaktionsbedingungen: 6 h bei 130 °C.	58
Schema 9 Schematische Darstellung der Einflüsse auf die Aminaustauschreaktion. EWG: elektronenziehende Gruppe; EDG: elektronenschiebende Gruppe.	61
Schema 10 Reaktionsgleichung der Aminaustauschreaktion AmE-2. Reaktionsbedingungen: 130 °C, 1h.....	65
Schema 11 Allgemeine Kondensationsreaktion zur Synthese der Salicylidene über die Schmelzsynthese.....	77
Schema 12 Williamson Ethersynthese zur Herstellung von Ald-9	77
Schema 13 Austauschreaktionen an Salicylidenen. Gewählte Reaktionsbedingungen: 1 h, 130 °C.....	92
Schema 14 Ideale Austauschreaktion, um einen hohen Austauschgrad zu erreichen. EWG: Elektronenziehende Gruppe; EDG: Elektronenschiebende Gruppe	93
Schema 15 Aminaustauschreaktion AE-7.	94
Schema 16 Aminaustauschreaktion AE-8.	95
Schema 17 Aminaustauschreaktion AE-9.	96

Literaturverzeichnis

- [1] S. K. Sikdar, *AIChE Journal* **2003**, *49*, 1928-1932.
- [2] W. C. C. David W. Cash, Frank Alcock, Nancy M. Dickson, Noelle Eckley, David H. Guston, Jill Jäger, Ronald B. Mitchell, *PNAS* **2003**, *100*, 8086-8091.
- [3] D. J. M. James H. Clark, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 303-310.
- [4] J. S. Nikulski, M. Ritthoff, N. von Gries, *Resources* **2021**, *10*.
- [5] A. C. Jair Santillán-Saldivar, Noor Shaikh, Bertrand Laratte, Steven B. Young, Guido Sonnemann,, *Resour Conserv and Recycl* **2021**, *164*, 105108.
- [6] S. J. Risch, *J Agric Food Chem* **2009**, *57*, 8089-8092.
- [7] S. R. Aswathy Jayakumar, Jun Tae Kim, Jong Whan Rhim, Debabrata Nandi, Jyotishkumar Parameswaranpillai, Suchart Siengchin, *Food Packag. and Shelf Life* **2022**, *33*, 100877.
- [8] M. J. M.-S. M. Cristina De Stefano, Timo Busch, *J. Clean. Prod.* **2016**, *139*, 1436-1448.
- [9] I. A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1579-1593.
- [10] T. E. G. Barbara K. Reck, *Science* **2012**, *337*, 690-695.
- [11] X. Fan, J. Y. Chung, Y. X. Lim, Z. Li, X. J. Loh, *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8*, 33351-33370.
- [12] A. Walther, *Adv Mater* **2020**, *32*, e1905111.
- [13] D. A. Uhlenheuer, K. Petkau, L. Brunsveld, *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 2817-2826.
- [14] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762-1763.
- [15] J.-M. lehn, *PNAS* **2002**, *99*, 4763-4768.
- [16] D. K. Smith, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 393-400.
- [17] M. J. Webber, R. Langer, *Chem Soc Rev* **2017**, *46*, 6600-6620.
- [18] A. J. Sandee, J. N. Reek, *Dalton Trans* **2006**, 3385-3391.
- [19] G. Olivo, G. Capocasa, D. Del Giudice, O. Lanzalunga, S. Di Stefano, *Chem Soc Rev* **2021**, *50*, 7681-7724.
- [20] C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Nat Nanotechnol* **2013**, *8*, 9-10.
- [21] X. Yan, B. Zheng, F. Huang, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*.
- [22] Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 6634-6654.
- [23] S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952.
- [24] M. J. Stephen, J. P. Straley, *Reviews of Modern Physics* **1974**, *46*, 617-704.
- [25] I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*.
- [26] S. J. D. Lugger, S. J. A. Houben, Y. Foelen, M. G. Debije, A. Schenning, D. J. Mulder, *Chem Rev* **2022**, *122*, 4946-4975.
- [27] O. Yarimaga, J. Jaworski, B. Yoon, J. M. Kim, *Chem Commun* **2012**, *48*, 2469-2485.
- [28] W. Peng, G. Zhang, Q. Zhao, T. Xie, *Adv Mater* **2021**, *33*, e2102473.
- [29] A. J. Savyasachi, O. Kotova, S. Shanmugaraju, S. J. Bradberry, G. M. Ó'Máille, T. Gunnlaugsson, *Chem* **2017**, *3*, 764-811.
- [30] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1888**, *9*, 421-441.
- [31] J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, 8 Volume Set*, Wiley, **2014**.
- [32] D. Demus, S. Diele, S. Grande, H. Sackmann, in *Advances in Liquid Crystals, Vol. 6* (Ed.: G. H. Brown), Elsevier, **1983**, pp. 1-107.
- [33] J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals*, **1998**, pp. 3-21.
- [34] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139-1241.
- [35] A. Jáklí, O. D. Lavrentovich, J. V. Selinger, *Reviews of Modern Physics* **2018**, *90*, 045004.
- [36] J. Mysliwiec, A. Szukalska, A. Szukalski, L. Sznitko, *Nanophotonics* **2021**, *10*, 2309-2346.

