

UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Fakultät für Biologie, Chemie und
Geowissenschaften

Glasbildende Sternmoleküle für photoschaltbare cholesterische Phasen

Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Rüdiger Ulbrich
aus Kaufbeuren

2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2003 bis Juli 2007 am Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Bayreuth unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Seifert angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation.

Tag der Einreichung: 3. September 2007

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 12. Dezember 2007

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. H. Alt

Vorsitzender

Prof. Dr. K. Seifert

1. Gutachter

Prof. Dr. P. Strohrriegl

2. Gutachter

Prof. Dr. R. Schobert

R D R

„Ich bin immer noch verwirrt,
aber auf einem höheren Niveau.“

(Enrico Fermi)

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie	1
1.1 Der flüssigkristalline Zustand	1
1.2 Cholesterische Phasen	3
1.2.1 Eigenschaften und Struktur	3
1.2.2 Optische Eigenschaften.....	4
1.2.3 Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge.....	7
1.2.4 Abhängigkeit der Reflexionswellenlänge vom Anteil der chiralen Komponente	8
1.3 Photochromismus	10
2 Allgemeines	18
3 Ziel der Arbeit	20
4 Synthesen und thermische Eigenschaften	25
4.1 Cyclohexantricarbonsäureester 32	27
4.1.1 Synthese der Phenylnaphthylflügelgruppe	27
4.1.2 Synthese des Sternmoleküls	30
4.2 Sternmolekül Tri-BTB.....	32
4.2.1 Synthese des p-Hydroxybenzoesäuretoluhydrochinonesters.....	34
4.2.2 Synthese des Kernbausteins TP-S	35
4.2.3 Synthese von Flüssigkristall 33	36
4.3 Cholesterische Flüssigkristalle.....	37
4.3.1 Synthese der Cholesteryl- und BTB-Flügelgruppen	39
4.3.2 Synthese der aromatischen und nicht-aromatischen Kernbausteine.....	43
4.3.3 Synthese der Sternmoleküle mit Cholesteryl-Flügelgruppen.....	46

4.4 Photochrome.....	53
4.4.1 Synthese der achiralen Photochrome.....	54
4.4.2 Synthese der chiralen Photochrome.....	55
4.5 Hydrierung des Isosorbid-Bisacrylates.....	57
4.6 Thermische Eigenschaften der Sternmoleküle.....	57
5 Photoschaltbare cholesterische Mesophasen.....	66
5.1 Probenvorbereitung.....	66
5.2 Materialkombinationen	68
5.3 Optische Eigenschaften	75
5.3.1 Bestimmung der Verdrillungsstärken.....	76
5.3.2 Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge.....	82
5.4 Stabilität der flüssigkristallinen Phasen	86
5.5 Belichtungsexperimente	90
5.5.1 System 1	91
5.5.2 System 2	93
5.5.3 System 3	94
5.5.4 Zusammenfassung der Belichtungsexperimente.....	96
6 Zusammenfassung.....	102
7 Summary	109
8 Experimenteller Teil	116
8.1 Geräte, Materialien, Methoden.....	116
8.2 Achirale Photochrome.....	120
8.3 Isosorbid-Bispropionat	124

8.4 Synthese der Flügelgruppen mit Vorstufen	125
8.5 Chirale Photochrome mit Vorstufen	143
8.6 Synthese der Kernbausteine	149
8.7 Synthese der Sternmoleküle	151
9 Literaturverzeichnis	166
10 Anhang	175
10.1 Abbildungen	175
10.2 Tabellen	181
10.3 Strukturformelindex	182

Abkürzungsverzeichnis

c	Konzentration	M ⁺	Molekülion
ch	cholesterisch	Me	Methyl
CH	Cyclohexan	MHz	Megahertz
cr	kristallin	min	Minute
d	Dublett	MS	Massenspektroskopie
δ	chem. Verschiebung (in ppm)	N	normal, nematisch
DC	Dünnschichtchromatographie	\bar{n}	mittlerer Brechungsindex
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid	n	Direktor
dd	dupliziertes Dublett (NMR)	NIR	nahes Infrarot
DMAP	4-N,N-Dimethylaminopyridin	nm	Nanometer
DMSO	Dimethylsulfoxid	NMR	Kernresonanzspektroskopie
DSC	Differential Scanning Calorimetry	p	Ganghöhe der cholesterischen Helix
EE	Essigsäureethylester	p. a.	analysenrein
ESI	Electrospray Ionisation	ppm	parts per million
g	Glaszustand	q	Quatruplett (NMR)
h	Stunde	R _f	Retentionsfaktor
H	n-Hexan	RT	Raumtemperatur
HTP	Verdrillungsstärke (Helical Twisting Power)	s	Singulett (NMR)
HV	Hochvakuum	t	Triplett (NMR)
Hz	Hertz	T [*]	reduzierte Temperatur
I	isotrop	T _c	Klärtemperatur
IR	Infrarotspektroskopie	T _g	Glasübergangstemperatur
J	Kopplungskonstante	tert.	tertiär
K	Kelvin	TGA	Thermogravimetrische Analyse
λ _R	Maximum der Reflexions- wellenlänge	THF	Tetrahydrofuran
M	molar	THP	Tetrahydro-2H-pyranyl
m	Multiplett (NMR)	UV	ultraviolett
m/z	Masse/Elementarladung	VIS	sichtbares Licht
		w	Gewichtsanteil
		x	Molenbruch

1 Theorie

1.1 Der flüssigkristalline Zustand

Die Eigenschaften von Flüssigkristallen liegen zwischen denen von Kristallen und denen von Flüssigkeiten. Sie zeigen somit sowohl viskoses bis flüssiges Verhalten von Flüssigkeiten als auch Anisotropie und Ordnung von Kristallen. Somit stellt der flüssigkristalline Zustand neben dem flüssigen, dem gasförmigen und dem kristallinen Zustand einen weiteren Aggregatzustand dar.

Im Kristall besetzen die Atome bzw. Moleküle feste Lagen, die sich periodisch in alle drei Raumrichtungen wiederholen (Kristallgitter). Die Eigenschaften eines Kristalls sind richtungsabhängig (anisotrop) [1].

Bei Flüssigkeiten gibt es bestenfalls eine Nahordnung. Flüssigkeiten zeigen keine richtungsabhängigen Eigenschaften; sie sind isotrop. Werden Kristalle geschmolzen, so gehen sie meist sofort in die isotrope Phase über.

Im Gegensatz dazu beginnen Flüssigkristalle am Schmelzpunkt zu fließen, gehen aber noch nicht in die isotrope Phase über, sondern behalten eine Positions- und / oder Orientierungsordnung und sind somit anisotrope Flüssigkeiten. Erst wenn die Klärtemperatur erreicht ist, geht auch diese Ordnung verloren und die Schmelze geht ins Isotrope über. Wie bereits erwähnt, liegen die Eigenschaften von Flüssigkristallen zwischen denen von Kristallen und denen von Flüssigkeiten. Sie werden daher auch als *Mesophasen* (griech.: Mitte) bezeichnet.

Bei Flüssigkristallen wird zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen unterschieden [2]. Lyotrope flüssigkristalline Phasen bestehen aus mindestens zwei Komponenten. Eine davon ist das Lösungsmittel. Sie treten innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche auf. Thermotrope flüssigkristalline Phasen werden in kalamitische (stäbchenförmige) und diskotische (scheibchenförmige) Flüssigkristalle unterteilt, von denen die kalamitischen Gegenstand dieser Arbeit sind.

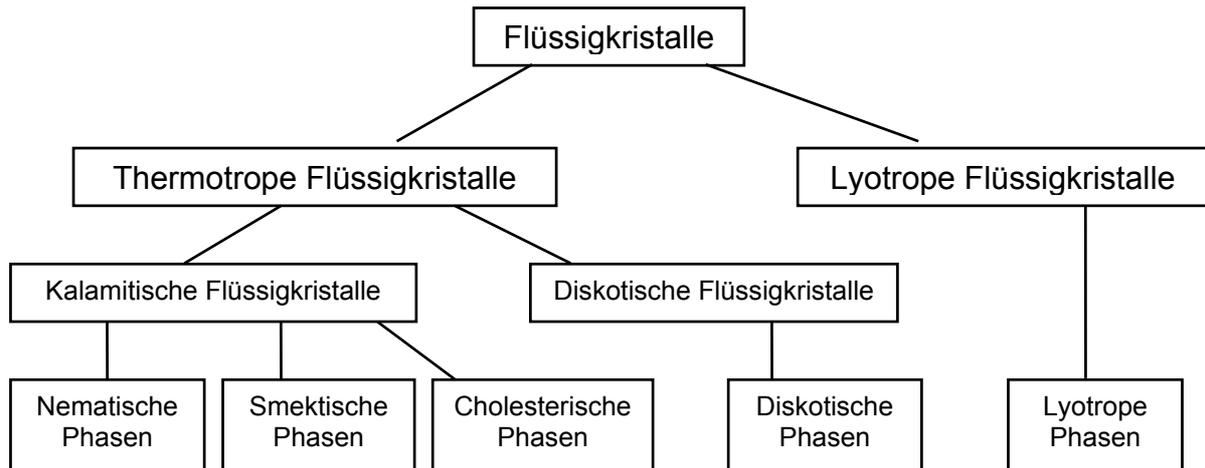


Abb. 1: Einteilung der flüssigkristallinen Phasen

Die meisten thermotropen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus Molekülen, die einen starren Molekülteil besitzen. Solche Moleküle werden auch als Mesogene bezeichnet. Sie neigen stark dazu, sich parallel in eine Vorzugsrichtung zu orientieren. Je nach Orientierung spricht man von nematischen, smektischen und cholesterischen flüssigkristallinen Phasen, wobei die cholesterische mit der nematischen Phase eng verwandt ist [3].

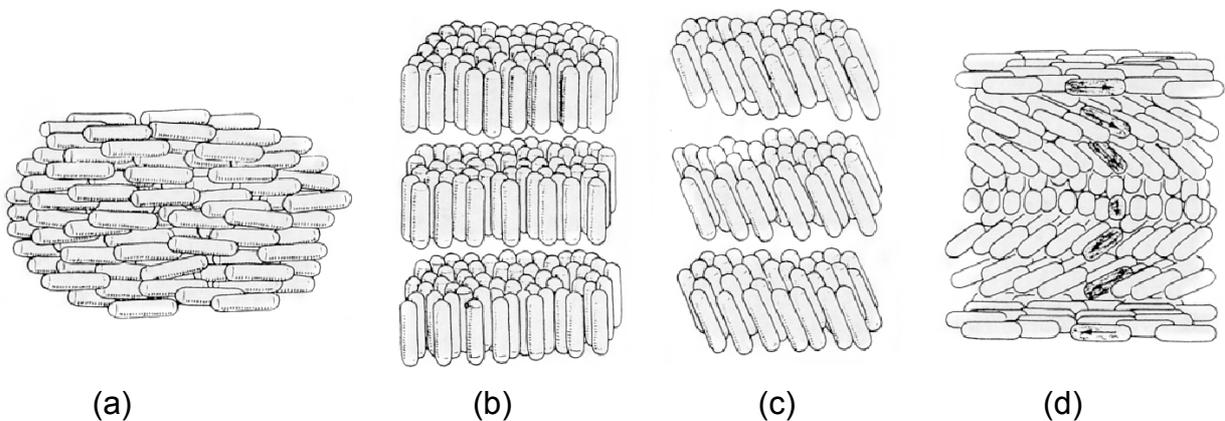


Abb. 2: Schematische Darstellung der nematischen (a), smektischen A (b) und C Phase (c) und der cholesterischen Phase (d)

In nematischen Phasen ordnen sich die Moleküle entlang einer Richtung, die durch den Direktor n gekennzeichnet ist und haben somit eine eindimensionale Struktur. Der Ordnungsparameter S beschreibt die durchschnittliche Abweichung der Moleküle von der Vorzugsrichtung [4].

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle \quad \text{Gleichung 1}$$

Dabei ist Θ der Winkel zwischen Vorzugsrichtung (Direktor) und den Moleküllängsachsen. In einem idealen Kristall wäre der Ordnungsparameter somit eins und für eine isotrope Lösung oder Schmelze null. Bei Flüssigkristallen liegen die Werte des Ordnungsparameters zwischen 0.3 und 0.7, was auf die thermische Bewegung der Moleküle zurückzuführen ist.

In smektischen Phasen sind die Moleküle zusätzlich in Schichten angeordnet. Sie besitzen somit eine zweidimensionale Struktur. Smektische Phasen sind daher auch deutlich viskoser als nematische Phasen. Es existiert eine Vielzahl an smektischen Modifikationen, die durch verkippte oder verdrillte Anordnungen entstehen [5].

1.2 Cholesterische Phasen

Cholesterische Phasen entsprechen einer verdrillten nematischen Phase und besitzen demzufolge eine helikale Struktur. Sie werden daher auch als chirale nematische Phasen bezeichnet [3]. Ihre Entdeckung geht auf den österreichischen Botaniker Reinitzer zurück, der 1888 beim Schmelzen von Cholesterylbenzoat zwei Schmelzpunkte beschrieb [6]: Einen, bei dem die Substanz in eine trübe, aber völlig flüssige Schmelze übergeht und einen, bei dem die Schmelze völlig klar wurde. Der Begriff „Mesophase“ wurde erst viel später 1922 von Friedel eingeführt [3].

1.2.1 Eigenschaften und Struktur

Kennzeichnend für cholesterische Phasen ist, dass sich der Direktor der Moleküllängsachsen von Molekülebene zu Molekülebene um einen bestimmten Winkel ändert. Dies führt zu einer kontinuierlichen Verdrillung der Phase und damit zu einem helikalen Aufbau. Der Abstand zweier Molekülebenen nach einer Drehung des Direktors um 360° wird als Ganghöhe p der Helix bezeichnet. Die Ganghöhe liegt im Bereich von 200 bis 2.000 nm [7]. Dreht sich die Helix im Uhrzeigersinn, dann wird sie als rechtsgängig bezeichnet und ihre Ganghöhe p besitzt ein positives

Vorzeichen. Demzufolge ist eine linksgängige Helix gegen den Uhrzeigersinn gerichtet und ihre Ganghöhe besitzt ein negatives Vorzeichen.

Cholesterische Phasen treten nur bei chiralen Molekülen auf, wobei sie entweder aus geeigneten optisch aktiven Molekülen aufgebaut werden oder aus nematischen Phasen durch Zumischen eines optisch aktiven Hilfsstoffes induziert werden [5, 8]. Die Ursache für das Ausbilden der helikalen Struktur ist ausschließlich auf die Chiralität der Moleküle zurückzuführen. Daher ist die Bildung von cholesterischen Phasen nicht auf Cholesterolderivate beschränkt, sondern auch durch Zumischen cholesterischer Flüssigkristalle [9] und auch nicht-flüssigkristalliner, chiraler Verbindungen [10, 11] zu nematischen Phasen induzierbar [12]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein nicht-flüssigkristalliner chiraler Hilfsstoff die Ordnung der flüssigkristallinen Phase stört. Dies führt dazu, dass ab einem bestimmten Anteil die flüssigkristalline Phase zusammenbricht.

Cholesterische Phasen besitzen, im Gegensatz zu smektischen Phasen, keine Konzentrationsschwelle. Da induzierte cholesterische Phasen eine vielfach größere optische Aktivität aufweisen als Substanzmischungen, die ihre optische Aktivität dem Zumischen von chiralen Verbindungen verdanken, können sehr geringe Mengen an optisch aktiver Verbindung nachgewiesen werden.

1.2.2 Optische Eigenschaften

Cholesterische Phasen zeigen zwischen zwei Objektträgern, je nachdem wie sich die Helizes anordnen, unter dem Polarisationsmikroskop verschiedene Strukturen. Liegen die Helixachsen parallel zur Substratoberfläche, dann ist die sog. Fingerprint-Textur sichtbar. Stehen die Achsen dagegen senkrecht auf der Substratoberfläche, so bildet sich die sog. Grandjean-Textur aus [13]. Des Weiteren kann auch die Focal-Conic-Textur entstehen, wenn sich einzelne Domänen mit unterschiedlich orientierten Helixachsen bilden.

Durch Scheren oder Verwenden einer Orientierungsschicht, z. B. geriebene Polyimidschichten, kann eine Orientierung der Helixachsen senkrecht zur Substratoberfläche erreicht werden. Liegt eine cholesterische Phase in der Grandjean-Textur vor, dann zeigt sie typische Eigenschaften.

Linear polarisiertes Licht wird in seine beiden zirkular polarisierten Komponenten aufgespalten. In Abhängigkeit vom Drehsinn der Helix wird eine Komponente

transmittiert und die andere reflektiert [14]. Das bedeutet, eine rechtsgängige Helix transmittiert linkszirkular polarisiertes Licht und reflektiert rechtszirkular polarisiertes Licht. Für eine Helix mit entgegengesetztem Drehsinn ist der Sachverhalt genau umgekehrt. Dabei gilt es zu beachten, dass „rechtsgängige Helix“ in Blickrichtung weg vom Betrachter und „rechtszirkular polarisiertes Licht“ in Blickrichtung zum Betrachter bedeutet.

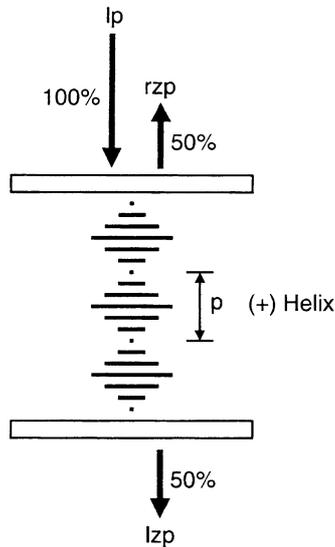


Abb. 3: Zirkulardichroismus einer cholesterischen Phase mit rechtsgängiger Helix. Vom eingestrahnten linear polarisierten Licht (I_p) werden 50% rechtszirkular polarisiertes Licht (rzp) reflektiert und 50% linkszirkular polarisiertes Licht (lzp) transmittiert.

In den Schichten der cholesterischen Phase können zwei Brechungsindizes definiert werden. Zum einen der außerordentliche Brechungsindex n_e parallel zum Direktor der Mesogene der einzelnen Schichten und zum anderen der ordentliche Brechungsindex n_o senkrecht dazu bzw. parallel zu den Helixachsen [15].

Wird nun eine so vorliegende cholesterische Phase mit rechtsgängiger Helix mit linear polarisiertem Licht bestrahlt, so wird die linkszirkular polarisierte Komponente des Lichts transmittiert. Die Schwingungsebene des Lichts wird beim Durchdringen der Phase kontinuierlich mit der Drehung des Direktors der Phase mitgedreht. Somit liegt für die linkszirkular polarisierte Komponente des Lichts immer der gleiche Brechungsindex vor und wird daher transmittiert. Für die rechtszirkular polarisierte Lichtkomponente dagegen ändert sich der Brechungsindex sinusförmig, da sie sich entgegengesetzt zum Direktor dreht. Sie wird daher reflektiert. Bei einer linksgängigen Helix dreht sich der beschriebene Sachverhalt genau um; linkszirkular

polarisiertes Licht wird reflektiert und rechtszirkular polarisiertes Licht wird transmittiert.

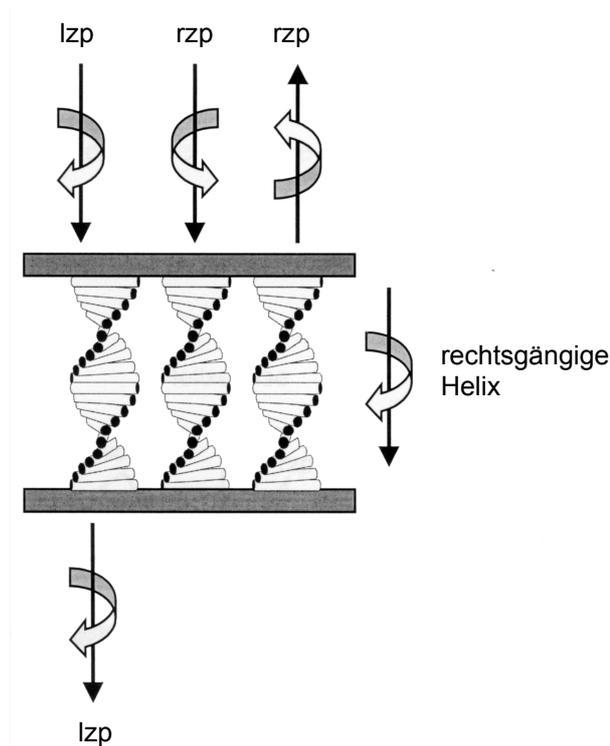


Abb. 4: Selektive Lichtreflexion an einer rechtsgängigen cholesterischen Helix von rechtszirkular polarisiertem Licht (rzp) und Selektivtransmission von linkszirkular polarisiertem Licht (lzp)

Damit selektive Reflexion auftreten kann, muss die Reflexionswellenlänge λ_R mit der Helixganghöhe p , gemäß Gleichung 2, übereinstimmen, denn die Wellenlänge ist das Produkt aus Ganghöhe und mittlerem Brechungsindex \bar{n} [16]:

$$\lambda_R = \bar{n} \cdot p \quad \text{Gleichung 2}$$

Der Brechungsindex \bar{n} ist der Mittelwert aus dem außerordentlichen Brechungsindex n_e und dem ordentlichen Brechungsindex n_o [15]:

$$\bar{n} = \frac{n_e + n_o}{2} \quad \text{Gleichung 3}$$

Bei monochromatischem Licht, das parallel zur Helixachse eingestrahlt wird, ist die Breite der Reflexionsbande gegeben durch die Differenz der Brechungsindizes multipliziert mit der Ganghöhe p [17]:

$$\Delta\lambda_R = \Delta n \cdot p = (n_e - n_o) \cdot p \quad \text{Gleichung 4}$$

1.2.3 Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge

Da die Gleichung der selektiven Lichtreflexion (Gleichung 2) stark der Bragg'schen Gleichung ähnelt, ist die Wellenlänge λ_R des reflektierten Lichts zusätzlich vom Betrachtungswinkel γ abhängig [18, 19]:

$$\lambda_R(\gamma) = \bar{n} \cdot p \cdot \cos \gamma \quad \text{Gleichung 5}$$

λ_R : Wellenlänge des reflektierten Lichts

γ : Winkel zwischen Helixachse und Lichtquelle bzw. Detektor

Dies hat zur Folge, dass sich die Wellenlänge des reflektierten Lichts mit zunehmendem Betrachtungswinkel zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Anschaulich bedeutet dies, dass eine cholesterische Phase, die z. B. grünes Licht reflektiert, mit zunehmend schräger Betrachtung blauer erscheint. Man spricht von einem „Farbflop-Effekt“.

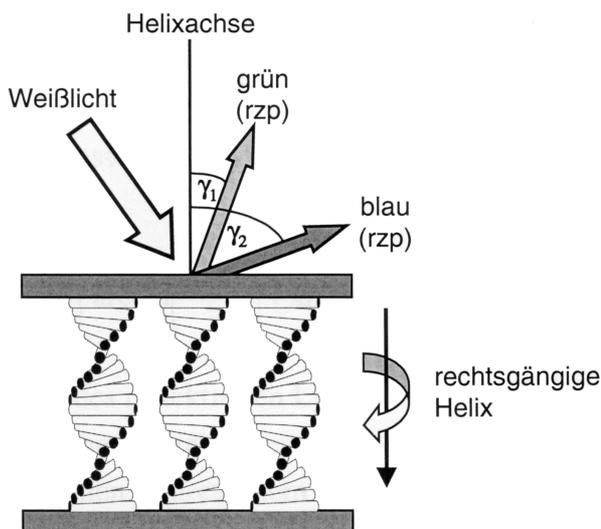


Abb. 5: Winkelabhängigkeit der Lichtreflexion

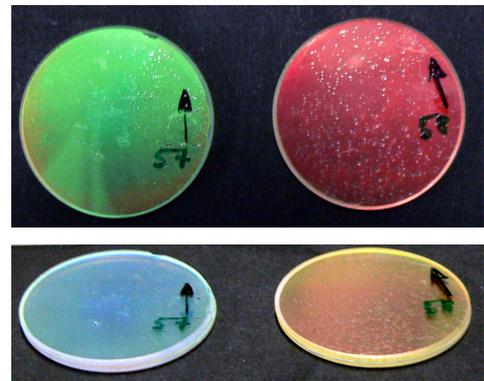


Abb. 6: Veranschaulichung des „Farbflops“
Betrachtungswinkel oben: ca. 0°
Betrachtungswinkel unten: ca. 40°

Die bisher formulierten Zusammenhänge gelten jedoch nur für ideal orientierte cholesterische Phasen. Das heißt, alle Helixachsen sind senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet. In Realität sind die Helizes der Phase jedoch nicht perfekt zur Substratnormalen ausgerichtet, sondern die Helixachsen sind statistisch um die Substratnormale verteilt.

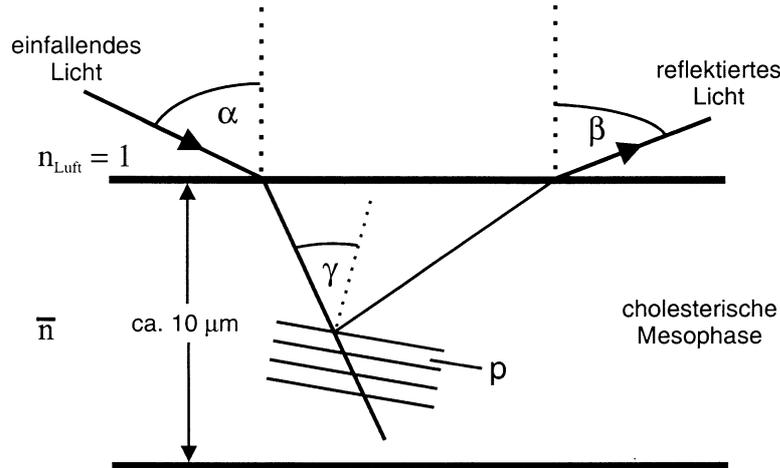


Abb. 7: Selektivreflexion an einer cholesterischen Probe mit nicht perfekt orientierten Helizes

Mithilfe des Brechungsgesetzes kann aus Gleichung 5 eine weitere Gleichung abgeleitet werden, die dies berücksichtigt [20]:

$$\lambda_R(\alpha, \beta) = \bar{n} \cdot p \cdot \cos \left\{ \frac{1}{2} \left[\arcsin \left(\frac{\sin \alpha}{\bar{n}} \right) + \arcsin \left(\frac{\sin \beta}{\bar{n}} \right) \right] \right\} \quad \text{Gleichung 6}$$

- λ_R : Wellenlänge des reflektierten Lichts
- α : Winkel zwischen einfallendem Licht und Substratnormalen
- β : Winkel zwischen austretendem Licht und Substratnormalen
- \bar{n} : mittlerer Brechungsindex der cholesterischen Phase
- p : Ganghöhe der cholesterischen Helix

1.2.4 Abhängigkeit der Reflexionswellenlänge vom Anteil der chiralen Komponente

Wie bereits beschrieben, ist es möglich aus einer nematischen Phase durch Zumischen eines geeigneten chiralen Hilfsstoffs eine cholesterische Phase zu erhalten. Dabei lässt sich, gemäß Gleichung 2, mit steigendem Anteil des chiralen Hilfsstoffs eine zunehmende Verschiebung der Reflexionswellenlänge zu kleineren Wellenlängen (Blauverschiebung) beobachten. Auf molekularer Ebene bedeutet das, dass mit steigendem Anteil des chiralen Hilfsstoffs die Verdrillung steigt und dementsprechend die Ganghöhe p sinkt. Folglich verhält sich die Ganghöhe p der cholesterischen Phase indirekt proportional zum molaren Anteil des chiralen Hilfsstoffes x_{ch} . Die Verdrillungsstärke wird durch die HTP beschrieben. Bei

Auftragen der inversen Ganghöhe p^{-1} gegen den molaren Anteil des chiralen Hilfsstoffes x_{ch} bei der reduzierten Temperatur T^* liefert die Steigung der Ausgleichsgeraden die HTP [21]:

$$\text{HTP} \equiv \left(\frac{dp^{-1}}{dx_{\text{ch}}} \right)_{T^*} \quad (x_{\text{ch}} \ll 1) \quad \text{Gleichung 7}$$

Die reduzierte Temperatur T^* ist definiert als Quotient aus Messtemperatur T_M und Klärtemperatur T_c . Dabei ist zu beachten, dass die Definition der HTP (Gleichung 7) nur für kleine Anteile des chiralen Hilfsstoffes gilt (bis ca. 10 Gew.%), da nur dann ein linearer Zusammenhang besteht.

Gleichung 7 kann mit Gleichung 2 zu folgender Gleichung umgeformt werden:

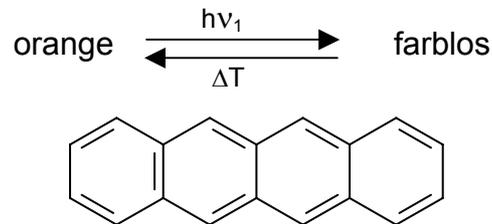
$$\text{HTP} \equiv \bar{n} \cdot \left(\frac{d\lambda_R^{-1}}{dx_{\text{ch}}} \right)_{T^*} \quad \text{Gleichung 8}$$

Zur HTP sei angemerkt, dass sie nicht nur das Verdrillungsvermögen eines chiralen Hilfsstoffes, sondern auch die Verdrillbarkeit der nematischen Phase charakterisiert [22]. Dies hat zur Folge, dass verschiedene HTP-Werte nur dann miteinander verglichen werden können, wenn sie eine der zwei Komponenten gemeinsam haben. Das heißt, die HTP ist keine universelle Größe. Ist die HTP eines Systems bekannt, dann kann berechnet werden, wie viel des chiralen Hilfsstoffes nötig ist, um eine bestimmte Ganghöhe und damit eine bestimmte Reflexionswellenlänge zu erzielen. Somit ist es notwendig, die HTP für jedes System experimentell zu bestimmen, denn bis jetzt ist die Wechselwirkung zwischen nematischer Wirtsphase und chiraalem Hilfsstoff nur begrenzt verstanden [5, 23, 24].

Zusätzlich zur Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel und vom Anteil des chiralen Hilfsstoffes ist die Ganghöhe der cholesterischen Helix abhängig von der Temperatur (Thermochromismus) [25, 26]. So zeigen viele cholesterische Phasen bei steigender Temperatur eine Verschiebung der Reflexionswellenlängen zu kleineren Wellenlängen (hypsochromer Effekt), das heißt die Ganghöhe p der cholesterischen Helix wird kleiner. Es sind aber auch Ausnahmen bekannt, bei denen mit steigender Temperatur eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen (bathochromer Effekt) stattfindet [27, 28].

1.3 Photochromismus

Die erste photochrome Substanz wurde 1867 von Fritzsche beschrieben [29]. Es handelte sich dabei um Tetracen, dessen orangene Farbe sich durch Tageslicht ausbleichen und im Dunklen wieder in den ursprünglichen Zustand überführen ließ.



Ein ähnliches Verhalten wurde 1876 von ter Meer am Kaliumsalz von Dinitroethan beobachtet [30]. Dieses färbt sich durch Tageslicht rot und erlangt im Dunklen seine gelbe Farbe zurück.

Der Begriff „photochrom“ leitet sich aus den griechischen Wörtern *phos* (Licht) und *chroma* (Farbe) ab [31]. Der Begriff ist auch heute noch üblich, obwohl das photochrome Verhalten nicht auf farbige Verbindungen beschränkt ist. Vielmehr ist damit die Absorption von Photonen durch eine Substanz und die daraus resultierende Veränderung der absorbierenden Substanz gemeint

Unter Photochromismus versteht man allgemein die reversible Änderung zwischen zwei Zuständen eines Moleküls. Die Absorptionsspektren der zwei Zustände sollen dabei unterscheidbar sein.

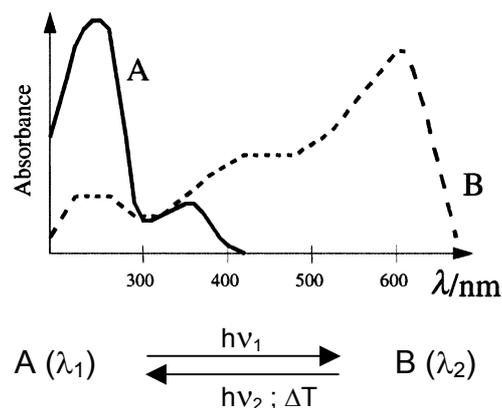


Abb. 8: Schematische Darstellung des photochromen Prozesses [34]

Die Änderung in die eine Richtung erfolgt meist photochemisch und in die andere Richtung sowohl photochemisch (Photochromismus des P-Typs) als auch thermisch (Photochromismus des T-Typs) [34].

Im Allgemeinen ist Zustand B (vgl. Abb. 8) thermodynamisch instabiler als Zustand A. Die Absorptionsbande von B befindet sich meistens auch bei größeren Wellenlängen. Zustand A kann nur durch Photonen einer bestimmten Energie und damit Wellenlänge, angeregt werden. Jedes absorbierte Photon führt, nach Einstein, zu einem angeregten Zustand. Eine Änderung der Spezies kann, laut dem Gotthuss-Draper Gesetz, nur durch absorbierte Photonen hervorgerufen werden, wobei die Zahl der absorbierten Photonen durch die Konzentration, den Extinktionskoeffizienten und die Wellenlänge des verwendeten Lichts bestimmt ist. Damit der Übergang von A nach B stattfinden kann, muss die Energie der Photonen ausreichen, um die Energiebarriere zwischen A und B zu überwinden. Die Quantenausbeute liegt bei photochromen Vorgängen immer unter eins. Das heißt, nicht jeder angeregter A Zustand geht in einen B Zustand über, sondern die angeregten Zustände werden teilweise durch Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder thermische Umwandlungen wieder in den Grundzustand überführt. [32-34]

Die bekannteste natürliche Form des Photochromismus findet sich beim Sehprozess [35]. Nur 11-cis-Retinal besitzt die richtige Form, um sich im aktiven Zentrum des Proteins Opsin mit der Aminogruppe einer Seitenkette zu 11-cis-Rhodopsin, der lichtempfindlichen Substanz des Sehvorgangs, zu verbinden. Trifft nun ein Photon auf 11-cis-Rhodopsin, so erfolgt eine schnelle Isomerisierung zu all-trans-Rhodopsin. Der Isomerisierung folgt eine Kaskaden-Reaktion, da das all-trans-Rhodopsin nicht mehr in das aktive Zentrum passt. Dies hat letztendlich zur Folge, dass all-trans-Retinal und Opsin hydrolytisch gespalten werden. Durch die Reaktionsfolge werden Nervenimpulse ausgelöst, die „Sehen“ entsprechen. Durch das Enzym Retinalisomerase wird all-trans-Retinal wieder in 11-cis-Retinal überführt und steht wieder für den Sehvorgang zur Verfügung.

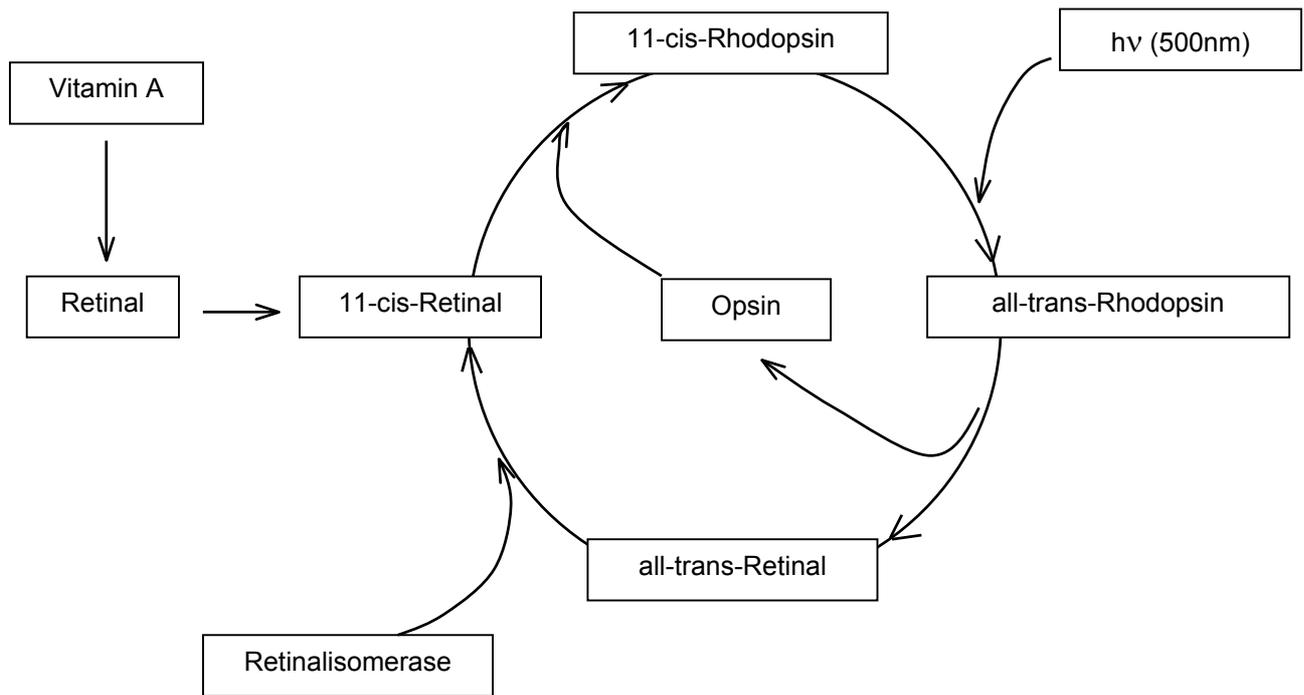


Abb. 9: Schematische Darstellung vom Reaktionszyklus des Sehvorgangs

In der Literatur können viele Beispiele gefunden werden, bei denen mit photochromen Zusätzen erfolgreich versucht wird, Materialeigenschaften durch Bestrahlung mit Licht (auch reversibel) zu beeinflussen. Die verschiedenen Verbindungsklassen der Photochrome können aufgrund ihres photochromen Verhaltens pauschal in zwei Kategorien eingeteilt werden.

Eine Kategorie umfasst Verbindungen, die eine trans–cis Isomerie zeigen. Ein ganz typisches Beispiel hierfür und mit Abstand am häufigsten vertreten sind Azoverbindungen in allen möglichen Varianten [36-77].

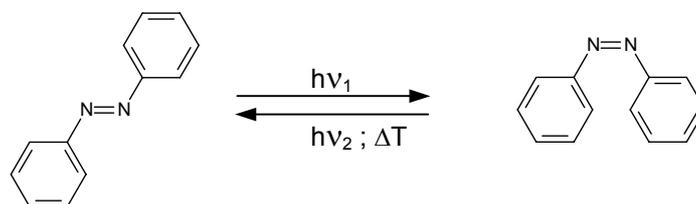


Abb. 10: Isomerie von Azobenzolen

Azobenzole können durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda \sim 366 \text{ nm}$) in thermodynamisch instabiles cis–Azobenzol umgewandelt werden. Die Re-Isomerisierung kann mit Licht größerer Wellenlänge ($\lambda > 420 \text{ nm}$) oder auch thermisch erfolgen.

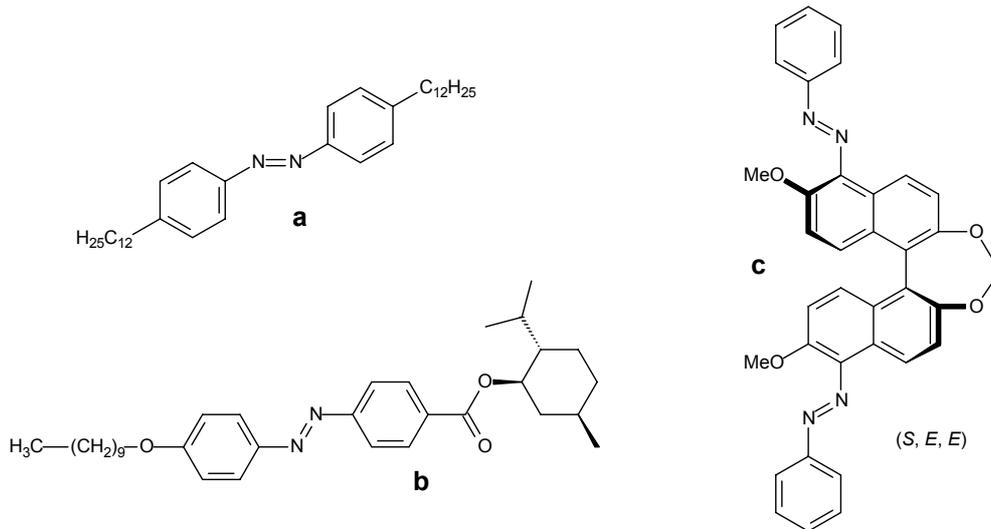


Abb. 11: Strukturen von einfachen und von ungewöhnlichen Azo-Photoschaltern
a [50], b [42], c [44]

Binaphthyle zeigen ebenfalls photochromes Verhalten. Allerdings handelt es sich dabei um eine „Einbahnstraße“, denn Binaphthyle können nicht re-isomerisiert werden, da die Belichtung lediglich zu einer Racemisierung führt. Somit findet diese Verbindungsklasse recht selten als Photoschalter Anwendung [79-81].

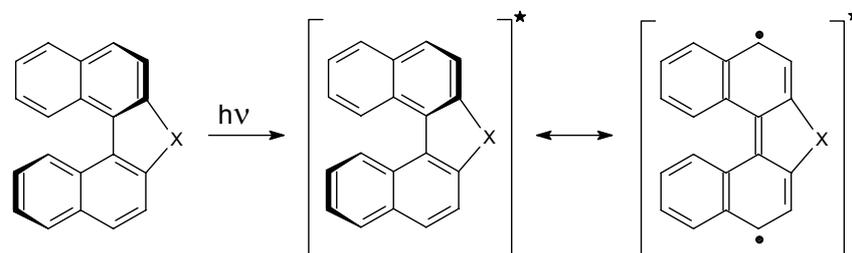


Abb. 12: Racemisierung von Binaphthylen [78]

Beispiel eines Photoschalters für cholesterische Phasen auf der Basis eines Binaphthyls [79]:

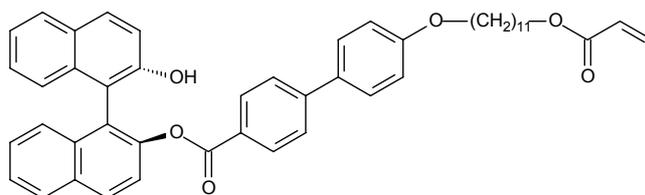


Abb. 13: Ein photoschaltbares Binaphthyl-Derivat [79]

Mit ihren guten Verdrillungsstärken und auf Grund der Tatsache, dass sie sich ausschließlich thermisch re-isomerisieren lassen [85], sind auch Menthon-Derivate sehr interessant für cholesterische Phasen geworden [65, 68-70, 82-91].

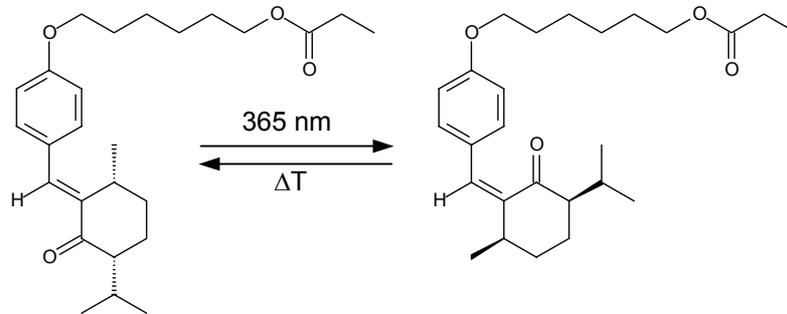


Abb. 14: Menthon-Derivat als Photoschalter [84]

In jüngster Zeit sind Stilben-Derivate ebenfalls in der Literatur als Photoschalter zu finden [82, 91, 92]. Auch sie können mit UV-Licht von trans nach cis und auch zurück geschaltet werden. Allerdings ist die Rückreaktion zu trans nicht der einzige Weg. Von der Stufe des cis-Stilbens sind zwei weitere Nebenreaktionen möglich [93, 94].

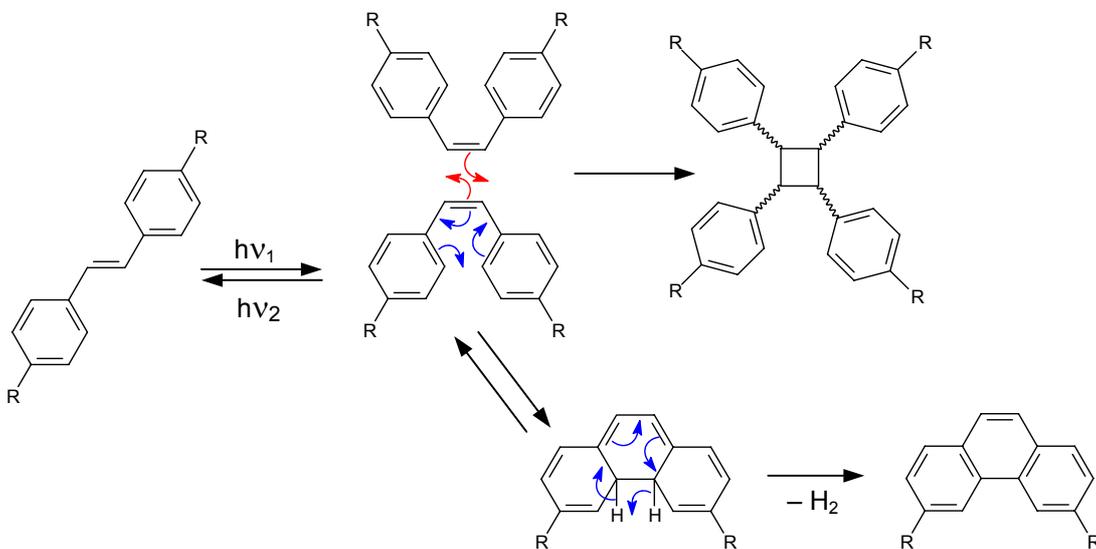


Abb. 15: Isomerie von Stilbenen

Einerseits können zwei cis-Stilbene durch eine [2+2] Cycloaddition zu einem entsprechenden Cyclobutan-Derivat dimerisieren. Andererseits kann cis-Stilben, wenn die entsprechenden Positionen des Aromaten nicht substituiert sind, in einer reversiblen Photozyklisierung zu einem Dihydrophenanthren und durch anschließende irreversible Oxidation zu Phenanthren reagieren.

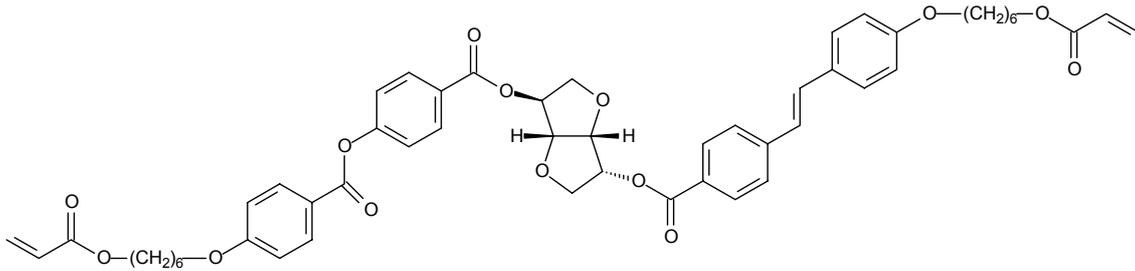


Abb. 16: Beispiel für einen Stilben-Photoschalter [91]

Ebenso können Zimtsäure-Derivate als Photoschalter verwendet werden. Die *E*-konfigurierte Doppelbindung kann durch Belichtung reversibel in die *Z*-Konfiguration umgewandelt werden [90, 91, 95, 96].

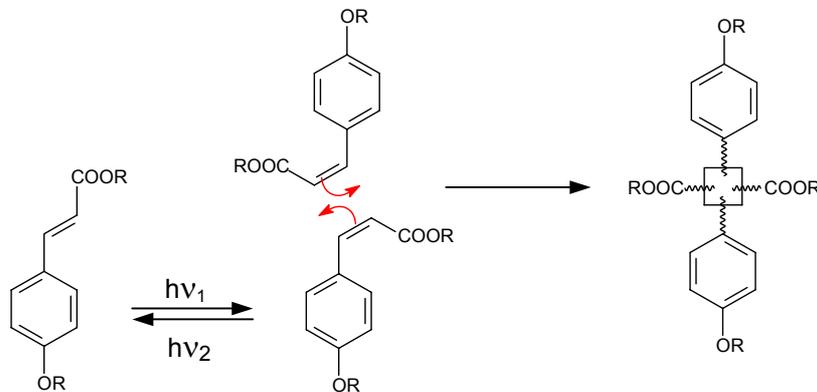
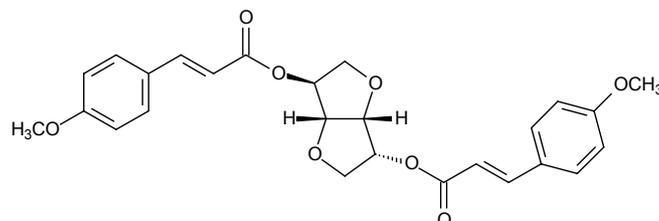


Abb. 17: Isomerie von Zimtsäuren

Wie bei Stilbenen kann auch hier die Doppelbindung in einer [2+2] Cycloaddition zu einem Cyclobutan-Derivat weiterreagieren.

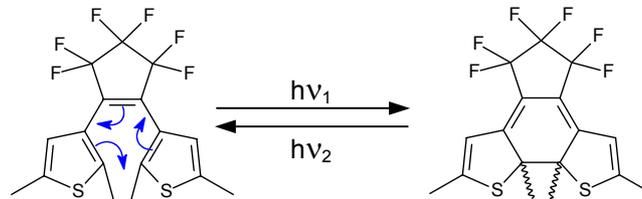
Als Beispiel für einen solchen Photoschalter für cholesterische Phasen wird ein Isosorbid haltiger Zimtsäureester dargestellt [96]:



Die zweite Kategorie umfasst Verbindungen, die eine photochrome Valenztautomerie zeigen. Darunter versteht man eine reversible Farbveränderung durch Verschiebung

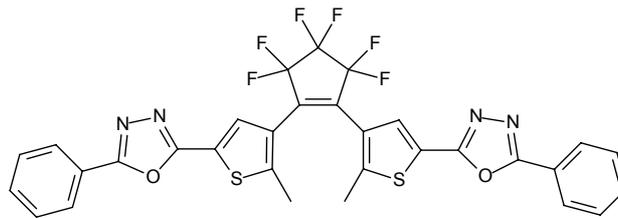
von Bindungen eines Moleküls [92]. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die in der Lage sind eine pericyclische Reaktion durchzuführen. Es finden hier, konzertiert oder nicht-konzertiert, 6π -Elektronen-6-Atom Vorgänge statt [34].

Bis(thiophenyl)ethen-Derivate sind Photochrome, die dieses Verhalten zeigen und auch zur Manipulation von Flüssigkristallen benutzt werden [95, 97-99].

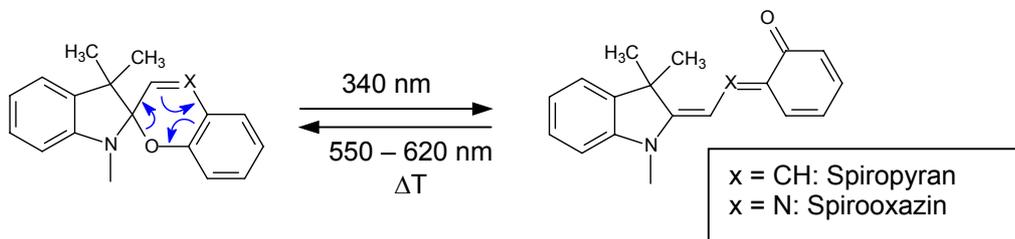


Mit UV-Licht ($\lambda \sim 310$ nm) kann der Ringschluss initiiert werden. Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 600$ nm) führt zur Ringöffnung.

Nachfolgend ein Beispiel für einen Bis(thiophenyl)ethen-Schalter [95]:



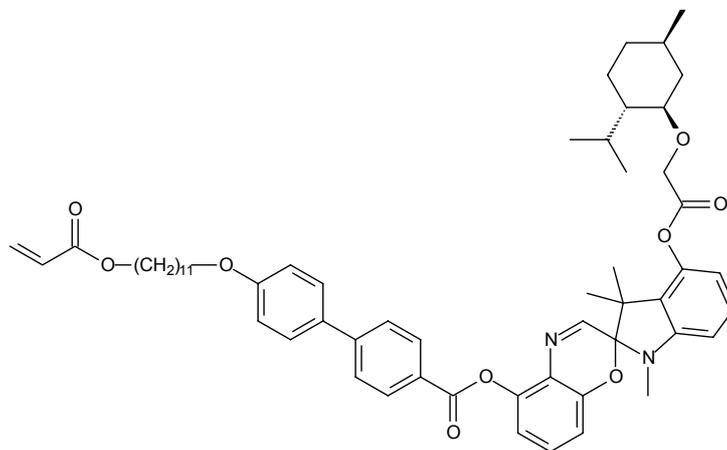
Spirooxazine und Spiropyrane zeigen ebenfalls eine sehr ausgeprägte photochrome Reaktion. Mit UV-Licht kann die gelbliche „Spiro-Form“ in das blaue Merocyanin überführt werden. Die Rückreaktion verläuft bereits bei Raumtemperatur recht schnell, kann aber durch zusätzliches Erwärmen oder Belichtung beschleunigt werden [100-107].



Bei Spiropyranen bzw. -oxazinen muss angemerkt werden, dass mit ihnen nicht direkt die Reflexionswellenlänge verändert wird [106]. Vielmehr sind bei Verwendung dieser Verbindungen im Grunde lediglich zwei Farben zugänglich. Im unbelichteten Zustand liegt zunächst die Grundfarbe mit zirkular polarisierter Reflexion vor. Durch

die UV–Belichtung wird das Merocyanin gebildet, was dazu führt, dass die belichteten Bereiche die Fähigkeit der zirkular-polarisierten Reflexion verlieren und stattdessen Absorption durch das gebildete Merocyanin überwiegt. Werden nun die belichteten Filme wieder ausgelesen, indem mit Licht entsprechend der Reflexionswellenlänge vor Belichtung abgetastet wird, dann erhält man zirkular-polarisierte Reflexion für die unbelichteten Bereiche und nahezu vollständige Absorption in den belichteten Bereichen. Der Lesevorgang liefert also die Information, ob der eben abgetastete Bereich belichtet ist oder nicht. Demzufolge handelt es sich hier um ein rein digitales Verfahren (belichtet: ja/nein?) und es wird keine Information in Form von verschiedenen Farben abgelegt.

Ein Spirooxazin haltiges Monomer als Beispiel [103]:



2 Allgemeines

Flüssigkristalle sind im täglichen Leben mittlerweile allgegenwärtig. Man findet sie bei Notebooks, TFT-Monitoren, Fernsehgeräten, Anzeigetafeln und bei fast allen batteriebetriebenen mobilen Kleingeräten wie z. B. Mobiltelefonen, PDAs, Organizern, Uhren und auch bei Kinderspielzeug und Geräten zur Körperpflege wie dem Rasierapparat. Bereits heute decken LCDs (Liquid Crystal Displays) fast 90% des Weltmarktes für Flachdisplays ab – Tendenz steigend. So wurden 2003 z. B. mehr als drei Millionen LCD-Fernseher produziert und für 2007 wird der Verkauf von 28 Millionen großformatigen LCD-Fernsehgeräten prognostiziert. Der weltweite Umsatz wird für 2007 auf 60 Milliarden Euro geschätzt. Die Firma Merck KGaA hat 2005 ca. 600 neue flüssigkristalline Verbindungen synthetisiert, aus denen über 8.500 verschiedene Flüssigkristall-Testmischungen hervorgegangen sind [108-110]. All diese Zahlen verdeutlichen recht gut die enorme Bedeutung und das große Interesse an Flüssigkristallen für Bildschirme, das auf die Erfindung von Schadt und Helfrich von 1971 [111], die verdrehte nematische Zelle, zurückzuführen ist.

Cholesterische Flüssigkristalle sind ebenfalls von technischer Bedeutung. So macht man sich ihre Temperaturabhängigkeit der Reflexionsfarbe als optische Thermometer zunutze. Es sind hier Temperaturlösungen bis 0.007 K erreichbar. Als typische Einsatzgebiete zählen die medizinische Diagnostik mit Detektion von Tumoren und der Visualisierung von Blutgefäßen oder auch die zerstörungsfreie Materialprüfung, beispielsweise zur Überprüfung von Schweißnähten und Wärmeisolierstoffen [112]. Mit cholesterischen Polymernetzwerken kann zirkular polarisierte Fluoreszenz [113-116] und Photolumineszenz [117-119] erhalten werden, wenn eine cholesterische Matrix mit einem entsprechenden Dotierstoff versetzt wird.

Die Firma Wacker-Chemie GmbH stellt organische Effektpigmente auf cholesterischer Basis her (HELICONE[®] HC). Diese werden unter anderem für Lacke verwendet. Ein solcher Lack zeigt auf Grund der Winkelabhängigkeit der cholesterischen Reflexionsfarbe je nach Betrachtungswinkel und Lichtverhältnissen verschiedene Farben (Farbflop).

Mit Breitbandpolarisatoren [80, 81, 120, 121] versucht man das Reflexionsverhalten von Flüssigkristall-Displays zu verbessern. Dadurch können Brillanz bzw. Farbsättigung und, was für mobile Anwendungen wichtig ist, der Stromverbrauch

verbessert werden. Durch die Kombination eines Breitbandpolarisators mit einer Reflexionsschicht können die 50% an zirkularpolarisiertem Licht, die normalerweise an einer Absorptionsschicht verloren gehen, ebenfalls für die Bildwiedergabe genutzt werden. Mit cholesterischen Farbfiltern sind reine Reflexionsdisplays möglich, so dass auf eine Hintergrundbeleuchtung sogar vollständig verzichtet werden kann [89, 122].

Neben der Temperatur können cholesterische Phasen auch mit Strom beeinflusst werden. So kann die Ganghöhe durch Anlegen einer Spannung verändert werden, was man sich als „schaltbare Reflektoren“ [123-125] oder auch als „Sichtschutz“ bzw. „Leseschutz“ zunutze machen kann [47, 126]. In jüngster Zeit finden ihre optischen Eigenschaften auch in der Lasertechnik Anwendung [46, 127]. Der flüssigkristallinen Phase wird ein Fluoreszenzfarbstoff beigemischt, der mit einem Pumplaser angeregt wird. Der dotierte Flüssigkristall fungiert hier beim Anlegen einer Spannung als spiegelloser Resonator und ermöglicht dadurch Laserlinien entsprechend dem Emissionsspektrum des Dotierstoffes.

Je nach Anwendung ist es erforderlich, dass die cholesterische Struktur fixiert wird. Damit die Struktur dauerhaft fixiert werden kann, werden die eingesetzten Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen versehen. Den flüssigkristallinen Mischungen wird zusätzlich ein Photoinitiator zugegeben, wodurch die Möglichkeit gegeben wird, zu einem beliebigen Zeitpunkt die Polymerisation durch Bestrahlung mit UV-Licht durchzuführen und dadurch die einzigartigen optischen Eigenschaften zu fixieren.

Wenn die Fixierung nicht dauerhaft sein soll, dann muss das verwendete Material beim Abkühlen, vor Erreichen der Anwendungstemperatur, glasartig erstarren. Dies ist mit niedermolekularen glasbildenden Verbindungen oder auch mit flüssigkristallinen Polymeren möglich, wobei sich die niedermolekularen Stoffe deutlich schneller und effizienter orientieren lassen.

3 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer cholesterischen Phase, bei der die helikale Ganghöhe mit geeigneten Photochromen veränderbar ist, wenn diese mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden. Solche Systeme werden in der Literatur auch als „wiederbeschreibbares“ Papier beschrieben. Das Vorhaben ist auch aus ökologischer Sicht eine Herausforderung, denn dadurch könnte es möglich sein, den enormen Papierverbrauch, der durch das digitale Zeitalter verursacht wird, zu reduzieren. Als weitere Anwendung wäre auch die Verwendung als optisches Speichermedium denkbar. Vor allem Azoverbindungen in Polymeren erwecken als Photochrome großes Interesse [72 - 76, 128]. Das Wort „wiederbeschreibbar“ impliziert die Möglichkeit, die belichteten Bereiche wieder in den ursprünglichen Zustand zurück zu führen, d. h. die Änderung der Ganghöhe soll reversibel sein. Daher soll auf polymerisierbare Gruppen verzichtet werden, damit die Fixierung ausschließlich durch eine glasbildende flüssigkristalline Matrix, deren Glasübergang oberhalb der Gebrauchstemperatur liegen sollte, erfolgt.

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele wie versucht wird, cholesterische Systeme auf polymerer Basis zu entwickeln. Dabei werden vor allem Azoverbindungen [57, 65, 67-69, 77], aber auch Menthon-Derivate [65, 68, 69, 82-89], Stilben-Derivate [82, 91], Spiropyrane und -oxazine [105-107] oder auch Zimtsäure-Derivate [90, 91, 95, 96] verwendet. Da sich die cholesterische Matrix nach der Belichtung reorganisieren muss, besitzen solche polymeren Systeme wegen ihrer hohen Viskosität relativ lange Schaltzeiten.

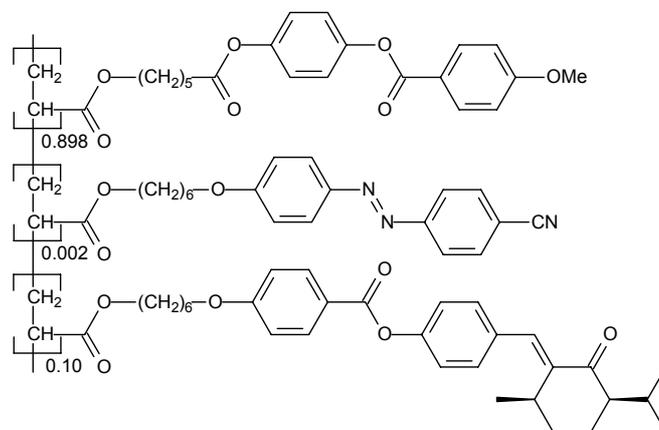
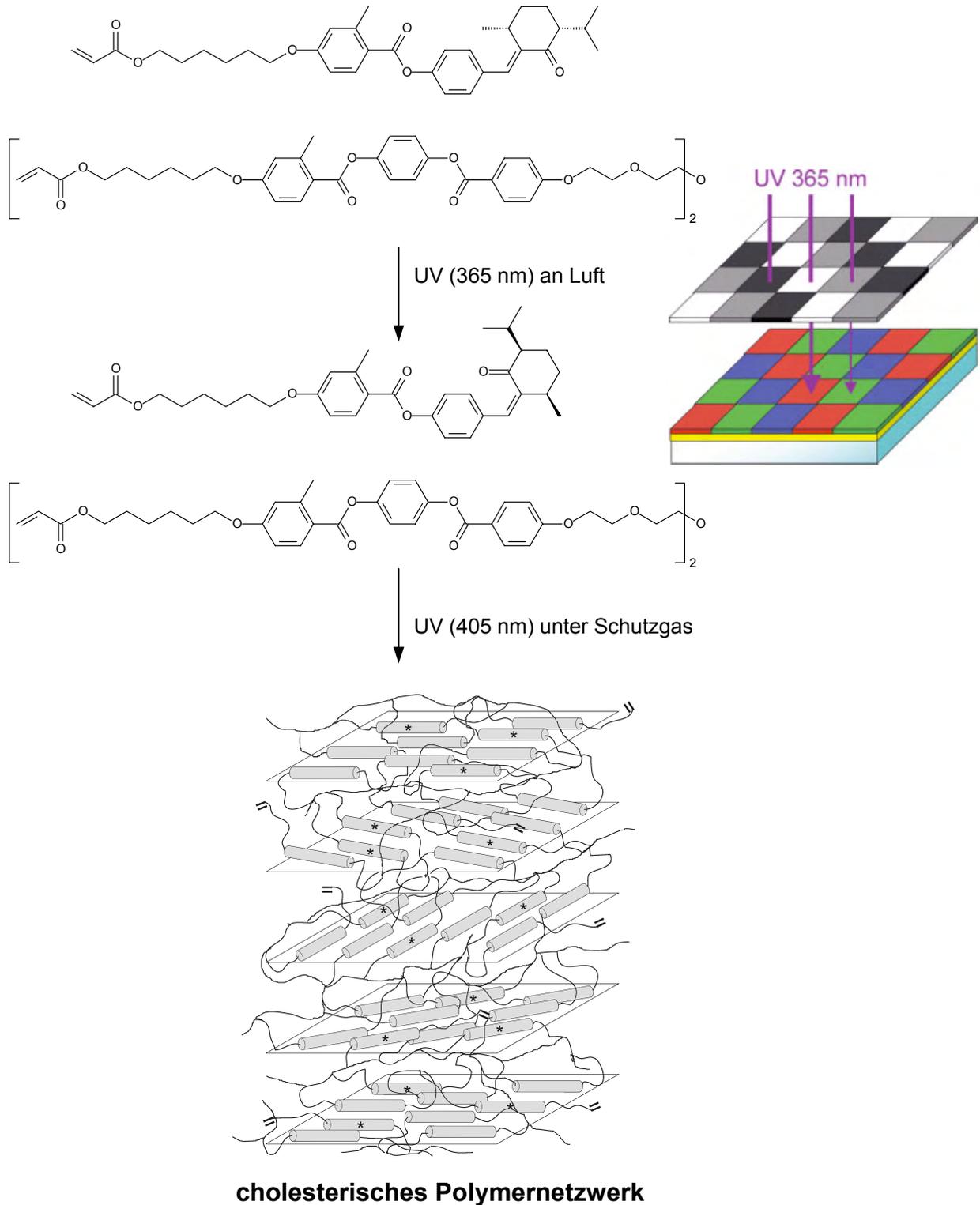


Abb. 18: Photoschaltbares cholesterisches Polymer; Belichtung (365 nm) für 75 min bei 100°C verschiebt die Reflexionswellenlänge um ca. 100 nm [65]

Die Schaltzeiten können verbessert werden, wenn entsprechende Monomere zuerst durch einen Graufilter belichtet (Photoschaltung) und anschließend polymerisiert (Fixierung) werden. Daraus resultiert dann ein cholesterisches Polymernetzwerk mit entsprechenden Reflexionsfarben, das aber keine reversible Änderung der helikalen Ganghöhe mehr zulässt [89]:



Für ein schnelles und reversibles System scheint der Ansatz über einen niedermolekularen Glasbildner als flüssigkristalliner Matrix aussichtsreicher, wofür sich in der Literatur vergleichsweise wenige Beispiele finden [58-61, 64]. Meistens kommen hier Flüssigkristalmischungen zum Einsatz, die bei Raumtemperatur in der Mesophase vorliegen, aber keinen fixierenden Glaszustand besitzen. Demzufolge kann die cholesterische Helix auch nicht eingefroren werden.

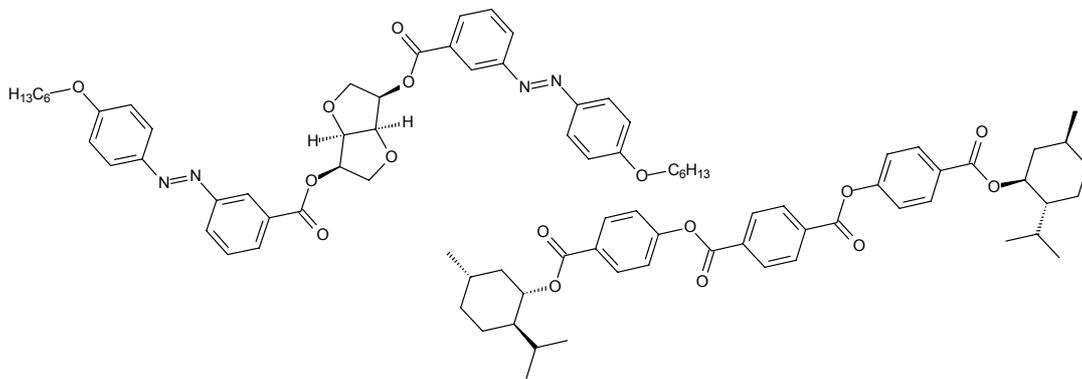


Abb. 19: Chiraler und photochrom-chiraler Dotierstoff in E44 (Merck) (8:12:80 Gew.%) [61]

Die Materialsysteme von Tamaoki *et al.* [48, 50, 129] zeigen, dass dieser Ansatz erfolgreich sein kann. So ist es möglich in den in Abb. 20 dargestellten Di-cholesterylester, durch Dotieren mit 2 Gew.% einer Azobenzol-Verbindung und Belichtung mit UV-Licht (366 nm), Informationen einzuschreiben. Nach dem Belichtungsvorgang werden die Filme schnell aus der Mesophase abgekühlt, wodurch sie in einen stabilen Glaszustand übergehen und die geschriebene Information fixiert wird [50].

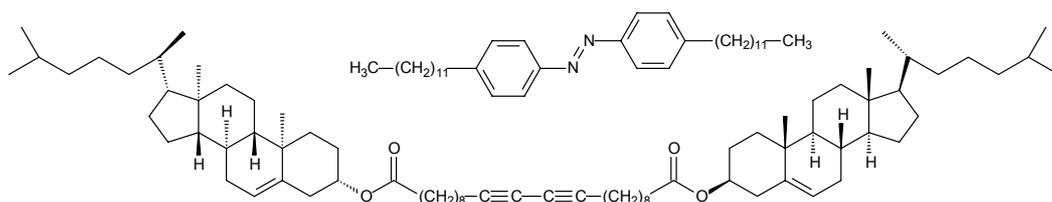
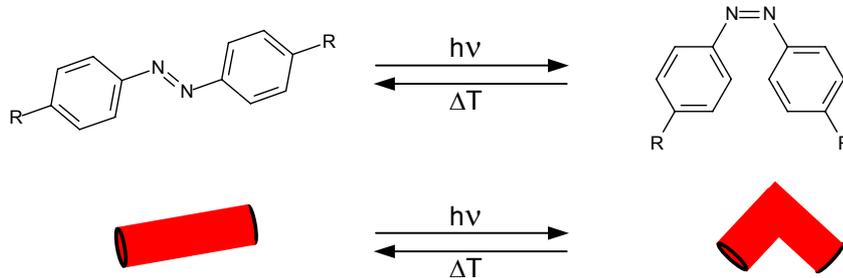
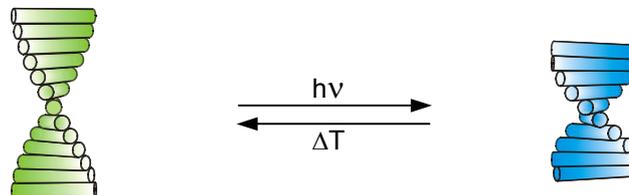


Abb. 20: Materialsystem von Tamaoki *et al.* [50]

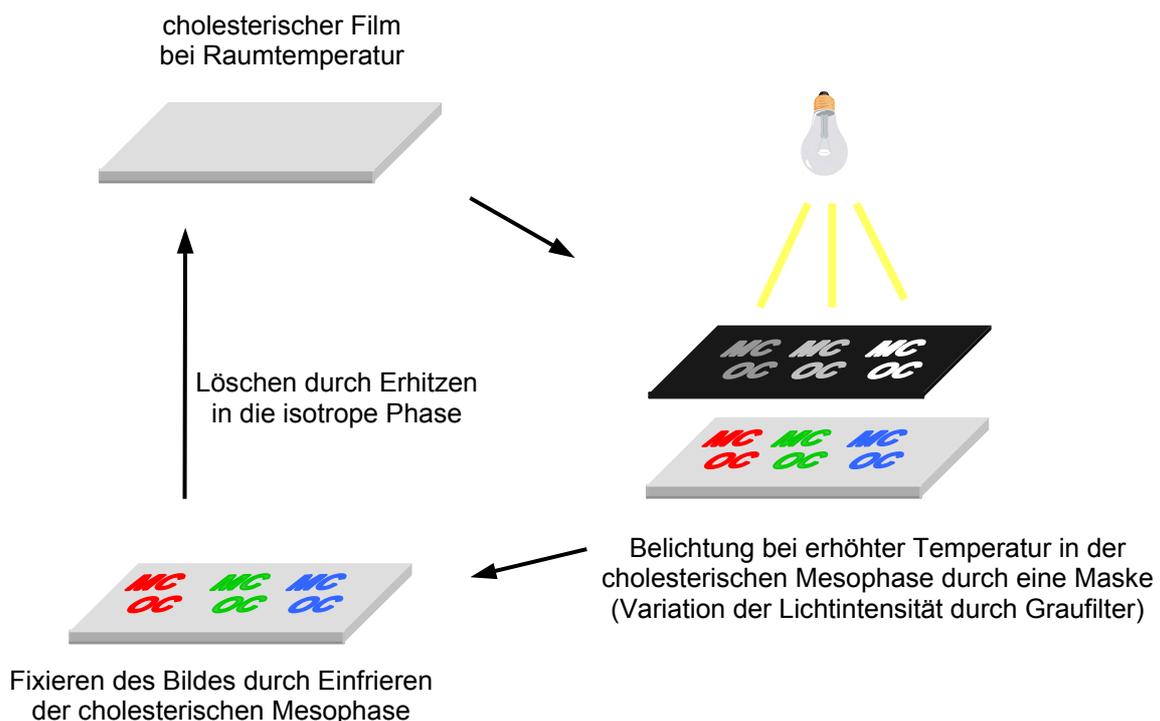
Unabhängig davon, ob es sich um polymere oder niedermolekulare Systeme handelt, funktionieren alle nach dem gleichen Prinzip. Die Bestrahlung des Photochroms (hier am Beispiel von Azobenzolen) führt zu einer dramatischen Änderung der Molekülgeometrie:



Dies hat wiederum zur Folge, dass sich die Verdrillungsstärke und damit die Ganghöhe der cholesterischen Helix (Reflexionsfarbe) ändert.



Das Ausmaß der Isomerisierung kann durch die Bestrahlungsdauer (Lichtmenge) beeinflusst werden. Durch geschickte Bestrahlung oder durch Verwenden eines Graufilters lassen sich dadurch Informationen in Form von verschiedenen Farben in der cholesterischen Matrix speichern.



Zum Löschen der gespeicherten Information gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder es wird mit UV-Licht einer größeren Wellenlänge bestrahlt und auf diese Weise photochemisch re-isomerisiert. Dadurch wird automatisch die ursprüngliche Ganghöhe wieder hergestellt und die Reflexionswellenlänge verschiebt sich wieder in den ursprünglichen Bereich. Oder es wird auf Temperaturen erwärmt, bei der das System isotrop wird und zerstört dadurch die helikale Struktur.

Erste eigene Versuche, eine reversibel schaltbare cholesterische Mesophase zu erhalten, waren mäßig erfolgreich [130]. Das synthetisierte nematische Sternmolekül (Abb. 21: links) besitzt zwar einen optimalen [131] Glasübergang von 70°C, jedoch ist die Klärtemperatur von 300°C zu hoch für den Verdriller (Abb. 21: rechts), der sich thermisch zersetzt.

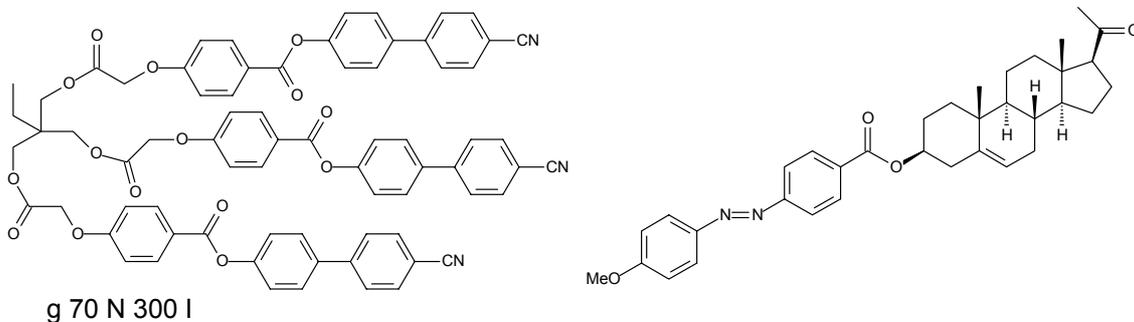


Abb. 21: Nematischer Glasbildner (links) und chiraler Azo-Photoschalter (rechts) [130]

UV-Belichtung führte bei diesem System zu einer Steigerung der HTP von rund 22%, allerdings ist die HTP in diesem Fall so klein, dass sogar mit 35 Gew.% an Verdriller keine Reflexion im sichtbaren Spektralbereich zu erreichen war. Zudem führte der hohe Anteil der Azokomponente zu einer orangenen Eigenfarbe der Proben, die die Reflexionsfarbe, auch wenn sie im sichtbaren Bereich wäre, zusätzlich sehr stört.

Daher sollten weitere glasbildende Flüssigkristalle auf niedermolekularer Basis und weitere photochrome Moleküle, die chiral und achiral sein sollten, synthetisiert werden. Die Glasbildner sollten auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht werden, damit optimale Belichtungsexperimente möglich sind. Mit der Bibliothek der hergestellten Verbindungen sollten die bestmöglichen Kombinationen bestehend aus Flüssigkristall und chiralem Photochrom bzw. Flüssigkristall, Verdriller und achiralem

Photochrom ermittelt werden. Mit den funktionierenden Systemen sollten anschließend Belichtungsexperimente in der Nähe der Klärtemperatur zur Bestimmung der Schaltzeiten durchgeführt werden, da dort die Viskosität am geringsten und somit die Systeme am schnellsten schaltbar sind.

4 Synthesen und thermische Eigenschaften

Da der Anteil des flüssigkristallinen Glasbildners im Bereich von 80 – 90 Gew.% liegt, werden folglich die thermischen und mechanischen Eigenschaften maßgeblich auch von diesem bestimmt. Daher sollte für diese Arbeit das Konzept der niedermolekularen flüssigkristallinen Glasbildner fortgesetzt werden. Wie bereits in Abschnitt 3 angedeutet, sind niedermolekulare Glasbildner für diese Arbeit besser geeignet als polymere, obwohl flüssigkristalline Polymere auf Grund ihres Molekulargewichts leichter in einen Glaszustand übergehen. Niedermolekulare Verbindungen haben aber den Vorzug der niedrigeren Viskosität und lassen sich daher besser und vor allem schneller orientieren, was sich wiederum maßgeblich in den Schaltzeiten der Systeme niederschlagen sollte. Zu diesem Konzept gehört, dass mehrere mesogene Einheiten zu einem Sternmolekül miteinander verknüpft werden. Sternförmige Moleküle haben auf Grund ihrer Geometrie eine größere Neigung zur Glasbildung [131-137]. Dadurch lassen sich auch hohe Glasübergangstemperaturen realisieren. Wichtig ist dabei, dass die mesogenen Einheiten einen ausreichend langen Spacer haben, sodass eine gute Orientierung möglich ist [138-140]. So erhöht die Änderung zur Sterngeometrie bei den in Abb. 22 dargestellten Verbindungen die Stabilität des Glaszustandes bei Raumtemperatur von drei Stunden auf eine Woche [133, 141, 142].

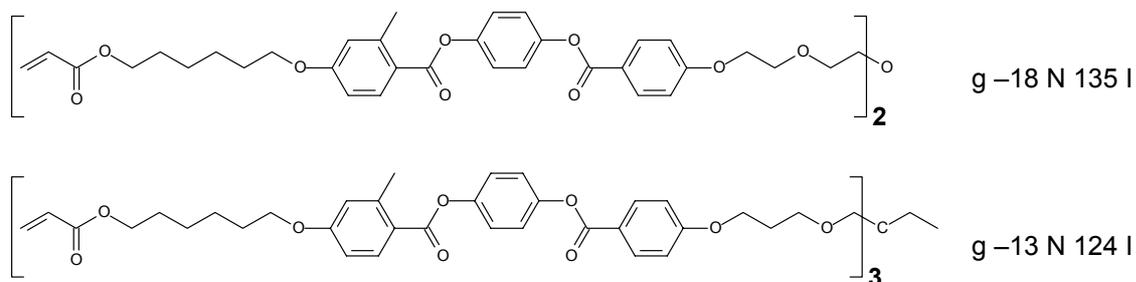


Abb. 22: Nematische Flüssigkristalle mit glasbildenden Eigenschaften [133, 141, 142]

Die Neigung zur Glasbildung kann verstärkt werden, wenn sich in den Mesogenen laterale Substituenten befinden [143]. So kann bei der in Abb. 23 dargestellten Verbindung durch die Methylgruppen die Glasbildung verstärkt werden, wohingegen die analoge Verbindung ohne Methylgruppen beim Abkühlen vor Erreichen der Glasübergangstemperatur in eine smektische Phase übergeht und danach kristallisiert [131].

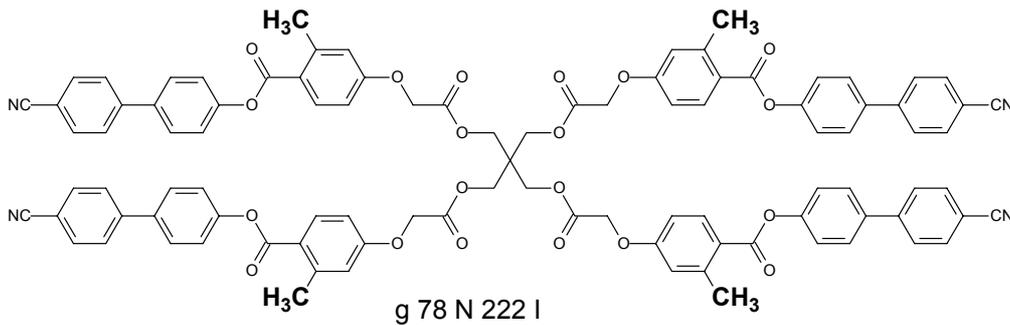


Abb. 23 : Sternförmiger Nemat mit glasbildender Eigenschaft [131]

Ebenso haben Spacerlänge, Länge der Seitenketten und der Zentralkern Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften [136, 139, 140, 144-146]. So besitzt der Nemat mit Cyclohexantricarbonsäure als Kern in Abb. 24 eine Glasstufe bei ca. 40°C und klärt bei ca. 80°C, wohingegen das analoge Sternmolekül mit Benzoltricarbonsäure als Kern eine Glasstufe bei ca. 60°C zeigt und bei ca. 155°C klärt [146]. Besonders hohe thermische Übergänge können durch die Verknüpfung von mehreren Kernen über einen weiteren Kern erreicht werden [147, 148].

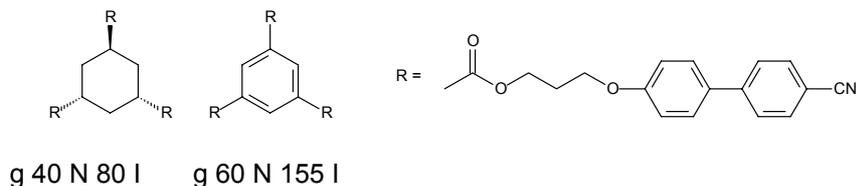


Abb. 24: Glasbildende nematische Flüssigkristalle [146]

Der Glaszustand kann auch durch schnelles Abschrecken aus der Mesophase erzwungen werden [149-151]. Wenn die Mesophase eine Temperaturabhängigkeit der Reflexionsfarbe zeigt, können diese nach Einstellen der gewünschten Farbe durch das Abschrecken fixiert werden.

4.1 Cyclohexantricarbonsäureester 32

Die Synthese von cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure-tris{3'-[6''-(4'''-cyano-phenyl)-2''-naphthyloxy]-1'-propylester} (**32** in Abb. 25) [146] wurde aus zwei Gründen ausgewählt. Zum einen besitzt diese Verbindung thermische Eigenschaften, die für diese Arbeit sinnvoll erschienen. Das heißt, sie zeigt einen stabilen Glaszustand und klärt bei nicht all zu hoher Temperatur. Zum anderen sollte sie in Kombination mit einem geeigneten Verdriller und Photochrom als photoschaltbares System dazu dienen, erste Erfahrungen im Umgang mit photoschaltbaren cholesterischen Phasen zu sammeln.

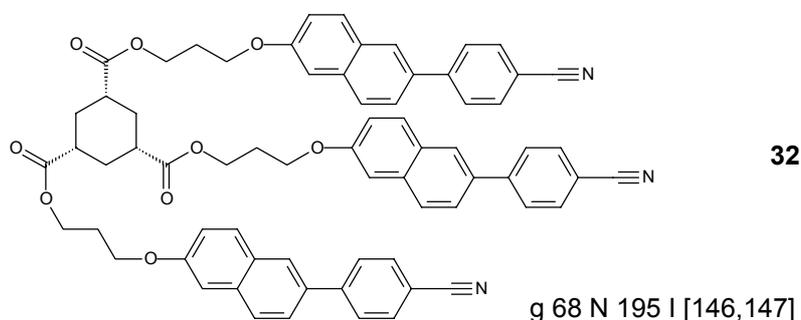


Abb. 25: cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure-tris{3'-[6''-(4'''-cyano-phenyl)-2''-naphthyloxy]-1'-propylester} [146]

4.1.1 Synthese der Phenyl-naphthylflügelgruppe

Suzuki-Kupplung [152]

Zentrale Reaktion bei der Herstellung des Flügels ist die Suzuki-Kupplung, mit der die mesogene Einheit aufgebaut wird. Mit dieser Reaktion ist es unter anderem möglich Aryl-Aryl-Verknüpfungen aufzubauen. Dabei werden ein Aryl-Halogenid und eine Aryl-Borsäure bzw. ein -Borsäureester mit Hilfe eines Palladiumkatalysators miteinander zur Reaktion gebracht. Als Katalysator wird üblicherweise Tetrakis(triphenylphosphan)palladium $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ verwendet. Der katalytische Zyklus dieser Kreuzkupplung ist in Abb. 26 dargestellt.

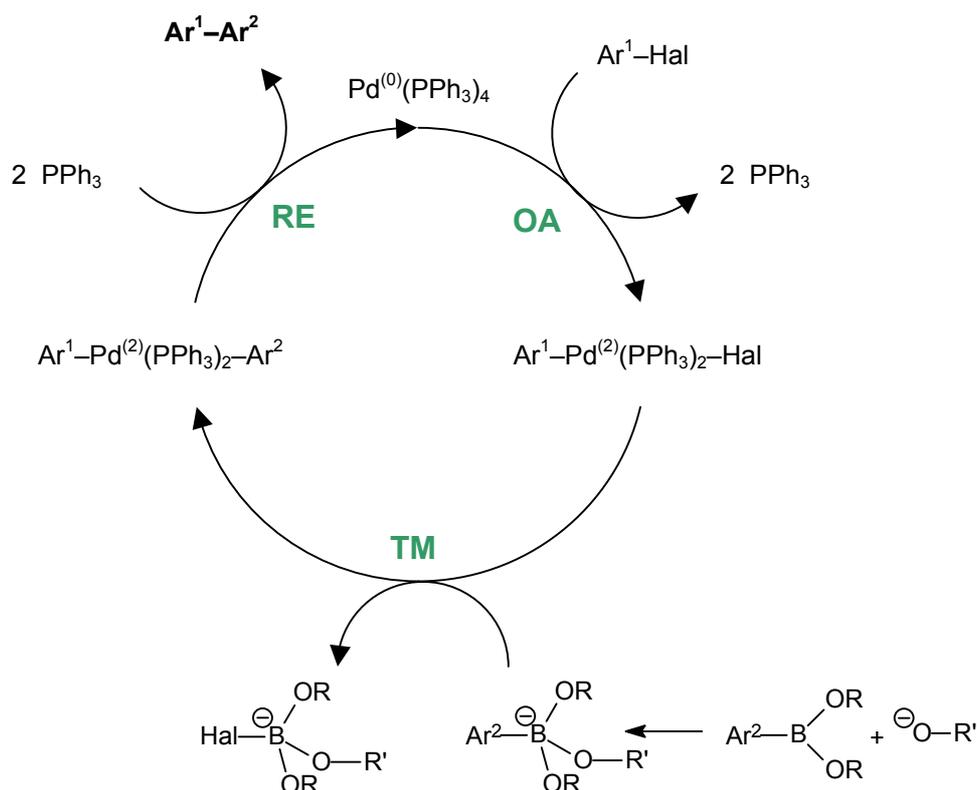


Abb. 26: Katalytischer Zyklus der Suzuki-Kreuzkupplung [152]

Der Zyklus beinhaltet drei wichtige Schritte. Unter oxidativer Addition (**OA**) lagert sich das Arylhalogenid an den $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ Katalysator unter Bildung eines stabilen $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplexes an. Dabei werden zwei Phosphan-Liganden abgespalten. Im nächsten Schritt findet die Transmetallierung (**TM**) statt. Die Aryl-Borsäure bzw. der -Borsäure-ester wird an den Palladium-Komplex angelagert. In der abschließenden reduktiven Eliminierung (**RE**) bildet sich die Aryl-Aryl-Bindung aus und der Katalysator wird unter Anlagerung von zwei Phosphan-Liganden zurück erhalten.

In der ursprünglichen Synthesesequenz (s. Abb. 27) wurde der Flügel für das Sternmolekül ausgehend von 6-Brom-2-naphthol aufgebaut, indem dieses mit 3-Brom-1-propanol zum entsprechenden Ether (**8**) in einer Ausbeute von 59% umgesetzt wurde. Anschließend folgte eine Suzuki-Kupplung mit 4-Cyanophenylborsäure und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator, die mit 52% Ausbeute die fertige Flügelgruppe 6-(4''-Cyanophenyl)-2-(3'-hydroxy-1'-propyloxy)-naphthalin (**10**) lieferte.

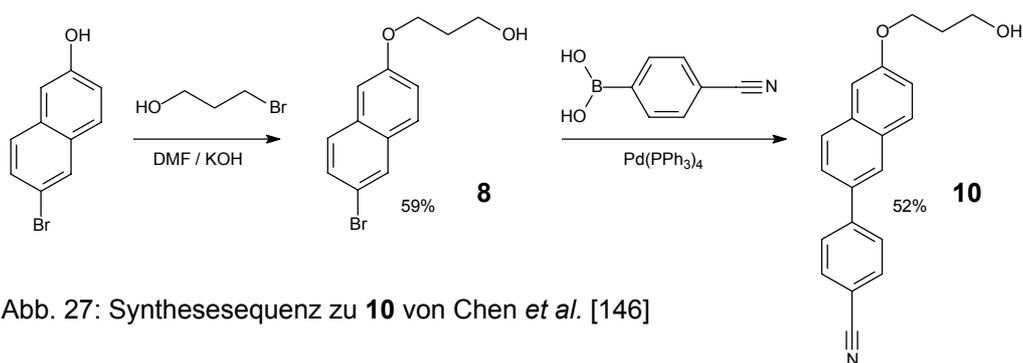
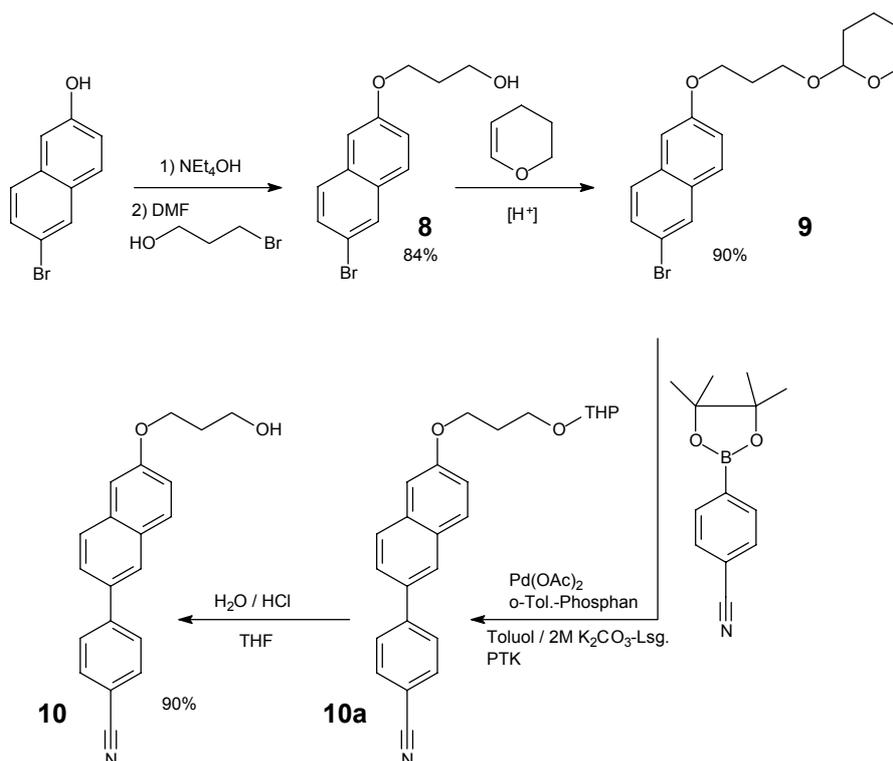


Abb. 27: Synthesesequenz zu **10** von Chen *et al.* [146]

Wie leicht zu erkennen ist, verliert man nach dem ersten Schritt bereits 41% und beim zweiten nochmals 48% an Ausbeute. Das heißt, nach diesen zwei Stufen sind in der Summe bereits ca. 70% verloren gegangen. Dieser Umstand war die Motivation, an einigen Stellen Modifikationen vorzunehmen, um die Synthese zu optimieren (vgl. Abb. 28):

Zunächst wurde 6-Brom-2-naphthol mit einer methanolischen NEt₄OH-Lösung ins entsprechende Ammonium-Naphtholat überführt und anschließend erst mit 3-Brom-1-propanol umgesetzt. Durch diesen Zwischenschritt erhöht sich die Ausbeute an dieser Stelle um 25%. Vor der Suzuki-Kupplung wurde ebenfalls ein zusätzlicher Schritt eingeführt. Die freie OH-Gruppe von **8** wurde mit einer THP-Gruppe geschützt (Ausbeute: 90%). Bei der Suzuki-Kupplung wurden einige Veränderungen vorgenommen. Erstens wurde der ursprüngliche Katalysator durch das Katalysatorsystem Pd(OAc)₂ / *o*-Tolylphosphan ersetzt. Dieses Katalysatorsystem ist insofern eine bessere Wahl, da erstens Pd(OAc)₂ im Gegensatz zum Standardkatalysator nicht luftempfindlich ist und außerdem der in situ gebildete aktive Katalysator reaktiver als Pd(PPh₃)₄ ist, sodass vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen möglich sind [153, 154]. Zweitens wurde die 4-Cyanophenylborsäure durch 4-Cyanophenylborsäurepinacolester ersetzt [155]. Auf eine chromatografische Reinigung des Produkts wurde verzichtet und lediglich der Katalysator der Kupplungsreaktion entfernt. Die anschließend erforderliche Abspaltung der THP-Schutzgruppe erfolgte mit konzentrierter Salzsäure in THF. Obwohl es sich hier um zwei direkt aufeinander folgende Schritte handelt, beträgt die Ausbeute zur fertigen Flügelgruppe **10** 90%.

Abb. 28: Modifizierte Synthesesequenz für **10**

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es mit der modifizierten Sequenz, trotz so vieler Schritte deutlich effizienter möglich ist, diese Verbindung zu synthetisieren. Die Gesamtausbeute beläuft sich auf 68% im Vergleich zu 31% von Chen *et al.* [146].