- [37] N. Tamaoki, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1135-1147.
- [38] G. S. Chilaya, L. N. Lisetski, *Mol. Cryst. Liq.* **2011**, *140*, 243-286.
- [39] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, Volume 2A: Low Molecular Weight Liquid Crystals I: Calamitic Liquid Crystals*, Wiley, **2011**.
- [40] D. Sharma, G. Tiwari, S. N. Tiwari, *Pramana* **2021**, *95*, 71.
- [41] C. Tschierske, *Liquid Crystals* **2018**, *45*, 2221-2252.
- [42] K. Merkel, C. Welch, Z. Ahmed, W. Piecek, G. H. Mehl, *J Chem Phys* **2019**, *151*, 114908.
- [43] R. J. Mandle, *Soft Matter* **2016**, *12*, 7883-7901.
- [44] L. Beguin, J. W. Emsley, M. Lelli, A. Lesage, G. R. Luckhurst, B. A. Timimi, H. Zimmermann, *J. Phys. Chem. B.* **2012**, *116*, 7940-7951.
- [45] D. A. Paterson, J. P. Abberley, W. T. A. Harrison, J. M. D. Storey, C. T. Imrie, *Liquid Crystals* **2017**, *44*, 127-146.
- [46] C. Meyer, G. R. Luckhurst, I. Dozov, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 318-328.
- [47] R. J. Mandle, C. T. Archbold, J. P. Sarju, J. L. Andrews, J. W. Goodby, *Sci Rep* **2016**, *6*, 36682.
- [48] S. Ulrich, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 510-519.
- [49] W. Zhang, Y. Jin, *Dynamic Covalent Chemistry: Principles, Reactions, and Applications*, Wiley, **2017**.
- [50] Y. Liu, J.-M. Lehn, A. K. H. Hirsch, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 376-386.
- [51] F. Van Lijsebetten, J. O. Holloway, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8425-8438.
- [52] B. P. Cao, C. Dai, X. Wang, Q. Xiao, D. Wei, *Sensors (Basel)* **2022**, *22*.
- [53] R.-C. Brachvogel, M. von Delius, *EurJOC* **2016**, *2016*, 3662-3670.
- [54] J. W. Sadownik, R. V. Ulijn, *Curr Opin Biotechnol* **2010**, *21*, 401-411.
- [55] S. Klotzbach, F. Beuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10356-10360.
- [56] T. H. G. Schick, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem. Res.* **2020**, *85*, 13757-13771.
- [57] N. Zhu, F. Zhang, G. Liu, *J. Comb. Chemistry.* **2011**, *6*, 2419-2425.
- [59] M. Ciaccia, R. Cacciapaglia, P. Mencarelli, L. Mandolini, S. Di Stefano, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2253-2261.
- [60] O. Ramstrom, J. M. Lehn, *Nat Rev Drug Discov* **2002**, *1*, 26-36.
- [61] Q. Ji, R. C. Lirag, O. Š. Miljanić, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1873-1884.
- [62] R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, L. Mandolini, *JACS* **2005**, *127*, 13666-13671.
- [63] T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581-604.
- [64] F. García, M. M. J. Smulders, *J. Polym. Sci.* **2016**, *54*, 3551-3577.
- [65] A. Rekondo, R. Martin, A. Ruiz de Luzuriaga, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *Materials Horizons* **2014**, *1*, 237-240.
- [66] D. M. Jameson, *Introduction to Fluorescence*, CRC Press LLC, **2019**.
- [67] P. Vogel, K. N. Houk, *Organic Chemistry: Theory, Reactivity and Mechanisms in Modern Synthesis*, Wiley, **2019**.
- [68] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, **2007**.
- [69] X. Zhu, Q. Su, W. Feng, F. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1025-1039.
- [70] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley, **2009**.
- [71] Z. He, C. Ke, B. Z. Tang, *ACS Omega* **2018**, *3*, 3267-3277.
- [72] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940.
- [73] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Comm.* **2001**, 1740-1741.
- [74] M. Gao, B. Z. Tang, *ACS Sensors* **2017**, *2*, 1382-1399.
- [75] D. Wang, B. Z. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2559-2570.
- [76] B. Daly, J. Ling, A. P. de Silva, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4203-4211.
- [77] E. A. Jares-Erijman, T. M. Jovin, *Nature Biotechnology* **2003**, *21*, 1387-1395.