4.1.2 Synthese des Sternmoleküls

Für die Verknüpfung der Flügelgruppe **10** mit *cis,cis*-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure (Abb. 29) wählten Chen *et al.* die Mitsunobu-Reaktion und erreichten eine Ausbeute von 85% (Weg **A**) [146]. Bei dieser Veresterung wird der Alkohol durch Azodicarbonsäurediethylester aktiviert. Die beschriebene Reaktion konnte nicht nachvollzogen werden; es bildete sich eine komplexe Mischung an Verbindungen, die chromatografisch nicht getrennt werden konnten.

Eine DCC vermittelte Veresterung (Weg **B**) erwies sich als absolut ungeeignet. Mit verschiedenen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , DMF, Pyridin) bei verschiedenen Temperaturen (RT, 80°C , Rückfluss) und verschiedenen DCC-Kombinationen

(DCC / Pyridin, DCC / DMAP) bildeten sich jeweils komplexe Mischungen, in denen auch N-Acylharnstoff-Derivate nachgewiesen werden konnten.

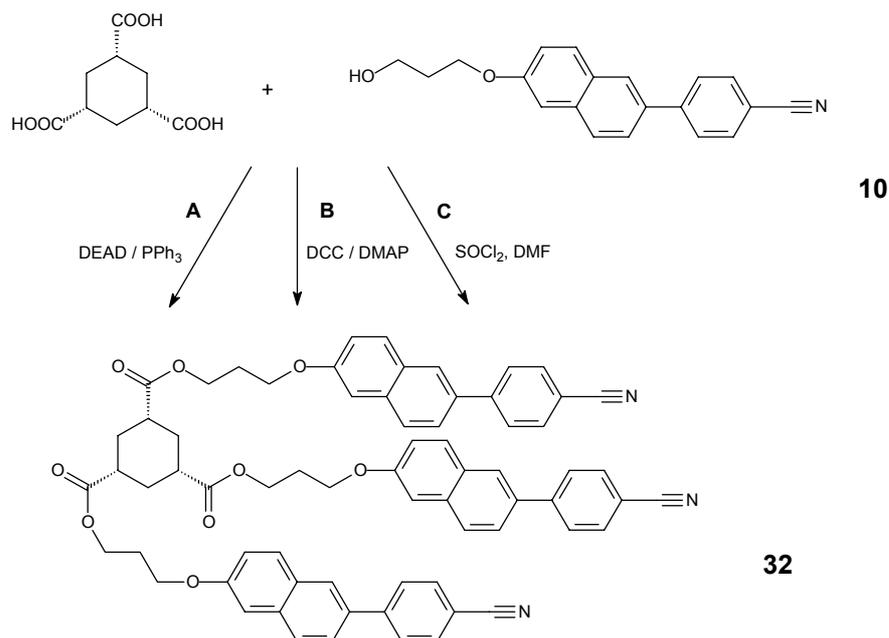


Abb. 29: Wege zur Herstellung des Sternmoleküls **32**

Die Route über das Säurechlorid (Weg **C**) hat den Vorteil, dass hier keine schwer trennbaren Verbindungen anfallen sollten. *cis,cis*-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure lässt sich leicht mit Oxalylchlorid oder Thionylchlorid und katalytischen Mengen an DMF in das entsprechende Säurechlorid überführen. Bei der darauffolgenden Umsetzung hat es sich jedoch gezeigt, dass es nicht wie sonst üblich ausreicht, DMAP in katalytischen Mengen zu verwenden. Es ist sinnvoll für jede beteiligte funktionelle Gruppe ein Äquivalent DMAP einzusetzen.

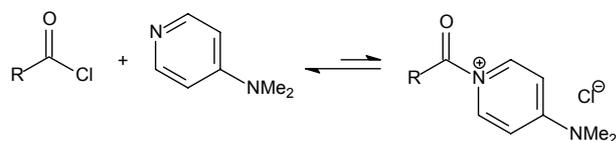


Abb. 30: Aktivierung von Säurechloriden mit DMAP [156]

Mit dem höheren Anteil an DMAP und Triethylamin als Hilfsbase wurde die Verknüpfung zu **32** letztendlich erfolgreich mit einer Ausbeute von 93% durchgeführt. Bei Verbindung **32** kann von einer Reinverbindung ausgegangen werden, denn im ¹H-NMR sind keine Verunreinigungen zu erkennen. Das Verhältnis der Integrale der O-CH₂-Gruppen der Flügelgruppe zu den drei Signalen der Protonen der Cyclohexantricarbonsäure beträgt 6 zu 3, was die korrekte Zusammensetzung von

Kernbaustein und Flügelgruppe bestätigt. Zusätzlich zeigt das ESI-Massenspektrum nur das Signal des Na-Adduktes bei $m/z = 1095.8$.

Insgesamt wurde die Synthese dieses Sternmoleküls deutlich verbessert. Wenn man sich die Gesamtausbeuten anschaut, dann können für die Originalvorschrift rund 26% errechnet werden, wohingegen die modifizierte Synthese eine Ausbeute von 63% ermöglicht.

4.2 Sternmolekül Tri-BTB

Die flüssigkristalline Verbindung Tri-BTB (Abb. 31), die als aromatische Kerne 4-Hydroxybenzoesäure (B) und Toluhydrochinon (T) enthält, wurde von Thomas Pfeuffer im Arbeitskreis von Prof. Strohrigl synthetisiert [133, 142] und sollte auf ihre Photoschaltbarkeit untersucht werden. Die herausragende Eigenschaft dieser Verbindung ist, dass sie trotz ihrer niedrigen Glasübergangstemperatur von -22°C über einen Zeitraum von mehreren Monaten bei Raumtemperatur nicht kristallisiert. Der Grund dafür liegt an der Sterngeometrie der Verbindung und vor allem an den Methylgruppen der mittleren aromatischen Ringe. Diese befinden sich nicht an einer definierten Position, sondern sind statistisch verteilt. Demzufolge handelt es sich hier nicht um eine Reiverbindung im klassischen Sinn, sondern um ein Isomerengemisch von vier Verbindungen.

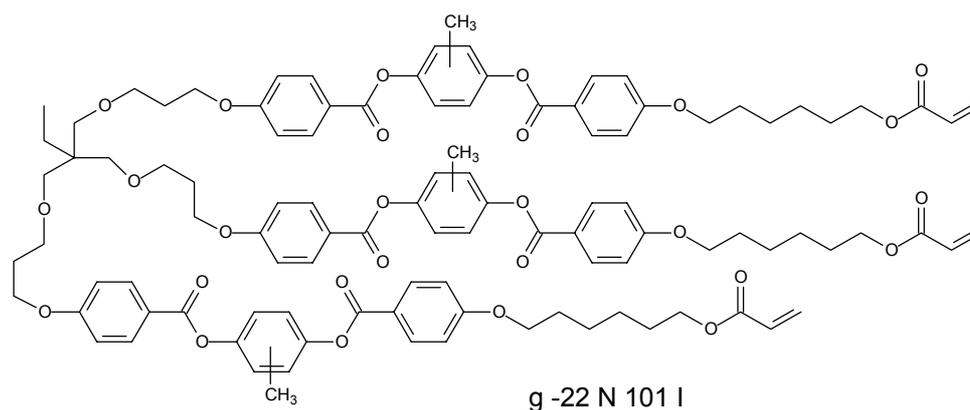


Abb. 31: Bei Raumtemperatur sehr stabiler nematischer Glasbildner [133, 142]

In Vorversuchen konnten durch Zusetzen von 8 Gew.% des chiralen Isosorbid-Bisacrylates und 1.6 Gew.% 4,4'-Dihexylazobenzol als photochromer Verbindung (Abb. 32) erste erfolgreiche Belichtungsexperimente durchgeführt werden.

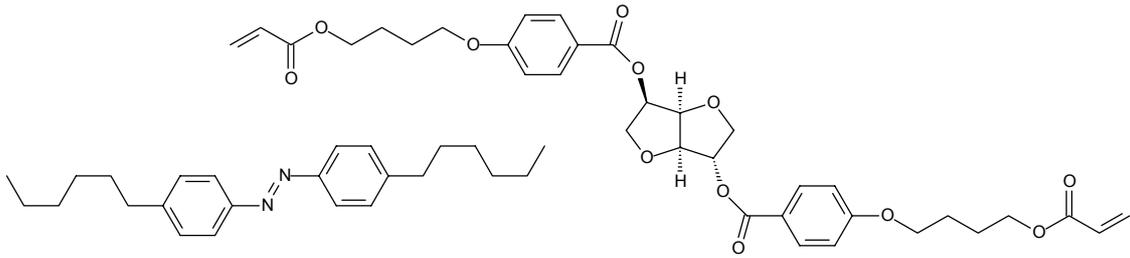


Abb. 32: Photochromer (links) und chiraler Dotierstoff (rechts)

Das System wurde mit Hilfe einer laborüblichen UV-Lampe für DC-Kärtchen (Gesamtleistung ca. 8 W) bei 366 nm belichtet. Durch eine einfache Buchstaben-Maske wurde 2 Minuten lang bestrahlt. Das Ergebnis ist in Abb. 33 abgebildet.

Davon ausgehend sollte dieses Materialsystem eingehend untersucht werden. Dazu war auch der Einsatz einer deutlich höher energetischen UV-Lampe eingeplant, was allerdings zu Problemen mit den Acrylat-Gruppen führen würde, die unter diesen Bedingungen polymerisieren. Daher sollte dieser Glasbildner mit Propionat- anstelle von Acrylat-Einheiten hergestellt werden.



Abb. 33: Ergebnis der UV-Belichtung

4.2.1 Synthese des p-Hydroxybenzoesäuretoluhydrochinonesters

Der Syntheseweg (Abb. 34) war bekannt [133, 142] und wurde im Wesentlichen nicht verändert.

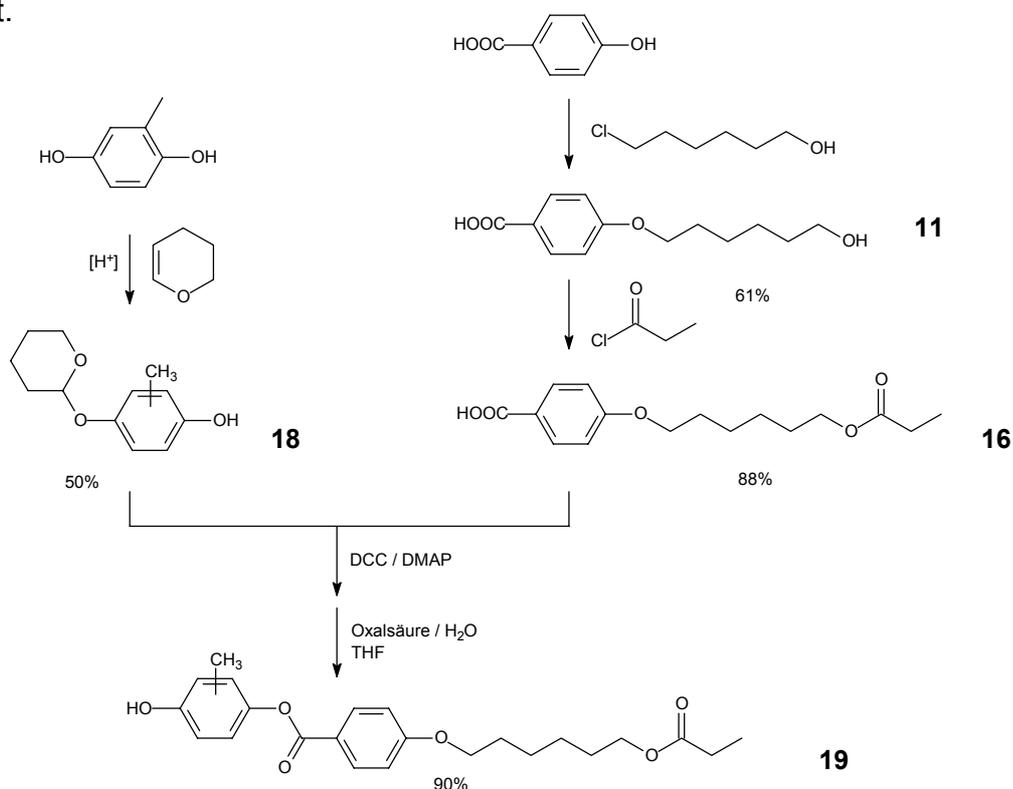


Abb. 34: Syntheseweg des Flügels von **33** [133, 142]

Um eine statistische Anordnung der Methylgruppe des mittleren Aromaten zu erreichen, wurde Methylhydrochinon mit einem Äquivalent 3,4-Dihydro-2H-pyran zu **18** umgesetzt (Ausbeute: 50%). Der äußere Teil der Flügelgruppe **16** wurde ausgehend von 4-Hydroxybenzoesäure aufgebaut, indem zuerst mit 6-Chlorhexanol verethert (Ausbeute: 61%) und anschließend die freie OH-Gruppe mit Propionylchlorid umgesetzt wurde (Ausbeute: 88%). Das mono-THP-geschützte Methylhydrochinon **18** und Carbonsäure **16** wurden danach mit DCC zur THP-geschützten Flügelgruppe verestert. Die abschließende Abspaltung der Schutzgruppe gelang mit einer wässrigen Oxalsäure-Lösung in THF (Ausbeute über 2 Stufen: 90%).

4.2.2 Synthese des Kernbausteins TP-S

Der benötigte Kern wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Strohrig zur Verfügung gestellt und musste daher nicht synthetisiert werden. Es scheint dennoch sinnvoll, die Synthese [133, 142] hier kurz zu skizzieren (Abb. 35).

Sie geht aus von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan. Dieses kann nach Deprotonierung mit Natriumhydrid und Tetrabutylammoniumiodid (TBAI) als Phasentransferkatalysator mit Allylbromid umgesetzt werden. Dann wird hydroboriert. Das hierfür benötigte Diisoamylboran ((Dia)₂BH) ist aus Boran (THF-Komplex) und zwei Teilen 2-Methyl-2-buten herstellbar. Bei anschließender Reaktion mit Iod in Gegenwart von NaOH entsteht das entsprechende Triiodid. Anschließend kann eine nucleophile Substitution mit dem Phenolat von 4-Hydroxybenzoesäureethylester durchgeführt werden. Als Base zum Deprotonieren ist es hier sinnvoll Tetraethylammoniumhydroxid zu verwenden. Dadurch können hohe Temperaturen und eine dadurch mögliche Eliminierung von HI vermieden werden. Die Größe des Kations stellt zusätzlich eine hohe Reaktivität des Phenolats sicher. Abschließend können die Ethylester mit methanolischer KOH hydrolysiert werden und man erhält nach dem Ansäuern den fertigen Kern **TP-S**.

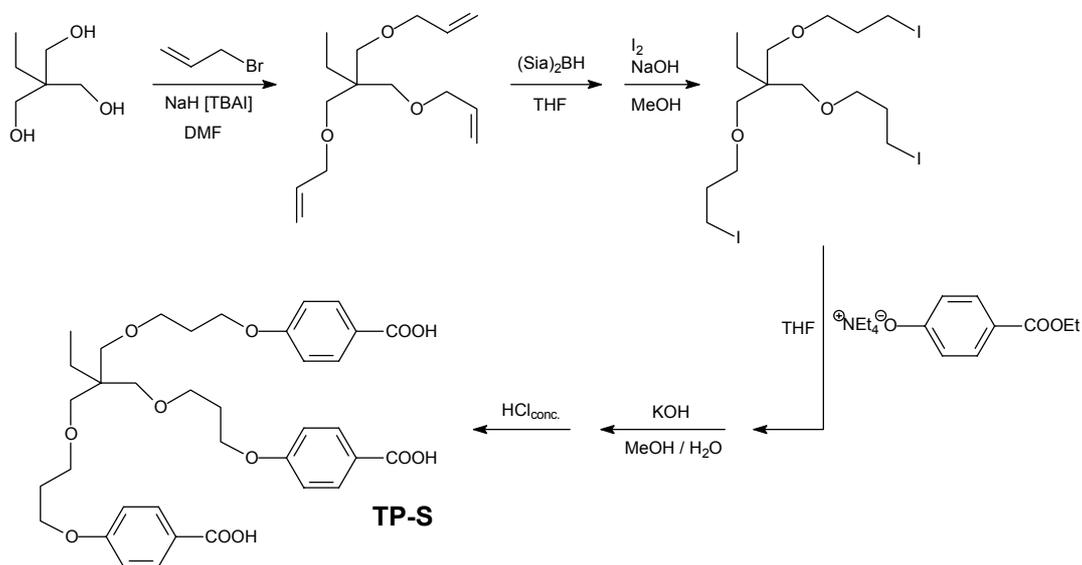


Abb. 35: Synthese des Kernbausteins **TP-S** von **33** [133, 142]

4.2.3 Synthese von Flüssigkristall **33**

Die abschließende Veresterung der Flügelgruppe **19** und des Kernbausteins **TP-S** orientiert sich ebenfalls an den bekannten Angaben [133, 142]. Die Tricarbonsäure **TP-S** wurde zunächst mit Thionylchlorid und katalytischen Mengen an DMF in das entsprechende Säurechlorid überführt und anschließend, mit Triethylamin als Base, mit **19** umgesetzt (Ausbeute: 70%).

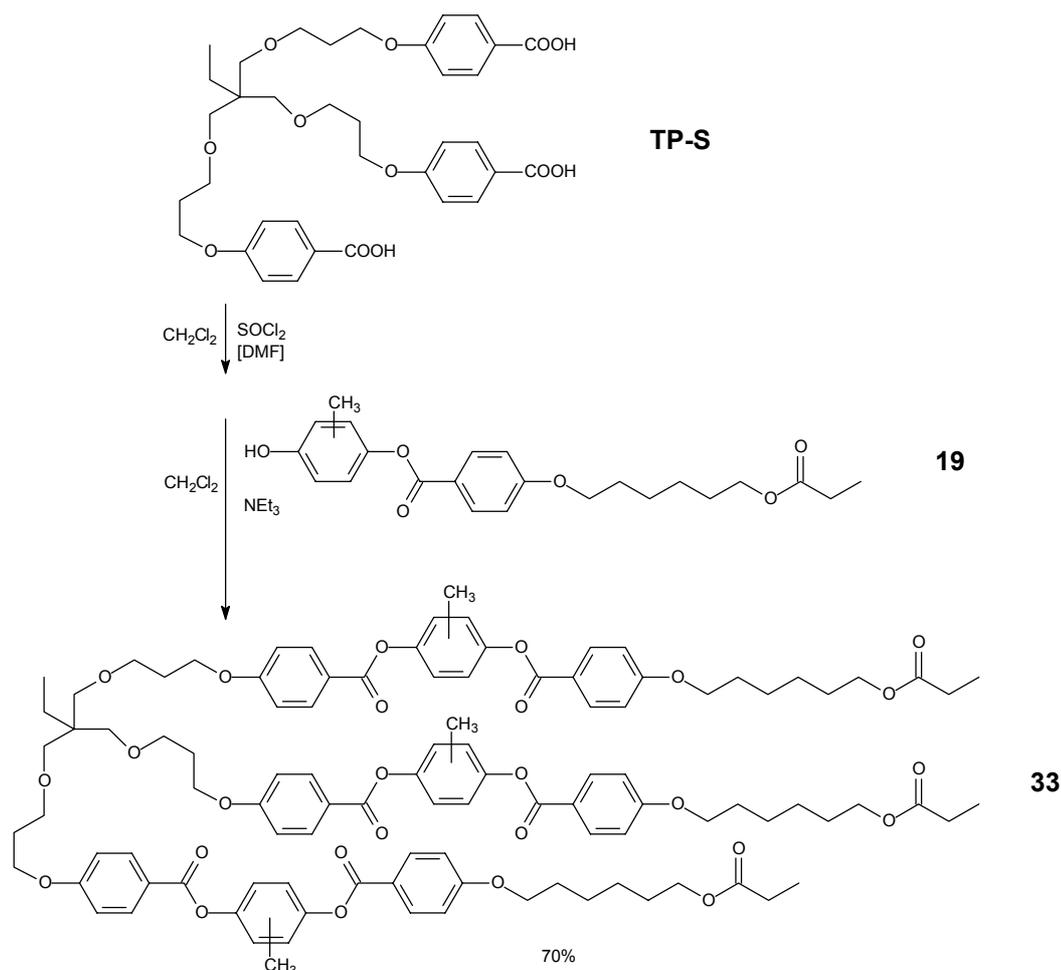


Abb. 36: Synthese des Flüssigkristalls **33** [133, 142]

Bei Verbindung **33** sind im $^1\text{H-NMR}$ keine Verunreinigungen zu finden. Das Verhältnis der Integrale der Methylgruppe des Kernbausteins zu der aromatischen Methylgruppe bzw. der Methylgruppe der Propionatgruppen beträgt jeweils 3 zu 9, was die korrekte Zusammensetzung von Kernbaustein und Flügelgruppe bestätigt. Zusätzlich zeigt das ESI-Massenspektrum nur das Signal des Na-Adduktes bei $m/z = 1839.8$. Daher kann von einer Reinverbindung ausgegangen werden.

4.3 Cholesterische Flüssigkristalle

Im Rahmen des Projektes wurde auch das bereits vorgestellte Materialsystem von Tamaoki *et al.* [50] nachgestellt, das aus dem in Abb. 37 dargestellten Dicholesterylester und 1-2 Gew.% 4,4'-Didodecylazobenzol besteht. Das System konnte in seiner Schaltbarkeit bestätigt werden. Allerdings kristallisiert es reproduzierbar beim Abkühlen relativ schnell und ist somit ungeeignet [157]. Die Überlegung war deswegen einen strukturanalogen Cholesterylester bezüglich der Diin-Brücke herzustellen und somit ein besser kontrollierbares System zu entwickeln.

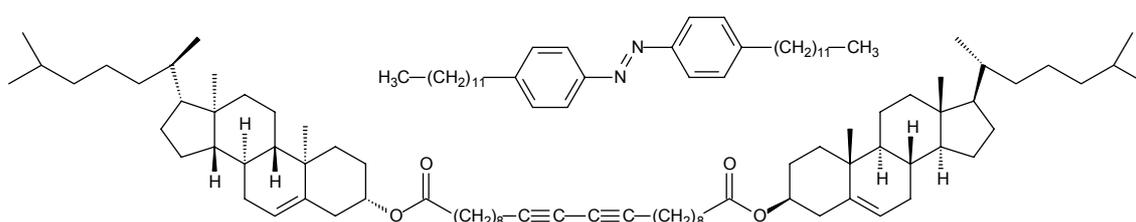


Abb. 37: Materialsystem von Tamaoki *et al.* [50]

Dazu sollte der Diester nur zur Hälfte aufgebaut und dann mit einer geeigneten Alkin-Kreuzkupplung in eine weiter umsetzbare Verbindung überführt werden. Erste Versuche, durch Reaktion mit Propargylalkohol in einer gekreuzten Glaser-Kupplung in der Hay-Variante lieferten zwar den gewünschten Diinol-cholesterylester **23** (S. 40), aber nur mit einer Ausbeute von 17%. Zusätzlich entstand dabei auch zu ca. 50% der nicht mehr gewünschte Dicholesterylester [157]. Die erfolgreiche Synthese des Diinol-cholesterylesters **23** wird in Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Verbindung **23** zeigt in der flüssigkristallinen Phase eine sehr gute Orientierbarkeit und eine recht intensive Reflexionsfarbe, verliert diese aber, wenn auch nicht so schnell wie das Materialsystem von Tamaoki *et al.*, nach dem Abkühlen. Außerdem besitzt die flüssigkristalline Phase eine sehr ausgeprägte Thermochromie. Es sollte also versucht werden, diese und die Stabilität des Glaszustandes bei Raumtemperatur durch Geometrieerweiterung zu stabilisieren. Außerdem sollten sich von der Stufe des 10-Undecincholesterylesters (**21**) ausgehend weitere Möglichkeiten zur Kreuzkupplung zu einem entsprechenden Sternmolekül eröffnen. Hierfür sollten entsprechende Kernbausteine gefunden werden (Abschnitt 4.3.2), um diese mit dem Diinol-cholesterylester zu verknüpfen.

Dabei sind folgende Varianten an Sternmolekülen denkbar, ohne die Art des zentralen Kerns näher zu spezifizieren:

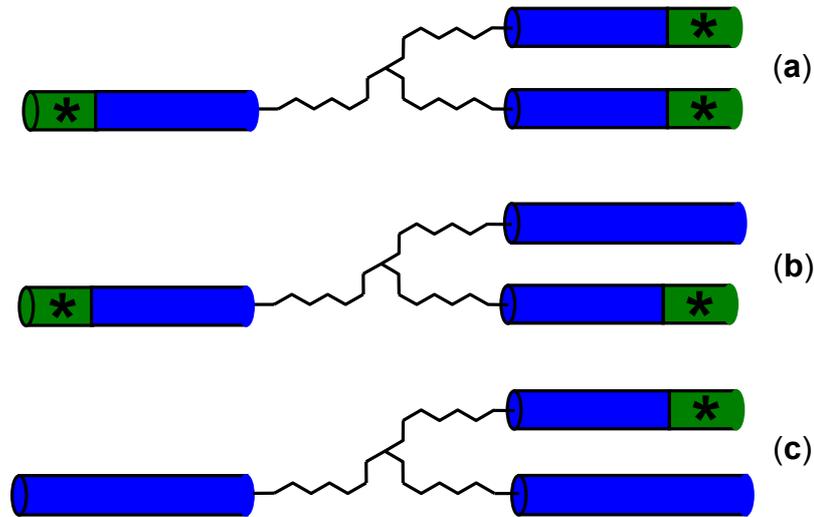


Abb. 38: Schematische Darstellung der möglichen Sternmoleküle

Bei der einfachsten Variante (a) werden drei Cholesterylflügelgruppen durch einen Kernbaustein miteinander verknüpft. Dies ist im Grunde eine Erweiterung der Geometrie des Dicholesterylestere zu einem Sternmolekül, die zu einem stabileren Glaszustand führen soll. Bei den Varianten (b) und (c) handelt es sich um gemischte Sternmoleküle, bei denen eine bzw. zwei Flügelgruppen nicht chiral sind. Diese Varianten sind ebenfalls denkbar, um die Tendenz zur Glasbildung zu steigern und auch die Thermochromie zu mindern.

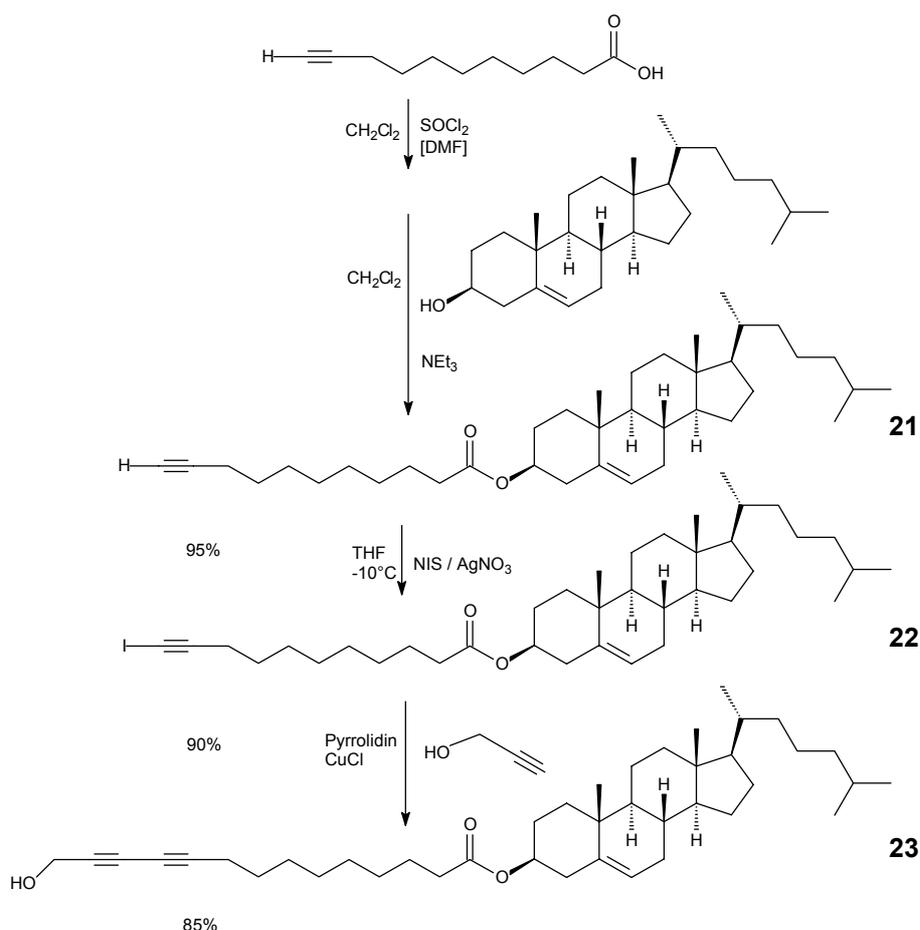
4.3.1 Synthese der Cholesteryl- und BTB-Flügelgruppen

Cholesteryl-Flügel

Eine Halbierung des Dicholesterylesters von Tamaoki *et al.* [50], führt formal zu 10-Undecinsäurecholesterylester (**21**). Die entsprechende Säure ist kommerziell verfügbar und diente daher als Einstieg für die Synthese der Cholesterylester (Abb. 39). Die Säure wurde mit Oxalylchlorid oder Thionylchlorid und katalytischen Mengen an DMF in das entsprechende Säurechlorid überführt. Die Veresterung mit Cholesterol wurde mit Triethylamin als Base durchgeführt (Ausbeute: 95%). Die analoge Umsetzung mit Pyridin als Base und DMAP lieferte schlechtere Ausbeuten (30%).

Wie unter 4.3 bereits angedeutet führte eine Glaser–Kupplung von 10-Undecinsäurecholesterylester (**21**) mit Propargylalkohol hauptsächlich zum symmetrischen Kupplungsprodukt, dem Dicholesterylester. Folglich musste eines der Edukte vor der Kupplung modifiziert und zusätzlich eine geeignete Kreuzkupplung gefunden werden, sodass überwiegend das Kreuzkupplungsprodukt entsteht.

M. Alami *et al.* [158] beschreiben eine milde Methode konjugierte Diene herzustellen. Dabei handelt es sich um eine modifizierte Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung, die mit ausgezeichneten Ausbeuten verläuft. Es werden 1-Halogen-Alkine mit terminalen Alkinen, auch Propargylalkohol, in Gegenwart von Cu(I)I in Pyrrolidin bei Raumtemperatur umgesetzt. Auf den bei dieser Kreuzkupplung normalerweise notwendige Co-Katalysator PdCl₂(PPh₃)₂ kann dadurch oft sogar verzichtet werden. Demzufolge musste, damit diese Kreuzkupplung durchgeführt werden konnte, ein geeigneter Weg gefunden werden, ein terminales Alkiniodid herzustellen. Versuche mit KOH / N-Iodsuccinimid (NIS) [159], NaH / NIS, Kieselgel / NIS [160] verliefen mit mäßigem Erfolg. In [161] wird ein Verfahren beschrieben, wie sich terminale Alkine gut zu entsprechenden Iodiden umsetzen lassen. Es wird das entsprechende Alkin in DMF mit NIS und AgNO₃ bei 0°C im Dunklen zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion ist im Prinzip übertragbar, nur ist die Löslichkeit des 10-Undecinsäurecholesterylesters (**21**) in DMF relativ schlecht. Daher wurde DMF durch THF ersetzt. Dann sind allerdings 0°C nicht mehr ausreichend und es muss auf –10°C abgekühlt werden. Dadurch konnte der entsprechende iodierter Cholesterylester **22** mit einer Ausbeute von 90% erhalten werden.

Abb. 39: Synthese der Cholesterylester **21**, **22**, **23**

Die abschließende Kreuzkupplung wurde entsprechend den Angaben von M. Alami *et al.* durchgeführt. Sie lieferte mit 85% Ausbeute den Diinol-cholesterylester **23**. Allerdings wurde auch zu einem sehr geringen Teil der Ester hydrolysiert. Das freigesetzte Cholesterol konnte nur per MPLC abgetrennt werden.

Von Verbindung **23** wurden auch die thermischen Eigenschaften bestimmt. Das dazu gehörige DSC-Thermogramm ist in Abb. 40 dargestellt. In der ersten Aufheizphase sind, wie zu erwarten, zwei Peaks zu finden; das Aufschmelzen bei 75°C und der Übergang in die isotrope Phase bei 80°C. Die flüssigkristalline Phase wurde unter dem Polarisationsmikroskop als cholesterisch bestimmt. In der ersten Kühlphase wird dann das interessante thermische Verhalten sichtbar. So zeigt **23** nach dem Übergang in die cholesterische Phase bei 78°C anstelle eines Kristallisationspeaks einen Übergang in den Glaszustand bei 1°C. Dieser ist allerdings nicht sehr stabil,

denn in der zweiten Heizphase findet nach dem Glasübergang bei 4°C Rekristallisation bei 41°C statt, ehe **23** erneut bei 75°C aufschmilzt und schließlich bei 80°C wieder in die isotrope Phase übergeht.

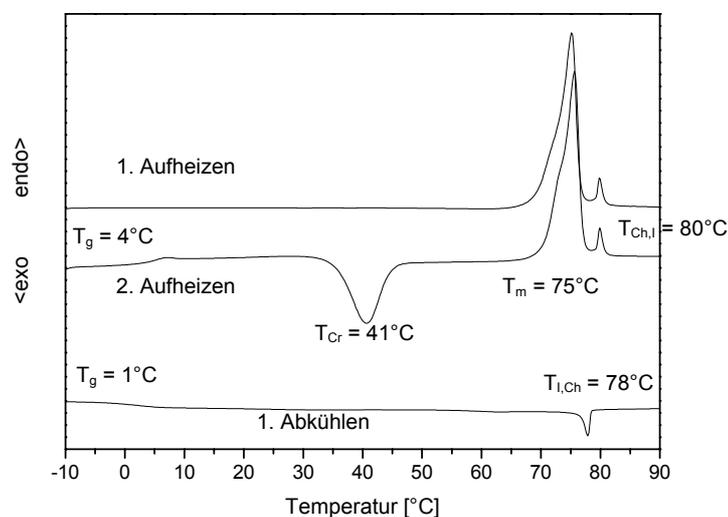


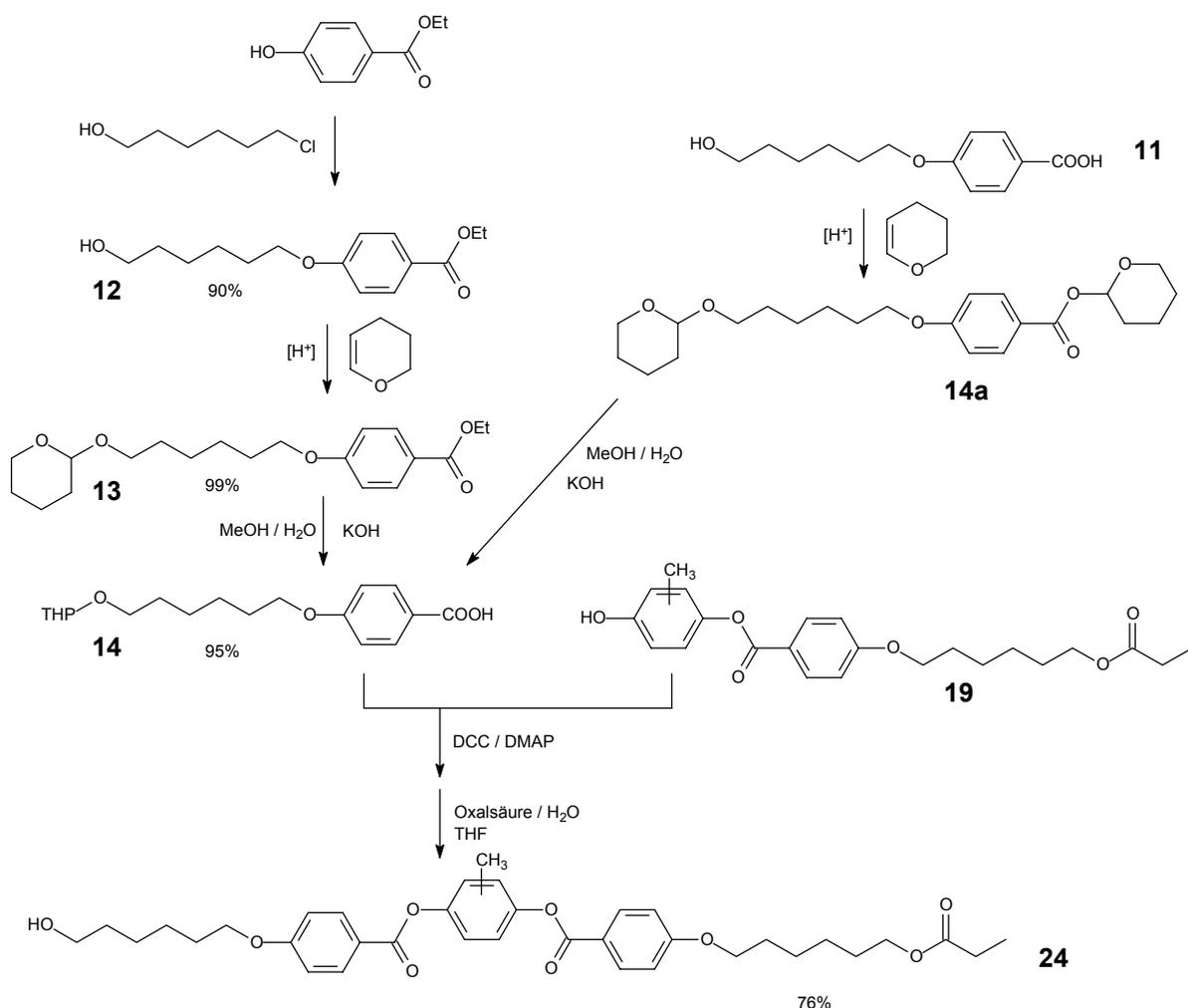
Abb. 40: DSC-Thermogramm von **23** (Heizrate: 10 K/min)

Das heißt, dass Verbindung **23** beim Abkühlen sehr gut in den Glaszustand überführt werden kann, dieser allerdings nicht sehr stabil ist und deswegen mit den bereits genannten Maßnahmen stabilisiert werden soll.

Mono-BTB-Flügelgruppe **24**

Ein zusätzliches Element zur Stabilisierung der flüssigkristallinen Phase des Diincholesterylesters **23** sollte die zu **33** analoge Monoflügelgruppe **24** werden. Die für den Aufbau benötigten Teile bestehen aus **19** und THP-geschütztem **11**.

Zu Beginn wurde versucht, **11** direkt mit einer THP-Gruppe zu schützen. Der THP-Rest ist sowohl für OH-Gruppen als auch für Carboxyl-Gruppen als Schutzgruppe beschrieben [162, 163]. Demzufolge sollten zwei Äquivalente 3,4-Dihydro-2H-pyran zur zweifach geschützten Verbindung **14a** führen und anschließende basische Hydrolyse die Säuregruppe wieder freisetzen. Es bildete sich allerdings eine recht komplexe Mischung, die nur aufwendig per MPLC getrennt werden konnte und ergab lediglich zu 50% das Produkt **14**. Daher wurde die Synthese umgestellt (siehe Abb. 41).

Abb. 41: Syntheseweg von **24**

Verbindung **13** wurde ausgehend von 4-Hydroxybenzoesäureethylester synthetisiert, indem zunächst mit 6-Chlorhexanol verethert wurde (Ausbeute: 90%). Die dadurch erzeugte freie OH-Gruppe an **12** wurde THP geschützt (Ausbeute: 99%). Anschließend wurde der Ethylester hydrolysiert (Ausbeute: 95%) und **14** und **19** mit Hilfe von DCC / DMAP zu **24** verknüpft. Die THP-Schutzgruppe wurde dabei wieder mit einer wässrigen Oxalsäure-Lösung in THF abgespalten (Ausbeute über 2 Stufen: 76%).

Auch von **24** wurden die thermischen Eigenschaften bestimmt. In Abb. 42 ist das entsprechende DSC-Thermogramm dargestellt. Wie bei **23** sind auch hier in der ersten Heizkurve zwei Peaks zu finden; das Aufschmelzen bei 68°C und das Klären bei 142°C. Die flüssigkristalline Phase wurde unter dem Polarisationsmikroskop als

nematisch identifiziert. Beim Abkühlen bildet sich die nematische Phase wieder bei 139°C aus und **24** geht bei -26°C in einen instabilen Glaszustand über. Beim zweiten Aufheizen findet nach dem Glasübergang (-23°C) zunächst bei 38°C Rekristallisation statt, gefolgt von erneutem Aufschmelzen bei 57°C und dem Übergang ins Isotrope bei 142°C.

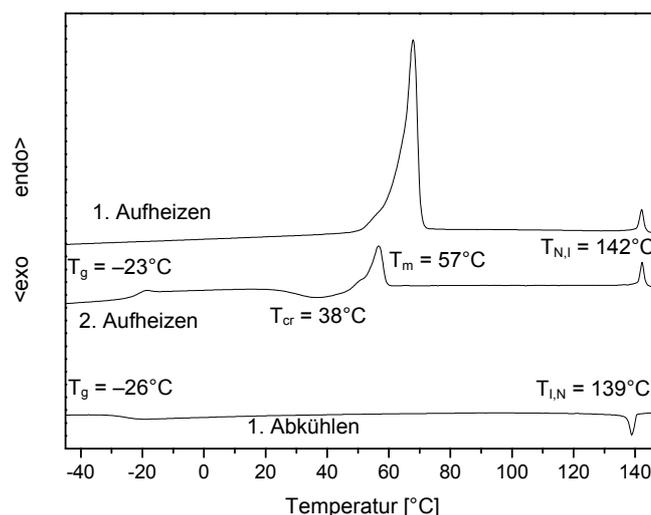


Abb. 42: DSC-Thermogramm von **24** (Heizrates: 10 K/min)

Also ist auch Verbindung **24** leicht durch Abkühlen in einen Glaszustand überführbar, der jedoch ebenfalls nicht stabil ist. Somit kann Verbindung **24** eine Möglichkeit sein, zusammen mit der genannten Geometrieerweiterung und durch gezielte Verknüpfung mit Verbindung **23** über einen geeigneten Kern, die Stabilität des Glaszustandes in einem entsprechenden Sternmolekül zu verbessern.

4.3.2 Synthese der aromatischen und nicht-aromatischen Kernbausteine

Neben den kommerziell verfügbaren Verbindungen wie 1,3,5-Benzoltricarbonsäure oder cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure sollten auch zusätzliche Kernbausteine dargestellt werden, mit denen Alkin-Kreuzkupplungen möglich sind und Kernbausteine, die auf 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan aufbauen. Sowohl cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure als auch 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan sind gut geeignet, um glasbildende Flüssigkristalle zu erhalten.

Aromatische Kernbausteine

1,3,5-Tribrombenzol wurde mit Trimethylsilylacetylen [164] in einer Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung in Diethylamin in Gegenwart von CuI und PdCl₂(PPh₃)₂ als Katalysatoren zu **29a** kreuzgekuppelt. Die Trimethylsilylgruppe wurden mit methanolischer Natronlauge hydrolysiert und man erhielt zu 93% 1,3,5-Triethinylbenzol (**29**).

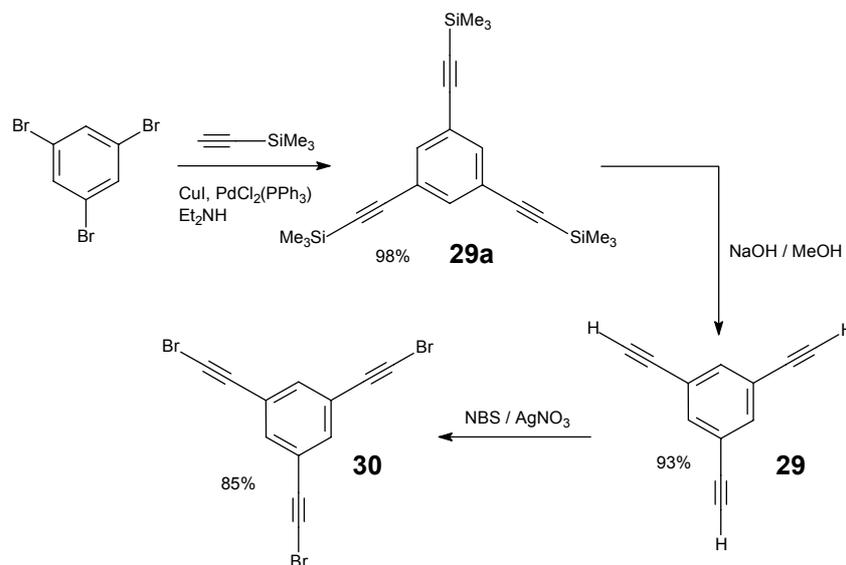


Abb. 43: Synthese der Aromaten **29** und **30**

Die terminalen Alkylgruppen wurden mit AgNO₃ / NBS [166] zu den entsprechenden Bromiden (**30**) umgesetzt (Ausbeute: 85%).

Von den Aromaten **29** und **30** eröffnet sich nun die Möglichkeit weitere Kreuzkupplungen durchzuführen.

Nicht-aromatische Kernbausteine

Ausgehend von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan wurde durch Reaktion mit α -Bromessigsäure 1,1,1-Tris[(2-bromacetoxy)-methyl]propan (**31**) mit einer Ausbeute von 96% hergestellt [130-132].

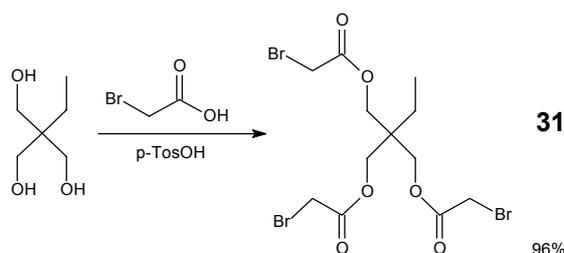


Abb. 44: Syntheschema von **31** [131]

Durch S_N2 -Reaktion an den mit Brom substituierten Kohlenstoffen mit geeigneten Nucleophilen können entsprechende Sternmoleküle aufgebaut werden [131].

Ebenfalls von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan ausgehend, wurde versucht, eine zu **TP-S** ähnliche Tricarbonsäure (S. 35) durch Umsetzung mit 4-(Brommethyl)-benzoesäuremethylester herzustellen.

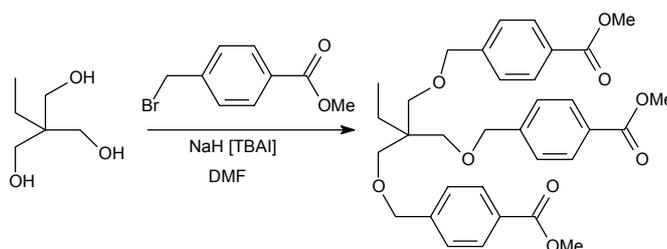


Abb. 45: Reaktion von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan mit 4-(Brommethyl)-benzoesäuremethylester

Die hierfür beschriebenen Reaktionsbedingungen sind sehr verschieden. So wird das Bromid in einem Fall äquimolar und im anderen Fall im Überschuss eingesetzt. Auch Temperaturen und Reaktionszeiten sind sehr verschieden; es werden 12 h bei 85°C [167], 24 – 48 h bei 40 – 80°C [168] oder auch 12 h bei Raumtemperatur [169] angegeben.

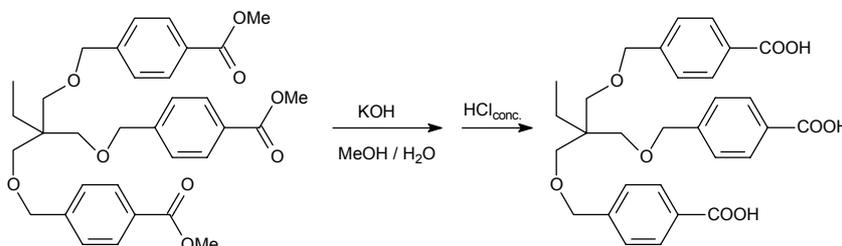


Abb. 46: Esterspaltung zu einer zu **TP-S** ähnlichen Tricarbonsäure

Also wurde versucht, innerhalb der beschriebenen Parameter die optimalen Bedingungen zu finden. Unabhängig von der Reaktionsführung bildeten sich jedoch immer zum Teil recht komplexe Mischungen und es konnten maximal zwei OH-Gruppen umgesetzt werden. Als Grund für den unvollständigen Umsatz kommt eine Umesterungen in Frage, bei der die deprotonierte OH-Gruppe mit der Esterfunktion anstatt mit der Brommethylengruppe des 4-(Brommethyl)-benzoesäuremethylesters reagiert.