- [78] R. Roy, S. Hohng, T. Ha, *Nature Methods* **2008**, *5*, 507-516.
- [79] G.-J. Zhao, F. Yu, M.-X. Zhang, B. H. Northrop, H. Yang, K.-L. Han, P. J. Stang, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6390-6393.
- [80] V. S. Padalkar, S. Seki, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 169-202.
- [81] A. C. Sedgwick, L. Wu, H.-H. Han, S. D. Bull, X.-P. He, T. D. James, J. L. Sessler, B. Z. Tang, H. Tian, J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8842-8880.
- [82] H. C. Joshi, L. Antonov, *Molecules* **2021**, *26*.
- [83] J. N. Laner, H. C. Silva Junior, F. S. Rodembusch, E. C. Moreira, *Phys Chem Chem Phys* **2021**, *23*, 1146-1155.
- [84] C. Bravin, E. Badetti, F. A. Scaramuzzo, G. Licini, C. Zonta, *JACS* **2017**, *139*, 6456-6460.
- [85] K. Ono, N. Iwasawa, *Eur. J. Chem.* **2018**, *24*, 17856-17868.
- [86] C. S. Hartley, J. S. Moore, *JACS* **2007**, *129*, 11682-11683.
- [87] Y. Zhou, K. Jie, R. Zhao, F. Huang, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1904824.
- [88] E. W. M. a. S. I. S. T. Aida, *Science* **2012**, *335*, 813-817.
- [89] P. Techawanitchai, M. Ebara, N. Idota, T.-A. Asoh, A. Kikuchi, T. Aoyagi, *Soft Matter* **2012**, *8*, 2844-2851.
- [90] X. Lu, C. P. Ambulo, S. Wang, L. K. Rivera-Tarazona, H. Kim, K. Searles, T. H. Ware, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5536-5543.
- [91] T. Tischer, C. Rodriguez-Emmenegger, V. Trouillet, A. Welle, V. Schueler, J. O. Mueller, A. S. Goldmann, E. Brynda, C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.s* **2014**, *26*, 4087-4092.
- [92] T. J. White, R. L. Bricker, L. V. Natarajan, N. V. Tabiryan, L. Green, Q. Li, T. J. Bunning, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3484-3488.
- [93] E. Sackmann, *JACS* **1971**, *93*, 7088-7090.
- [94] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422-4437.
- [95] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.
- [96] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139-4176.
- [97] H. Asanuma, T. Ito, T. Yoshida, X. Liang, M. Komiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2393-2395.
- [98] J.-H. Sung, S. Hirano, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 385-391.
- [99] Y. Chen, H. Yu, L. Zhang, H. Yang, Y. Lu, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 9647-9649.
- [100] M. Saccone, M. Spengler, M. Pfletscher, K. Kuntze, M. Virkki, C. Wölper, R. Gehrke, G. Jansen, P. Metrangolo, A. Priimagi, M. Giese, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 462-470.
- [101] L. Cui, Y. Zhao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2076-2082.
- [102] M. Pfletscher, S. Hölscher, C. Wölper, M. Mezger, M. Giese, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8462-8471.
- [103] M. Pfletscher, C. Wölper, J. S. Gutmann, M. Mezger, M. Giese, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 8549-8552.
- [104] J. Balszuweit, M. Blanke, M. Saccone, M. Mezger, C. G. Daniliuc, C. Wölper, M. Giese, J. Voskuhl, *Mol. Sys. Des. & Eng.* **2021**, *6*, 390-397.
- [105] M. Blanke, J. Balszuweit, M. Saccone, C. Wölper, D. Doblás Jiménez, M. Mezger, J. Voskuhl, M. Giese, *Chem. Comm.* **2020**, *56*, 1105-1108.
- [106] M. Pfletscher, M. Mezger, M. Giese, *Soft Matter* **2018**, *14*, 6214-6221.
- [107] I. Yang, E. Kim, J. Kang, H. Han, S. Sul, S. B. Park, S. K. Kim, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 3839-3841.
- [108] F. Malotke, M. Saccone, C. Wölper, R. Y. Dong, C. A. Michal, M. Giese, *Mol. Sys. Des. & Eng.* **2020**, *5*, 1299-1306.
- [109] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Journal of Applied Crystallography* **2021**, *54*, 1006-1011.
- [110] R. P. Lemieux, *Soft Matter* **2005**, *1*, 348-354.
- [111] E. W. M. Tom F. A. de Greef, *nature* **2008**, *453*, 171-173.
- [112] Q. He, Z. Wang, Y. Wang, Z. Song, S. Cai, *ACS Appl. Mater. & Inter.* **2020**, *12*, 35464-35474.