4.3.3 Synthese der Sternmoleküle mit Cholesteryl-Flügelgruppen

Die Sternmoleküle mit drei Diinol-cholesteryl Flügeln (**23**) wurden hergestellt, indem die eingesetzten Tricarbonsäuren (1,3,5-Benzoltricarbonsäure und cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure) zunächst mit Thionylchlorid und katalytischen Mengen an DMF in die entsprechenden Säuretrichloride überführt und anschließend mit Triethylamin als Base, mit **23** umgesetzt wurden (Ausbeute **35**: 88%; Ausbeute **34**: 85%).

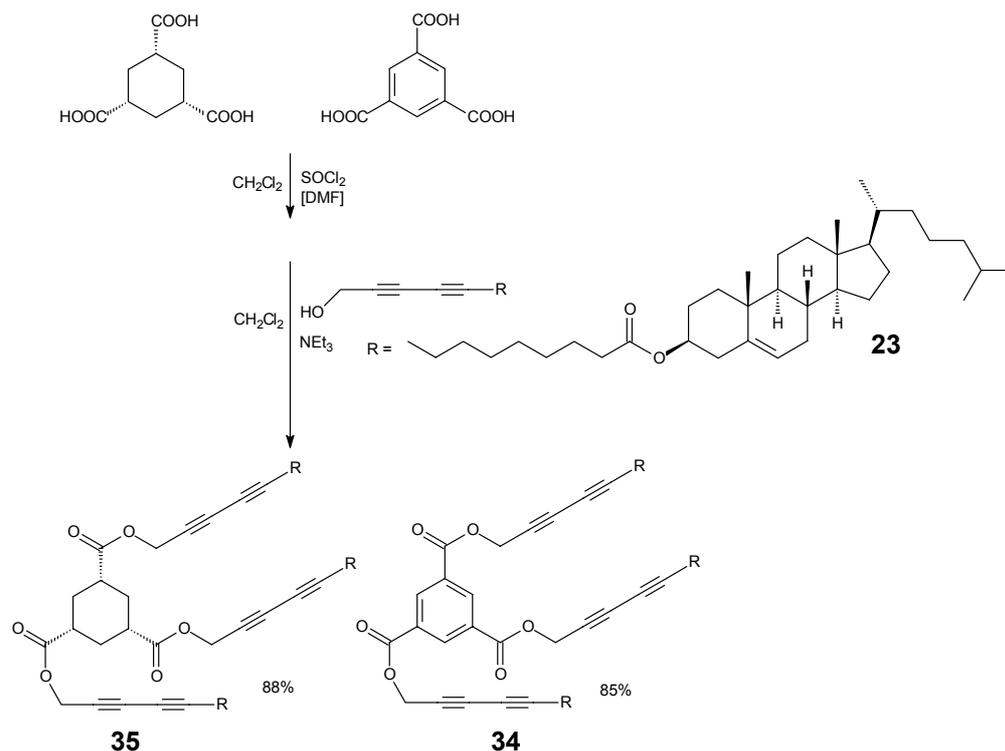


Abb. 47: Synthese der Verbindungen **34** und **35**

Sowohl bei Verbindung **34** als auch bei **35** können im ¹H-NMR keine Verunreinigungen gefunden werden. Daher kann in beiden Fällen von reinen Verbindungen ausgegangen werden. Bei **34** ist das Verhältnis der Integrale der O-CH₂-Gruppen der Flügelgruppe zu den aromatischen Signalen des Kernbausteins 6 zu 3. Bei **35** ist das Verhältnis der Protonen der Cyclohexantricarbonsäure zu den Protonen der Cholesteryl-Flügelgruppe ebenfalls 6 zu 3. Dadurch wird für beide Sternmoleküle die korrekte Zusammensetzung von Kernbaustein und Flügelgruppe bestätigt. Zusätzlich zeigt das ESI-Massenspektrum nur die Signale der Na-Addukte (**34** m/z = 1993.5, **35** m/z = 2000.2).

1,3,5-Triethinylbenzol als Kern

In Abschnitt 4.3.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass mit den Aromaten **29** und **30** weitere Kreuzkupplungen möglich sein sollten. Diese führen, wie auch die Veresterungen mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäure und cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure zu sternförmigen Molekülen. Die Synthesestrategie dazu ist in Abb. 48 dargestellt.

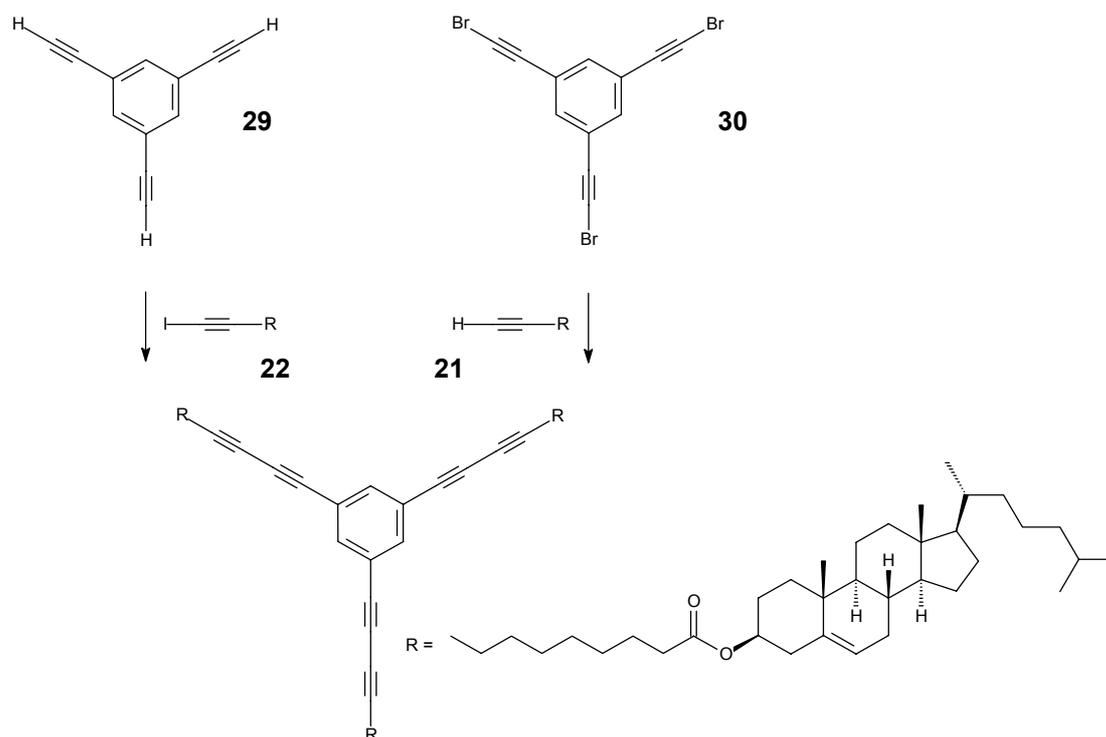


Abb. 48: Verknüpfung von **29** mit **22** bzw. **30** mit **21**

Für beide Wege sollte die unter 4.3.1 verwendete Kreuzkupplung ebenfalls anwendbar sein [158]. So wurde zunächst versucht, 1,3,5-Triethinylbenzol (**29**) mit **22** in Pyrrolidin und katalytischen Mengen an Cu(I)I umzusetzen. Nachdem diese Reaktion erfolglos verlief, wurde auf weitere Versuche zur Kupplung verzichtet. Es hatte sich gezeigt, dass beide aromatischen Kerne (**29**, **30**) extrem instabil sind. Zudem führt die Kreuzkupplung zu noch elektronenreicheren Verbindungen, deren Stabilität vor allem bei den Belichtungsexperimenten fragwürdig ist.

1,1,1-Tris[(2-bromacetoxy)-methyl]propan (**31**) als Kern

Um den Cholesterylester **23** (S. 40) bzw. die Mono-BTB-Flügelgruppe **24** (S. 42) mit 1,1,1-Tris[(2-bromacetoxy)methyl]propan (**31**) verknüpfen zu können, müssen die freien OH-Gruppen mit einer Base, vorzugsweise NaH, zuerst deprotoniert werden. Bei Phenolen genügt hierfür bereits OH^- in Form einer NEt_4OH -Lösung. Durch das große Ammoniumkation wird gleichzeitig eine ausreichende Reaktivität des erzeugten Phenolats gewährleistet. Bei **23** und **24** kann die Nucleophilie der Alkoholate durch Zugabe von Kronenether gesteigert werden.

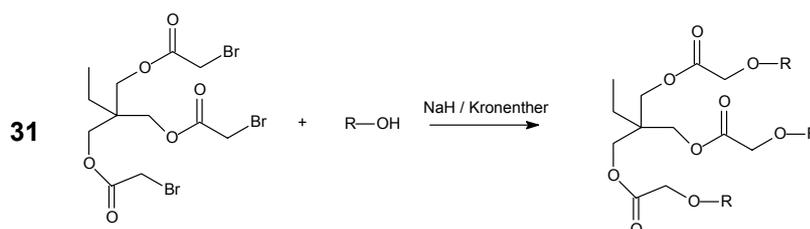


Abb. 49: Möglichkeit zur Umsetzung von **31** zu einem Sternmolekül

Bei den durchgeführten Versuchen mit einfachen Alkoholen und auch Cholesterol zur Umsetzung mit **31** konnte allerdings kein Umsatz festgestellt werden. Somit erschien es nicht sonderlich aussichtsreich die Alkohole **23** bzw. **24** hier einzusetzen. Vor allem bei **24** besteht große Gefahr der Umesterung innerhalb des Flügels, denn **24** beinhaltet drei Estergruppierungen, die alle eine analoge Reaktion eingehen können.

Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure als Kern (Säureanhydridchlorid)

Für die Synthese der unsymmetrischen Sternmoleküle bietet sich der Weg über das Anhydrid-Säurechlorid der cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure an [170]. Dazu kann die Tricarbonsäure mit Acetanhydrid zuerst in ein Anhydrid überführt und anschließend die dritte Carboxylgruppe mit Thionylchlorid zum Säurechlorid aktiviert werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit zwei verschiedene mesogene Einheiten im Verhältnis 2 zu 1 zu einem Sternmolekül zu verbinden (vgl. Abb. 50). Die erste Umsetzung knüpft zwei Mesogene an den Kern und setzt gleichzeitig wieder eine Carboxylgruppe frei, an die wiederum nach geeigneter Aktivierung das dritte Mesogen geknüpft werden kann.

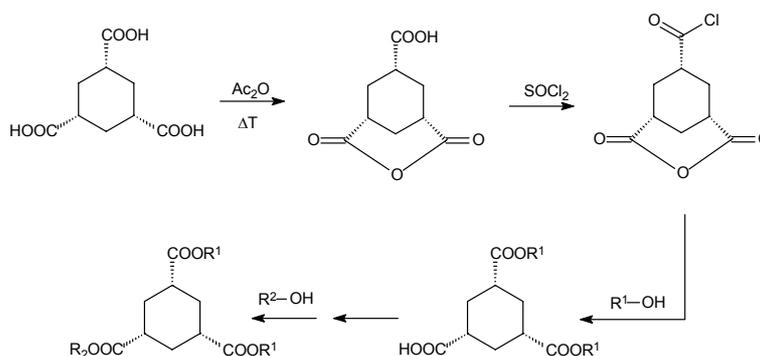


Abb. 50: Verwendung von cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure zum Verbinden von verschiedenen Flügel-Molekülen [170]

Leider musste auch hier festgestellt werden, dass die beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht zum gewünschten Ziel führte. Auf der Stufe des Säureanhydridchlorids konnten zwar im ^{13}C -NMR Signale für zwei verschiedene Carbonylfunktionen und keine Signale von Acetat-Gruppen gefunden werden, was für eine erfolgreiche Darstellung des Säureanhydridchlorids spricht, aber nachfolgende Umsetzung mit 4-Hydroxybenzoesäureethylester lieferte mit unerwartet hoher Ausbeute von 55% lediglich den entsprechenden Tri-Ester. Auch Veränderungen der Reaktionsführung führten zu keiner Verbesserung. Daher wurde Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure als Kern zur Verknüpfung verschiedener Mesogene verworfen.

Trimellithsäure als Kern (Trimellithsäureanhydridchlorid)

Die Dissertation von T. Pfeuffer [133] hat gezeigt, dass eine besonders hohe Tendenz zur Bildung eines Glases erzielt werden kann, wenn im Sternmolekül eine statistische Anordnung von Substituenten bzw. Resten erreicht wird. Demzufolge ist es sinnvoll, einen Kern zu wählen, bei dem durch die Verknüpfung mit den Mesogenen ein Regioisomeren-Gemisch entsteht. Hierfür bieten sich Cyclohexan- und auch Benzoltricarbonsäure mit entsprechendem 1,3,4-Substitutionsmuster der Carboxylgruppen an. Das Anhydrid-Säurechlorid der Trimellithsäure besitzt dieses Substitutionsmuster. Die erste Umsetzung mit zwei Äquivalenten Alkohol liefert das gewünschte Isomerengemisch von zwei Verbindungen mit den Estergruppen in para und meta Position zueinander (vgl. Abb. 51) und setzt gleichzeitig die dritte Carboxylgruppe wieder frei.

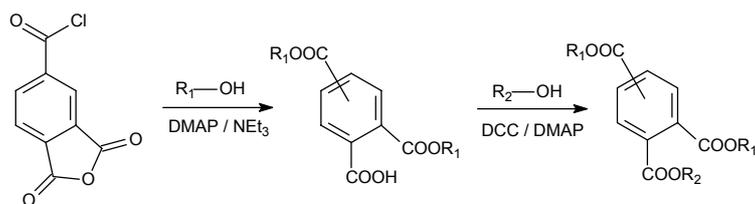
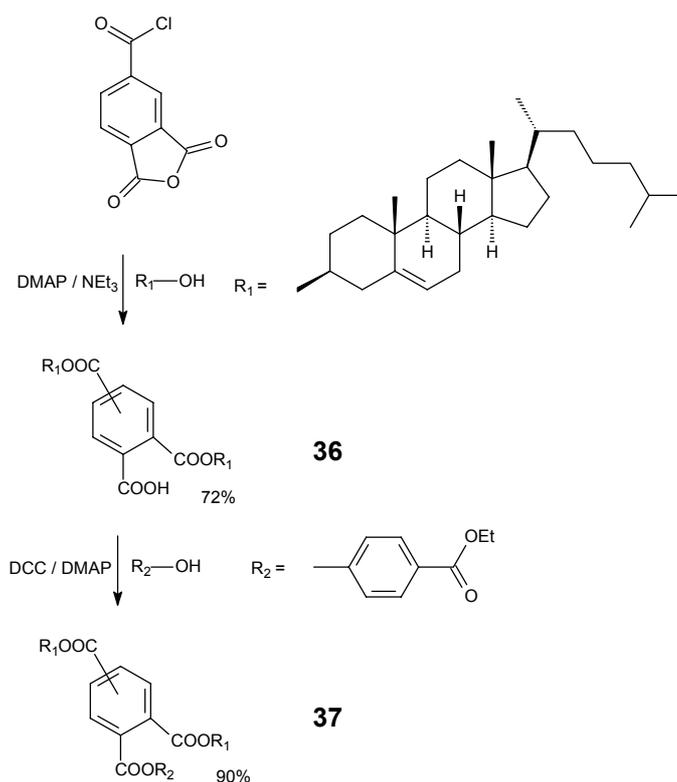


Abb. 51: Verwendung von Trimellithsäureanhydridchlorid zum Verbinden von verschiedenen Flügelgruppen

Die abschließende dritte Veresterung kann mit DCC / DMAP [171] durchgeführt werden und man erhält ein Sternmolekül mit zwei verschiedenen Mesogenen im Verhältnis 2 zu 1 und zusätzlich ein Isomerengemisch von zwei Verbindungen, da das Anhydrid in beide Richtungen gleich wahrscheinlich geöffnet wird.

Der Schlüsselschritt zur Synthese des Sternmoleküls ist die erste Umsetzung mit zwei Äquivalenten Alkohol. Um hierfür die optimalen Bedingungen herauszufinden, wurden zunächst Veresterungen mit Cholesterol durchgeführt, denn wenn dieses als sekundärer Alkohol erfolgreich mit dem Säureanhydridchlorid verknüpft werden kann, dann sollte es auf analoge Weise mit den primären OH-Gruppen der Mesogene **23** und **24** gelingen. Als zweiter Alkohol wurde 4-Hydroxybenzoesäureethylester gewählt (vgl. Abb. 52).

Cholesterol konnte mit einer guten Ausbeute von 72% mit Trimellithsäureanhydridchlorid verknüpft werden. In den NMR-Spektren von **36** ist das Isomerengemisch gut zu erkennen. So zeigt das $^1\text{H-NMR}$ für die aromatischen Protonen ein breites Multiplett (7.69 – 8.50 ppm) mit einem Gesamtintegral von drei und im $^{13}\text{C-NMR}$ zeigt C-3 des Cholesterols zwei verschiedene Signale.

Abb. 52: Syntheseweg zum Sternmolekül **37**

Die dritte Carboxylgruppe wurde wie beschrieben [171] mit 4-Hydroxybenzoesäureethylester in Gegenwart von DCC / DMAP verestert (Ausbeute: 90%). Auch hier ist das Isomerengemisch im 1H -NMR klar zu erkennen. So vereinfachen sich in **37** die aromatischen Signale zu Multipletts mit Integralen von 1 bzw. 2, wohingegen für H-6 des Cholesterols zwei Multipletts (5.34 bzw. 5.41 ppm) zu finden sind. Ebenso können im ^{13}C -NMR für das Isomerengemisch Signalverdopplung der phenolischen Kohlenstoffe (154.2 und 154.2 ppm) und eine Vielzahl an Carbonylsignalen (161.8, 164.2, 164.8, 165.2, 165.5, 165.7 und 165.8 ppm) gefunden werden. Nebenprodukte können in den NMR-Spektren nicht gefunden werden. Das Verhältnis der Flügelgruppen beträgt 1 zu 2, was im 1H -NMR leicht zu erkennen ist, denn die Integrale von H-3 des Cholesterols und der CH_2 -Gruppe des Ethylesters sind jeweils 2. Das ESI-Massenspektrum von **37** zeigt neben dem Na-Addukt bei $m/z = 1118.6$ keine weiteren Signale.

Diese Reaktionsführungen wurden nun exakt auf die eigentlich zu verknüpfenden Mesogene **23** und **24** übertragen (vgl. Abb. 53). So gelingt die Reaktion mit der nematischen Flügelgruppe **24** mit einer Ausbeute von 88% und die mit der

cholesterischen Flügelgruppe **23** mit 80%. Die nachfolgenden Veresterungen mit **23** (Ausbeute: 92%) bzw. **24** (Ausbeute: 75%) lieferten die fertigen Sternmoleküle **39** und **41** mit sehr guten Ausbeuten.

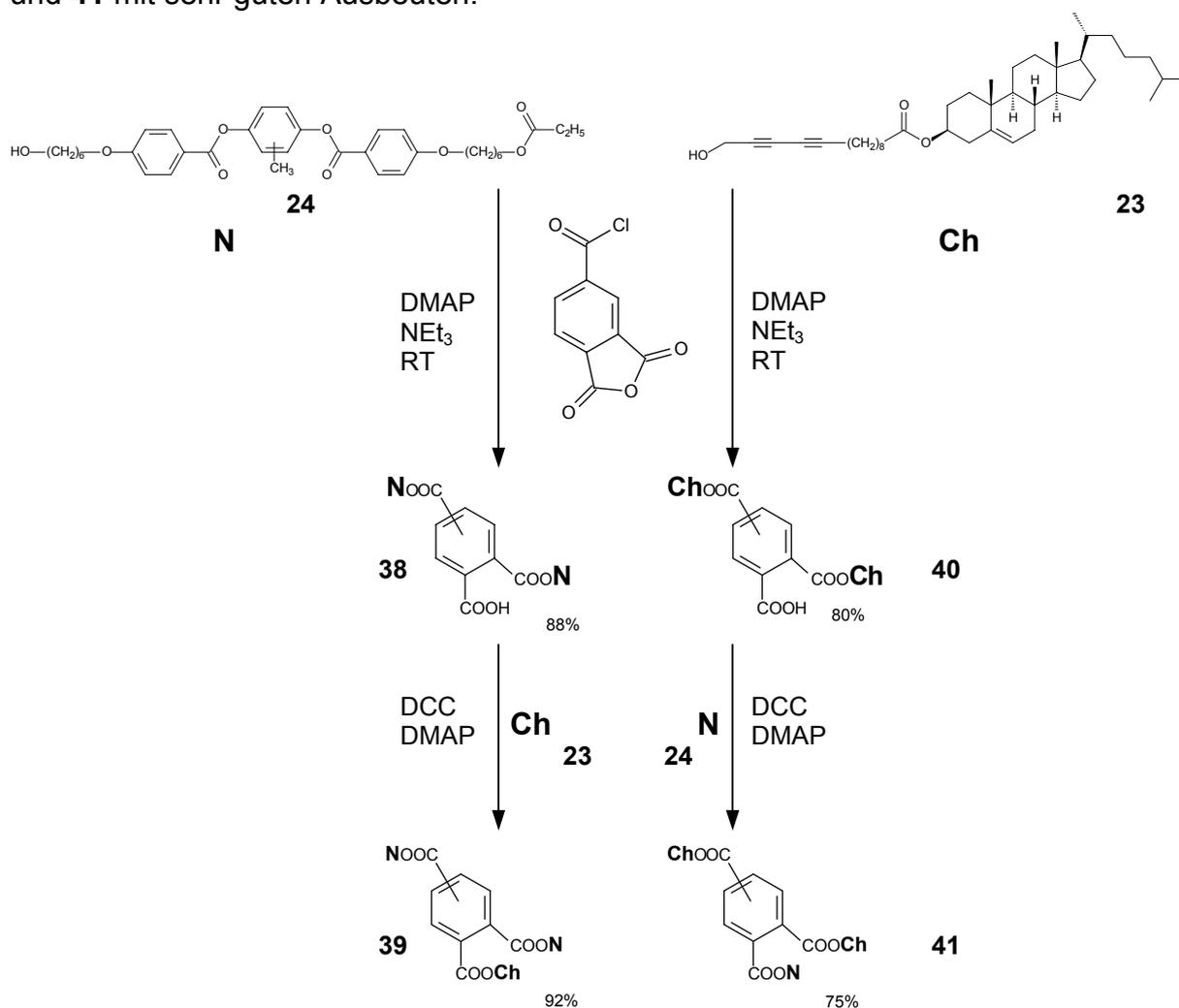


Abb. 53: Syntheschema der Sternmoleküle **39** und **41**

Sowohl bei Verbindung **39** als auch bei **41** können im $^1\text{H-NMR}$ keine Verunreinigungen gefunden werden. Bei **39** beträgt das Integral der O-CH_2 der Cholesterylflügelgruppe 2 und das der an den Kernbaustein gebundenen O-CH_2 -Gruppe des nematischen Flügels 4. Außerdem befinden sich im aromatischen Bereich neben den Signalen der Flügelgruppe **24** einzelne Signale mit Integral 1, die dem Kernbaustein zuzuordnen sind. Bei **41** dagegen ist das Integral von O-CH_2 der Cholesterylflügelgruppe 4 und das der an den Kernbaustein gebundenen O-CH_2 -Gruppe des nematischen Flügels 2. Wie bei **39** können auch bei **41** im aromatischen Bereich neben den Signalen der nematischen Flügelgruppe Signale mit Integral 1

des Kernbausteins gefunden werden. Daraus kann geschlossen werden, dass **39** und **41** die korrekte Zusammensetzung aus Kernbaustein und den Flügelgruppen haben. Dies wird zusätzlich durch ESI-Massenspektren bestätigt, die lediglich die Signale der entsprechenden Na-Addukte (**39** $m/z = 2025.5$, **41** $m/z = 2009.8$) zeigen. Daher kann in beiden Fällen von reinen Verbindungen ausgegangen werden.

Die Flüssigkristalle **39** und **41** stellen im Grunde Hybride aus dem Di-cholesterylester von Tamaoki *et al.* [50] (S. 37) und dem sehr stabilen glasbildenden nematischen Sternmolekül **33** (S. 36) dar. Das chirale Element soll für einen satten Farbeindruck der selektiven Lichtreflexion sorgen. Dagegen soll das nematische Element und die zusätzliche statistische Verknüpfung der Mesogene mit dem Zentralkern die Neigung zur Glasbildung begünstigen.

4.4 Photochrome

Wie bereits in Abschnitt 3 angedeutet hat sich ein chiraler Azo-Photoschalter nicht bewährt, denn im Allgemeinen genügen für den Schaltvorgang bereits 2% der Azokomponente, wohingegen mit 2% Verdriller keine Reflexion im sichtbaren Spektralbereich zu erreichen ist. Daher wurde das Konzept der chiralen Azokomponente verworfen und sollte durch achirale Azobenzol-Verbindungen ersetzt werden (vgl. 4.4.1). Das Konzept des chiralen „Photoschalters“ sollte dagegen fortgesetzt werden (vgl. 4.4.2), denn wenn sich die Verdrillungsstärken der zwei Isomere deutlich unterscheiden, dann ist die Reflexionswellenlänge einfach und vergleichsweise elegant über die Belichtungszeit steuerbar.

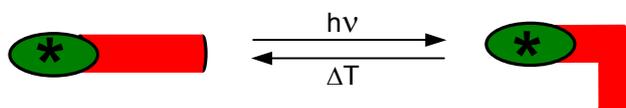


Abb. 54: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines chiralen Photochroms

Voraussetzung dafür ist aber, dass das chirale Photochrom, im Gegensatz zu Azobenzolen, keine oder zumindest nur eine schwache Eigenfarbe besitzt und demzufolge die Reflexionsfarbe nicht durch die Eigenfarbe überdeckt wird.

Außerdem wäre dadurch ein einfacher handbares Zwei-Komponenten-System erhältlich.

4.4.1 Synthese der achiralen Photochrome

Nicht nur die theoretischen Zusammenhänge der Induktion von cholesterischen Phasen durch Zugabe einer chiralen Verbindung sind wenig verstanden, sondern ebenfalls die theoretischen Zusammenhänge bei photoschaltbaren cholesterischen Phasen, bei denen z.B. mit Azobenzoleinheiten und deren trans-cis Isomerie die Ganghöhe der cholesterischen Helix verändert wird. Dies zeigt sich sehr schön bei den von Tamaoki *et al.* beschriebenen Materialsystemen, denn nicht mit jedem der verwendeten Photochrome kann die Reflexionswellenlänge durch Belichtung signifikant verschoben werden [51-53, 129]. Vielmehr sind hier zwei Phänomene zu beobachten. Erstens hängt das Schaltvermögen erheblich von der Anzahl der Methylengruppen an der photochromen Einheit ab. Zweitens zeigen die Materialsysteme, die aus zwei Komponenten bestehen, durch die Zugabe des Photochroms zum Teil eine starke Erhöhung der helikalen Ganghöhe (im Vergleich zum undotierten Flüssigkristall).

Das Verhalten der in dieser Arbeit hergestellten cholesterischen Phase bei Zugabe einer achiralen photochromen Verbindung ist ebenfalls nicht abschätzbar und muss daher durch entsprechende Probenherstellung experimentell untersucht werden. Um feststellen zu können, ob ein achiraler Dotierstoff einen analogen Einfluss auf die cholesterische Phase hat, wurde eine Reihe an 4,4'-Dialkylazobenzolen **1 – 6** hergestellt. Dazu wurden entsprechende 4-Alkylaniline mit MnO_2 [172-174] oxidativ gekuppelt (Ausbeuten: 44 – 47%).

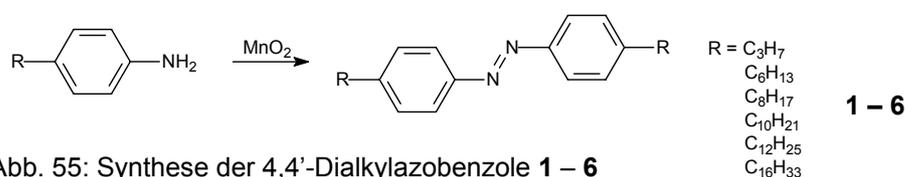
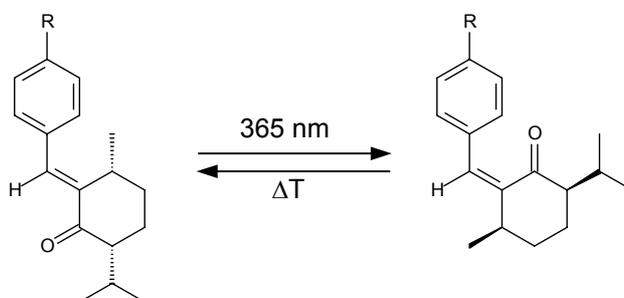


Abb. 55: Synthese der 4,4'-Dialkylazobenzole **1 – 6**

4.4.2 Synthese der chiralen Photochrome

Als chiraler Photoschalter wurde ein Kondensationsprodukt aus (1*R*,4*S*)-(–)-Menthon und aromatischen Aldehyden gewählt. Diese Menthon-Derivate sind als chirale Photoschalter recht gut geeignet, denn die Verdrillungsstärken der beiden Isomeren unterscheiden sich ungefähr um den Faktor 10 [89].



Als aromatischer Aldehyd wurde 4-Hydroxybenzaldehyd eingesetzt [82]. Allerdings muss vor dem Kondensationsschritt (vgl. Abb. 56) die freie Hydroxy-Gruppe des Aldehyds mit einer THP-Schutzgruppe versehen werden (**25**) (Ausbeute: 98%), da die Base nicht nur das Menthon zum Enolat deprotoniert, sondern ebenfalls auch die OH-Gruppe des Aldehyds deprotoniert, was zu einem Verlust der Carbonylaktivität führt. Für die Enolisierung des Menthons wurde LDA verwendet [175], da die beschriebene Kondensation mit KOH als Base in DMSO deutlich schlechtere Ergebnisse lieferte.

Bei der Kondensation ist noch bemerkenswert, dass die Konfiguration der Isopropylgruppe in **26** invertiert wird, was auch per NMR-Spektroskopie feststellbar ist. So zeigt das Proton der Isopropylgruppe in **26** eine Verschiebung von ca. 2.54 ppm. Dagegen besitzt das Proton, wenn die Konfiguration nicht invertiert wird, eine Verschiebung von ca. 2.12 ppm [176]. Glücklicherweise ist aber die Isopropylgruppe für die Verdrillungsstärke weitgehend unerheblich [177]. Von großer Wichtigkeit dagegen ist aber sowohl die Konfiguration als auch die Position der Methylgruppe. Mit entsprechenden Methylcyclohexanonen wurde dies bewiesen [178].

Im Verlauf der Versuche hat es sich gezeigt, dass diese Kondensation extrem schlecht abläuft und sogar nach 24 h Reaktionszeit noch deutliche Mengen der Edukte vorliegen. Außerdem wurde festgestellt, dass das entschützte Kondensationsprodukt **26** und der entschützte Aldehyd nur recht schwer chromatografisch getrennt werden können. Im Gegensatz dazu besitzen die entsprechend geschützten Verbindungen **25** und **26a** deutlich unterschiedliche

R_f -Werte. Daher wurde vor der Entschützung ein chromatografischer Schritt eingeführt und danach erst die THP-Gruppe von **26a** mit einer wässrigen Oxalsäure-Lösung in THF abgespalten (Ausbeute über 2 Stufen: max. 20%). Die abschließende Veresterung mit 4-(6'-Propionyloxyhexyloxy)-benzoesäure (**16**) bzw. 4-(6'-Propionyloxyhexyloxy)-3-methylbenzoesäure (**17**) wurde mit DCC / DMAP durchgeführt und ergab mit 70% **28** und 75% **27**.

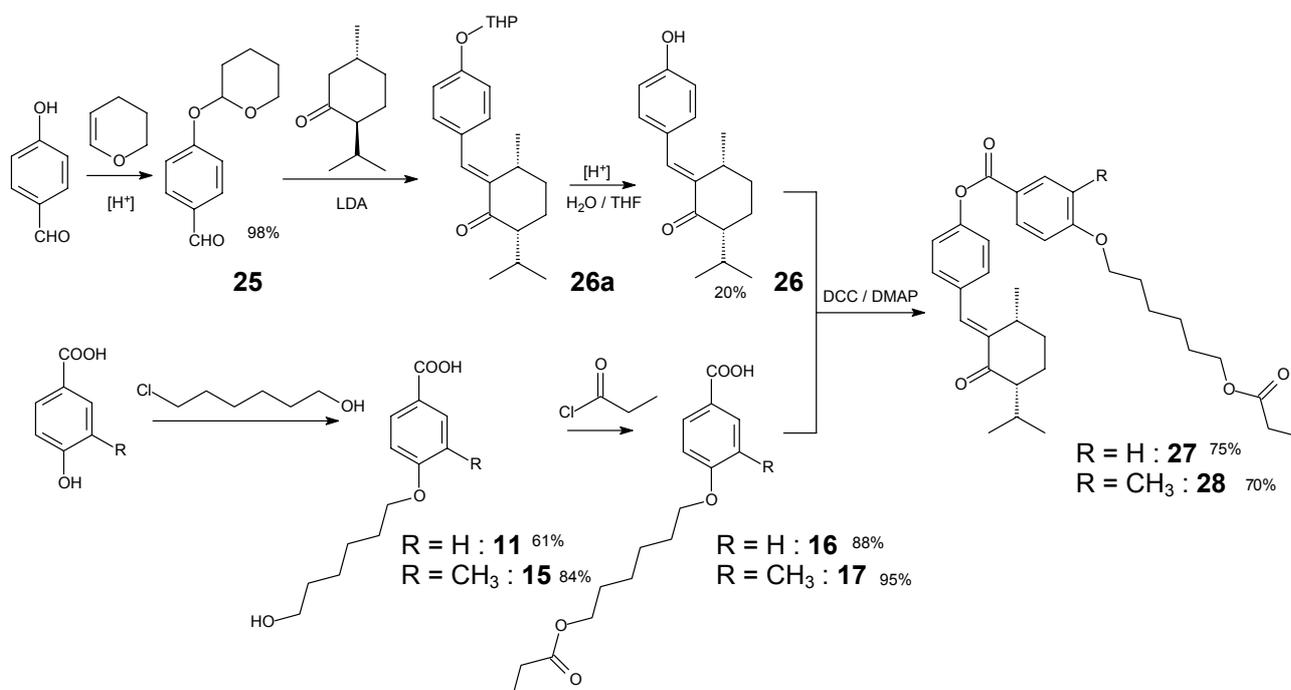


Abb. 56: Syntheseweg der chiral-photochromen Menthon-Derivate **27** und **28**

Die chiral-photochromen Menthon-Derivate **27** und **28** unterscheiden sich in einer Methylgruppe am Aromaten des Flügels. Das Menthonderivat **28** wurde mit dem Ziel hergestellt, dessen Neigung zur Kristallisation durch die zusätzliche Methylgruppe zu verringern, denn auch das Kristallisieren des chiral-photochromen Dotierstoffs führt zu einer Störung der optischen Eigenschaften. Die Methylgruppe in **28** bewirkt einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt von 58 – 62°C, wohingegen **27** erst bei 85 – 87°C schmilzt.

4.5 Hydrierung des Isosorbid-Bisacrylates

Wie bereits erwähnt mussten vorhandene Acrylatgruppen in eine unreaktive belichtbare Form überführt werden.

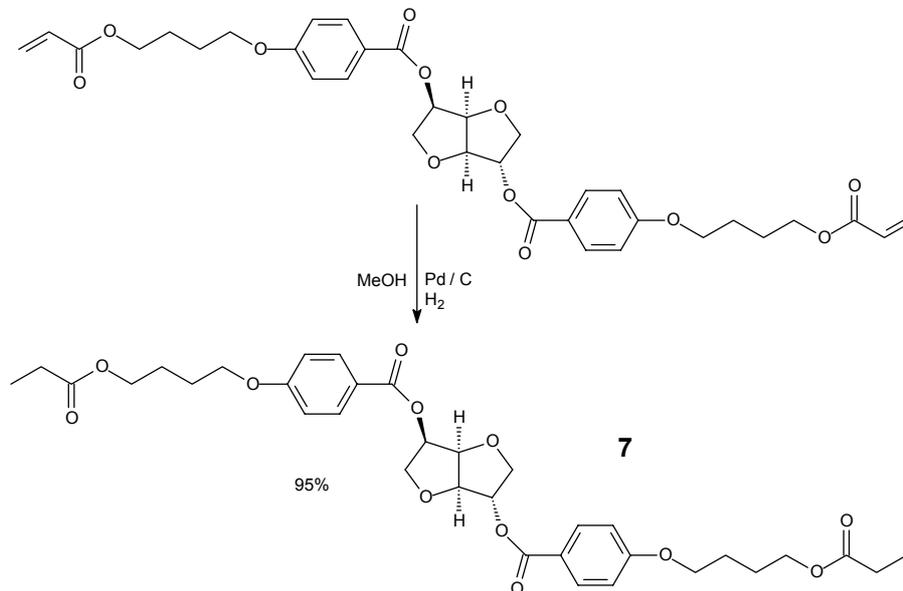


Abb 57: Hydrierung des Isosorbid-Bisacrylates

Bei dem hier verwendeten chiralen Isosorbid-Bisacrylat wurde dies durch katalytische Hydrierung mit Palladium auf Kohlenstoff erreicht. Das hydrierte Produkt **7** konnte mit 95% Ausbeute erhalten werden.

4.6 Thermische Eigenschaften der Sternmoleküle

Es ist wichtig, die thermischen Eigenschaften der Flüssigkristalle zu bestimmen, denn die optimalen Schaltzeiten sind in der Nähe der Klärtemperatur zu finden, da dort die Viskosität am geringsten ist. Außerdem ist auch die Glasübergangstemperatur von Bedeutung, denn ihre Lage liefert einen Anhaltspunkt, ob von einer stabilen Fixierung der helikalen Struktur ausgegangen werden kann. Hierfür wurden von den entsprechenden Verbindungen DSC-Thermogramme (Heizrate: 10 K/min bzw. 20 K/min) aufgenommen. Die flüssigkristallinen Phasen wurden durch zusätzliche Untersuchungen am Polarisationsheiztisch-Mikroskop bestimmt.

Sternmolekül 32

Das Sternmolekül **32** wird in der Literatur [146] als glasbildender nematischer Flüssigkristall beschrieben. Der Glasübergang soll bei 68°C und die Klärtemperatur bei 195°C liegen.

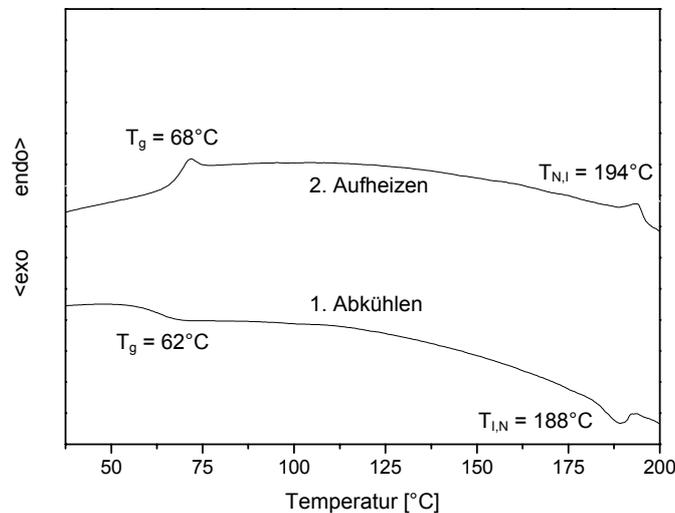
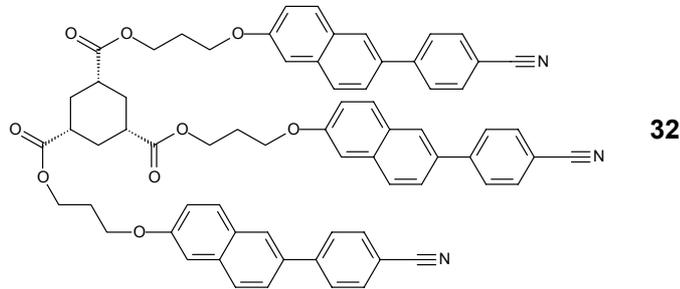


Abb. 58: DSC-Thermogramm von **32** (Heizrate: 20 K/min)

Sternmolekül **32** zeigt, wie beschrieben [146], in der zweiten Heizphase einen Glasübergang, der bei 68°C liegt. Der flüssigkristalline Übergang befindet sich bei einer Temperatur von 194°C. In der Kühlphase sind ebenfalls nur der flüssigkristalline Übergang bei 188°C und die Glasstufe bei 62°C zu erkennen. Unter dem Polarisationsmikroskop wurde die flüssigkristalline Phase zwischen 68°C und 194°C als nematisch identifiziert. Oberhalb von 194°C liegt eine isotrope Schmelze vor. Somit entsprechen die bestimmten thermischen Eigenschaften denen, wie sie in der Literatur gefunden wurden [146].

Sternmolekül 33

Das zu **33** analoge Sternmolekül mit Acrylat-Endgruppen (Abb. 31, S. 32) besitzt einen Glasübergang bei -22°C und klärt bei 101°C . Die statistische Anordnung der Methylgruppen am Toluhydrochinonteil bewirkt, dass der Nemat über einen Zeitraum von 9 Monaten bei Raumtemperatur nicht kristallisiert und daher einen sehr stabilen Glasbildner darstellt. Wie sich die Verwendung der Propionate in **33** auswirkt zeigt das abgebildete Thermogramm. Es war zu erwarten, dass sich die Übergangstemperaturen leicht verschieben.

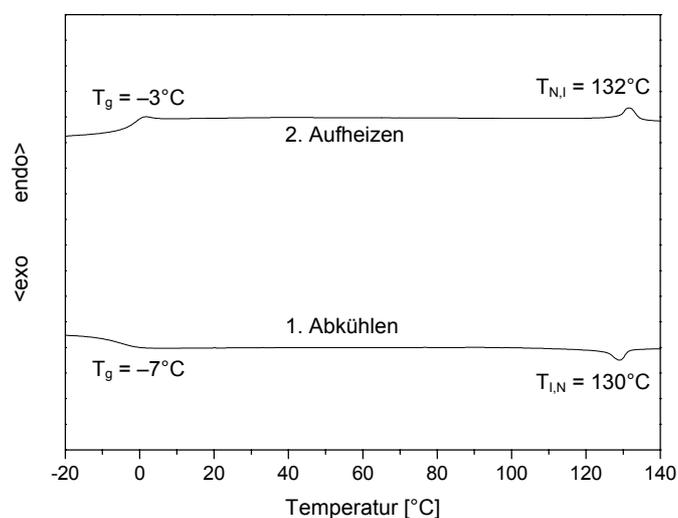
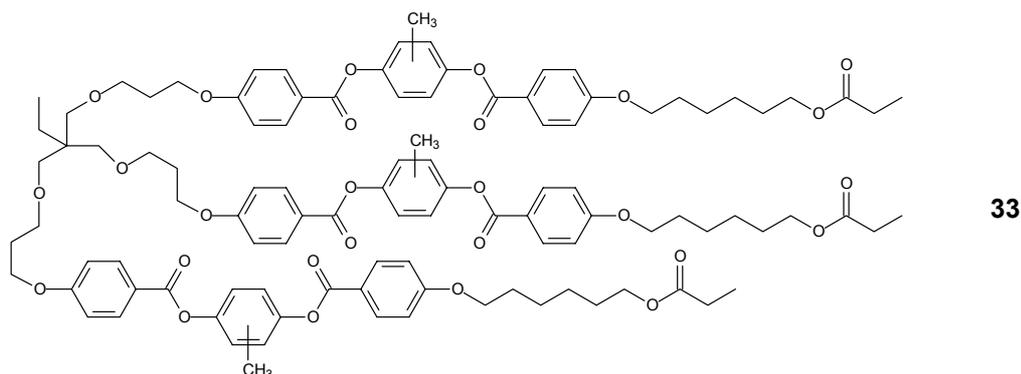


Abb. 59: DSC-Thermogramm von **33** (Heizrate: 10 K/min)

Für Sternmolekül **33** werden, wie erwartet [133, 142], beim zweiten Aufheizen bei -3°C der Glasübergang und bei 132°C der Klärpunkt beobachtet. Auch beim Abkühlen sind der flüssigkristalline Übergang bei 130°C und der Glasübergang bei -7°C wieder zu finden. Die doppelbrechende Phase zwischen -3°C und 132°C wurde unter dem Polarisationsmikroskop als nematisch bestimmt. Oberhalb von 132°C ist die Verbindung isotrop. Beide Übergangstemperaturen sind, wie vermutet,

gegenüber dem analogen Acrylat-Sternmolekül (g-22 N 101 I) [133, 142] verschoben.

Sternmolekül **34**

Bei **34** war die große Frage, ob durch die Erweiterung zur sternförmigen Geometrie ein stabiler Glaszustand möglich ist. Abb. 60 zeigt die thermischen Eigenschaften des Sternmoleküls **34**.

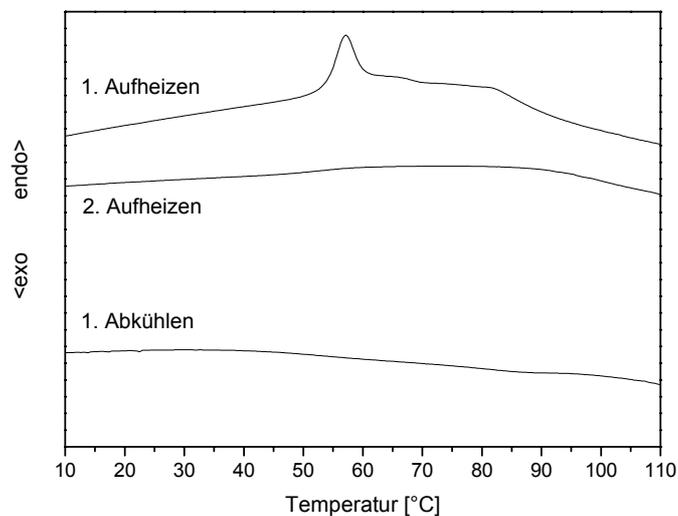
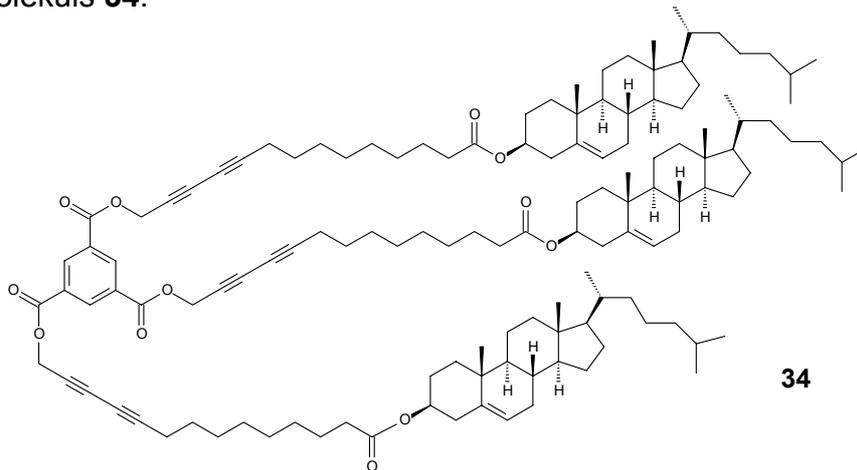


Abb. 60: DSC-Thermogramm von **34** (Heizrate: 10 K/min)

Für das Sternmolekül **34** ist hier, neben dem üblichen zweiten Aufheizen und ersten Abkühlen, zusätzlich das erste Aufheizen dargestellt. Man erkennt in der ersten Heizphase bei 57°C einen Schmelzpeak, an den sich eine flüssigkristalline Phase anschließt. Unter dem Polarisationsmikroskop konnte diese Phase als cholesterisch charakterisiert werden, die schließlich bei ca. 90°C klärt. Beim anschließenden Abkühlen bildet sich jedoch die flüssigkristalline Phase nicht mehr aus. Dies ist auch

an der Kühlkurve zu erkennen, denn es sind keine Phasenübergänge vorhanden. Demzufolge sind beim zweiten Aufheizen keine Phasenübergänge auffindbar. Offensichtlich führt die Erwärmung zur Polymerisation der Verbindung, was auch in einem Handversuch mit Objektträgern festgestellt wurde.

Sternmolekül 35

Ebenso war bei **35** die Frage, ob durch die Erweiterung zur sternförmigen Geometrie, mit cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure als Kern, ein stabiler Glaszustand möglich ist. Das Thermogramm von **35** ist in Abb. 61 abgebildet.

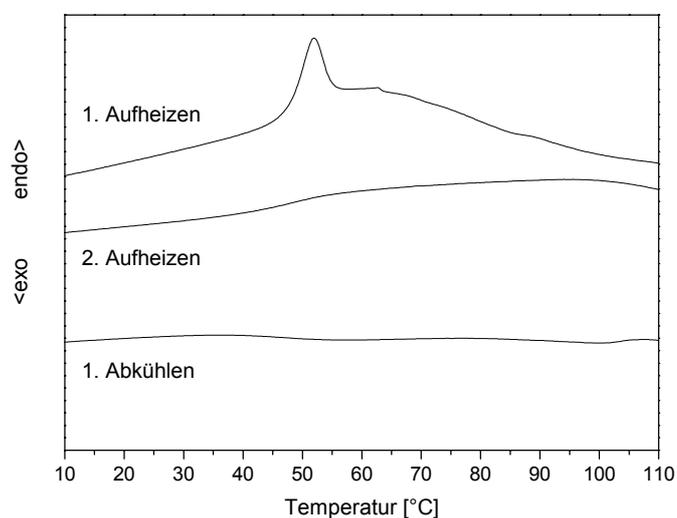
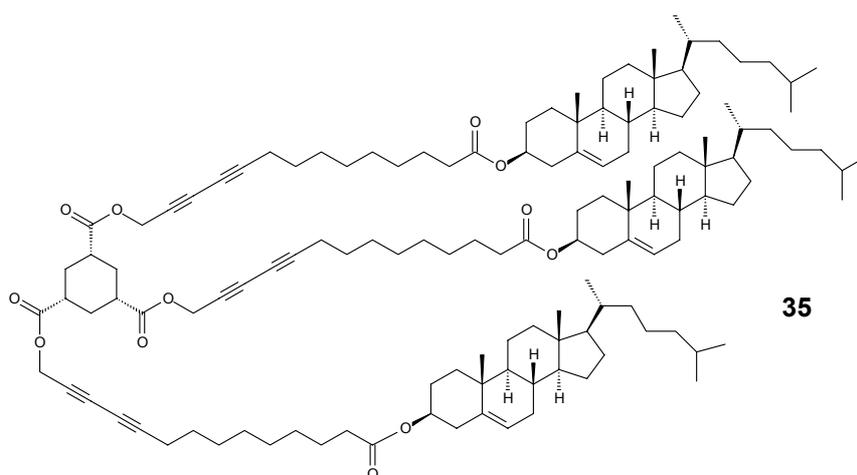


Abb. 61: DSC-Thermogramm von **35** (Heizrate: 10 K/min)

Auch bei Verbindung **35** ist wieder zusätzlich das erste Aufheizen abgebildet. Nach dem Schmelzen (52 °C) schließt sich auch hier eine flüssigkristalline Phase an, die unter dem Polarisationsmikroskop als cholesterisch bestimmt wurde. Oberhalb von ca. 90 °C liegt eine isotrope Schmelze vor. Beim Abkühlen verhält sich Verbindung **35**

analog zu Verbindung **34**. Das heißt, beim Abkühlen bildet sich die flüssigkristalline Phase nicht mehr aus und die Probe bleibt isotrop. Dies spiegeln auch die Abkühlkurve und die zweite Heizkurve wieder, die nur noch einen Glasübergang bei 46°C zeigt. Somit führt das Erwärmen auch bei **35** zur Polymerisation

Sternmolekül 37

Beim Test-Sternmolekül **37** war die wichtige Frage zu klären, ob die statistische Anordnung der Cholesterol-Reste zu glasbildenden Eigenschaften führt.

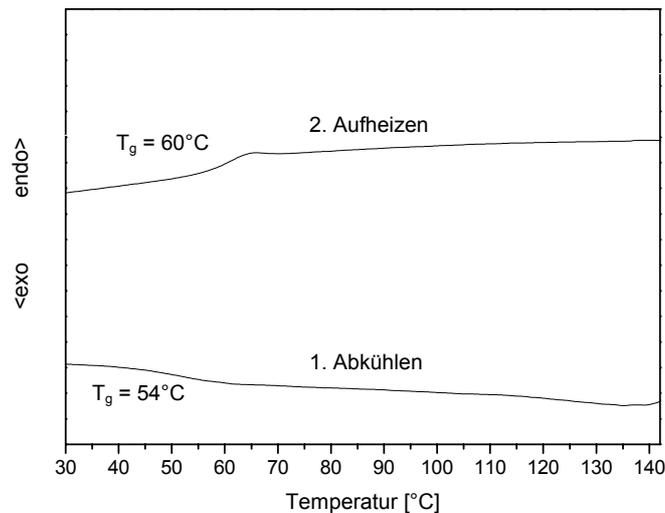
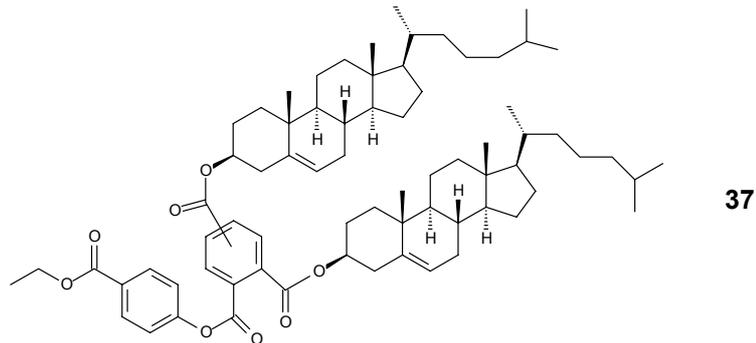


Abb. 62: DSC-Thermogramm von **37** (Heizrate: 20 K/min)

Testmolekül **37** zeigt in der zweiten Aufheizkurve bei 60°C lediglich eine Glasstufe; der Übergang ins Isotrope ist nicht zu erkennen. Auch in der Kühllkurve ist nur der Glasübergang bei 54°C zu finden. Unter dem Polarisationsmikroskop liegt ab 60°C eine cholesterische Phase vor, die bei 137°C klärt. Weitere Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop zeigten, dass die Verbindung ein paar Minuten kurz unterhalb der Klärtemperatur getempert werden muss, so dass sich die cholesterische Phase wieder ausbildet.

Sternmolekül 39

Sternmolekül **39** sollte zeigen, ob die Neigung zur Glasbildung von **37** auch mit anderen Flügel-Molekülen erreicht werden kann, denn die beiden Verbindungen **23** und **24** besitzen an sich schon beim Abkühlen glasbildende Eigenschaften, die allerdings einen sehr instabilen Glaszustand ergeben, denn beim Erwärmen tritt Rekristallisation ein.

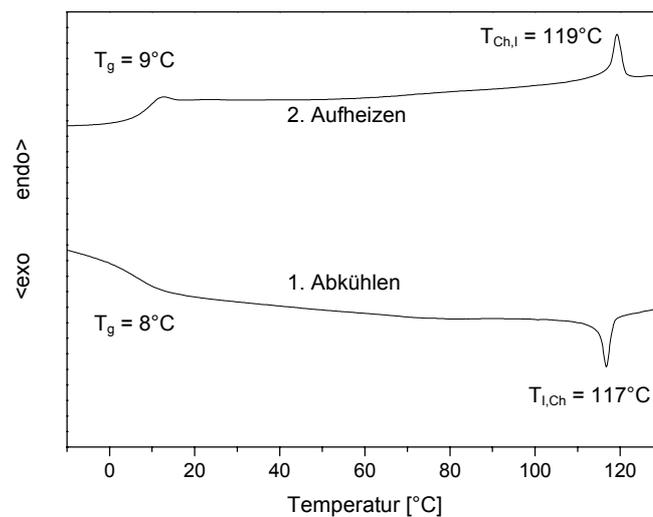
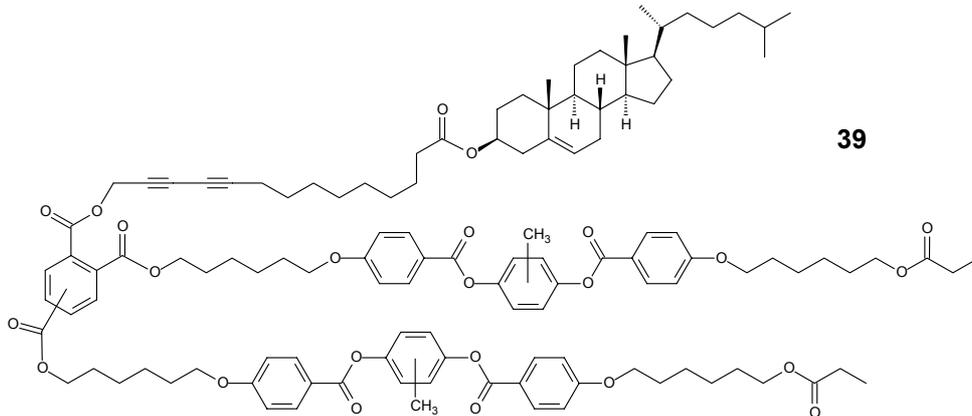


Abb. 63: DSC-Thermogramm von **39** (Heizrate: 10 K/min)

Verbindung **39** zeigt in der Abkühlkurve nur den flüssigkristallinen Übergang bei 117°C und den Glasübergang bei 8°C . Auch in der zweiten Heizkurve können lediglich die Glasstufe bei 9°C und der flüssigkristalline Übergang bei 119°C gefunden werden. Die flüssigkristalline Phase wurde unter dem Polarisationsmikroskop als cholesterisch bestimmt.

Sternmolekül 41

Auch bei Verbindung **41** war zu untersuchen, ob die glasbildenden Eigenschaften der Flügel-Moleküle **23** und **24** durch Verknüpfung mit Trimellithsäureanhydridchlorid verbessert werden konnten. Das entsprechende DSC-Thermogramm ist in Abb. 64 dargestellt.

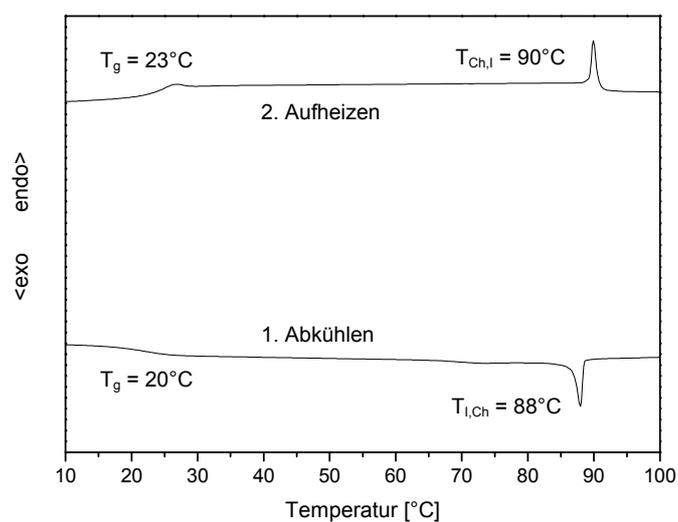
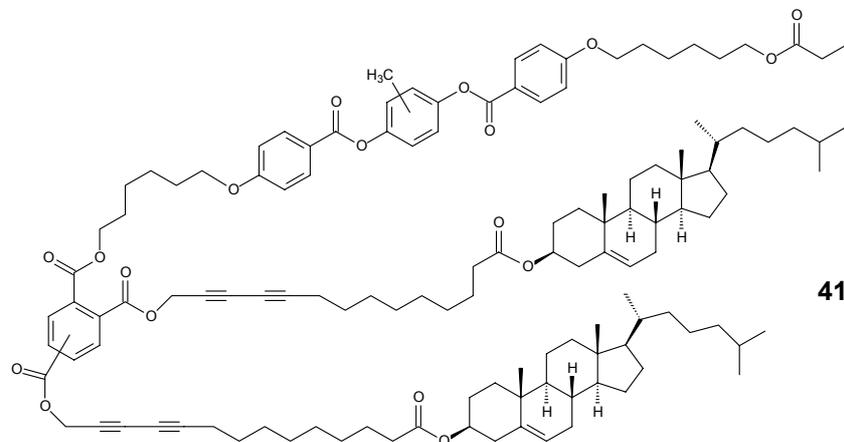


Abb. 64: DSC-Thermogramm von **41** (Heizrte: 10 K/min)

Verbindung **41** zeigt in der ersten Abkühlkurve nur einen flüssigkristallinen Übergang bei 88°C und eine Glasstufe bei 20°C. Auch in der zweiten Heizkurve können lediglich der Glasübergang bei 23°C und der flüssigkristalline Übergang bei 90°C gefunden werden. Die flüssigkristalline Phase zwischen 23°C und 90°C wurde unter dem Polarisationsmikroskop als cholesterisch identifiziert.

Zusammenfassung der thermischen Daten

In Tabelle 1 sind die thermischen Daten der Verbindungen **23**, **24**, **32**, **33**, **37**, **39** und **41** noch einmal zusammengefasst:

Verbindung	Übergangstemperaturen [°C] und –enthalpien [kJ/mol]	
	2. Aufheizen	1. Abkühlen
23 ¹⁾	g 4 (0.3) ³⁾ Cr 76 (24.8) Ch 80 (0.8) I ⁴⁾	I 78 (–1.5) Ch 1 (–2.2) ³⁾ g
24 ¹⁾	g –23 (0.2) ³⁾ Cr 57 (6.5) N 142 (1.7) I ⁵⁾	I 139 (–1.0) N –26 (–0.2) ³⁾ g
32 ²⁾	g 68 (0.3) ³⁾ N 194 (1.3) I	I 188 (–1.5) N 62 (–0.2) ³⁾ g
33 ¹⁾	g –3 (0.4) ³⁾ N 132 (2.2) I	I 130 (–2.4) N –7 (–0.5) ³⁾ g
37 ²⁾	g 60 (0.2) ³⁾ Ch 137 ⁶⁾ I	I 54 (–0.12) ³⁾ g
39 ¹⁾	g 9 (0.5) ³⁾ Ch 119 (2.3) I	I 117 (–3.4) Ch 8 (–0.5) ³⁾ g
41 ¹⁾	g 23 (0.8) ³⁾ Ch 90 (3.9) I	I 88 (–4.9) Ch 20 (–0.7) ³⁾ g

Tab. 1: Thermische Daten der Verbindungen **23**, **24**, **32**, **33**, **37**, **39**, **41**

¹⁾ DSC, 10 K/min

²⁾ DSC, 20 K/min

³⁾ Δc_p in $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

⁴⁾ Rekristallisation bei 41°C (–15.6 kJ/mol)

⁵⁾ Rekristallisation bei 38°C (–7.6 kJ/mol)

⁶⁾ mit Polarisationsmikroskop bestimmt, da im DSC–Thermogramm kein Übergang sichtbar

Die Phasenübergangstemperaturen von **32** entsprechen denen die in der Literatur gefunden werden können (g 68 (0.3) N 195 (1.9) I [146-148]). Allerdings ist die Klärenenthalpie von **32** um 0.6 kJ/mol kleiner als in der Literatur [147, 148]. Die Ursache für den höheren Wert kann gegenwärtig nicht geklärt werden.

Wie bereits formuliert, sind die Phasenübergangstemperaturen von **33**, verglichen mit denen des analogen Acrylates (g –22 (0.4) N 101 (2.2) I [133, 142]), zu höheren Temperaturen verschoben.

5 Photoschaltbare cholesterische Mesophasen

5.1 Probenvorbereitung

Glasträger

Die Glasträger werden zunächst für 10 Minuten in Aceton/Chloroform 1:1 im Ultraschallbad gereinigt. Nach dem Trocknen wird eine Lösung von Liquicoat PI-Kit ZLI-2650 resin[®] in Liquicoat PI-Kit ZLI-2650 solvent[®] (Merck; Herstellerangaben: 0.29 g Harz auf 10 ml Lösungsmittel ergibt eine Schichtdicke von ca. 40 nm) durch Spincoating bei 2500 rpm (60 s) als gleichmäßiger Film auf die Glasträger aufgebracht.

Die Umwandlung in die Polyimidschicht erfolgt durch stufenweises Erhitzen der Träger unter Stickstoffatmosphäre von Raumtemperatur auf 100°C, von 100°C auf 200°C und von 200°C auf 300°C (nach jedem Schritt 1 h Haltezeit).

Polyimid – Orientierungsschicht

Das Standardverfahren zum Orientieren von Polyimidfilmen ist das Reiben von Polyimidoberflächen. Der Reibevorgang führt zu einer Orientierung der Polymerketten auf der Oberfläche und reicht bis in eine Tiefe von 60 nm [180, 181]. Die oberste Schicht wird dabei nahezu sofort bis zu einem bestimmten Maximalwert orientiert [181]. Für eine bessere Reproduzierbarkeit wird der Reibevorgang üblicherweise mit einer Reibemaschine (Abb. 65) durchgeführt.

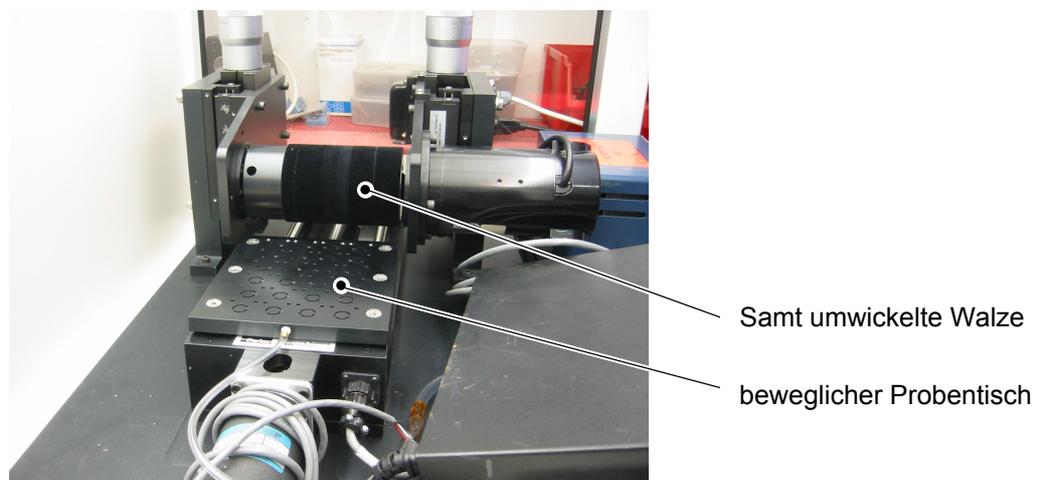


Abb. 65: Reibemaschine LCBM6 von Optron Instruments Inc.

Die zentralen Bauteile einer solchen Maschine sind eine mit Samt (auch andere Materialien denkbar) umwickelte Walze und ein beweglicher Proben Tisch. Bei typischen Reibebedingungen (400 – 600 rpm der Walze und einer Tischgeschwindigkeit von ca. 10 – 15 mm/s) ergibt sich eine Tiefe der Orientierungsschicht von ca. 10 nm [179, 183]. Die in dieser Arbeit verwendeten Orientierungsschichten wurden mit einer Tischgeschwindigkeit von 1 mm/s erzeugt [182]. Die Kontrollierbarkeit von Reibedruck und Reibedichte garantieren bei diesem Verfahren reproduzierbare Ergebnisse bei der Tiefe der molekularen Orientierung [181]. Geriebene Polyimidschichten werden standardmäßig auch als Orientierungsschichten für Flüssigkristall-Displays verwendet.

Probenbau

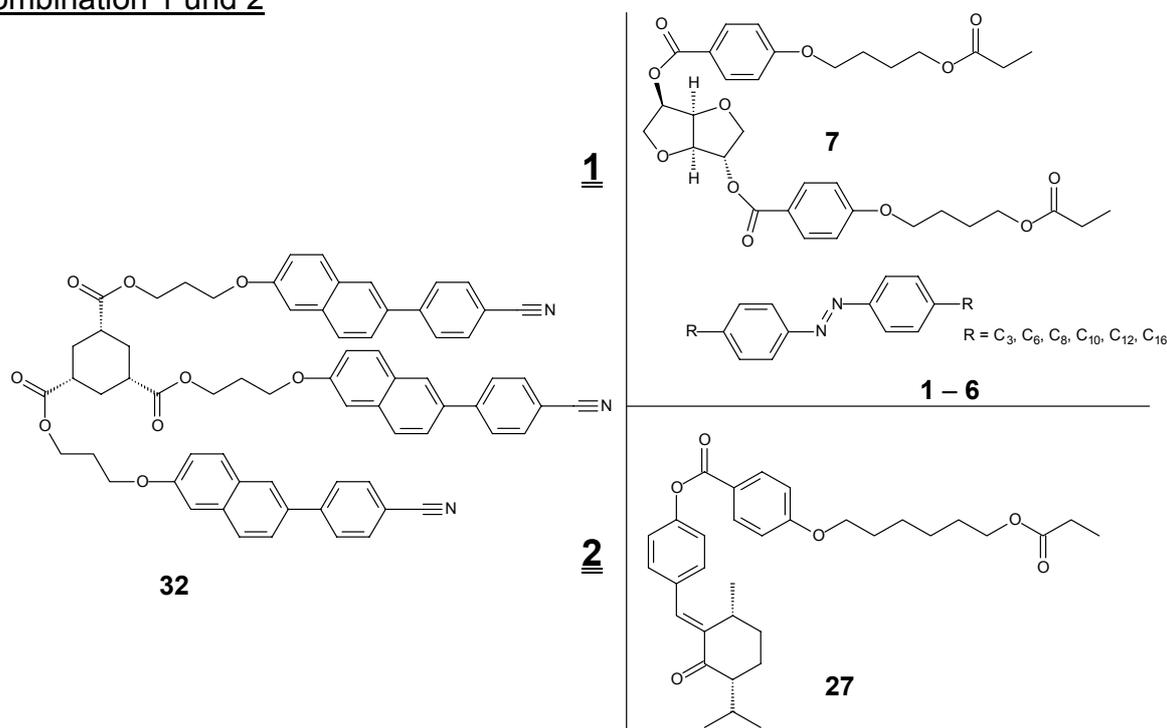
Die einzusetzenden Materialien (Flüssigkristall, Verdriller, Photochrom) werden zunächst auf einer Analysenwaage eingewogen. Die Gesamtmenge sollte, bei der Fläche der eingesetzten Glasträger, ca. 30 – 40 mg sein. Damit sich eine homogene Mischung bildet, werden die Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel (Toluol oder Methylenchlorid) gelöst. Zum Entfernen evtl. vorhandener Staubpartikel werden die Lösungen durch einen Mikroporfilter (Porengröße 0.2 μm) filtriert. Für den Bau werden die polyimidbeschichteten und geriebenen Glasträger auf einer Präzisionsheizplatte auf eine Temperatur in der Nähe des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels erwärmt und langsam, möglichst gleichmäßig mit der Probenlösung mit einer Pipette betropft. Wenn das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist (nach ca. 30 – 40 min), wird ein zweiter Träger sandwichartig so oben aufgelegt, dass die Reiberichtungen der Orientierungsschichten genau antiparallel zu liegen kommen. Durch Erwärmen über die Klärtemperatur und anschließendes Abkühlen richten sich die Mesogene an der Orientierungsschicht aus. Durch uniaxiales Scheren während des Abkühlens kann die Orientierung beschleunigt werden. Abschließend können die fertigen Proben auf einer Seite mit einer schwarzen Lackschicht versehen werden. Dies führt zu einer besseren Reflexion und bewirkt einen satteren Farbeindruck.

5.2 Materialkombinationen

In diesem Kapitel sollen die untersuchten Materialkombinationen kurz vorgestellt und zusätzlich die Beweggründe für die Auswahl der Komponenten erläutert werden. Die genaue Charakterisierung der funktionierenden Systeme wird in einem eigenen Abschnitt (5.5) beschrieben.

Wie bereits angedeutet sind die Zusammenhänge bei photoschaltbaren cholesterischen Phasen, wenn eine Azobenzol-Einheit als Photochrom eingesetzt wird, nicht verstanden. Deswegen muss, wenn Azobenzole als photochrome Dotierstoffe eingesetzt werden sollen, jeder getestet werden, da die Möglichkeit besteht, dass nur ein ganz bestimmtes dieser Photochrome geeignet ist. Bei den chiral-photochromen Menthon-Derivaten ist der Sachverhalt einfacher, denn hier ist bekannt, dass sich die Verdrillungsstärken der beiden Isomere deutlich unterscheiden. Demzufolge müssen die Menthon-Derivate lediglich geeignete Verdriller sein.

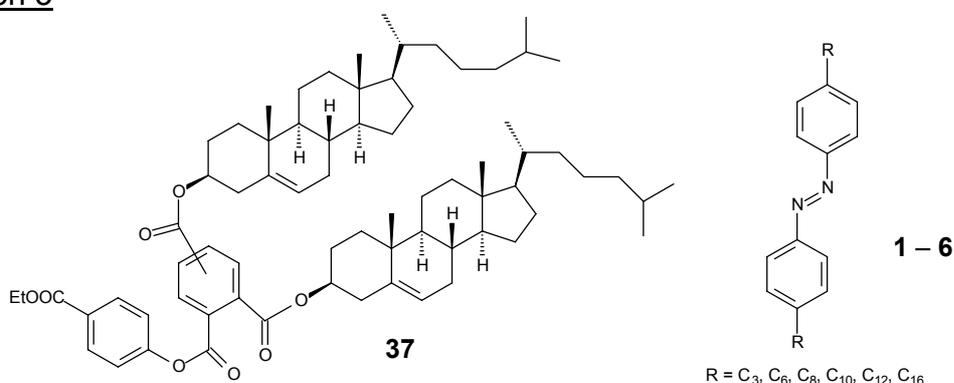
Kombination 1 und 2



Diese Kombinationen bestehen aus cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure-tris{3'-[6''-(4'''-cyanophenyl)-2''-naphthyloxy]-1-propylester} (**32**) als glasbildender nematischer Matrix und a) dem Isosorbid-Bispropionat **7** als Verdriller und einem 4,4'-Dialkylazobenzol als photochromer Dotierstoff (Kombination 1) oder b) dem

chiral-photochromen Menthonderivat **27** als chiraler Photoschalter (Kombination **2**). Hier musste festgestellt werden, dass, obwohl im DSC-Thermogramm keine Kristallisation beobachtbar ist und **32** beim Abkühlen in einen Glaszustand übergeht, der Nemat nicht die beschriebenen optischen Eigenschaften zeigt. Eine einheitliche Monodomäne konnte nicht erzeugt werden. Auch der Tausch gegen unbeschichtete Träger und der Verzicht auf jegliche Dotierstoffe (Verdriller, Photochrom) führte zum gleichen Ergebnis. Beim Abkühlen bildeten sich immer Mikrodomänen, die das Licht so stark streuen, dass eine milchig-trübe, muschelartig-opaleszierende Probe erhalten wird und ein definierter Farbeindruck verhindert wird. Daher ist dieser Nemat für diese Arbeit nicht geeignet.

Kombination 3



Auch dieser, vergleichsweise kleine, cholesterische Flüssigkristall wurde auf Photoschaltbarkeit untersucht, da auch hier ein Übergang in den Glaszustand zu beobachten ist. Es mussten lediglich die Photochrome (1–2 Gew.% 4,4'-Dialkylazobenzole) zugemischt werden, denn chirale Elemente sind bereits im Flüssigkristall enthalten.

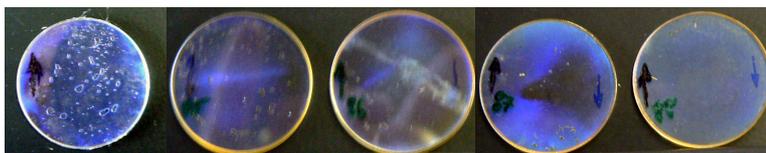
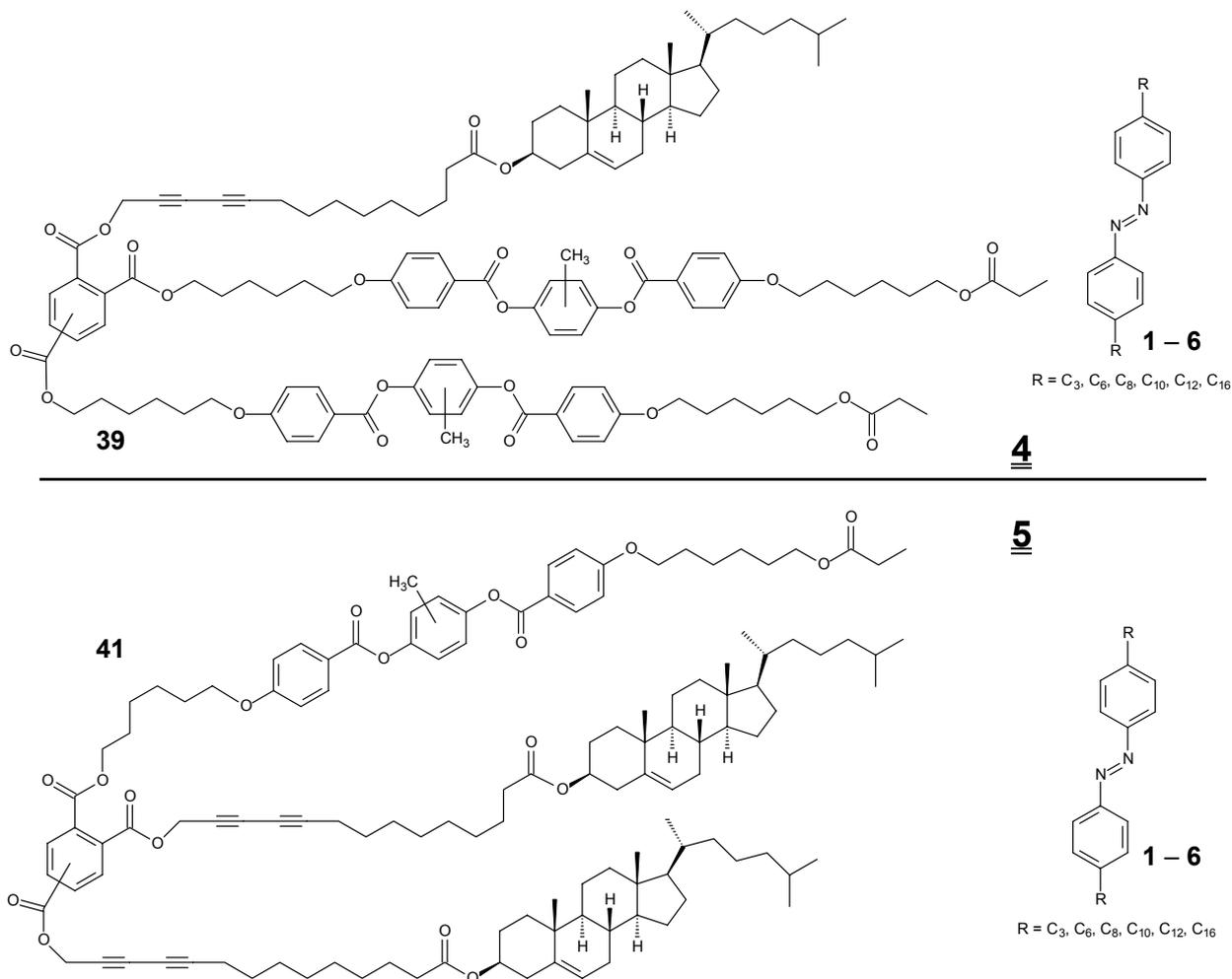


Abb 66: **37** pur (links), **37** dotiert mit **2**, **3**, **4**, **5** (fortlaufend)

Wie in Abbildung 66 zu sehen ist, kann sowohl mit als auch ohne Azobenzol eine Reflexion im Sichtbaren erreicht werden. Es ist aber auch zu sehen, dass sich hier die Farbe nicht homogen über die gesamte Probe erstreckt. Dies wurde durch das fortgesetzte Scheren während des Abkühlens verursacht. Der Schervorgang war notwendig, damit sich die cholesterische Phase zumindest ansatzweise ausbilden konnte. Bei Bestrahlung mit UV-Licht zeigten die belichteten Bereiche keine

Veränderung. Das heißt, diese Materialkombination ist kein photoschaltbares System.

Kombination 4 und 5



Bei den Flüssigkristallen **39** und **41** war zu klären, ob durch die Azobenzole **1 – 6** eine zu [51-53, 129] analoge Erhöhung der helikalen Ganghöhe festzustellen ist. Zusätzlich war zu klären, inwiefern die Wellenlänge der selektiven Lichtreflexion durch die trans-cis Isomerisierung der Azo-Komponente verschoben werden kann, sowohl wenn eine helikale Aufweitung stattfindet oder auch nicht.

Von A. Stohr [8] ist bekannt, dass Cholesterylester in einer bestimmten nematischen Phase, eine Wellenlänge von ca. 700 nm mit 33% und eine Wellenlänge von 440 nm mit 65% Verdriller ergeben. Somit besitzt **39** die richtige Zusammensetzung der Mesogene für Untersuchungen für den Fall ohne Aufweitung durch die Azobenzole und **41** eine geeignete Zusammensetzung für den Fall der Aufweitung durch die

Photochrome. Dies gilt für das häufig beobachtbare Verhalten, dass die Belichtung zu kürzeren Reflexionswellenlängen führt. Demzufolge könnte mit **39** vom langwelligen Spektralbereich ausgehend der sichtbare Bereich zugänglich sein. Mit **41** dagegen könnten, wenn eine helikale Aufweitung auftritt, vom kurzwelligen Spektralbereich ausgehend analoge Untersuchungen durchgeführt werden.

Der reine Flüssigkristall **39** zeigt eine Reflexionsfarbe im nahen Infrarot. Bei mit Azobenzolen dotierten Proben durchgeführten Belichtungsexperimenten zeigte sich in den belichteten Bereichen lediglich ein leichter Schatten. Eine eindeutige Verschiebung der Reflexionswellenlänge in den sichtbaren Spektralbereich konnte nicht festgestellt werden.

Verbindung **41** dagegen zeigt eine Reflexion im blauen Spektralbereich, wenn die entsprechenden Proben auf ca. 80°C erwärmt werden. Das heißt, es findet hier keine Aufweitung der Ganghöhe statt. Des Weiteren besitzt **41** eine starke und schwer kontrollierbare Temperaturabhängigkeit der Reflexionsfarbe (vgl. Abb. 67).



Abb. 67: Temperaturabhängigkeit von **41**

Wie gut zu erkennen ist, verschiebt sich die Reflexionswellenlänge innerhalb von 7°C von blau über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis fast ins Infrarot. Durch schnelles Abschrecken mit einem eisgekühlten Metallkörper kann zwar die Farbe im sichtbaren Bereich eingefroren werden, sie verschiebt sich aber trotzdem noch recht deutlich (vgl. Abb. 68). Somit wurde **41** nicht weiter verwendet.



Abb. 68: Verbindung **41** bei 82°C (links) und nach Abschrecken auf 0°C (rechts)



Abb. 69: Links: **7** mit **2** in **33** (8 W); rechts: **7** mit **2** in **33** (250 W)

Daraufhin wurde stattdessen das chirale Binaphthyl **x** als Verdriller eingesetzt, unter der Annahme hiermit eine bessere Photoschaltbarkeit zu erreichen (Kombination **7**). Dieses Binaphthyl-Derivat besitzt ebenfalls eine hohe Verdrillungsstärke ($-31.1 \mu\text{m}^{-1}$) [184] im analogen einarmigen Nemat. Es stellte sich allerdings genau das Gegenteil heraus; mit keinem der sechs verwendeten Azobenzole war eine Photoschaltung zu beobachten.

Demzufolge ist mit den vorhandenen reinen Verdrillern **7** und **x** und den 4,4'-Dialkylazobenzolen **1** – **6** im Nemat **33** nur eine schlechte oder gar keine Verschiebung der Reflexionswellenlänge zu erreichen und sie stellen somit hier keine geeigneten Dotierstoffe dar. Auf eine weitere Charakterisierung der entsprechenden Systeme wurde daraufhin verzichtet.

Folglich wurde auf ein Zwei-Komponenten-System gewechselt, indem die chiral-photochromen Menthonderivate **27** und **28** zum nematischen Glasbildner **33** zugemischt wurden (Kombination **8a/b**). Hier konnte davon ausgegangen werden, dass eine vernünftige Photoschaltung über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erreicht werden kann, denn wie bereits in Abschnitt 3 dargestellt, sind Menthonderivate dieser Art bereits vielfach in der Literatur als gute Photoschalter beschrieben worden.

Von Lub *et al.* [89] war bekannt, dass mit ca. 15% von **27** in einer nematischen Phase Selektivreflexion im blauen Spektralbereich erreichbar ist. Mit der Materialkombination **8a**, bestehend aus **33** und 15 Gew.% **27** konnte zum ersten Mal die Reflexionswellenlänge deutlich verschoben werden. Wie in Abb. 70 zu erkennen ist, ergeben sich je nach Belichtungsdauer der einzelnen Segmente verschiedene Farben in den entsprechenden Bereichen.

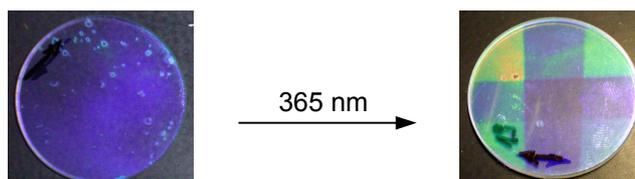
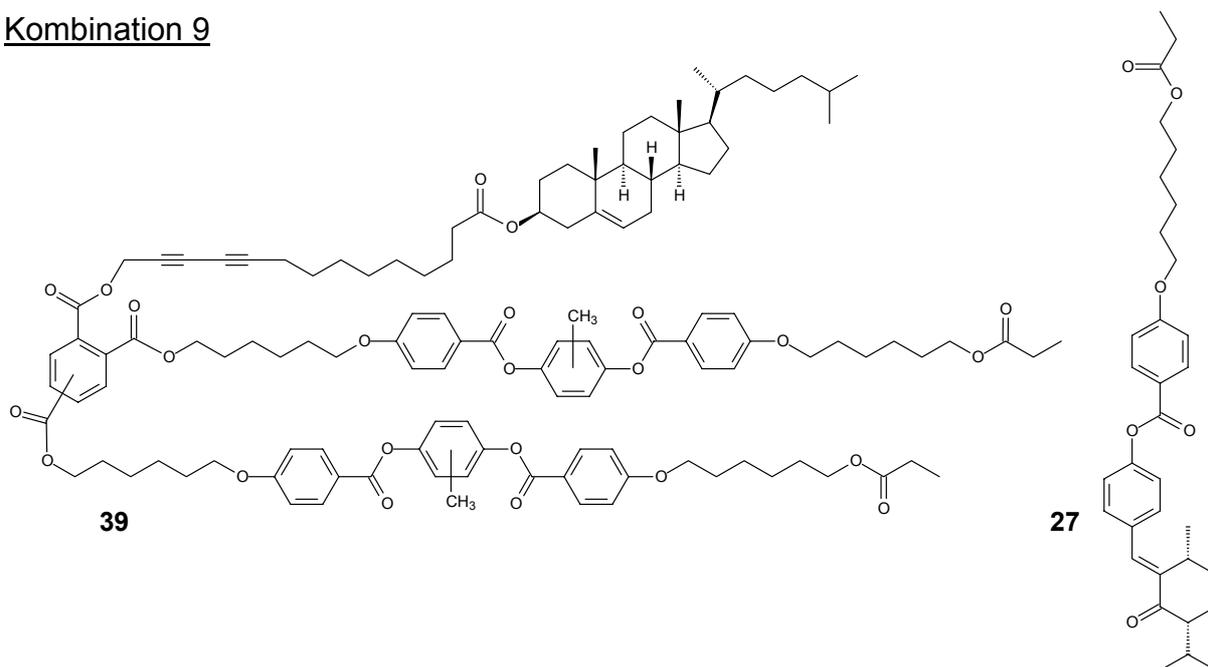


Abb. 70: Materialkombination **8a** vor (links) und nach UV-Bestrahlung (rechts)

Auf die exakte Charakterisierung des Schaltverhaltens bzw. der Schaltzeiten der Materialsysteme **8a** und **8b** wird in Abschnitt 5.5.1 bzw. 5.5.2 eingegangen.

Kombination 9



Mit **39** und **27** wurde eine weitere, wenn auch auf den ersten Blick unsinnige, Kombination untersucht. So wurde zum bereits cholesterischen Flüssigkristall zusätzlich das chiral-photochrome Menthonderivat **27** zugegeben. Mit ca. 15 Gew.% ist eine blaue Reflexionsfarbe erreichbar. Es zeigte aber auch, dass dieses System eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Reflexionsfarbe besitzt wie **41**.



Abb. 71: Temperaturabhängigkeit der Materialkombination **9**

Jedoch gibt es hier einen entscheidenden Unterschied; im Gegensatz zu **41** kann hier die Farbe durch das Abkühlen mit einem eisgekühlten Metallblock sehr schön eingefroren werden, sodass eine prinzipielle Verwendbarkeit gegeben ist.



Abb. 72: Materialkombination **9** bei 64°C (links) und nach Abschrecken auf 0°C (rechts)

Wie beim Materialsystem **8a** konnte auch hier die Reflexionswellenlänge durch UV-Belichtung erfolgreich verschoben werden (Abb. 73).

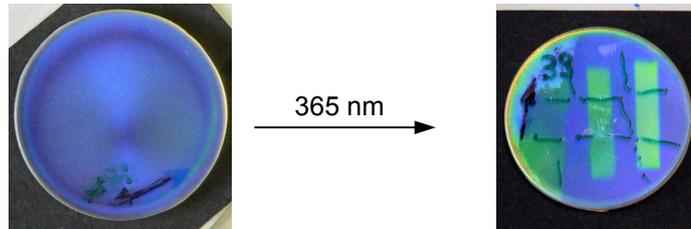


Abb. 73: Materialkombination **9** vor (links) und nach UV-Bestrahlung (rechts)

Die detaillierte Charakterisierung dieses Materialsystems (Kombination **9**) ist Abschnitt 5.5.3 beschrieben.

5.3 Optische Eigenschaften

Zur Bestimmung der Verdrillungsstärke (HTP) wurden Mischungen in verschiedenen Gewichtsverhältnissen von Flüssigkristall und Verdriller angesetzt und nach dem unter 5.1 (Probenvorbereitung) beschriebenen Verfahren zu Proben verarbeitet.

Um die Abhängigkeit der Reflexionswellenlänge vom Anteil der chiralen Komponente zu bestimmen, wurden UV/VIS-Spektren der Proben aufgenommen und deren Maxima bestimmt.

5.3.1 Bestimmung der Verdrillungsstärken

System 0

Trotz der Tatsache, dass Mischungen von **33** mit **7** und den Azobenzolen **1 – 6** keine funktionierenden Materialkombinationen lieferten, wurde die Verdrillungsstärke von **7** in **33** (Formeln, S. 72) bestimmt, um sie dann mit der der analogen Acrylate vergleichen zu können. Es war zu erwarten, dass der HTP/\bar{n} - bzw. HTP-Wert der Propionate der der Acrylate [133, 142] sehr ähnlich ist.

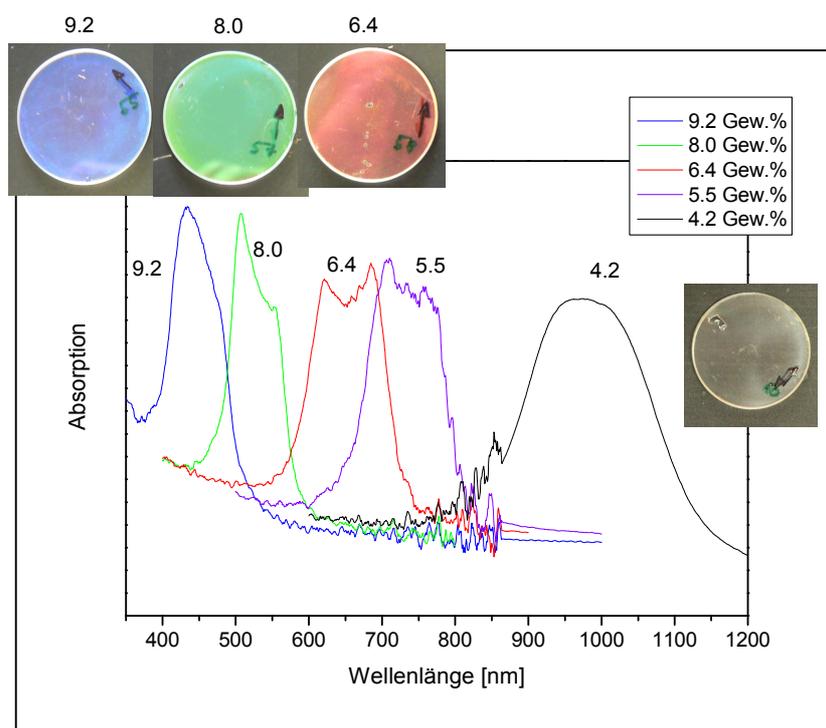


Abb. 74 : Absorptionskurven verschiedener Mischungen von **7** in **33**

Wie in Abb. 74 leicht zu erkennen, ist mit einem Gew.-Anteil an **7** von 5–10% der gesamte sichtbare Spektralbereich zugänglich; der Anteil von 4% ergibt lediglich eine Selektivreflexion im nahen Infrarot. Die Auftragung der Maxima bzw. deren Reziprokwerte gegen den Gew.-Anteil von **7** liefert das Diagramm in Abb. 75. Die Steigung der Ausgleichsgerade ergibt nach Gleichung 8 (Abschnitt 1.2.4) für HTP/\bar{n} den Wert $24.2 \mu\text{m}^{-1}$. Dieser Wert entspricht der Erwartung, denn die zu **7** und **33** analogen Verbindungen mit Acrylat-Endgruppen zeigen einen HTP/\bar{n} -Wert von $23.5 \mu\text{m}^{-1}$ [133, 142].

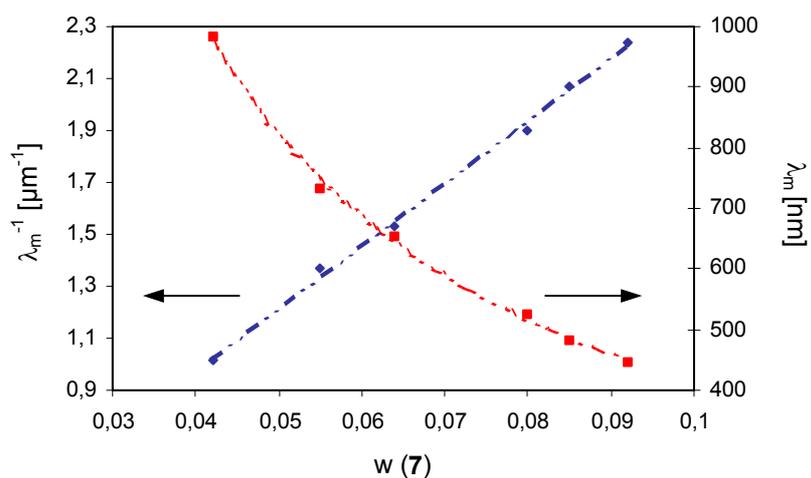


Abb. 75: HTP/ \bar{n} -Bestimmung von **7** in **33**, bezogen auf den Gewichtsanteil an **7**

System 1

Auch bei **27** in **33** (Formeln, S. 72) ist der gesamte sichtbare Spektralbereich zugänglich, wengleich für eine blaue Reflexionsfarbe etwas mehr von **27** (ca. 16 Gew.%) [89] als von **7** benötigt wird.