- [113] Z. Wang, S. Cai, *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 6610-6623.
- [114] T. Ube, K. Kawasaki, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8212-8217.
- [115] J.-H. Lee, J. Bae, J. H. Hwang, M.-Y. Choi, Y. S. Kim, S. Park, J.-H. Na, D.-G. Kim, S.-k. Ahn, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2110360.
- [116] D. J. Mulder, L. M. W. Scheres, J. Dong, G. Portale, D. J. Broer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6601-6605.
- [117] W. H. Pirkle, P. L. Rinaldi, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1379-1382.
- [118] P. L. Rinaldi, M. Wilk, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2141-2146.
- [119] R. A. van Delden, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3298-3300.
- [120] N. Giuseppone, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4735-4740.
- [121] A. Herrmann, N. Giuseppone, J.-M. Lehn, *Eur. J. Chem.* **2009**, *15*, 117-124.
- [122] M. Blanke, L. Postulka, I. Ciara, F. D'Acierno, M. Hildebrandt, J. S. Gutmann, R. Y. Dong, C. A. Michal, M. Giese, *ACS Appl. Mater. & Inter.* **2022**, *14*, 16755-16763.
- [123] C. Shepherd, E. Hadzifejzovic, F. Shkal, K. Jurkschat, J. Moghal, E. M. Parker, M. Sawangphruk, D. R. Slocombe, J. S. Foord, M. G. Moloney, *Langmuir* **2016**, *32*, 7917-7928.
- [124] G. Chu, C. Li, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 4716-4719.
- [125] M. Hird, K. J. Toyne, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1998**, *323*, 1-67.
- [126] M. Hird, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2070-2095.
- [127] K. Araya, D. A. Dunmur, M. C. Grossel, G. R. Luckhurst, S. E. Marchant-Lane, A. Sugimura, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4675-4689.
- [128] H.-W. C. Thein Kyu, Tisato Kajiyama, *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 7105-7110.
- [129] M. Garland, Joshua J. Yim, M. Bogoyo, *Cell Chem. Bio.* **2016**, *23*, 122-136.
- [130] J. Bauri, R. B. Choudhary, G. Mandal, *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 18837-18866.
- [131] S. M. Lee, J. H. Kwon, S. Kwon, K. C. Choi, *IEEE Transactions on Electron Devices* **2017**, *64*, 1922-1931.
- [132] W. Z. Yuan, Z.-Q. Yu, P. Lu, C. Deng, J. W. Y. Lam, Z. Wang, E.-Q. Chen, Y. Ma, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*.
- [133] X. Li, Q. Li, Y. Wang, Y. Quan, D. Chen, Y. Cheng, *Eur. J. Chem.* **2018**, *24*, 12607-12612.
- [134] W. Zhang, T. Sakurai, M. Aotani, G. Watanabe, H. Yoshida, V. S. Padalkar, Y. Tsutsui, D. Sakamaki, M. Ozaki, S. Seki, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801349.
- [135] S. Ding, Y. Che, Y. Yu, L. Liu, D. Jia, J. Zhao, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 6752-6756.
- [136] M. Blanke, T. Neumann, M. E. Gutierrez Suburu, O. Prymak, C. Wölper, C. A. Strassert, M. Giese, *ACS Appl. Mater. & Inter.* **2022**, *14*, 55864-55872.
- [137] Y.-W. Chen, G.-H. Lee, C. K. Lai, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 12274-12283.
- [138] V. Punjani, G. Mohiuddin, S. Kaur, A. R. Choudhury, S. Paladugu, S. Dhara, S. Ghosh, S. K. Pal, *Eur. J. Chem.* **2020**, *26*, 5859-5871.
- [139] S. T. Wu, D. K. Yang, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*, Wiley, **2006**.
- [140] S. Sakagami, T. Koga, A. Takase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2002**, *373*, 71-81.
- [141] M. N. Berberan Santos, *PhysChemComm* **2000**, *3*, 18-23.
- [142] S. Dai, Z. Cai, Z. Peng, Z. Wang, B. Tong, J. Shi, S. Gan, Q. He, W. Chen, Y. Dong, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1105-1112.
- [143] T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E. Boguslavskiy, A. Stolow, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2971-2979.
- [144] D. J. Mulder, A. P. H. J. Schenning, C. W. M. Bastiaansen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6695-6705.
- [145] S. M. Jansze, A. Martínez-Felipe, J. M. D. Storey, A. T. M. Marcelis, C. T. Imrie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 643-646.
- [146] R. Walker, D. Pocięcha, A. Martínez-Felipe, J. M. D. Storey, E. Gorecka, C. T. Imrie, *Crystals* **2020**, *10*.
- [147] R. Y. Peshkov, E. V. Panteleeva, W. Chunyan, E. V. Tretyakov, V. D. Shteingarts, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1577-1584.