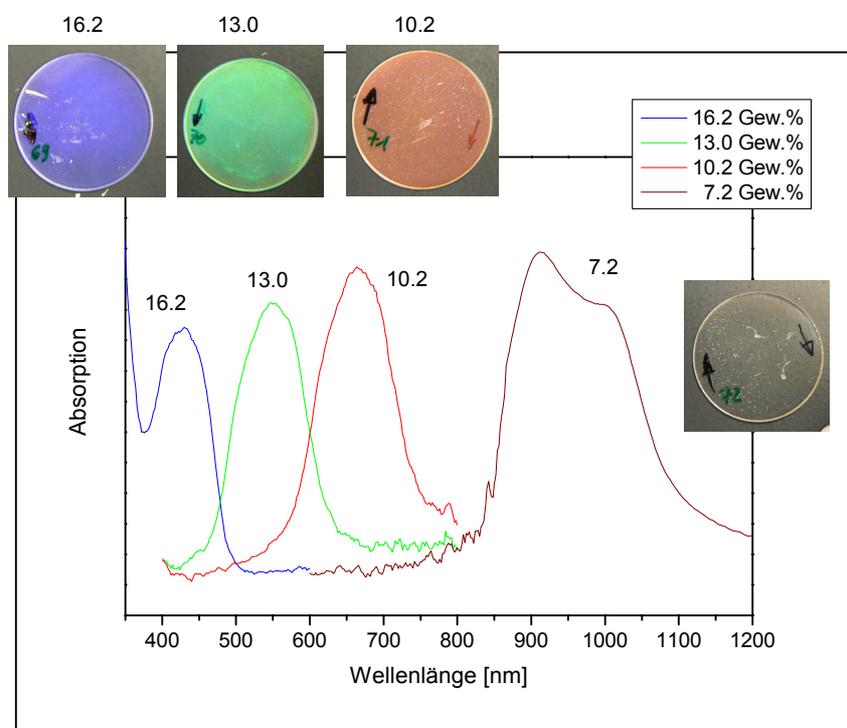


Abb. 76: Absorptionskurven verschiedener Mischungen von **27** in **33**

Die Auftragung der Maxima bzw. deren Reziprokwerte gegen den Gew.-Anteil an **27** liefert folgendes Diagramm (Abb. 77):

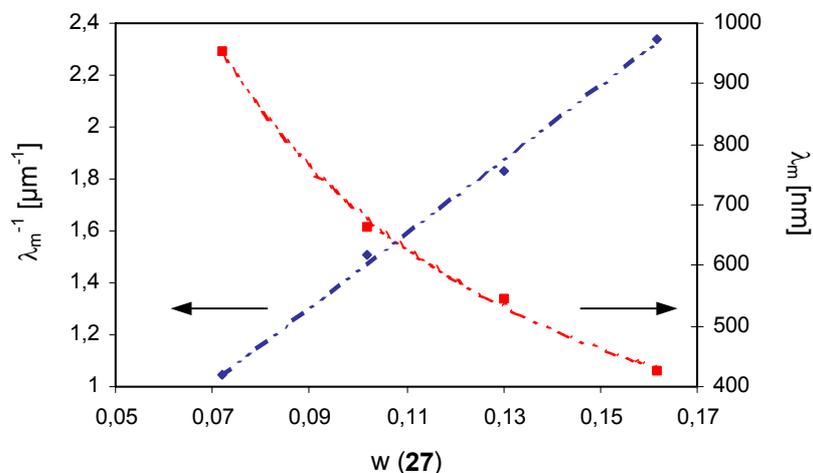


Abb. 77: HTP/ \bar{n} -Bestimmung von **27** in **33**, bezogen auf den Gewichtsanteil an **27**

Die Steigung der Ausgleichsgerade ergibt für HTP/ \bar{n} einen Wert von $14,4 \mu\text{m}^{-1}$.

System 2

Bei **28** in **33** (Formeln, S.72) zeigt sich überraschend, dass nochmals mehr Verdriller (22 Gew.%) für eine blaue Reflexionsfarbe nötig ist. Dies ist insofern überraschend, da **27** und **28** das gleiche chirale Element enthalten und sich lediglich in der Methylgruppe am vom chiralen Element weitest entfernten Aromaten unterscheiden. Glücklicherweise bleiben die cholesterischen Eigenschaften auch bei so großen Anteilen an Verdriller erhalten, denn der chirale Dotierstoff führt als „Verunreinigung“ ab einer gewissen Konzentration zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften.

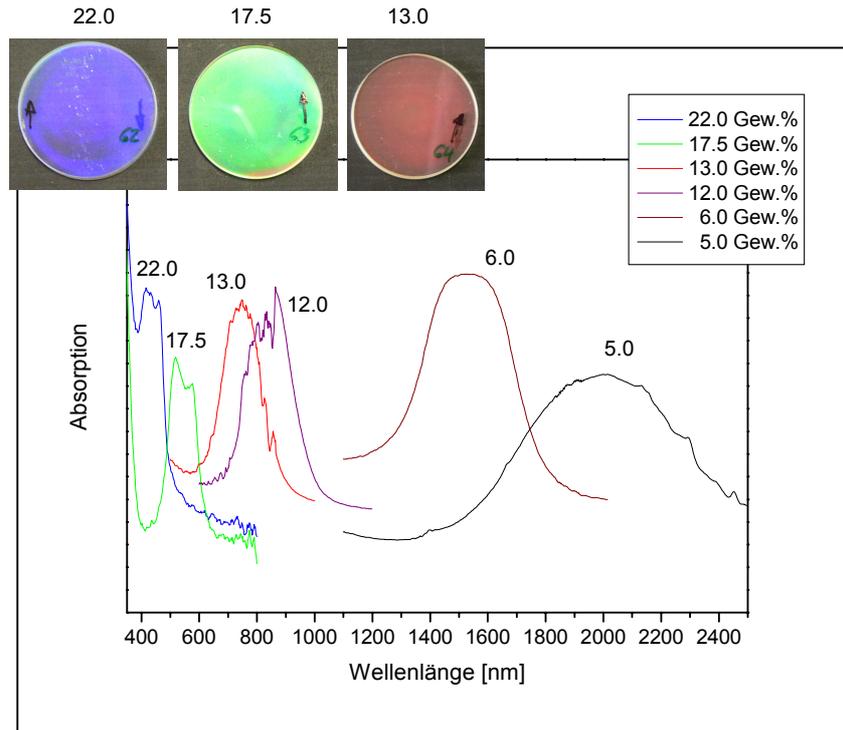


Abb. 78: Absorptionskurven verschiedener Mischungen von **28** in **33**

Die Ausgleichsgerade der Auftragung der inversen Reflexionswellenlänge gegen den Gewichts-Anteil (Abb. 79) liefert für HTP/\bar{n} einen Wert von $10.4 \mu\text{m}^{-1}$.

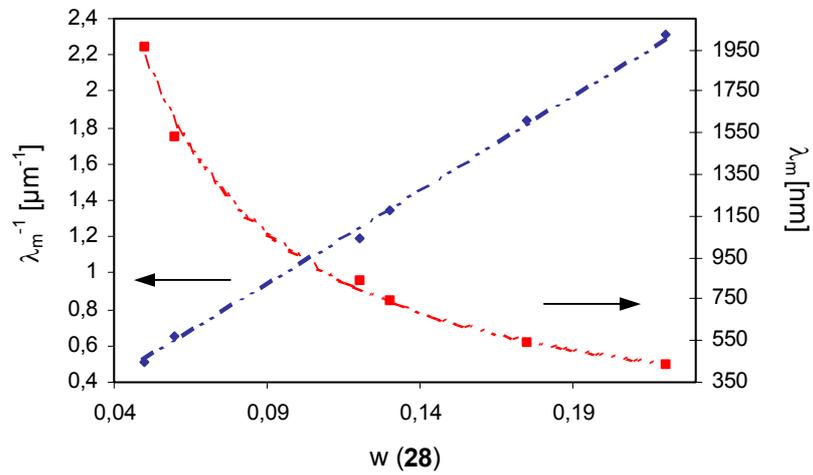


Abb. 79: HTP/\bar{n} -Bestimmung von **28** in **33**, bezogen auf den Gewichtsanteil an **28**

System 3

Wie bereits bei der Synthese (Abschnitt 4.3.3) beschrieben, handelt es sich bei **39** um eine Art Hybrid-Sternmolekül von **33** und dem Dicholesterylester von Tamaoki *et al.* [49, 50]. Daher stellen Mischungen von **27** in **39** (Formeln, S. 74) bezüglich Verdrillungsstärke und Verdrillbarkeit ein neues flüssigkristallines System dar. So wurden auch hier UV/VIS-Kurven (Abb. 80) der Proben aufgenommen und zur Bestimmung von HTP/\bar{n} und HTP ausgewertet.

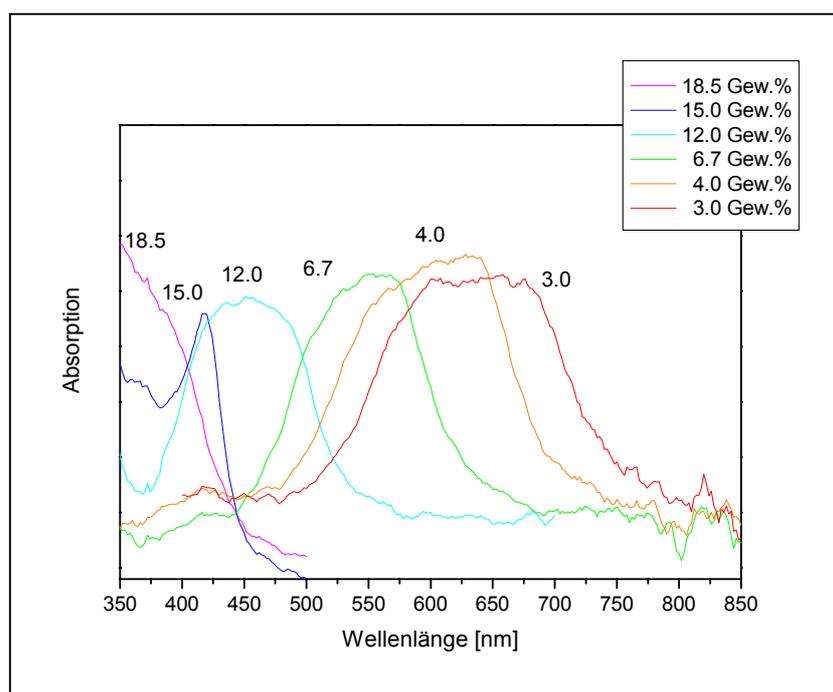


Abb. 80: Absorptionskurven verschiedener Mischungen von **27** in **39**

Analog zu **33** kann mit 15 Gew.% von **27** der blaue Spektralbereich erreicht werden. Allerdings steigt mit sinkendem Anteil an **27** die Bandenbreite sehr an. Bei einem Anteil von 3 Gew.% wird eine Breite von ca. 250 nm erreicht, wohingegen bei einer blauen Probe die Bandenbreite in der zu erwartenden Größenordnung liegt und recht schmal ist.

Durch Auftragen der inversen Reflexionswellenlänge gegen den Gewichtsanteil von **27** erhält man mit der Steigung der Ausgleichsgeraden wieder den HTP/\bar{n} -Wert, der hier $7.7 \mu\text{m}^{-1}$ beträgt (vgl. Abb. 81).

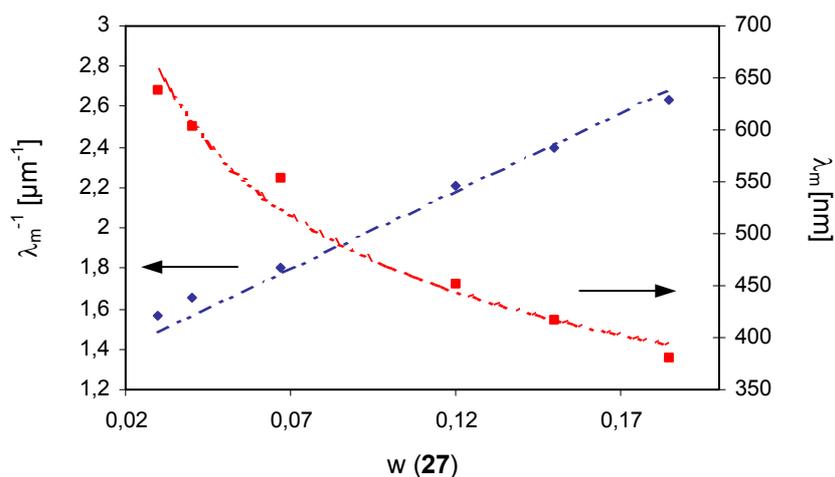


Abb. 81: HTP/ \bar{n} -Bestimmung von **27** in **39**, bezogen auf den Gewichtsanteil an **27**

Zusammenfassung zur HTP-Bestimmung

Die ermittelten HTP/ \bar{n} -Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die HTP-Werte können mit einem typischen Wert für den mittleren Brechungsindex von $\bar{n} = 1.6$ [185] berechnet werden. Die Vorzeichen der HTP-Werte wurden mit Hilfe von Rechts- und Linkszirkularpolarisationsfolien bestimmt, wobei der Rechtszirkularpolarisator rechtzirkular polarisiertes Licht und der Linkszirkularpolarisator linkszirkular polarisiertes Licht durchlässt. Bei einer rechtsgängigen Helix (positives Vorzeichen) wird rechtzirkular polarisiertes Licht reflektiert, das durch einen aufgelegten Rechtszirkularpolarisator transmittiert wird. Bei Verwendung eines Linkszirkularpolarisators erfolgt Auslöschung. Bei einer linksgängigen Helix (negatives Vorzeichen) ist das Verhalten genau umgekehrt (vgl. Abb. 82). Auf diese Weise wurde festgestellt, dass das Isosorbid-Derivat **7** eine rechtsgängige Helix induziert [133] und die Menthon-Derivate **27** und **28** eine linksgängige Helix [89, 90, 177, 178].

Verdriller / Flüssigkristall	HTP/ \bar{n} [μm^{-1}]	HTP [μm^{-1}]
7 / 33	23.5	37.6
27 / 33	-14.4	-23.0
28 / 33	-10.4	-16.6
27 / 39	-7.7	-12.3

Tab. 2: Zusammenstellung der ermittelten HTP/ \bar{n} - und HTP-Werte

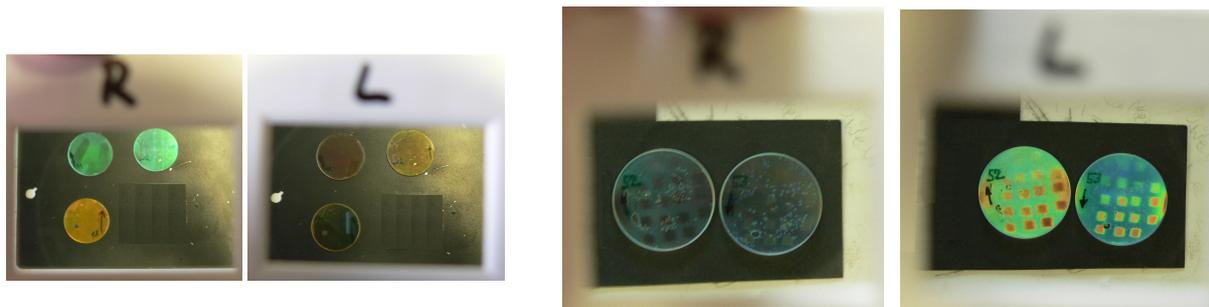


Abb. 82: Betrachtung von Materialkombination durch Zirkularpolarisationsfolien
links: Materialkombination **6**; rechts: Materialkombination **8a** und **8b**

An dieser Stelle sollen nun kurz die Ergebnisse der HTP-Bestimmungen zusammengefasst werden. So kann zu den Mischungen von **7** in **33** (Formeln, S. 72) festgehalten werden, dass der hier bestimmte HTP-Wert von $37.6 \mu\text{m}^{-1}$ durchaus der Erwartung [133, 142] entspricht. Das heißt, der Austausch der Acrylate gegen Propionate hat nur einen geringen Einfluss auf Verdrillungsstärke bzw. Verdrillbarkeit. Analoges kann zu **27** in **33** (Formeln, S. 72) formuliert werden. Auch hier liegt der HTP-Wert mit $-23.0 \mu\text{m}^{-1}$ in einer zu erwartenden Größenordnung [89, 90, 177, 178]. Überraschend ist dagegen der niedrige HTP-Wert von **28** in **33** (Formeln, S. 72) mit $-16.6 \mu\text{m}^{-1}$, denn **27** und **28** besitzen identische chirale Einheiten und sollten daher eigentlich ähnliche Ergebnisse liefern.

Bei **27** in **39** (Formeln, S. 74) kann kein Vergleich herangezogen werden, weil es hier um die Veränderung einer bereits vorhandenen Verdrillung in der cholesterischen Phase **39** durch das Menthonderivat **27** geht.

5.3.2 Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge

Die zweite optische Eigenschaft von cholesterischen Phasen neben der selektiven Lichtreflexion, die Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge, wurde bereits angesprochen (Abschnitt 1.2.3). So zeigen die Farben cholesterischer Materialien eine deutliche Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel, denn mit zunehmend schräger Betrachtung verschiebt sich die Wellenlänge zu kürzeren Wellenlängen (vgl. Abb. 6, S. 7). Diesen „Farbflop-Effekt“ macht man sich vor allem bei Lackierungen von Fahrzeugen oder auch Spielsachen und anderen Gegenständen zunutze. Diese

Dinge werden in gewisser Hinsicht dadurch zu Unikaten, denn solche Effekt-Lackierungen findet man im alltäglichen Leben nicht sehr häufig.

Die Helizes der cholesterischen Phasen sind in der Realität nicht perfekt zur Substratnormalen ausgerichtet (vgl. 1.2.3), sondern die Helixachsen sind statistisch um die Substratnormale verteilt. Die Abhängigkeit der Reflexionsfarbe vom Eintritts- und Austrittswinkels des Lichtes wird durch Gleichung 6 beschrieben:

$$\lambda_R(\alpha, \beta) = \bar{n} \cdot p \cdot \cos \left\{ \frac{1}{2} \left[\arcsin \left(\frac{\sin \alpha}{\bar{n}} \right) + \arcsin \left(\frac{\sin \beta}{\bar{n}} \right) \right] \right\} \quad \text{Gleichung 6}$$

- λ_R : Wellenlänge des reflektierten Lichts
- α : Winkel zwischen einfallendem Licht und Substratnormalen
- β : Winkel zwischen austretendem Licht und Substratnormalen
- \bar{n} : mittlerer Brechungsindex der cholesterischen Phase
- p : Ganghöhe der cholesterischen Helix

Wenn α und β gleich sind, dann kann Gleichung 6 zu Gleichung 9 umformuliert werden:

$$\lambda_R(\alpha) = \bar{n} \cdot p \cdot \cos \left\{ \arcsin \left(\frac{\sin \alpha}{\bar{n}} \right) \right\} \quad \text{Gleichung 9}$$

- λ_R : Wellenlänge des reflektierten Lichts
- α : Winkel zwischen einfallendem Licht bzw. Detektor und Substratnormalen
- \bar{n} : mittlerer Brechungsindex der cholesterischen Phase
- p : Ganghöhe der cholesterischen Helix

Von jeder Kombination Flüssigkristall – Verdriller, von der die HTP bestimmt wurde, wurde auch die Winkelabhängigkeit der Reflexionsfarbe untersucht (Abb. 83–86). Dazu wurde von den zu untersuchenden Proben in 10°-Schritten zwischen 0° und 70° zur Substratnormalen die Absorptions-Kurven aufgenommen und die Maxima analog zur HTP-Bestimmung ausgewertet. Diese Maxima stellen die Messpunkte in den Diagrammen dar. Die Linien der Diagramme wurden mit $\bar{n} = 1.6$ als typischen Wert für den mittleren Brechungsindex [185] mit Hilfe von Gleichung 9 berechnet.

Wie leicht zu erkennen ist, folgen die Messpunkte recht gut der theoretischen Rechnung. Dadurch kann belegt werden, dass die cholesterische Struktur auch bei einfachem Abkühlen bzw. Abschrecken in den Glaszustand erhalten bleibt. Des Weiteren muss dazu noch angemerkt werden, dass üblicherweise für diese Messungen ein spezieller Probenhalter verwendet wird, mit dem das reflektierte Licht bei $\alpha = \beta$ detektiert wird, damit Gleichung 9 korrekt erfüllt ist. Dieser stand aber leider nicht mehr zur Verfügung. Die Messergebnisse zeigen jedoch, dass auch mit dieser „Notlösung“ ein geeigneter Beweis für den Erhalt der helikalen Struktur möglich ist.

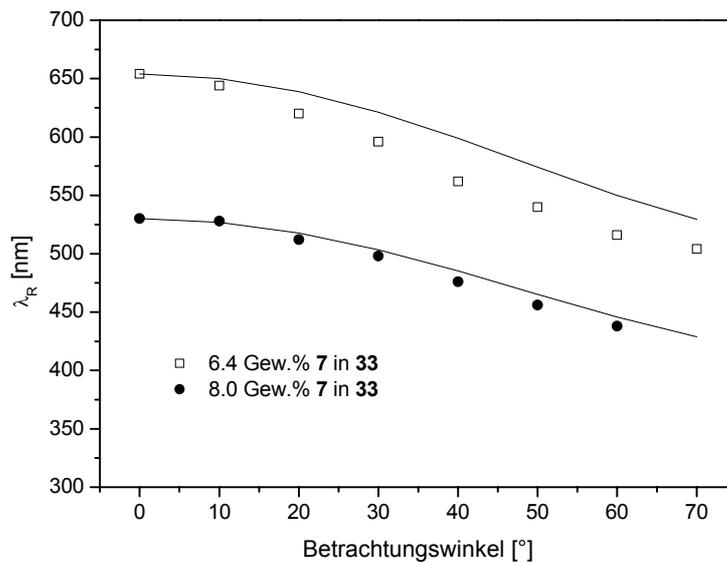


Abb. 83: Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge von 7 in 33

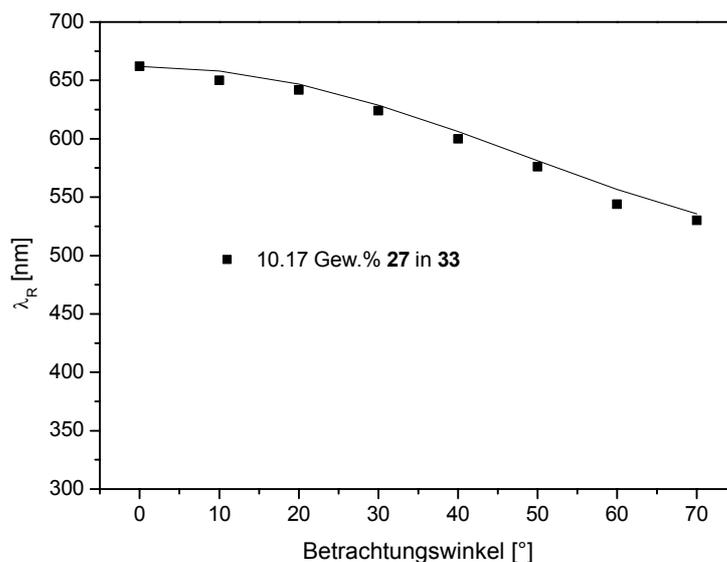
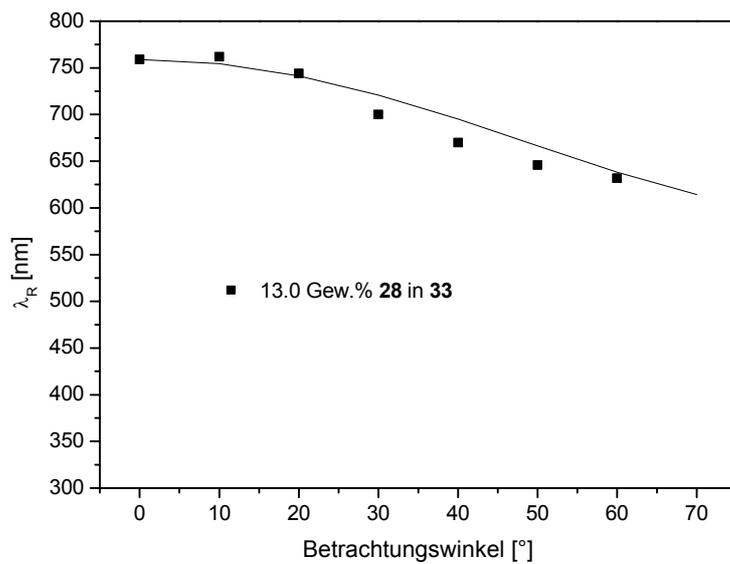
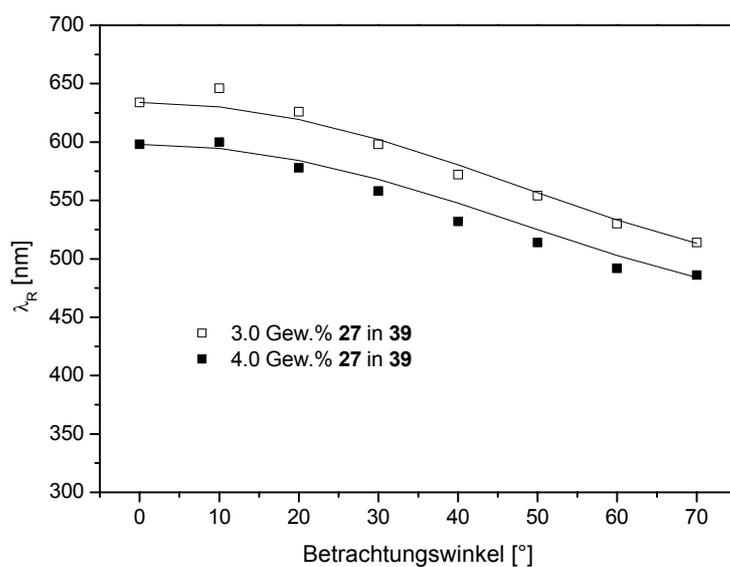


Abb. 84: Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge von 27 in 33

Abb. 85: Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge von **28** in **33**Abb. 86: Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge von **27** in **39**

5.4 Stabilität der flüssigkristallinen Phasen

Die bisherigen Untersuchungen zur Charakterisierung der Verbindungen bzw. Materialsysteme stellen allerdings nur Momentaufnahmen der Eigenschaften dar. Es ist aber auch von großer Wichtigkeit, diese Eigenschaften über einen längeren Zeitraum zu beobachten, um auf diese Weise ihre Langzeitstabilität zu ermitteln.

Von den Sternmolekülen haben sich lediglich **33** (Formel, S. 72) und **39** (Formel, S. 74) als geeignet erwiesen. Daher wurden deren thermischen Eigenschaften nach einer gewissen Zeit erneut untersucht. Vom Acrylat-Analogon von **33** (Formel, Abb. 31) war eine Stabilität von mindestens 9 Monaten bekannt [133, 142]. Daher wurde **33** nach noch längerer Zeit erneut vermessen und es konnte sogar nach 2 Jahren Lagerung bei Raumtemperatur keine Kristallisation festgestellt werden (vgl. Abb. 87).

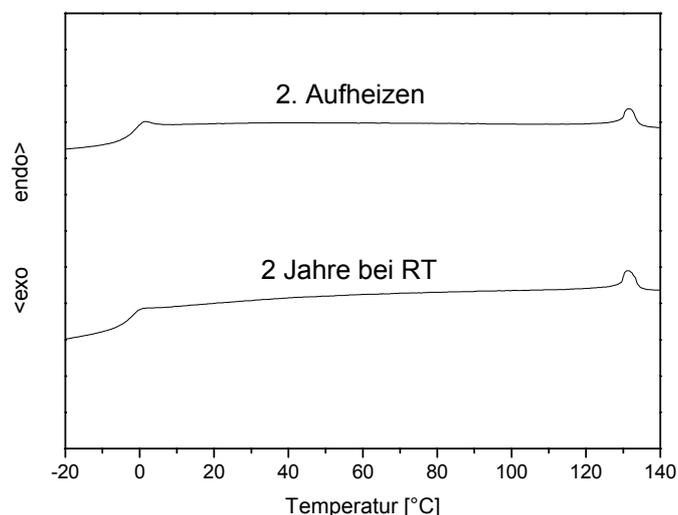
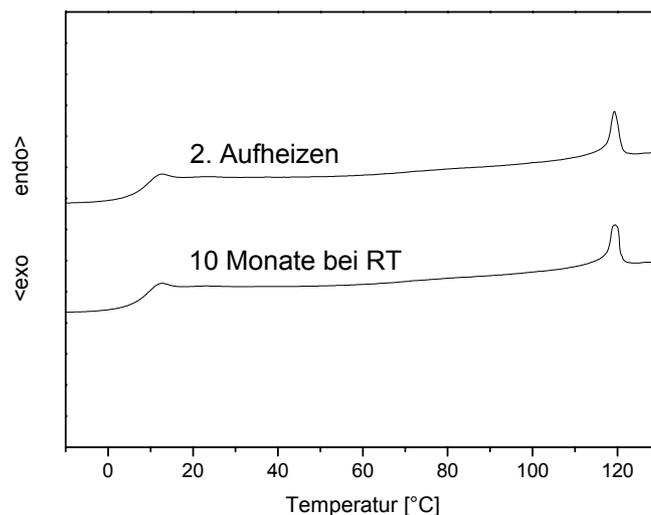


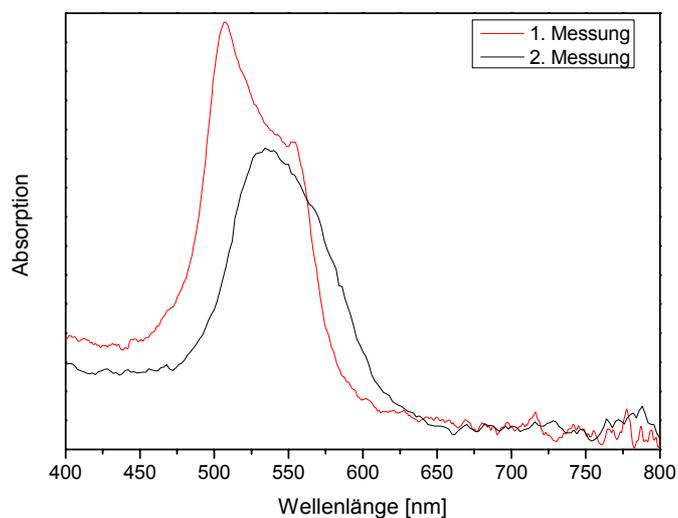
Abb. 87: DSC-Aufheizkurven von **33** (Heizrate 10 K/min)

Ebenso wurden auch von Verbindung **39** nach einem größeren Zeitraum erneut die thermischen Eigenschaften untersucht. Nach 10 monatiger Lagerung bei Raumtemperatur zeigt das Thermogramm ebenfalls nur die Phasenübergänge, die schon die zweite Aufheizkurve gezeigt hat (vgl. Abb. 88).

Abb. 88: DSC-Aufheizkurven von **39** (Heizrate 10 K/min)

Somit sind **33** und **39** Verbindungen, die über einen längeren Zeitraum ohne Kristallisation gelagert werden können und sind damit für den beabsichtigten Verwendungszweck geeignet.

Ein weiterer wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang ist die Stabilität der cholesterischen Phasen. Beide Sternmoleküle **33** und **39** besitzen einen Glasübergang, der unter der Gebrauchstemperatur liegt und kristallisieren trotzdem nicht. Dennoch kann nicht auf eine dauerhafte Fixierung der cholesterischen Helix geschlossen werden. Aus diesem Grund wurde von den Proben der HTP-Bestimmung jeweils eine nach einer gewissen Zeit erneut vermessen und die Reflexionswellenlänge bestimmt (Abb. 89–92).

Abb. 89: Absorptionskurven von 8 Gew.% **7** in **33**
(Lagerung bei RT für 4 Monate)

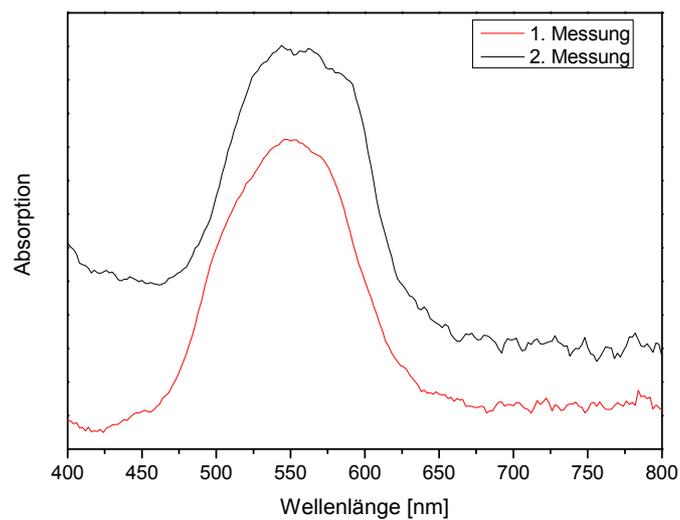


Abb. 90: Absorptionskurven von 13 Gew.% **27** in **33**
(Lagerung bei 7°C für 4 Monate)

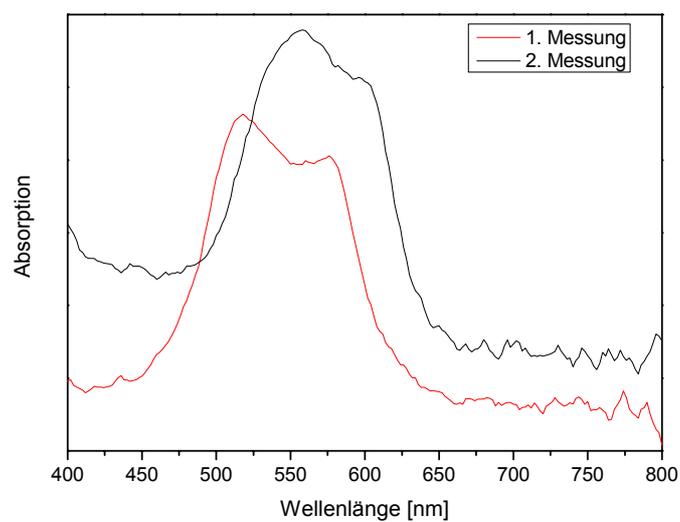


Abb. 91: Absorptionskurven von 17.5 Gew.% **28** in **33**
(Lagerung bei RT für 4 Monate)

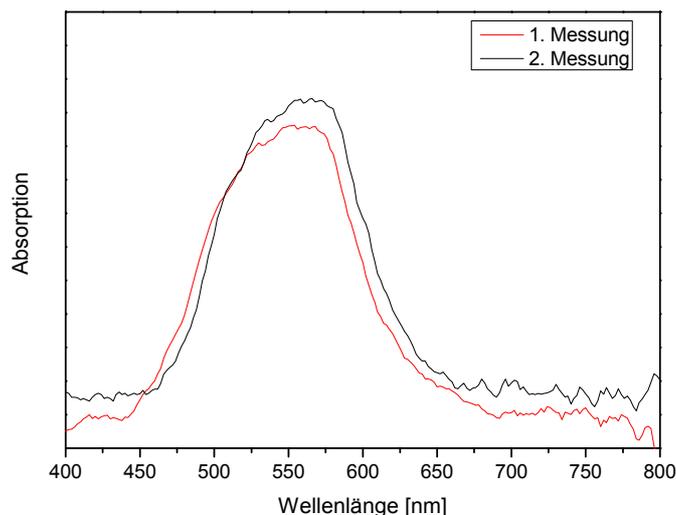


Abb. 92: Absorptionskurven von 6.7 Gew.% **27** in **39**
(Lagerung bei 7°C für 4 Monate)

Dabei zeigt es sich, dass von einer vollständigen Fixierung nicht ausgegangen werden kann. Cholesterische Proben, die bei Raumtemperatur gelagert wurden, verändern sich dabei stärker als solche, die bei 7°C gelagert wurden.

	1. Messung Wellenlänge [nm]	2. Messung (nach 4 Monaten) Wellenlänge [nm]	Veränderung [nm]
7 in 33 (RT)	526	544	18
27 in 33 (7°C)	546	555	9
28 in 33 (RT)	542	566	24
27 in 39 (7°C)	544	552	8

Tab. 3: Veränderung der Reflexionswellenlänge unter verschiedenen Lagerungsbedingungen

So verschiebt sich die Reflexionswellenlänge bei Lagerung bei Raumtemperatur um ca. 10 nm mehr, im Vergleich zur Lagerung bei 7°C. Das bedeutet für die cholesterische Helix, dass sich ihre Ganghöhe mit der Zeit etwas aufweitet. Die Veränderung der Reflexionsfarbe ist nachteilig, denn eine anfangs blaue Probe wird dadurch mit der Zeit türkis oder gar grün und führt somit zu falschen Farben. Dieser Tatsache kann auf zwei Wegen entgegengewirkt werden. Zum einen kann es ausgeglichen werden, indem von Anfang an etwas mehr Verdriller verwendet wird, sodass die Aufweitung zu der Wellenlänge führt, die letztendlich gewünscht wurde. Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Probe kurz zu erwärmen. Dadurch erhält

man wieder die ursprüngliche Ganghöhe, die durch Abkühlen fixiert werden kann. Wirklich wünschenswert wäre aber ein vollständiges Einfrieren der Struktur. Um dies zu erreichen, muss die flüssigkristalline Matrix jedoch einen Glasübergang oberhalb von Raum- bzw. Gebrauchstemperatur besitzen.

5.5 Belichtungsexperimente

Für die Belichtungsexperimente wurde die vorbereitete Probe zunächst für ein paar Minuten (2–3) temperiert, um sicherzustellen, dass sie die gewünschte Temperatur besitzt. Dann erst wurde sie in den Belichtungsbereich geführt bzw. die Blende vor der UV-Lampe entfernt und der Belichtungsvorgang durchgeführt.

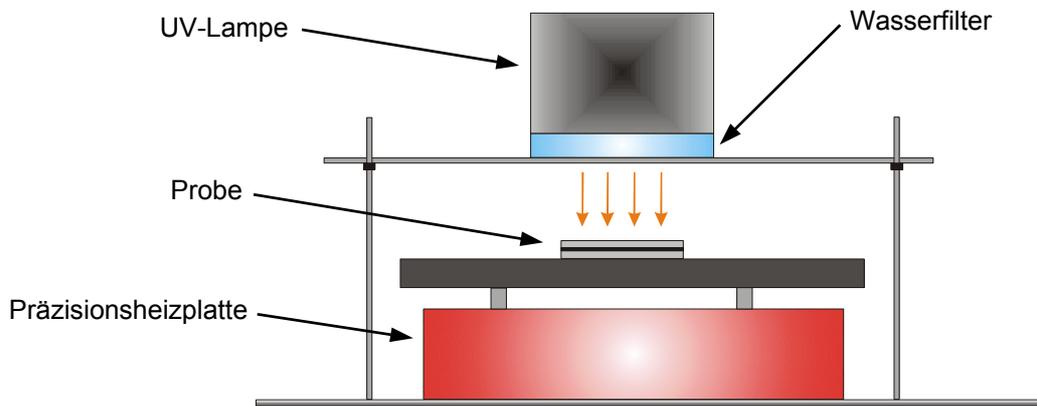


Abb. 93: Aufbau zur UV-Belichtung

Zur Verdeutlichung ist in Abb. 94 der Aufbau der präparierten Proben dargestellt. Dabei handelt es sich im Grunde um eine „Sandwich-Bauweise“. Der Durchmesser der verwendeten Glaträger beträgt 3 cm. Die Belichtungsmaske kann je nach Bedürfnissen oder Vorhaben frei gewählt werden.

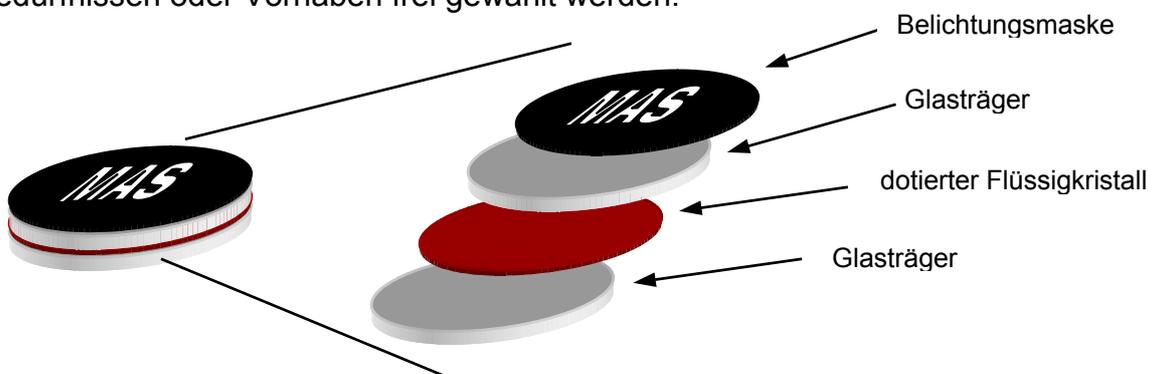


Abb. 94: Schematischer Aufbau einer Probe

Zur Bestimmung der Belichtungszeiten wurde eine einfache Lochmaske mit 18, ca. 9 mm² großen, Löchern angefertigt. Dadurch erhält man die Möglichkeit, in definierten Bereichen mit verschiedenen Zeiten zu belichten und kann dadurch die benötigte Bestrahlungsdauer zum Erreichen einer anderen gewünschten Reflexionsfarbe vergleichsweise einfach ermitteln.

5.5.1 System 1

Kombination 8a

Wie bereits erwähnt, ist es sinnvoll die Belichtungsexperimente in der Nähe der Klärtemperatur des Systems durchzuführen, da dort die Viskosität am geringsten ist und sich die flüssigkristalline Matrix dadurch am schnellsten reorganisieren kann. Aus diesem Grund wurde bei diesem System eine Belichtungstemperatur von 110°C gewählt. Die Bestrahlung durch die Lochmaske mit verschiedenen Belichtungszeiten ergibt das Resultat in Abb. 95.

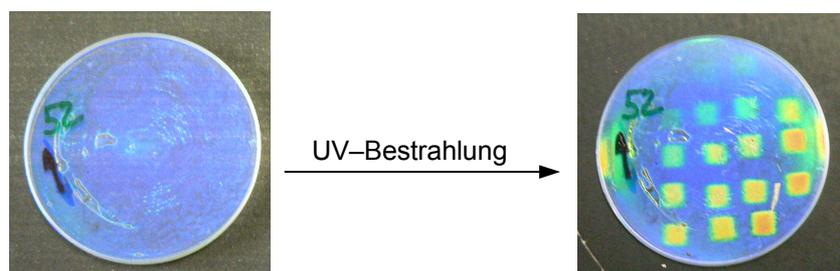


Abb. 95: System 1 (16 Gew.% **27**) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung

Es ist deutlich zu sehen, wie sich die Reflexionsfarbe mit zunehmender Strahlungsdosis, von blau ausgehend nach rot verändern lässt. Das heißt, mit zunehmender Belichtung nimmt die Verdrillungsstärke des Menthon-Derivats **27** ab. Um die Abhängigkeit der Reflexionswellenlänge von der Belichtungszeit auch in einem Diagramm darstellen zu können, wurden UV/VIS-Spektren der entsprechenden Bereiche aufgenommen und deren Maxima bestimmt. In Abb. 96 sind Selektivreflexionen von blau, grün und rot dargestellt.

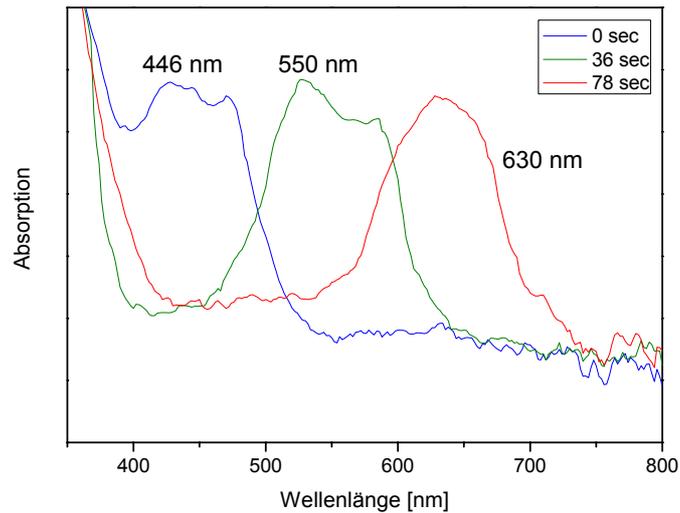


Abb. 96: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)

Wie man sieht wird durch das Belichten für ca. 40 Sekunden eine grüne und bei weiteren ca. 40 Sekunden eine rote Reflexionsfarbe erreicht. Somit kann festgehalten werden, dass die Reflexionswellenlänge linear mit der Belichtungszeit verändert werden kann.

Bei den anfänglichen Belichtungsversuchen wurde eine laborübliche UV-Lampe für DC-Kärtchen mit einer Gesamtleistungsaufnahme von ca. 8 W verwendet. Mit dieser waren die Belichtungszeiten erwartungsgemäß länger. So wurden für eine grüne Reflexionsfarbe 6 Minuten und für eine rote 12 Minuten benötigt. Demzufolge konnten mit der stärkeren UV-Lampe die Belichtungszeiten um den Faktor 9 verkürzt werden.

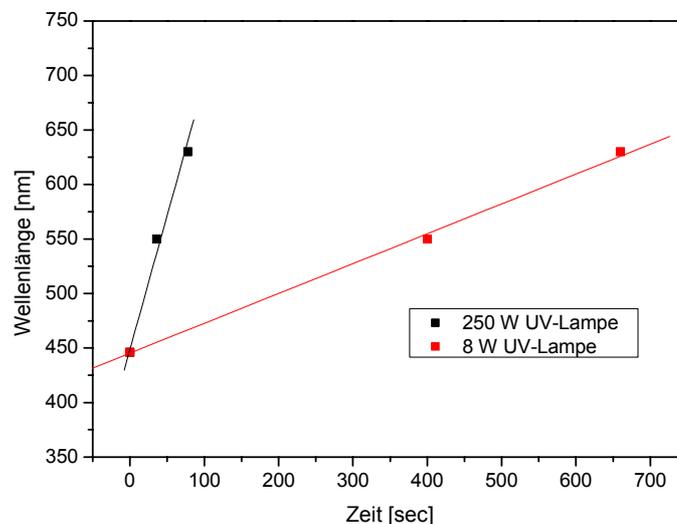


Abb. 97: Belichtungszeiten in Abhängigkeit von der Lampenleistung

5.5.2 System 2

Kombination 8b

Bei diesem System wurden als Belichtungstemperatur ebenfalls 110°C gewählt. Das Ergebnis der Belichtung durch die Lochmaske ist in Abb. 98 dargestellt

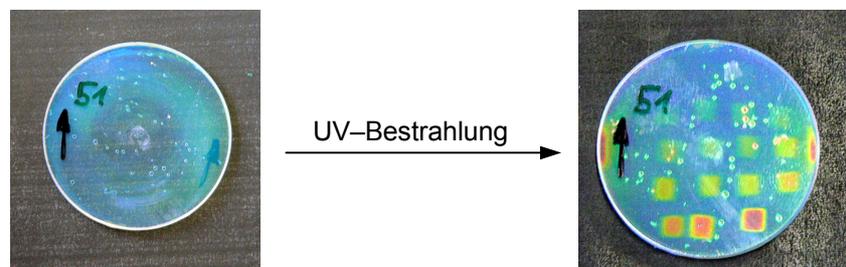


Abb. 98: System 2 (22 Gew.% **28**) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung

Wie bei System 1 ist auch hier schön zu sehen, wie sich die Reflexionsfarbe mit zunehmender Strahlungsdosis nach rot verändern lässt. Das heißt, mit zunehmender Belichtung nimmt auch beim Menthon-Derivat **28** die Verdrillungsstärke ab.