- [148] Q.-Q. He, Y. Lan, Y.-Y. Quan, C.-Y. Li, Y.-P. Liu, X.-J. Wang, Y.-G. Jia, M. Tian, D.-S. Yao, *Liquid Crystals* **2021**, *48*, 1309-1320.
- [149] J. A. Castellano, J. E. Goldmacher, L. A. Barton, J. S. Kane, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3501-3504.
- [150] R. Walker, *Liquid Crystals Today* **2020**, *29*, 2-14.
- [151] M. Alaasar, M. Prehm, M. Brautzsch, C. Tschierske, *Soft Matter* **2014**, *10*, 7285-7296.
- [152] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 975-977.
- [153] D. Chen, Y. Shen, C. Zhu, L. E. Hough, N. Gimeno, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, M. B. Ros, N. A. Clark, *Soft Matter* **2011**, *7*, 1879-1883.
- [154] C. Koopmans, H. Ritter, *JACS* **2007**, *129*, 3502-3503.
- [155] M. Giese, T. Krappitz, R. Y. Dong, C. A. Michal, W. Y. Hamad, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1537-1545.
- [156] Y. Uchida, K. Suzuki, R. Tamura, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9791-9795.
- [157] K.-Q. Zhao, P. Hu, H.-B. Xu, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, *364*, 801-808.
- [158] M. Marcos, J. L. Serrano, P. J. Alonso, J. I. Martinez, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 173-176.
- [159] N. A. Nordin, T. W. Chai, B. L. Tan, C. L. Choi, A. N. Abd Halim, H. Hussain, Z. Ngaini, *J. Chem.* **2017**, *2017*, 2378186.
- [160] F. Medda, T. L. Joseph, L. Pirrie, M. Higgins, A. M. Z. Slawin, S. Lain, C. Verma, N. J. Westwood, *MedChemComm* **2011**, *2*, 611-615.
- [161] B. N. Veerabhadraswamy, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, C. V. Yelamaggad, *NJC* **2015**, *39*, 2011-2027.
- [162] K. Garg, C. Majumder, S. K. Gupta, D. K. Aswal, S. K. Nayak, S. Chattopadhyay, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 50234-50244.
- [163] P. E. Julio Buey, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 137-145.
- [164] J.-C. Castillo, J. Quiroga, R. Abonia, J. Rodriguez, Y. Coquerel, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9767-9773.
- [165] G.-T. Wang, J.-B. Lin, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *Langmuir* **2009**, *25*, 8414-8418.
- [166] P. Zell, F. Mögele, U. Ziener, B. Rieger, *Eur. J. Chem.* **2006**, *12*, 3847-3857.
- [167] S. Hong, M. R. Rohman, J. Jia, Y. Kim, D. Moon, Y. Kim, Y. H. Ko, E. Lee, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13241-13244.
- [168] X. Sheng, Y. Wang, Y. Qin, X. Wang, F. Wang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54043-54050.
- [169] A. Alizadeh, M. M. Khodaei, A. Eshghi, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8295-8298.
- [170] J. Wen, H. Yu, Q. Chen, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1715-1717.
- [171] R. Wei, Y. He, X. Wang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58386-58396.