Um die Abhängigkeit der Reflexionswellenlänge von der Belichtungszeit in einem Diagramm darstellen zu können, wurden ebenfalls UV/VIS-Spektren der entsprechenden Bereiche aufgenommen und deren Maxima bestimmt. In Abb. 99 sind Selektivreflexionen von blau, grün und rot dargestellt.

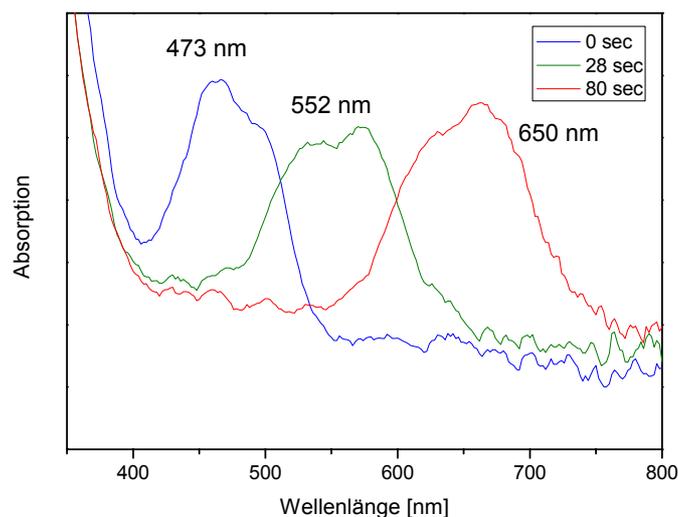


Abb. 99: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)

Wie man sieht, besteht hier ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen Reflexionswellenlänge und Belichtungszeit.

In Abb. 100 ist wieder die Abhängigkeit der Belichtungszeiten von der verwendeten UV-Lampe dargestellt. Analog zu System 1 verkürzen sich die Zeiten zum Erreichen der roten Farbe um den Faktor 9, wenn die stärkere UV-Lampe verwendet wird.

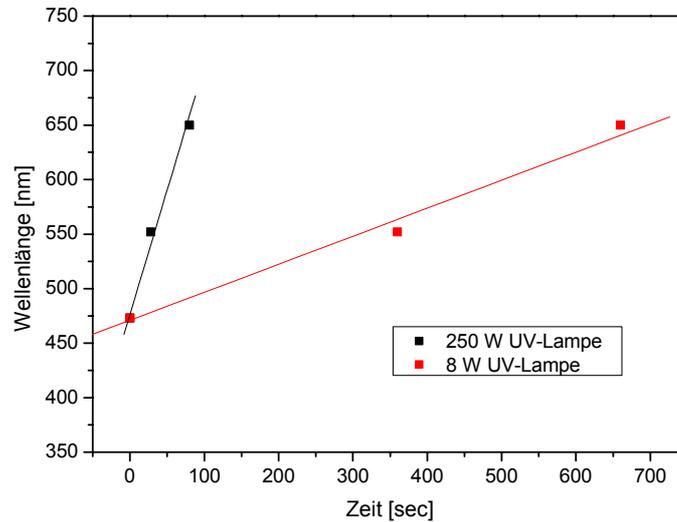


Abb. 100: Belichtungszeiten in Abhängigkeit von der Lampenleistung

5.5.3 System 3

Kombination 9

Für System 3 wurde, im Gegensatz zu den vorherigen Systemen, eine Belichtungs-temperatur von 100°C gewählt. Das Belichtungsexperiment mit der Lochmaske ergibt folgendes Resultat:

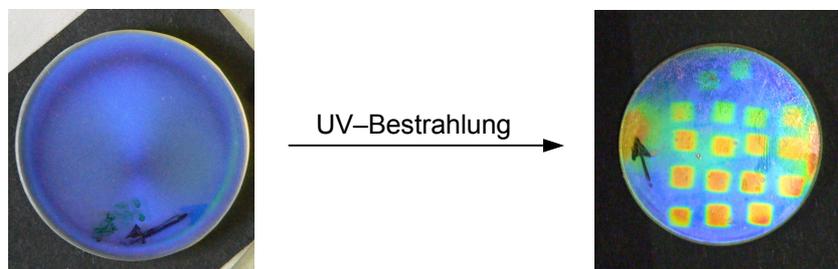


Abb. 101: System 3 (15 Gew.% **27**) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung

Wie bei den vorherigen Systemen verschiebt sich mit zunehmender Belichtungszeit die Reflexionsfarbe zu größeren Wellenlängen.

Von diesem System wurden ebenfalls wieder UV/VIS-Spektren von den entsprechenden belichteten Bereichen aufgenommen. Die Abhängigkeit der Reflexionswellenlänge von der Belichtungszeit ist in den folgenden Diagrammen dargestellt. So zeigt das Diagramm in Abb. 102 die Selektivreflexionen von blau, grün und rot.

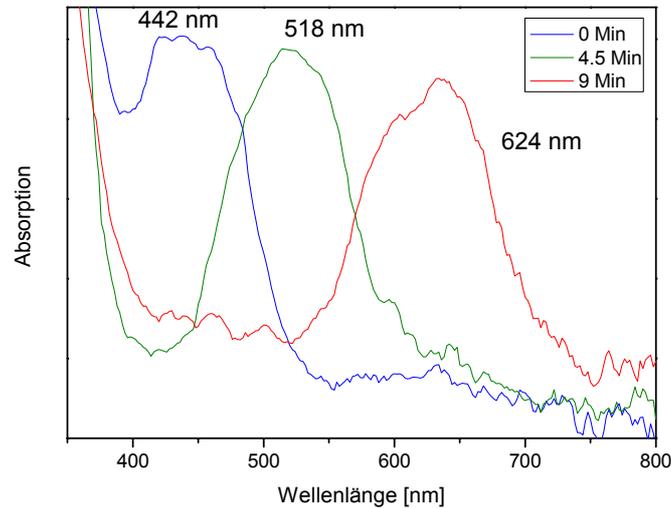


Abb. 102: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)

Die Abhängigkeit der Belichtungszeiten von der verwendeten UV-Lampe ist ebenfalls dargestellt (Abb. 103). Die stärkere UV-Lampe verkürzt die Belichtungszeit, die für eine Verschiebung in den roten Spektralbereich notwendig ist, allerdings nur um den Faktor 6.

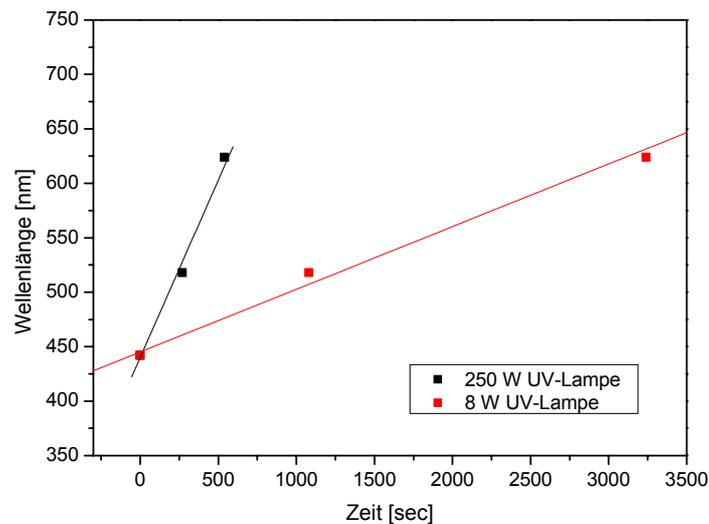


Abb. 103: Belichtungszeiten in Abhängigkeit von der Lampenleistung

5.5.4 Zusammenfassung der Belichtungsexperimente

An dieser Stelle sollen nun die Ergebnisse der Belichtungsexperimente und der Bestimmung der Belichtungszeiten zusammengefasst werden. Bei allen drei Systemen ist es möglich, die Reflexionswellenlänge vom blauen in den roten Spektralbereich zu verschieben. Die Systeme 1 und 2 können dabei am schnellsten verändert werden,

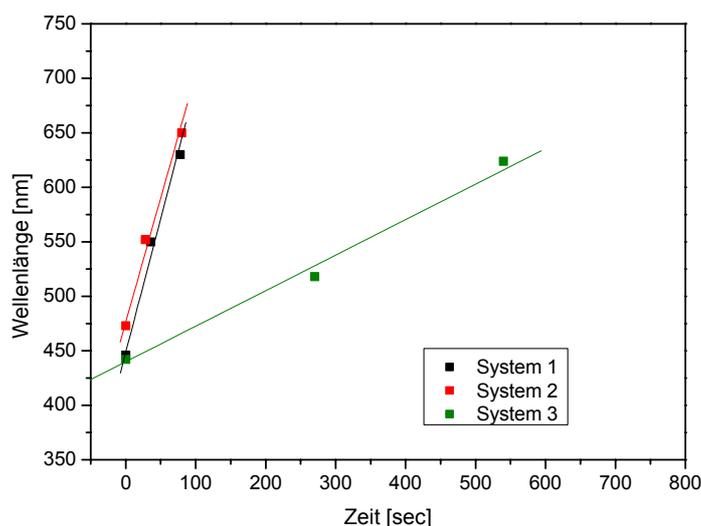


Abb. 104: Belichtungszeiten der einzelnen Systeme (Lampenleistung: 250 W)

wobei nach knapp 1.5 Minuten Bestrahlung der rote Spektralbereich erreicht wird. Bei System 3 wird deutlich mehr Zeit benötigt, obwohl es das gleiche chirale Photochrom beinhaltet wie System 1. Dies hatte sich jedoch aus den Vorversuchen mit der schwachen UV-Lampe abgezeichnet, denn dort war für eine rote Reflexionsfarbe eine Belichtungszeit von 54 Minuten notwendig. Man darf aber dabei auch nicht vergessen, dass das Sternmolekül **39** bereits als chirales Element Cholesterol enthält und von reinem **39** die Reflexionswellenlänge bei ca. 800 nm liegt. Cholesterol verändert bei UV-Bestrahlung jedoch seine Verdrillungsstärke nicht. Daher muss bei System 3 das Menthon-Derivat fast vollständig isomerisiert sein, damit durch die Belichtung der rote Spektralbereich erreicht werden kann.

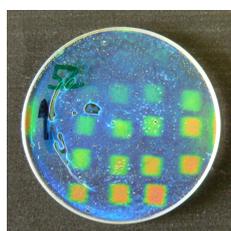
Stabilität der cholesterischen Phasen nach Belichtung

Wie bereits in Abschnitt 5.4 dargelegt, wurden die Materialsysteme bei verschiedenen Temperaturen gelagert, um deren Stabilität zu untersuchen. Die Veränderung der belichteten Proben wurde zusätzlich fotografisch dokumentiert.

System 1

Die Stabilität von System 1 wurde zunächst bei Raumtemperatur beobachtet, denn dabei handelt es sich um die gewünschten Lagerbedingungen.

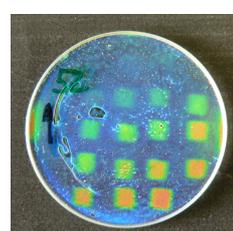
- Lagerung bei Raumtemperatur:



4 Tage



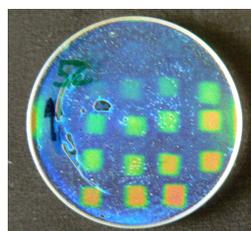
7 Tage



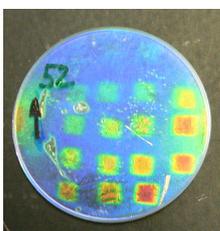
nach erneutem Erwärmen

Wie an den Fotos zu sehen ist, hat nach 7 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur deutliche Kristallisation des Menthon-Derivates **27** eingesetzt. Dieses Verhalten ist sehr nachteilig und stört die Eigenschaften sehr. Es kann jedoch durch kurzes Erwärmen rückgängig gemacht werden, so dass wieder der ursprüngliche Zustand hergestellt ist. Anschließend wurde die Lagerfähigkeit bei tieferer Temperatur erneut geprüft.

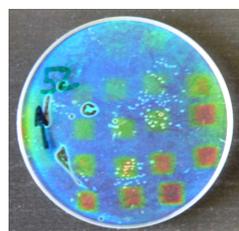
- Lagerung bei 7°C:



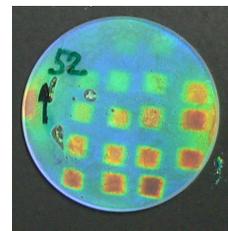
4 Tage



6 Tage



20 Tage

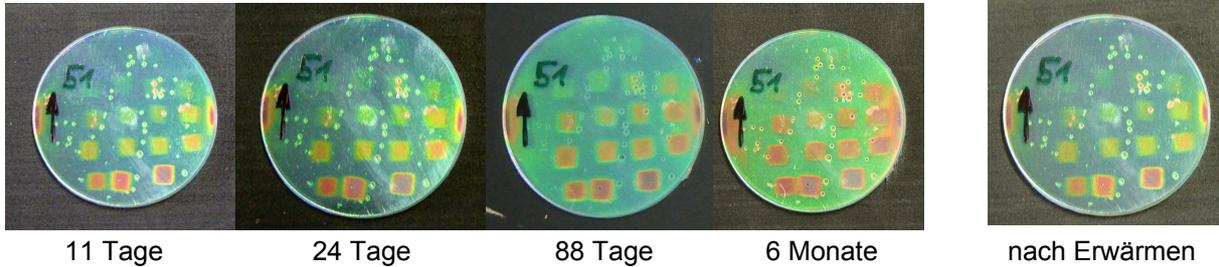


6 Monate

Es ist hier schön zu sehen, dass die Lagerung auf mindestens 6 Monate ausgedehnt werden konnte. Bei diesen Temperaturen findet keine Kristallisation statt. Allerdings ist im rechten Bild auch zu sehen, dass eine leichte Aufweitung der Helix stattfindet.

System 2

Hier wurde ebenfalls die Lagerfähigkeit bei Raumtemperatur untersucht. Es sollte dadurch herausgefunden werden, inwiefern durch die zusätzliche Methylgruppe am Menthon-Derivat **28** dessen Neigung zur Kristallisation unterdrückt werden kann.

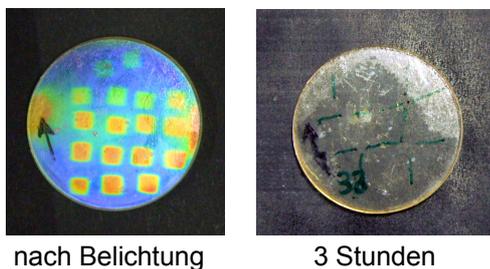


Aus den Aufnahmen können nun zwei Schlüsse gezogen werden. Die zusätzliche Methylgruppe führt zu einem erfolgreichen Unterdrücken der Kristallisation, zumindest in dem beobachteten Zeitraum. Es ist aber auch sehr deutlich zu sehen, dass sich die Reflexionswellenlängen sehr weit verschieben und sich dadurch eine völlig andere Farbgebung ergibt. Dieses Verhalten kann aber ebenfalls durch ein kurzes Erwärmen korrigiert werden, so dass wieder das ursprüngliche Erscheinungsbild erhalten wird.

System 3

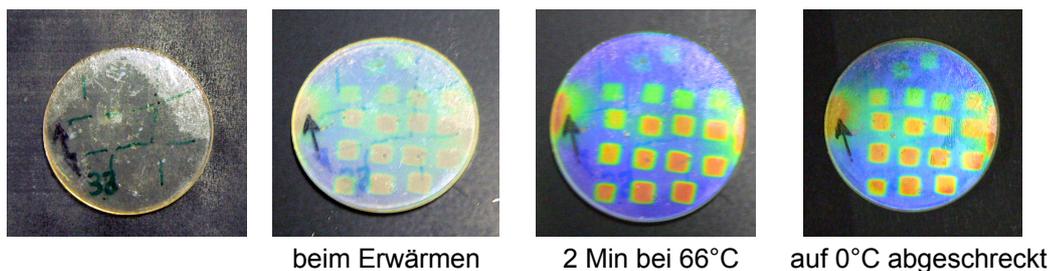
Auch bei diesem System war zunächst die Lagerfähigkeit bei Raumtemperatur von Interesse.

- Lagerung bei Raumtemperatur



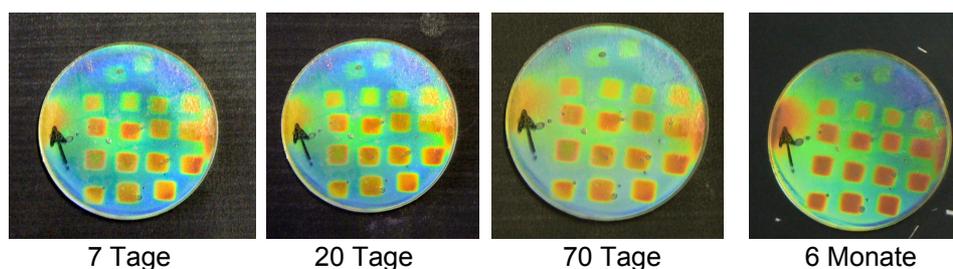
Bereits eine 3-stündige Lagerung bei Raumtemperatur führt bei System 3 zu einem vollständigen Verlust der Selektivreflexion im sichtbaren Spektralbereich. Jedoch kann man, wie auch bei den anderen Systemen, durch Erwärmen die Farben wieder herstellen.

- Erneutes Erwärmen



In dieser Fotoserie ist schön zu sehen, wie der ursprüngliche Zustand der Probe durch Erwärmen und anschließendes Abschrecken auf 0°C wieder erhalten werden kann. Da System 3 bei Raumtemperatur ebenfalls nicht lagerfähig ist, wurde als nächstes wieder das Verhalten bei tieferer Temperatur beobachtet.

- Lagerung bei 7°C



Mit diesen Bedingungen konnte, wie gut zu sehen ist, die Lagerfähigkeit erheblich verbessert werden, denn die Veränderung der Reflexionsfarbe ist jetzt vergleichsweise gering.

Es kann also festgehalten werden, dass bei den untersuchten Systemen unter bestimmten Lagerungsbedingungen eine gewisse Stabilität der Proben erreicht werden kann. Eine Veränderung der ursprünglichen Reflexionsfarben ist zwar unerfreulich, aber dennoch nicht so gravierend, denn die verwendeten Menthon-Derivate **27** und **28** können ausschließlich thermisch re-isomerisiert werden, wenn die entsprechenden Proben für mindestens 24 h oberhalb der Klärtemperatur erwärmt werden. Das heißt, dass bei der Lagerung die eingeschriebene Information erhalten bleibt und nur wiederhergestellt werden muss. Beim Einsatz von Azobenzol-Derivaten oder von Spiropyranen bzw. -oxazinen wäre die Möglichkeit zur Korrektur der Farbe nicht gegeben, da diese Verbindungen bereits bei Raumtemperatur re-isomerisieren und dadurch die eingeschriebene Information verloren wäre.

Vergleicht man nun die Ergebnisse mit den literaturbekannten polymeren Materialsystemen [65, 67, 69, 83, 84-86, 89], kann man feststellen, dass die Belichtungszeiten zum Verschieben der Reflexionswellenlänge über den gesamten sichtbaren Spektralbereich, erheblich verkürzt werden konnten. Die publizierten Zeiten liegen dort zwischen 25 und 160 Minuten. Nur bei den Systemen von Brehmer *et al.* [85] und Lub *et al.* [89] liegen die reinen Belichtungszeiten in der gleichen Größenordnung, wobei sich an die Belichtung ein 15-minütiger Tempersschritt anschließt [85], so dass letztendlich doch wieder mehr Zeit benötigt wird. Das von Lub *et al.* publizierte System [89] benötigt diesen Tempersschritt nicht, wird aber nach der Belichtung polymerisiert und dadurch irreveribel.

Auf der anderen Seite kann auch ein Vergleich zu den bekannten niedermolekularen Systemen [50, 58-61, 129] gezogen werden. Betrachtet man dort die Belichtungszeiten, dann fällt auf, dass sie zum Teil länger sind, als die in dieser Arbeit ermittelten. Diesen Systemen fehlt allerdings oft die glasbildende Eigenschaft der flüssigkristallinen Matrix, wodurch die Stabilität der eingeschriebenen Information auf 20 Minuten [58, 59] bis 48 Stunden (bei Lagerung im Dunklen) [61] beschränkt ist. Das schon oft erwähnte System von Tamaoki *et al.* [50] besitzt zwar recht kurze Belichtungszeiten, jedoch fehlt es an der thermischen Stabilität. Somit bleiben letztendlich Systeme von Liu *et al.* [59], Yoshioky *et al.* [60] und Davis *et al.* [129] die kurze Belichtungszeiten besitzen, wobei aber bei [59] und [60] der Glasbildner fehlt und daher keine längere Lagerung bei Normalbedingungen möglich ist.

Somit stellen die in dieser Arbeit untersuchten Systeme Verbesserungen in zweierlei Hinsicht dar. Zum einen wurden vertretbare Belichtungszeiten beobachtet, die sonst nur mit einfachen niedermolekularen Verbindungen möglich sind und zum anderen konnte eine mehrmonatige Stabilität, die bei polymeren Systemen üblicherweise gefunden werden kann, erreicht werden.

Photoschaltbare cholesterische Phasen als Speichermedium

Die abschließende Frage, die es zu klären galt war, ob es bei den untersuchten Systemen auch möglich ist, komplexere Informationen einzuschreiben. Als Belichtungsmaske wurde hierfür das abgebildete Dia-Negativ verwendet. Die verschiedenen Graustufen sollen die UV-Dosis, mit der das Photochrom isomerisiert wird, steuern.



Abb. 105: Verwendete Graustufenmaske



Abb. 106: In die Systeme 1 – 3 (von links) eingeschriebenes Dia-Negativ

Wie in Abb. 106 zu sehen können in die drei Systeme auch komplexere Strukturen eingeschrieben werden. Durch Optimierungen beim Belichtungsvorgang und der Graufiltermaske sollte sich die Detailschärfe noch verbessern lassen, denn das Auflösungsvermögen von solchen cholesterischen Phasen liegt in der Größenordnung von 25 – 100 μm [50, 51, 61, 89].

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt photoschaltbare cholesterische Phasen. Die cholesterische Struktur kann durch Zumischen einer chiralen Verbindung zu einer nematischen Phase induziert werden. Der Anteil des zugegebenen chiralen Hilfsstoffes bestimmt dabei die Ganghöhe der cholesterischen Helix und damit die Reflexionswellenlänge, denn eine herausragende Eigenschaft von cholesterischen Phasen ist die selektive Reflexion von zirkularpolarisiertem Licht. Befindet sich nun die Ganghöhe im Bereich des sichtbaren Lichtes, dann können farbige Proben erzeugt werden. Die Farbe des reflektierten Lichtes ist auch abhängig vom Betrachtungswinkel. So verschiebt sich die Wellenlänge mit zunehmender schräger Betrachtung zu kürzeren Wellenlängen. Dieses Verhalten wird auch als „Farb-Flop“ bezeichnet.

Photoschaltbare cholesterische Phasen erhält man, indem zusätzlich photochrome Verbindungen zugemischt werden. Das chirale und das photochrome Element können auch in einem Molekül vereint sein. Ebenso kann der Flüssigkristall bereits cholesterisch sein, sodass das Zumischen der chiralen Komponente entfällt. Unabhängig davon, wie die cholesterische Phase erzeugt wird, muss auf jeden Fall ein photochromes Element vorhanden sein. Wird nun die cholesterische Phase mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt, dann führt dies beim Photochrom zu einer Isomerie, z. B. trans-cis-Isomerie. Die dadurch veränderte Molekülgeometrie wiederum führt, im Falle einer chiral-photochromen Verbindung, zu einer Veränderung der helikalen Ganghöhe und damit der Reflexionsfarbe, da sich die Verdrillungsstärken der zwei Isomere unterscheiden. Über die Belichtungszeit kann nun das Ausmass der Isomerie und damit die Farbe der Probe gesteuert werden.

Damit sich die bestrahlten Bereiche nach der Belichtung nicht mehr verändern können, ist eine Fixierung nötig. Dazu können die verwendeten Moleküle mit polymerisierbaren Gruppen versehen werden. Durch die Polymerisation resultiert ein Polymernetzwerk, das aber auch keine nachträgliche Änderung der cholesterischen Phase mehr zulässt. Soll jedoch eine nachträgliche Veränderung möglich sein, dann muss die Fixierung der helikalen Struktur durch Abkühlen einer glasbildenden Matrix unter die Glasübergangstemperatur erfolgen. Bei einer auf diese Weise fixierten cholesterischen Phase kann dann bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs

die helikale Ganghöhe durch Isomerisierung des Photochroms verändert werden. Eine glasbildende flüssigkristalline Matrix kann erhalten werden, wenn mehrere mesogene Einheiten über einen flexiblen Spacer miteinander zu Sternmolekülen verknüpft werden. Denn von Sternmolekülen ist bekannt, dass bei ihnen die Kristallisation aus sterischen Gründen gehindert ist und ein stabiler Glaszustand möglich ist. Daher wurden ausgehend von den Ergebnissen von T. Pfeuffer [133, 142] verschiedene Sternmoleküle synthetisiert, von denen zwei (s. Abb. 107) für die Verwendung in photoschaltbaren cholesterischen Phasen geeignet sind.

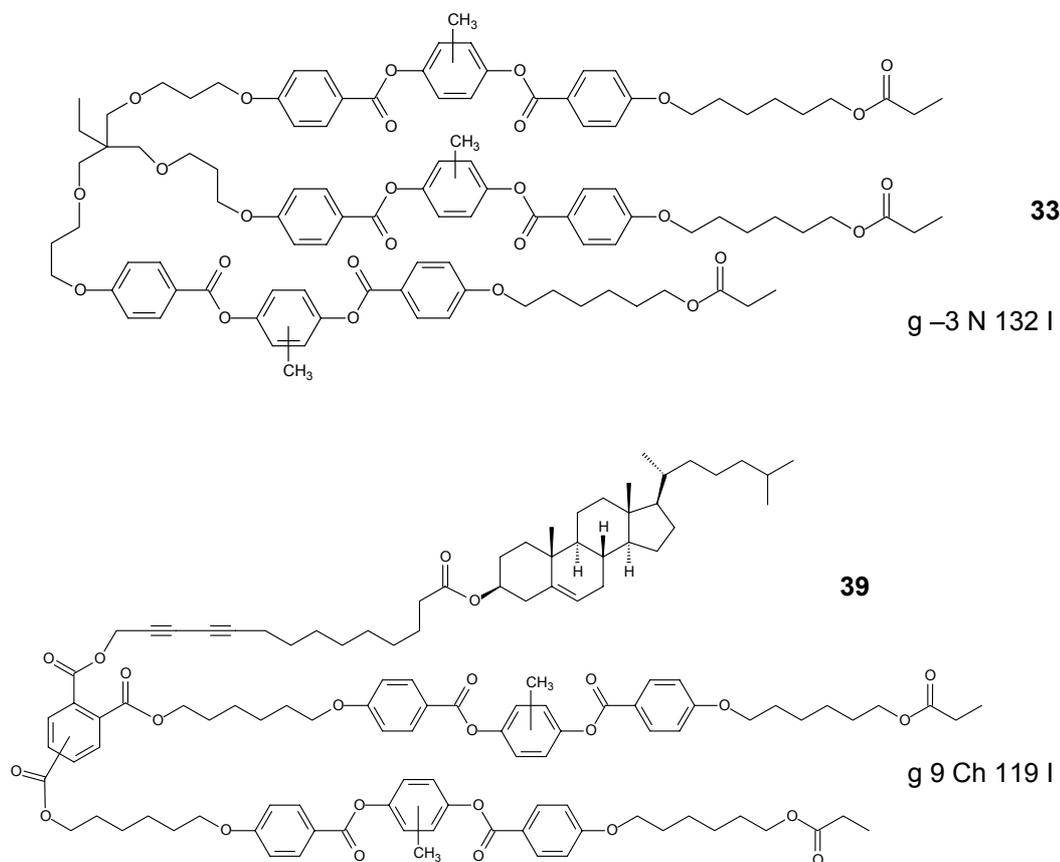


Abb. 107: Strukturen und thermische Eigenschaften der glasbildenden Flüssigkristalle **33** und **39** (DSC, 2. Aufheizen, Heizrate: 10 K/min)

Als photochrome Dotierstoffe wurden neben achiralen 4,4'-Dialkylazobenzolen **1 – 6** auch zwei chirale Menthon-Derivate **27** und **28** hergestellt.

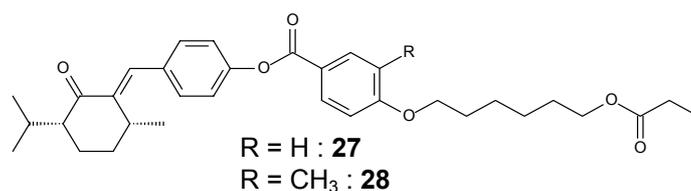


Abb. 108: Struktur der chiral-photochromen Menthon-Derivate **27** und **28**

Sowohl die 4,4'-Dialkylazobenzole als auch die Menthon-Derivate können mit UV-Licht ($\lambda \sim 365 \text{ nm}$) isomerisiert werden. Dies führt zu der angesprochenen Geometrieänderung, die wiederum die helikale Ganghöhe verändert und damit zu einer veränderten Reflexionswellenlänge führt. Die Re-isomerisierung ist im Fall der Azobenzole sowohl thermisch als auch photochemisch ($\lambda > 420 \text{ nm}$) möglich. Die Menthon-Derivate dagegen können nur thermisch re-isomerisiert werden.

Bei den Menthon-Derivaten **27** und **28** sind chirales und photochromes Element in einem Molekül vereint und die photochrome Reaktion findet sehr nah am chiralen Zentrum statt. Die Isomerisierung der Doppelbindung führt zu einer um den Faktor 10 kleineren Verdrillungsstärke, wofür die Methylgruppe des Menthons hauptsächlich verantwortlich ist. Für eine hohe Verdrillungsstärke muss sie sich genau an dieser Position befinden und zusätzlich auch (*R*)-konfiguriert sein. Die Bestrahlung mit UV-Licht führt nun dazu, dass die Methylgruppe ihre Position zum Aromaten verändert und bewirkt dadurch den Verlust der hohen Verdrillungsstärke des Menthon-Derivates.

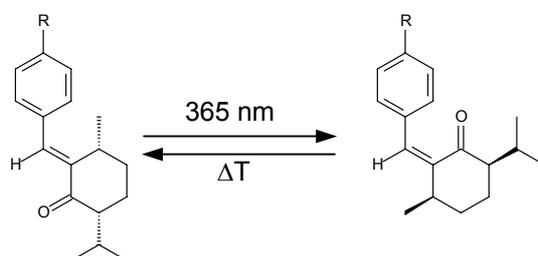


Abb. 109: Photoisomerisierung von Menthon-Derivaten

Mit den Sternmolekülen **33** und **39** und den chiralen Photochromen **27** und **28** konnten drei sehr schön photoschaltbare cholesterische Phasen entwickelt werden, die nachfolgend als System 1 – 3 bezeichnet werden.

System 1

Dieses System besteht aus dem nematischen Glasbildner **33** und dem Menthon-Derivat **27**.

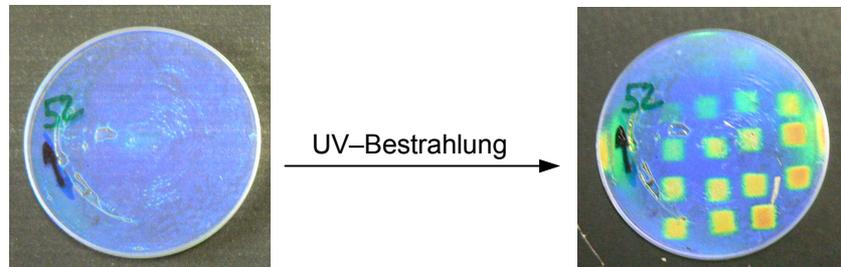


Abb. 110: System 1 (16 Gew.% **27**) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung

Mit zunehmender Belichtungszeit verschiebt sich die Reflexionsfarbe zu größeren Wellenlängen. Die Belichtungszeiten und die Selektivreflexionen für blau, grün und rot können grafisch wie folgt dargestellt werden:

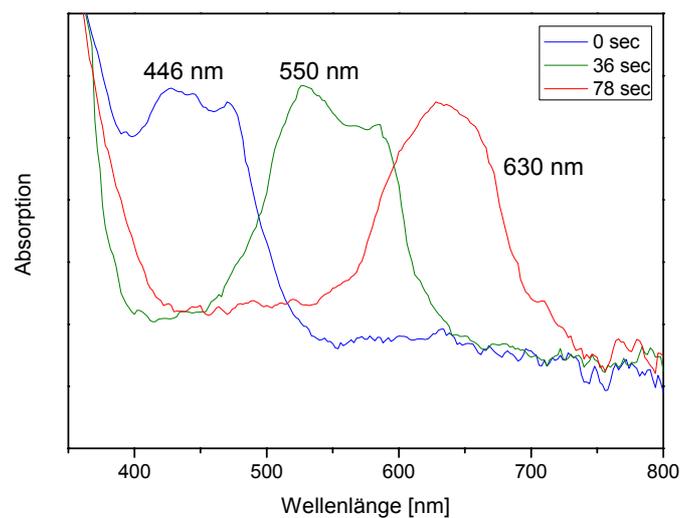


Abb. 111: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)

Ausgehend von einer Reflexionswellenlänge von 446 nm (blau) kann mit knapp 40 Sekunden Belichtung eine grüne Reflexionsfarbe (550 nm) erhalten werden. Für eine rote Reflexionsfarbe (630 nm) werden weitere 40 Sekunden benötigt. Das heißt, in 80 Sekunden ist die Reflexionsfarbe über den gesamten sichtbaren Spektralbereich verschiebbar.

System 2

System 2 besteht ebenfalls aus dem nematischen Glasbildner **33**, aber anstelle von **27** wurde das Menthon-Derivat **28** eingesetzt.

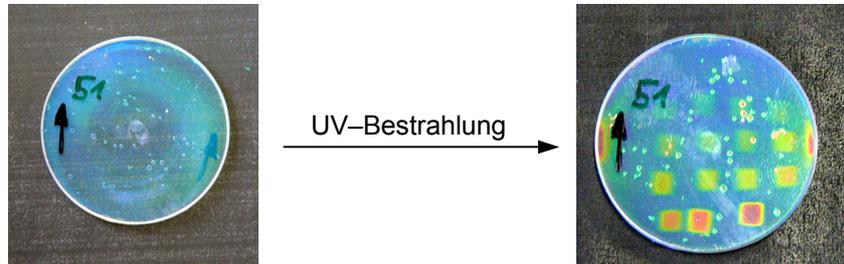


Abb. 112: System 2 (22 Gew.% **28**) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung

Auch hier kann die Reflexionsfarbe über den gesamten Spektralbereich verschoben werden. Mit den Belichtungszeiten und den Selektivreflexionen für blau, grün und rot kann folgendes Diagramm erstellt werden:

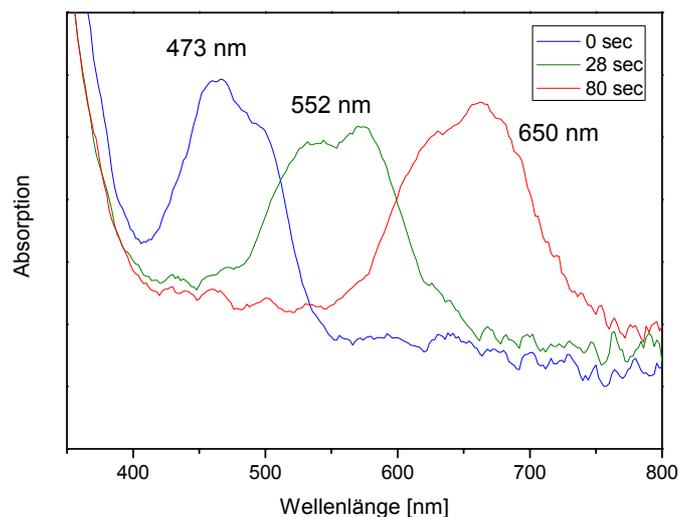


Abb. 113: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)

Da hier die anfängliche Reflexionswellenlänge bereits bei 473 nm liegt, wird für eine grüne (552 nm) Reflexionsfarbe natürlich etwas weniger Zeit benötigt (ca. 30 Sekunden). Mit insgesamt 80 Sekunden ist auch hier der rote Spektralbereich (650 nm) erreichbar. Somit ist auch bei System 2 die Reflexionsfarbe über den gesamten sichtbaren Spektralbereich verschiebbar, wenn ca. 80 Sekunden lang belichtet wird.

System 3

Dieses System enthält als fixierende Matrix das Sternmolekül **39** und als photochrome Verbindung das Menthon-Derivat **27**.

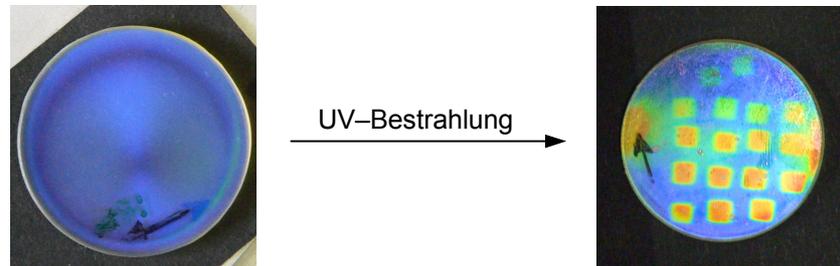


Abb. 114: System 3 (15 Gew.% **27**) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung

Die Auftragung der Selektivreflexionen nach entsprechender Belichtung für blau, grün und rot ergibt das Diagramm in Abb. 115.

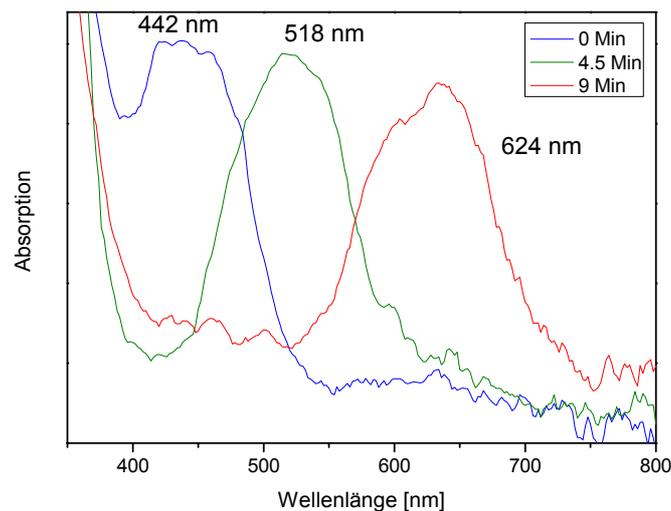


Abb. 115: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)

Die Reflexionsfarbe kann hier ebenfalls von blau (442 nm) über grün (518 nm) nach rot (624 nm) verschoben werden. Allerdings wird deutlich mehr Belichtungszeit benötigt. So bedarf es für eine grüne Farbe ca. 4.5 Minuten und für eine rote Farbe ca. 9 Minuten UV-Belichtung. Das sind relativ lange Belichtungszeiten. Man darf aber nicht vergessen, dass das Sternmolekül **39** bereits ein chirales Element (Cholesterol) enthält und von reinem **39** die Reflexionswellenlänge bereits bei ca. 800 nm liegt. Folglich muss bei diesem System das Menthon-Derivat **27** fast vollständig isomerisiert sein, ehe der rote Spektralbereich erreicht werden kann. Die langen

Belichtungszeiten sind zwar unerfreulich, aber unter diesem Gesichtspunkt durchaus erklärbar.

In dieser Arbeit konnten drei cholesterische Phasen entwickelt werden, bei denen durch Bestrahlung des chiralen Photochroms mit UV-Licht die Reflexionswellenlängen vom kurzwelligen zum langwelligen sichtbaren Spektralbereich verschoben werden können. Die Schaltzeiten der Systeme 1 und 2 sind deutlich kürzer als die von vergleichbaren polymeren Systemen, die bis zu 160 Minuten betragen können. Ebenso konnte durch den Einsatz der glasbildenden Sternmoleküle die Stabilität der flüssigkristallinen Phasen verbessert werden, da den meisten niedermolekularen Systemen die fixierende Eigenschaft der flüssigkristallinen Matrix fehlt und daher die eingeschriebenen Informationen bereits nach 20 Minuten bis 48 Stunden meist wieder verloren gehen.

7 Summary

This thesis describes photoswitchable cholesteric mesophases. The cholesteric structure is inducible by adding a chiral compound to a nematic phase. The amount of the chiral additive determines the pitch of the cholesteric helix and hence the wavelength of the reflected light, as the reflection of circularly polarized light is one prominent property of cholesteric phases. If the pitch of the helix is in the range of visible light, coloured samples can be generated. The colour of the reflected light depends additionally on the viewing angle. With increasing of the inclined viewing angle the wavelength is shifted to shorter wavelengths. This behavior is also called “colour flop”.

Photoswitchable cholesteric phases can be obtained by addition of a photochromic compound. It is also possible, that the chiral and the photochromic element are together in one molecule. Furthermore it is possible, that the liquid crystal itself is already cholesteric, so that the addition of a chiral compound is not necessary. Regardless of the method to create a cholesteric phase, a photochromic element must definitely exist. Irradiation of the cholesteric phase with light of suitable wavelength leads to an isomerization of the photochrome, e.g. trans cis isomerization. The resulting change of the geometry of the molecule leads, in case of a chiral photochromic compound, to a change in the helical pitch and thus of the colour of the reflected light, because the helical twisting powers of the two isomers are different. The degree of isomerization and in consequence the colour of the sample can be controlled by the irradiation time.

To ensure that after exposure the irradiated areas are not capable to change their properties, it is necessary to fix the helical structure in a solid state. Therefore the used molecules can be functionalized with polymerizable groups. Polymerization of them leads to a polymer network, which afterwards doesn't allow changes of the cholesteric phase. If subsequent changes of the structure should be possible, the helical structure must be fixed in a solid state with a glass-forming matrix by cooling below the glass transition temperature. At an in this way fixed cholesteric phase it is possible to change the helical pitch at temperatures above the glass transition temperature by isomerization of the photochrom. A glass-forming liquid crystal matrix can be obtained, if several mesogenic units are connected by a flexible spacer to

form a star-shaped molecule. It is well-known that due to steric effects of such star molecules crystallization is hindered and a stable glassy state is possible. For this reason and on the basis of the results of T. Pfeuffer [133, 142] different kinds of star-shaped molecules were synthesized. Two of them were suitable (Fig. 116) for using in photoswitchable cholesteric phases.

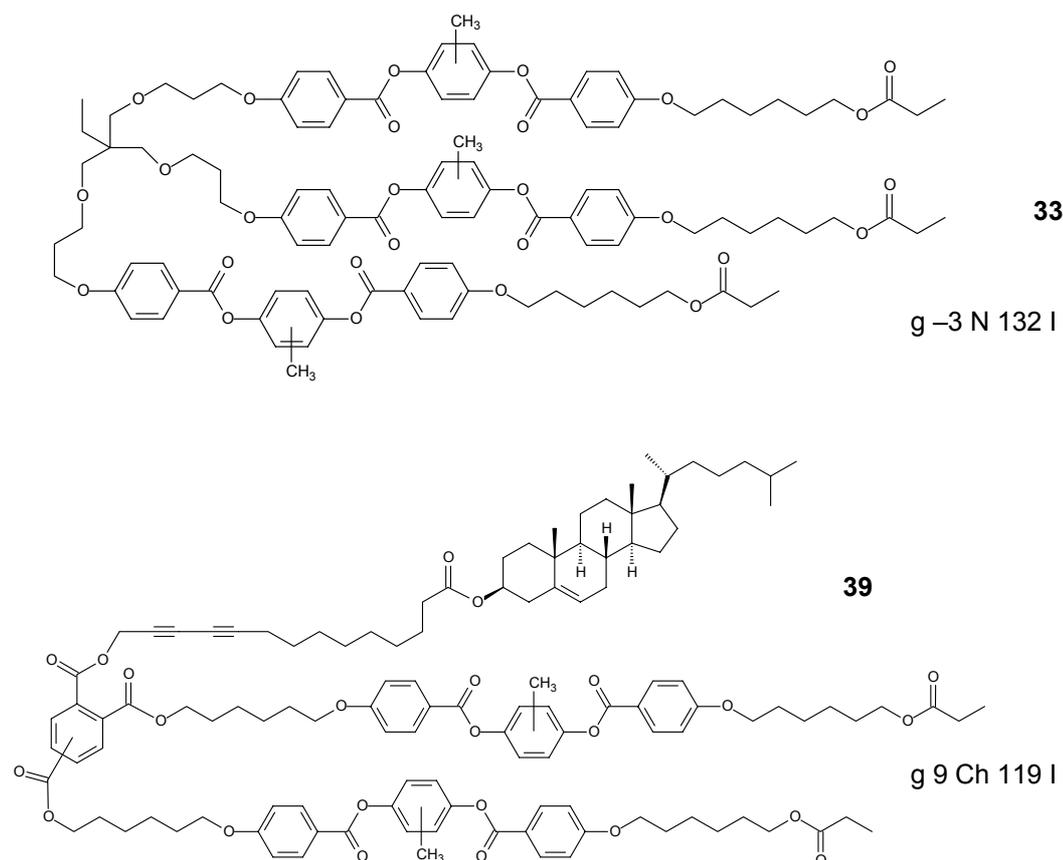


Fig. 116: Structures and thermal properties of the glass-forming liquid crystals **33** and **39** (DSC, 2nd heating, heating rate: 10 K/min)

Besides achiral 4,4'-dialkylazobenzenes **1** – **6** two chiral menthone derivatives **27** and **28** were synthesized as photochromic compounds.

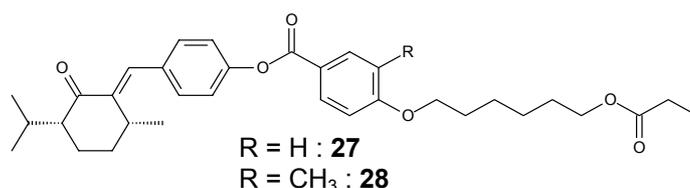


Fig. 117: Structures of the chiral photochromic menthone derivatives **27** and **28**

Both the 4,4'-dialkylazobenzenes and the menthone derivatives can be isomerized by irradiation with UV-light ($\lambda \sim 365$ nm). This leads to the already mentioned change in molecule geometry which changes the helical pitch and thus results in a change of the reflection wavelength. Re-isomerization in case of the azobenzenes is possible both thermally and photochemically ($\lambda > 420$ nm). In contrast, the menthone derivatives can only be re-isomerized thermally.

The menthone derivatives **27** and **28** combine chiral and photochromic element in one molecule and the photochromic reaction takes place very near to chiral center. The decrease of the helical twisting power by a factor of 10 by isomerization of the double bond is mainly attributed to the methyl group. For a high helical twisting power the methyl group must be located at this position and additionally must be (*R*) configured. Irradiation with UV light leads to a move of the methyl group away from the aromatic ring and thus the decrease of the high helical twisting power of the menthone derivative.