Lebenslauf

„Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten“

Publikationsliste

- [7] "Tuning the Fluorescence in Dynamic Covalent Bonded Liquid Crystal" – M. Blanke, T. Neumann, M. E. G. Suburu, O. Prymak, C. Wölper, C. A. Strassert and **M. Giese**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 50, 55864-55872.
- [6] "Manipulation of Liquid Crystalline Properties by Dynamic Covalent Chemistry-En Route to Adaptive Materials" – M. Blanke, L. Postulka, I. Ciara, F. D’Acierno, M. Hildebrandt, J. S. Gutmann, R. Y. Dong, C. A. Michal and **M. Giese**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 14, 16755-16763.
- [5] "Naturally occurring polyphenols as building blocks for supramolecular liquid crystals – substitution pattern dominates mesomorphism" – J. Balszuweit,[‡] M. Blanke,[‡] M. Saccone, M. Mezger, C. G. Daniliuc, C. Wölper, **M. Giese** and J. Voskuhl, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2021**, 6, 390-397.
- [4] "Plasmonic seasoning: Giving color to desktop laser 3D-printed polymers by highly dispersed nanoparticles" – T. Hupfeld, A. Wegner, M. Blanke, C. Doñate-Buendía, V. Sharov, S. Nieskens, M. Piechotta, **M. Giese**, S. Barcikowski and B. Gökce, *Advanced Optical Materials* **2020**, 8, 15, 2000473.
- [3] "Photo-switching and -cyclisation of hydrogen bonded liquid crystals based on resveratrol" – M. Blanke,[‡] J. Balszuweit,[‡] M. Saccone, C. Wölper, D. Doblás Jiménez, M. Mezger, J. Voskuhl and **M. Giese**,^{*} *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 1105-1108.
- [2] "Mesogens with Aggregation-Induced Emission Formed by Hydrogen Bonding" – M. Saccone, M. Blanke, C. G. Daniliuc, H. Rekola, J. Stelzer, A. Priimagi, J. Voskuhl and **M. Giese**, *ACS Materials Letters*, **2019**, 589-593.
- [1] "Alkyloxy modified pyrene fluorophores with tunable photophysical and crystalline properties", A. Kapf, H. Eslahi, M. Blanke, M. Saccone, **M. Giese** and M. Albrecht, *New J. Chem.* **2019**, 43, 6361-6371.

Weiterführende Publikationen

- [3] "47th German Liquid Crystal Conference", D. Benkova, S. Dietrich, M. Baumann and M. Blanke, *Liquid Crystals Today*. **2021**, 30, 2, 26-27.
- [2] "Eigenschaften polyphenolischer Naturstoffe als Bausteine für supramolekulare Flüssigkristalle", M. Blanke, *BUNSEN-MAGAZIN*, 4/2021, 206-207.

- [1] "47. Arbeitstagung Flüssigkristalle", M. Blanke, M. Baumann, D. Benkova and S. Dietrich, *BUNSEN-MAGAZIN*, 4/2021, 200-201.

Posterpräsentationen und Vorträge

- [4] "Properties of Natural Polyphenolic Compounds as Building Blocks for Supramolecular Liquid Crystals", German Liquid Crystal Conference 2021, 17/03 – 19/03/2021, Vortrag.
- [3] "A „twist“ in Supramolecular Liquid Crystals", CENIDE Annual Meeting 2019, Duisburg, 12/11/2019, Poster.
- [2] "Supramolecular Twist-Bend Nematogens", International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 2019, Lecce, Italy, 02/06 – 06/06/2019, Poster.
- [1] "A Systematic Approach Towards the *twist-bend* Nematic Phase – Breaking the Symmetry in Supramolecular Liquid Crystals" German Liquid Crystal Conference 2019, Paderborn, 27/03 – 29/03/2019, Poster.