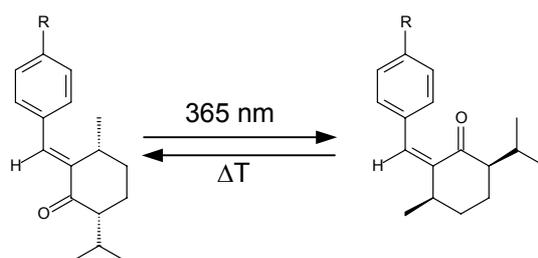


Fig. 118: Photoisomerization of menthone derivatives

With the star-shaped molecules **33** and **39** and the chiral photochromes **27** and **28** it was possible to develop three very nice photoswitchable cholesteric phases, which are named on the following pages as system 1 – 3.

System 1

This system consists of the nematic glass-former **33** and the menthone derivative **27**.

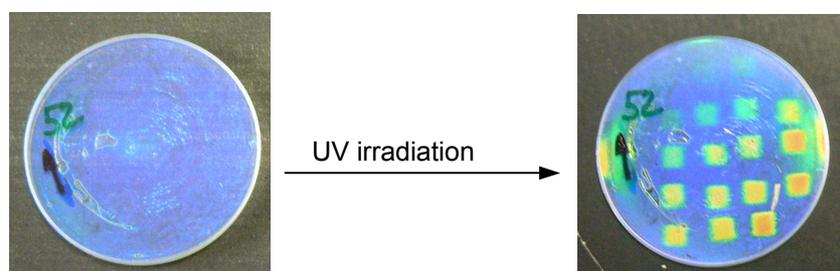


Fig. 119: System 1 (16 weight% **27**) before (left) and after (right) UV irradiation

With increasing irradiation time the reflection wavelength is shifted to longer wavelengths. The exposure times and the selective reflexions for blue, green and red can be graphically shown as follows:

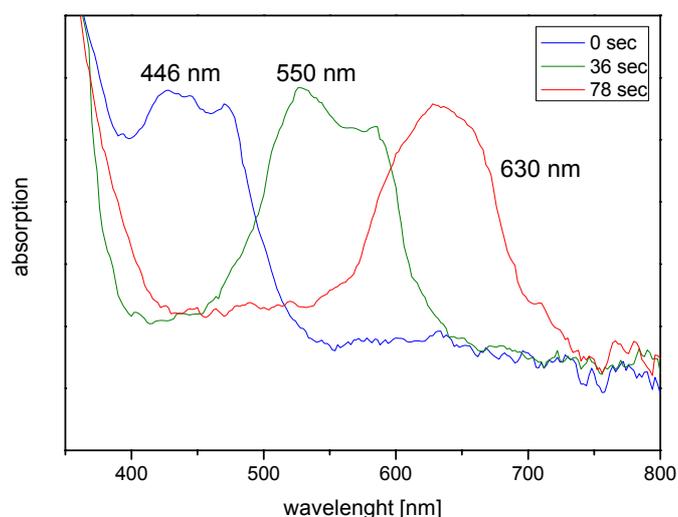


Fig. 120: Absorption curves depending on the exposure time (power of the lamp: 250 W)

Starting from a reflexion wavelength of 446 nm (blue) a green reflexion wavelength (550 nm) can be achieved by an approximately 40 seconds irradiation. For a red reflexion wavelength (630 nm) additionally 40 seconds of irradiation are needed. This means within 80 seconds of irradiation the reflection colour can be shifted over the entire visible spectral region.

System 2

System 2 also consists of the nematic glass-former **33**, but instead of **27** the menthone derivative **28** was used.

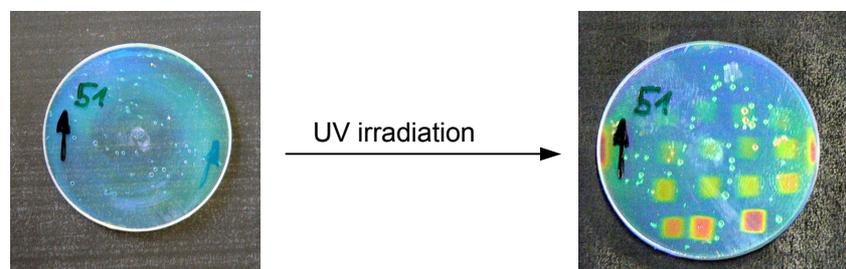


Fig. 121: System 2 (22 weight% **28**) before (left) and after (right) UV irradiation

The reflexion wavelength can also be moved over the entire visible spectral region. With the irradiation times and the selective reflections for blue, green and red the following graph can be plotted:

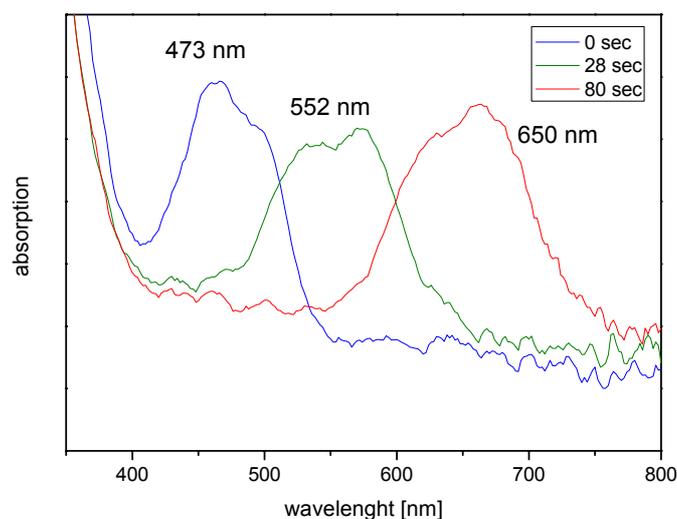


Fig. 122: Absorption curves depending on the exposure time (power of the lamp: 250 W)

Since the initial reflection wavelength is already at 473 nm, for a green (552 nm) reflection colour somewhat less irradiation time (approx. 30 seconds) is needed. The red spectral region (650 nm) is attained after irradiation for 80 seconds.

System 3

This system contains the star-shaped molecule **39** as fixing matrix and the menthone derivative **27** as photochromic compound.

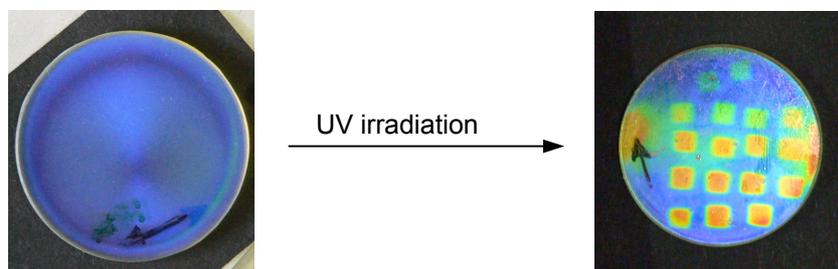


Fig. 123: System 3 (15 weight % **27**) before (left) and after (right) UV irradiation

Plotting of the selective reflections after appropriate exposure for blue, green and red gives the graph in Figure 124.

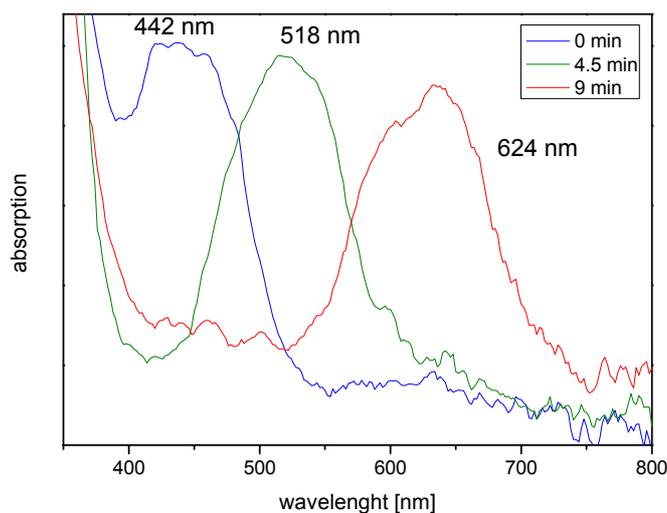


Fig. 124: Absorption curves depending on the exposure time (power of the lamp: 250 W)

The reflection colour can be shifted from blue (442 nm) over green (518 nm) to red (624 nm). However considerably more irradiation time is needed. Approx. 4.5 minutes are required for a green and about 9 minutes for a red colour. These irradiation times are quite long. But it should be kept in mind, that star molecule **39** already contains the chiral element cholesterol and the reflection wavelength of pure **39** is already at 800 nm. Hence at this system the menthone derivative **27** must nearly completely be isomerized to attained the red spectral region. The long exposure times are not so good, but under this point of view quite explainable.

In this work three cholesteric phases could be developed, of which the reflection wavelengths can be shifted from the short-wave to the long-wave visible spectral region by irradiation of the chiral photochromic compounds with UV light. The switching times of the systems 1 and 2 are clearly shorter than those of comparable polymeric systems, which can be up to 160 minutes. Additionally the stability of the liquid crystalline phases could be improved by using glass forming star-shaped molecules, since the fixing properties of the liquid crystalline matrix is missing at most low-molecular systems and thus the written information usually is lost after a time of 20 minutes to 48 hours.

8 Experimenteller Teil

8.1 Geräte, Materialien, Methoden

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Thermomikroskop nach Kofler der Firma Reichert bestimmt. Die angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

Polarimetrie

Die Messung der Drehwerte erfolgte an einem Gerät der Firma Jasco, Typ P-1020. Das Volumen der Küvette betrug 1 ml, die Schichtdicke 10 cm.

Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden an einem Gerät der Firma Finnigan, Typ MAT 8500 mit Datensystem MAT SS 300 gemessen. Die Proben wurden im Direkteinlassverfahren in das Gerät gebracht und mit einer Energie von 70 eV ionisiert. Die Zahlenwerte entsprechen dem Verhältnis m/z . Die relative Signalintensität der Fragmentationssignale ist in Prozent bezogen auf den Basispeak (100%) angegeben.

ESI-Massenspektroskopie

Die Molmassen der Sternmoleküle wurden mit einem Micromass LCT ESI-Massenspektrometer (Direkteinspritzung) bestimmt.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an Geräten der Firma Bruker, AC 300 und Avance 500, aufgenommen. Die Messfrequenzen betragen 300 MHz und 500 MHz für ^1H -NMR Spektren und 75 MHz und 125.76 MHz für ^{13}C -NMR Spektren. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die chemischen Verschiebungen δ sind in [ppm], die Kopplungskonstanten J in [Hz] angegeben. Die Multiplizitäten der Signale sind hinter den Werten der chemischen Verschiebungen angegeben (s = Singulett, d = Dublett, dd = dupliziertes Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, quint = Quintett, hept = Heptett, m = Multipllett). Als Standard wurde das jeweilige deuterierte Lösungsmittelsignal verwendet:

CDCl_3 : $\delta (^1\text{H}) = 7.24 \text{ ppm (s)}$, $\delta (^{13}\text{C}) = 77.0 \text{ ppm (t)}$

DMSO-d_6 : $\delta (^1\text{H}) = 2.50 \text{ ppm (quint)}$, $\delta (^{13}\text{C}) = 39.5 \text{ ppm (hept)}$

Polarisationsheiztischmikroskop

Die flüssigkristallinen Phasen wurden an einem Gerät der Firma Nikon, Typ Diaphot 300 durchgeführt. Die Proben wurden auf einem Heiztisch der Firma Mettler Toledo, Typ FP82 HT mit Steuereinheit FP-90-Central Processor untersucht.

UV/VIS/NIR-Spektroskopie

Die Reflexionswellenlängen wurde an einem Lamda 19 UV/VIS/NIR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer bestimmt. Die Steuerung des Spektrometers erfolgte rechnergestützt.

UV-Lampe

Die Belichtungszeiten wurden mit Hilfe einer UV-Lampe der Firma Hönle AG, Typ UVHand 250 BL, bestimmt (Leistung 250 W, 20 mW/cm² bei 365 nm).

Präzisionsheizplatte

Für eine exakte Proben temperatur wurde eine Präzisionsheizplatte der Firma Gestikeit, Typ PZ-28-2, eingesetzt.

Glasträger

Die Glasträger aus Borofloat[®]-Glas (Durchmesser: 3.0 cm, Dicke: 1.1 mm) wurden von der Firma Irlbacher GmbH bezogen.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die thermischen Eigenschaften wurden mit einer DSC der Firma Perkin Elmer, Typ Diamond DSC, bestimmt (Heizrate 10 K/min bzw. 20 K/min).

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma Mettler Toledo, Typ TGA/SDTA 851, mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

Spincoater

Die Orientierungsschichten wurden mit einem Spincoater der Firma Siemens, Typ Coros OP15 mit CONVAK 1001, auf die Träger aufgetragen.

Reibemaschine

Die Polyimidschichten werden mit einer Reibemaschine LCBM6 der Firma Optron Instruments Inc. mithilfe einer samtbeschichteten Walze gerieben.

Digitalkamera

Die fotografische Dokumentation wurde mit einer Digitalkamera der Firma Panasonic, Modell Lumix DMC-FZ20 durchgeführt. Vor den Aufnahmen wurde jeweils ein manueller Weißabgleich durchgeführt.

Absolute Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Synthesen wurden, falls nicht gesondert aufgeführt, absolute Lösungsmittel verwendet. Dazu wurden die technischen Lösungsmittel in Umlaufdestillen mit dem jeweiligen Trocknungsmittel unter Schutzgasatmosphäre mindestens 24 h erhitzt. Folgende Trocknungsmittel kamen dabei zum Einsatz:

Diethylether: flüssige Kalium / Natrium-Legierung

THF: flüssige Kalium / Natrium-Legierung

Methylenchlorid: Calciumhydrid.

Pyridin: Calciumhydrid

Für die Flash- bzw. MPLC-Chromatografie wurden technische Lösungsmittel durch einfache Destillation gereinigt und eingesetzt.

Dünnschichtchromatografie

Zur Kontrolle von Reaktionen und chromatografischen Fraktionen (Säulenchromatografie, MPLC) wurden Chromatogramme auf Folien, Typ SIL G/UV₂₅₄, Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator der Firma Machery & Nagel (Art.-Nr.: 818133) erstellt. Die jeweiligen Lösungsmittelgemische sind bei den Verbindungen angegeben.

Der Nachweis der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung im UV-Licht bei 254 nm bzw. 360 nm oder durch Besprühen mit Molybdätophosphorsäure Sprüh-

reagenz der Firma Aldrich Chemicals Ltd. (5 %ige ethanolische Lösung von Molybdätdiphosphorsäure).

Säulenchromatografie

Für die Säulenchromatografie mittels Flash-Technik [186] wurde Kieselgel 60, Korngröße 40 - 60 µm (230 - 400 mesh ASTM) der Firma E. Merck, Darmstadt (Art.-Nr.: 514385) verwendet.

Mitteldruckflüssigkeitschromatografie (MPLC)

Für die Trennung der Verbindungen mit der MPLC kam folgendes System von Büchi zum Einsatz:

Chromatografiepumpe: Büchi B-688

Injektionssystem: Büchi 6-Wege-Hahn

Probensammler: Foxy 200

Druck: ca. 15 bar

Säule: Borosilikatsäule der Firma Büchi (460 x 15 mm) ohne Vorsäule

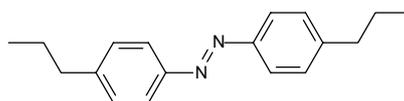
Kieselgel: Nucleoprep® 100-20 (sphärisch), 15-25 µm, Machery-Nagel

8.2 Achirale Photochrome

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 4,4'-Dialkylazobenzole

Die entsprechenden p-Alkylaniline werden mit 4 – 5 Äquivalenten aktiviertem Mangandioxid in Benzol für 8 h unter Rückfluss am Wasserabscheider gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff mit CH_2Cl_2 über eine Fritte (Porengröße 4) abgesaugt und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit Cyclohexan als mobiler Phase gereinigt. Man erhält die 4,4'-Dialkylazobenzole als rot-orange Feststoffe (Ausbeute: 44 – 47%).

4,4'-Dipropylazobenzol

**1**Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2$

Molmasse: 266.39 g/mol

Ansatz: 4-Propylanilin: 1.08 ml (7.4 mmol)
Mangandioxid: 2.90 g (33.3 mmol)

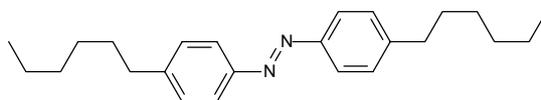
Ausbeute: 453 mg (46%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.97 (t, 7.3 Hz, 6H, CH_3), 1.68 (m, 4H, Ar- CH_2 - CH_2), 2.67 (t, 7.4 Hz, 4H, Ar- CH_2), 7.31 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom}), 7.84 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 13.8 (CH_3), 24.4, 37.9 (CH_2), 122.7, 129.1, 145.9, 151.1 (C_{arom})

MS (m/z %): 266 (51, $\text{M}^{+\bullet}$), 147 (17), 119 (100), 91 (35)

Schmelzpunkt: 82 – 84°C

4,4'-Dihexylazobenzol**2**Summenformel: C₂₄H₃₄N₂

Molmasse: 350.55 g/mol

Ansatz: 4-Hexylanilin: 1.08 ml (5.64 mmol)
Mangandioxid: 2.36 g (27.07 mmol)

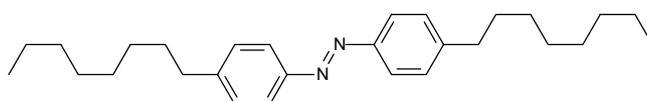
Ausbeute: 464 mg (47%)

¹H-NMR (CDCl₃): 0.89 (t, 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.20 – 1.40 (m, 12H, CH₂), 1.66 (m, 4H, Ar-CH₂-CH₂), 2.68 (t, 7.5 Hz, 4H, Ar-CH₂), 7.30 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom}), 7.83 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom})

¹³C-NMR (CDCl₃): 14.1 (CH₃), 22.6, 29.0, 31.3, 31.7, 36.0 (CH₂), 122.7, 129.1, 146.2, 151.1 (C_{arom})

MS (m/z %): 350 (52, M⁺), 161 (100), 91 (55)

Schmelzpunkt: 36 – 38°C

4,4'-Dioctylazobenzol**3**Summenformel: C₂₈H₄₂N₂

Molmasse: 406.65 g/mol

Ansatz: 4-Octylanilin: 1.35 ml (5.89 mmol)
Mangandioxid: 2.12 g (24.40 mmol)

Ausbeute: 526 mg (44%)

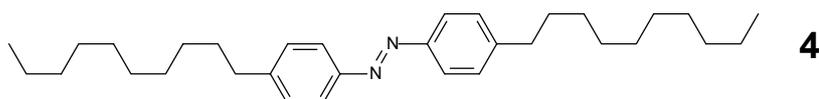
¹H-NMR (CDCl₃): 0.89 (t, 6.6 Hz, 6H, CH₃), 1.20 – 1.40 (m, 20H, CH₂), 1.66 (m, 4H, Ar-CH₂-CH₂), 2.68 (t, 7.5 Hz, 4H, Ar-CH₂), 7.31 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom}), 7.84 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom})

^{13}C -NMR (CDCl_3): 14.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.7, 29.3, 29.3, 29.5, 31.3, 31.9, 35.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 122.7, 129.0, 146.2, 151.0 (C_{arom})

MS (m/z %): 406 (65, $\text{M}^{+\bullet}$), 91 (100)

Schmelzpunkt: 45 – 47°C

4,4'-Didecylazobenzol



Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_2$

Molmasse: 462.76 g/mol

Ansatz: 4-Decylanilin: 1.05 g (4.50 mmol)

Mangandioxid: 1.93 g (22.2 mmol)

Ausbeute: 478 mg (46%)

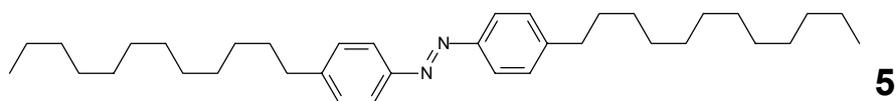
^1H -NMR (CDCl_3): 0.89 (t, 6.6 Hz, 6H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.20 – 1.40 (m, 28H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 1.65 (m, 4H, Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 2.67 (t, 7.5 Hz, 4H, Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 7.30 (d, 8.4 Hz, 4 H_{arom}), 7.83 (d, 8.4 Hz, 4 H_{arom})

^{13}C -NMR (CDCl_3): 14.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.7, 29.3, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 31.3, 31.9, 35.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 122.7, 129.0, 146.2, 151.0 (C_{arom})

MS (m/z %): 462 (95, $\text{M}^{+\bullet}$), 91 (100)

Therm. Verhalten: Cr 42 Sm 55 I

4,4'-Didodecylazobenzol



Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2$

Molmasse: 518.87 g/mol

Ansatz: 4-Dodecylanilin: 1.10 g (7.40 mmol)
Mangandioxid: 1.73 g (19.87 mmol)

Ausbeute: 490 mg (45%)

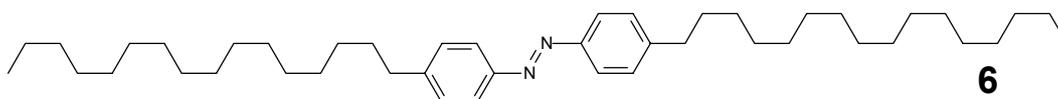
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.89 (t, 6.3 Hz, 6H, CH_3), 1.20 – 1.40 (m, 36H, CH_2), 1.66 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.68 (t, 7.2 Hz, 4H, Ar- CH_2), 7.30 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom}), 7.83 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14.1 (CH_3), 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.3, 31.9, 35.9 (CH_2), 122.7, 129.0, 146.2, 151.0 (C_{arom})

MS (m/z %): 518 (100, $\text{M}^{+\bullet}$), 91 (71)

Therm. Verhalten: Cr 56 Sm 60 I

4,4'-Dihexadecylazobenzol



Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{N}_2$

Molmasse: 631.08 g/mol

Ansatz: 4-Hexadecylanilin: 1.00 g (3.15 mmol)
Mangandioxid: 1.19 g (13.73 mmol)

Ausbeute: 467 mg (47%)

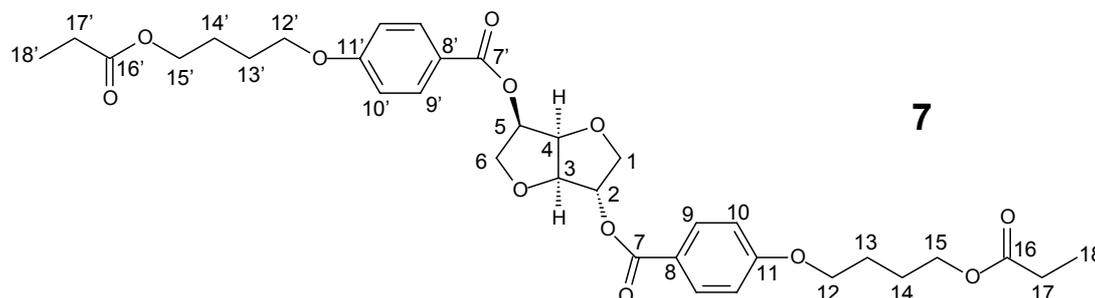
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.87 (t, 6.3 Hz, m, 6H, CH_3), 1.20 – 1.40 (m, 52H, CH_2), 1.64 (m, 4H, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.66 (t, 7.5 Hz, 4H, Ar- CH_2), 7.29 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom}), 7.81 (d, 8.4 Hz, 4H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14.1 (CH_3), 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 31.3, 31.9, 35.9 (CH_2), 122.7, 129.0, 146.2, 151.0 (C_{arom})

MS (m/z %): 630 (100, $\text{M}^{+\bullet}$), 91 (29)

Therm. Verhalten: Cr 70 Sm 75 I

8.3 Isosorbid-Bispropionat

Summenformel: C₃₄H₄₂O₁₂

Molmasse: 642.70 g/mol

In 50 ml Methanol p.a. werden 2.23 g Isosorbid-Bisacrylat (3.46 mmol) und 25 mg 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol gelöst. Nach Zugabe von 55 mg Pd/C-Katalysator (10%) wird für 18 h unter H₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Kieselgel wird am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit Toluol/EE 3:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 2.14 g **7** als klare Flüssigkeit (Ausbeute: 95%).

NMR-Daten:

Position	¹ H	¹³ C	Position	¹ H	¹³ C
1 ^{a)}	4.02 (m, 2H)	70.6	10 / 10'	6.86 (d, 9.0 Hz, 2H) 6.88 (d, 9.0 Hz, 2H)	114.1
2 ^{b)}	5.42 (d, 2.6 Hz, 1H)	78.2	11 / 11'	-	162.9
3 ^{c)}	5.00 (t, 5.0 Hz, 1H)	81.1	12 / 12'	4.02 (m, 4H)	67.5
4 ^{c)}	4.64 (d, 4.7 Hz, 1H)	86.1	13 / 13' ^{d)}	1.83 (m, 4H)	25.7
5 ^{b)}	5.36 (q, 5.3 Hz, 1H)	74.2	14 / 14' ^{d)}	1.83 (m, 4H)	25.3
6 ^{a)}	4.02 (m, 2H)	73.5	15 / 15'	4.12 (2t, 6.3 Hz, 4H)	63.7
7 / 7'	-	165.2 165.6	16 / 16'	-	174.4
8 / 8'	-	121.7 121.8	17 / 17'	2.29 (2q, 7.5 Hz, 4H)	27.5
9 / 9'	7.92 (d, 9.0 Hz, 2H) 7.99 (d, 9.0 Hz, 2H)	131.8	18 / 18'	1.11 (2t, 7.5 Hz, 6H)	9.1

Tab. 4: 2D-Zuordnung von **7** in CDCl₃, ^{a), b), c), d)} Zuordnungen austauschbar [187]

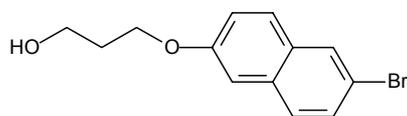
MS (m/z %): 642 (2, M⁺), 376 (30), 250 (17), 249 (100), 129 (81), 121 (52),
110 (46), 57 (49), 55 (32)

R_f-Wert: 0.43 (Toluol/EE 3:1)

[α]_D³³: -32.5° (c = 8.6, CH₂Cl₂)

8.4 Synthese der Flügelgruppen mit Vorstufen

6-Brom-2-(3'-hydroxy-1'-propyloxy)-naphthalin



8

Summenformel: C₁₃H₁₃BrO₂ Molmasse: 281.15 g/mol

5 g 6-Brom-2-naphthol (22.4 mmol) werden in 50 – 100 ml abs. THF gelöst. Es werden 15.5 ml Tetraethylammoniumhydroxid Lsg. (22.4 mmol, ~25 %ig, ~1.5 M in Methanol, Fa. Fluka) zugegeben und ca. 15 min gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 ml abs. DMF aufgenommen. Es werden 2.53 ml 3-Brom-1-propanol (29.1 mmol) zuge-
tropft und die Lösung 15 h bei 92°C gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der abgekühlte Ansatz auf 350 ml Diethylether gegossen und fünfmal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Kieselgel/Na₂SO₄ filtriert und das Lsm. am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt.

Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit CHCl₃/EE 15:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 5.28 g **8** als hellbraunen Feststoff (Ausbeute: 84%).

¹H-NMR (CDCl₃): 1.86 (s, 1H, -OH), 2.08 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.88 (t, 5.7 Hz, 2H, CH₂-OH), 4.19 (t, 6.0 Hz, 2H, Ar-O-CH₂), 7.08 (d, 2.4 Hz, 1H_{arom}), 7.13 (dd, 9.0 Hz, 2.4 Hz, 1H_{arom}), 7.47 (dd, 8.7 Hz, 1.8 Hz, 1H_{arom}), 7.55 (d, 8.7 Hz, 1H_{arom}), 7.61 (d, 9.0 Hz, 1H_{arom}), 7.88 (d, 1.8 Hz, 1H_{arom})

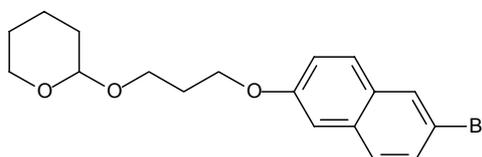
^{13}C -NMR (CDCl_3): 31.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 60.2 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 65.6 (Ar-O-CH_2), 106.6, 117.1, 119.8, 128.3, 128.5, 129.6, 130.0, 133.0, 157.0 (C_{arom})

MS (m/z %): 282 (42, M^{++}), 280 (44, M^{++}), 224 (99), 222 (100), 144 (18), 143 (18), 115 (33), 114 (22)

R_f -Wert: 0.34 (CHCl_3/EE 15:1)

Schmelzpunkt: 94 – 96°C

6-Brom-2-[3'-(2''-tetrahydropyranyloxy)-1'-propyloxy]-naphthalin



9

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrO}_3$

Molmasse: 365.26 g/mol

3.6 g **8** (12.79 mmol) und 220 mg p-Toluolsulfonäure (1.28 mmol) werden in 50 ml abs. THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 1.86 ml 3,4-Dihydro-2H-pyran (19.2 mmol) langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man 24 h bei Raumtemperatur rühren.

Zur Aufarbeitung wird CHCl_3 (100 ml) zugegeben und mit je 100 ml halbges. NaCl-Lsg, 5%ige NaOH-Lsg. und ges. NaCl-Lsg gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und das Lsm. am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit CHCl_3/EE 25:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 4.2 g **9** als weißen Feststoff (Ausbeute: 90%).

^1H -NMR (CDCl_3): 1.40 – 1.90 (m, 6H, $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.11 (m, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.49 + 3.85 (2m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O-CH-O-CH}_2$), 3.59 + 3.96 (2dt, 9.9 Hz, 6.3 Hz, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}$), 4.13 (t, 6.3 Hz, Ar-O-CH_2), 4.60 (m, 1H, O-CH-O), 7.04 (d, 2.4 Hz, 1H_{arom}), 7.13 (dd, 9.0 Hz, 2.4 Hz, 1H_{arom}), 7.44 (dd, 8.7 Hz, 2.0 Hz, 1H_{arom}), 7.51 (d, 8.7 Hz, 1H_{arom}), 7.55 (d, 9.0 Hz, 1H_{arom}), 7.84 (d, 2.0 Hz, 1H_{arom})

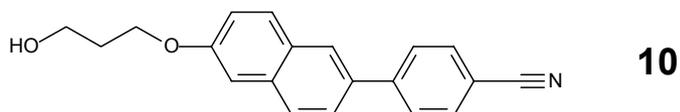
^{13}C -NMR (CDCl_3): 19.5, 25.3, 29.4, 30.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 62.1, 63.8, 64.8 ($\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 98.7 ($\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H-O}$), 106.3, 116.7, 119.8, 128.1, 128.2, 129.3, 129.4, 129.7, 132.8, 157.1 (C_{arom})

MS (m/z %): 366 (10, $\text{M}^{+\bullet}$), 364 (9, $\text{M}^{+\bullet}$), 282 (24), 280 (24), 266 (16), 264 (27), 224 (96), 222 (100), 184 (16), 144 (10), 143 (30), 115 (21), 87 (17), 85 (39), 84 (15), 55 (16)

R_f -Wert: 0.66 (CHCl_3/EE 25:1)

Schmelzpunkt: 96 – 98°C

6-(4''-Cyanophenyl)-2-(3'-hydroxy-1'-propyloxy)-naphthalin



Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ Molmasse: 303.36 g/mol

In einem 250 ml Kolben mit Gasanschluss werden 3.8 g **9** (10.41 mmol) und 2.6 g 4-Cyanophenylborsäurepinacolester (11.45 mmol) eingewogen. Die Edukte werden unter Argon-Atmosphäre in 20 ml 2 M K_2CO_3 -Lsg. und 30 ml Toluol gelöst. Zusätzlich wird je eine Spatelspitze der Phasentransfer-Katalysatoren Tetra-n-butylammoniumchlorid, Benzyltriethylammoniumchlorid und Methyltriheptylammoniumchlorid zugegeben. Unter Argonbegasung werden 168 mg o-Tolylphosphan (0.55 mmol) zugegeben. Zum Entgasen der Reaktionslösung wird diese zweimal mit flüssigem Stickstoff eingefroren, am Hochvakuum evakuiert, mit Methanol aufgetaut und mit Argon begast. Danach werden 45 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.2 mmol) unter Schutzgas zugegeben. Anschließend wird die Sequenz zum Entgasen wiederholt. Der Ansatz wird 18 h bei 65°C gerührt.

Nach Abkühlen und Phasenseparation wird die wässrige Phase dreimal mit 50 ml EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt, über Alox[®] N filtriert und anschließend zur Trockne eingengt.

Zum Abspalten der Schutzgruppe wird das Rohprodukt in 150 ml THF aufgenommen und nach Zugabe von 50 ml Wasser und 2 ml konz. Salzsäure bei 40°C über Nacht gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit 50 ml EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 10:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 2.83 g **10** als weißen Feststoff (Ausbeute: 90%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 1.95 (m, 2H, O- CH_2 - CH_2 - CH_2 -O), 3.62 (m, 2H, CH_2 -OH), 4.18 (t, 6.3 Hz, 2H, Ar-O- CH_2), 4.61 (t, 5.1 Hz, 1H, OH), 7.21 (dd, 9.0 Hz, 2.4 Hz, 1H_{arom}), 7.37 (d, 2.4 Hz, 1H_{arom}), 7.83 (dd, 8.4 Hz, 2.0 Hz, 1H_{arom}), 7.94 (m, 6H_{arom}), 8.25 (d, 2.0 Hz, 1H_{arom})

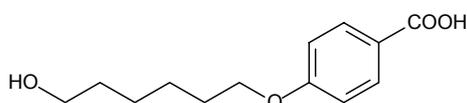
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 32.1 (CH_2 - CH_2 - CH_2), 57.3 (CH_2 -OH), 64.8 (Ar-O- CH_2), 106.4, 109.6 (C_{arom}), 118.0 (CN), 119.5, 125.0, 126.1, 127.4, 127.6, 128.5, 130.0, 132.8, 133.0, 134.3, 144.6, 157.3 (C_{arom})

MS (m/z %): 303 (51, $\text{M}^{+\bullet}$), 246 (21), 245 (100), 216 (18)

R_f -Wert: 0.4 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 10:1)

Therm. Verhalten: Cr 129 N 197 I (Polarisationsmikroskop, 10 K/min)

4-(6'-Hydroxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure



11

Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$

Molmasse: 238.28 g/mol

27.6 g p-Hydroxybenzoesäure (0.2 mol) werden in 300 ml Ethanol p.a. gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 22.4 g KOH (0.4 mol) in 50 ml H_2O gegeben. Nach Zugabe von 1.7 g Kaliumiodid (0.01 mol) wird der Ansatz zum Sieden erhitzt und es werden langsam 29.4 ml 6-Chlorhexanol (0.22 mol) zugegeben. Die Lösung wird 20 h unter Rückfluss gerührt.

Nach dem Abkühlen wird der Ansatz am Rotationsverdampfer i. Vak. eingengt, der Rückstand mit 300 ml Wasser aufgenommen, dreimal mit 200 ml Diethylether extrahiert und die wässr. Phase mit konz. Salzsäure angesäuert. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und aus Ethanol p.a. umkristallisiert. Man erhält 29.3 g **11** als weißen Feststoff (Ausbeute: 61%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 1.23 – 1.50 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 1.70 (m, 2H, Ar-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.39 (t, 6.0 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.00 (t, 6.6 Hz, 2H, Ar-O- CH_2), 4.38 (s, 1H, OH), 6.98 (d, 9.0 Hz, 2H_{arom}), 7.87 (d, 9.0 Hz, 2H_{arom}), 12.45 (s, 1H, COOH)

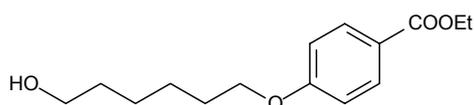
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 25.3, 25.4, 28.7, 32.5 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 60.7 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 67.8 (Ar-O- CH_2), 114.2, 122.8, 131.4, 162.4 (C_{arom}), 167.1 (COOH)

MS (m/z %): 238 (4, M^{+}), 138 (90), 121 (100), 93 (22), 65 (21), 39 (15)

R_f -Wert: 0.3 (H/EE 1:1)

Schmelzpunkt: 139 – 141°C [133]

4-(6'-Hydroxy-1'-hexyloxy)-benzoesäureethylester



12

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$

Molmasse: 266.34 g/mol

5 g p-Hydroxybenzoesäureethylester (30.12 mmol) werden in 300 ml Cyclohexanon gelöst. Zu dieser Lösung werden 12.5 g K_2CO_3 (90.36 mol), 750 mg KI (4.52 mmol) und 12 ml 6-Chlorhexanol (90.36 mmol) gegeben. Die Reaktion wird 16 h unter Rückfluss gerührt. Danach wird der Feststoff abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt.

Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 2:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 7.2 g **12** als ölige Substanz (Ausbeute: 90%).

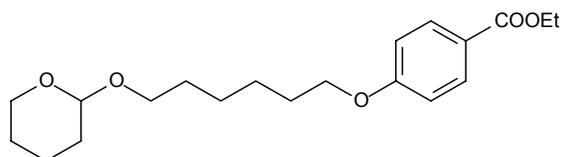
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.32 (t, 7.1 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.35 – 1.60 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), 1.75 (m, 2H, $\text{Ar-O-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.13 (s, 1H, OH), 3.59 (t, 6.5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.94 (t, 6.5 Hz, 2H, Ar-O-CH_2), 4.28 (q, 7.1 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 6.84 (d, 9.0 Hz, 2H_{arom}), 7.92 (d, 9.0 Hz, 2H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14.2 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 25.4, 25.7, 29.0, 32.5 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 60.5 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 62.5 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 67.9 (Ar-O-CH_2), 113.9, 122.5, 131.4, 162.7 (C_{arom}), 166.4 (COOR)

MS (m/z %): 266 (35, $\text{M}^{+\bullet}$), 221 (14), 166 (58), 138 (93), 121 (100), 98 (18), 83 (25), 65 (17), 55 (45), 41 (31)

R_f -Wert: 0.48 (H/EE 1:1)

4-[6'-(2''-Tetrahydropyranyloxy)-1'-hexyloxy]-benzoesäureethylester



13

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$

Molmasse: 350.46 g/mol

4.5 g **12** (16.92 mmol) und 582 mg p-Toluolsulfonäure (2.28 mmol) werden in 100 ml abs. Diethylether vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 2.3 ml 3,4-Dihydro-2H-pyran (25.38 mmol) langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man 24 h bei Raumtemperatur rühren.

Zur Aufarbeitung wird mit je 50 ml halbges. NaCl-Lsg, 5%ige NaOH-Lsg. und ges. NaCl-Lsg gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und das Lsm. am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt.

Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 2:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 5.86 g **13** als klare Flüssigkeit (Ausbeute: 99%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.24 (t, 7.1 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.30 – 1.76 (m, 14H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.26 + 3.36 + 3.62 + 3.73 (4m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O-CH-O-CH}_2$), 3.85 (t,

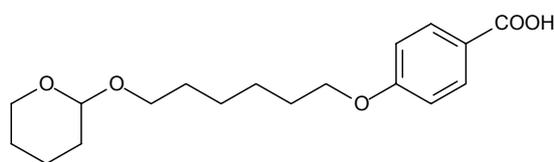
6.5 Hz, 2H, Ar-O-CH₂), 4.20 (q, 7.1 Hz, 2H, CH₂-CH₃), 4.44 (m, 1H, O-CH-O), 6.76 (d, 8.9 Hz, 2H_{arom}), 7.85 (d, 8.9 Hz, 2H_{arom})

¹³C-NMR (CDCl₃): 14.0 (CH₂-CH₃), 19.3, 25.2, 25.5, 25.7, 28.7, 29.3, 30.4 (CH₂-CH₂), 60.1, 61.9, 67.0, 67.7 (O-CH₂), 98.5 (O-CH-O), 113.6, 122.3, 131.1, 162.5 (C_{arom}), 165.9 (COOR)

MS (m/z %): 350 (17, M⁺), 321 (12), 249 (15), 221 (13), 179 (19), 166 (39), 138 (39), 121 (58), 85 (100), 83 (26), 67 (13), 55 (45), 41 (57)

R_f-Wert: 0.85 (H/EE 1:1)

4-[6'-(2''-Tetrahydropyranoxy)-1'-hexyloxy]-benzoesäure



14

Summenformel: C₁₈H₂₆O₅

Molmasse: 322.40 g/mol

5.15 g **13** (14.71 mmol) werden in 150 ml MeOH gelöst, eine Lösung von 5.6 g KOH (155.56 mmol) in 6 ml H₂O zugegeben und über Nacht unter Rückfluss gerührt.

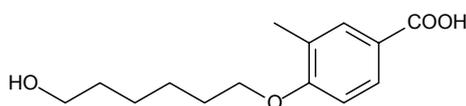
Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen und unter Eiskühlung mit 5%iger Salzsäure angesäuert. Der gelartige Niederschlag wird durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert, über Kieselgel/Na₂SO₄ filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt

Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 2:1 → H/EE 1:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 4.5 g **14** als weißen Feststoff (Ausbeute: 95%).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.30 – 1.75 (m, 14H, CH₂), 3.30 + 3.39 + 3.60 + 3.71 (4m, 4H, CH₂-O-CH-O-CH₂), 4.00 (t, 6.4 Hz, 2H, Ar-O-CH₂), 4.51 (m, 1H, O-CH-O), 6.97 (d, 8.8 Hz, 2H_{arom}), 7.88 (d, 8.8 Hz, 2H_{arom}), 12.58 (s, 1H, COOH)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6):	19.2, 25.1, 25.3, 25.5, 28.5, 29.2, 30.3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 61.2, 66.5, 67.7 ($\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 97.9 ($\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H-O}$), 114.1, 122.8, 131.3, 162.3 (C_{arom}), 167.0 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$)
MS (m/z %):	322 (39, $\text{M}^{+\bullet}$), 266 (24), 222 (28), 221 (30), 185 (38), 139 (35), 138 (100), 121 (20), 85 (79), 83 (29), 55 (39), 41 (24)
R_f -Wert:	0.22 (H/EE 1:1)
Schmelzpunkt:	82 – 85°C

4-(6'-Hydroxy-1'-hexyloxy)-3-methylbenzoesäure

**15**Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$

Molmasse: 252.31 g/mol

5.2 g p-Hydroxy-3-methylbenzoesäure (34.21 mmol) werden in 300 ml Cyclohexanon gelöst. Zu dieser Lösung werden 14.2 g K_2CO_3 (102.63 mmol), 852 mg KI (5.13 mmol) und 13.63 ml 6-Chlorhexanol (102.63 mmol) gegeben. Die Reaktion wird 16 h unter Rückfluss gerührt. Danach wird der Feststoff abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in 250 ml Methanol aufgenommen, eine Lösung aus 10 g KOH (178.57 mmol) in 10 ml Wasser zugegeben und 3 h unter Rückfluss gerührt.

Nach dem Abkühlen wird der Ansatz am Rotationsverdampfer i. Vak. eingengt, der Rückstand mit 100 ml Wasser aufgenommen, dreimal mit 30 ml Diethylether extrahiert und die wässr. Phase mit konz. Salzsäure angesäuert. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und aus Isopropanol p.a. umkristallisiert. Man erhält 7.24 g **15** als weißen Feststoff (Ausbeute: 84%).

^1H -NMR (DMSO- d_6):	1.40 (m, 6H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$), 1.72 (m, 2H, Ar-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 2.16 (s, 3H, Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 3.39 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$), 3.99 (t, 6.4 Hz, 2H, Ar-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 4.35 (s, 1H, $\underline{\text{O}}\text{H}$), 6.95 (d, 8.5 Hz, 1 H_{arom}), 7.72 (dd, 2.0 Hz, 0.7 Hz, 1 H_{arom}), 7.77 (dd, 8.5 Hz, 2.0 Hz, 1 H_{arom}), 12.49 (s, 1H, $\underline{\text{C}}\text{OOH}$)
-----------------------------------	---

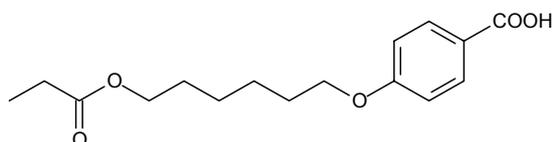
^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 15.9 (Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.3, 25.5, 28.7, 32.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 60.7 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -OH), 67.7 (Ar-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 110.5, 122.3, 125.7, 129.2, 131.5, 160.4 (C_{arom}), 167.2 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

MS (m/z %): 252 (16, $\text{M}^{+\bullet}$), 152 (100), 135 (15), 107 (12), 83 (28), 55 (44), 41 (23)

R_f -Wert: 0.29 (H/EE 2:1)

Schmelzpunkt: 97 – 103°C

4-(6'-Propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure



16

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$

Molmasse: 294.34 g/mol

In 200 ml abs. THF werden 15 g **11** (62.95 mmol) und 8.76 ml N,N-Dimethylanilin (69.25 mmol) gelöst. Zu dieser Lösung werden 6.6 ml Propionylchlorid (75.54 mmol) langsam zugetropft. Der Ansatz wird 16 h bei 50°C gerührt.

Dann wird die Reaktionslösung auf 500 ml Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und aus 75 ml Isopropanol p.a. umkristallisiert. Man erhält 16.3 g **16** als weißen Feststoff (Ausbeute: 88%).

^1H -NMR (DMSO- d_6): 1.00 (t, 7.5 Hz, 3H, CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.27 – 1.48 (m, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 1.57 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - CH_2 -O-CO), 1.71 (m, 2H, Ar-O- CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 2.27 (q, 7.5 Hz, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - CH_3), 4.00 (m, 4H, O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 6.98 (d, 9.0 Hz, 2 H_{arom}), 7.88 (d, 9.0 Hz, 2 H_{arom}), 12.57 (s, 1H, $\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

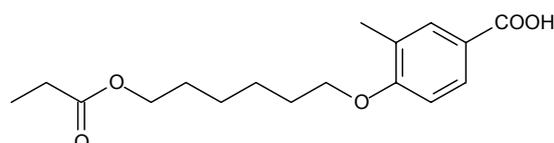
^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 9.0 (CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.1, 26.8, 28.1, 28.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 63.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -O-CO), 67.7 (Ar-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 114.1, 122.8, 131.3, 162.3 (C_{arom}), 167.0 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$), 173.6 ($\underline{\text{C}}\text{OOR}$)

MS (m/z %): 294 (27, M⁺), 137 (17), 138 (93), 121 (61), 83 (66), 82 (17), 75 (17), 67 (19), 65 (26), 57 (75), 55 (100), 41 (35)

R_f-Wert: 0.6 (H/EE 2:1)

Therm. Verhalten: Cr 96 N 118 I (Polarisationsmikroskop, 10 K/min)

3-Methyl-4-(6'-propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure



17

Summenformel: C₁₇H₂₄O₅

Molmasse: 308.37 g/mol

In 50 ml abs. THF werden 3 g **15** (11.9 mmol) und 1.7 ml N,N-Dimethylanilin (13.1 mmol) gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.3 ml Propionylchlorid (14.29 mmol) langsam zugetropft. Der Ansatz wird 16 h bei 50°C gerührt.

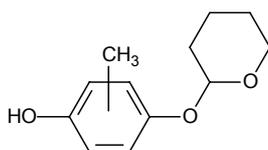
Dann wird die Reaktionslösung auf 100 ml Eiswasser gegossen. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und aus Isopropanol p.a. umkristallisiert. Man erhält 3.5 g **17** als weißen Feststoff (Ausbeute: 95%).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.00 (t, 7.5 Hz, 3H, CH₂-CH₃), 1.30 – 1.50 (m, 4H, CH₂-CH₂), 1.58 (m, 2H, CH₂-CH₂-O-CO), 1.74 (m, 2H, Ar-O-CH₂-CH₂), 2.16 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.27 (q, 7.5 Hz, 2H, CH₂-CH₃), 4.01 (m, 4H, O-CH₂), 6.97 (d, 8.6 Hz, 1H_{arom}), 7.72 (dd, 2.2 Hz, 0.8 Hz, 1H_{arom}), 7.76 (dd, 8.6 Hz, 2.2 Hz, 1H_{arom}), 12.48 (s, 1H, COOH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆): 9.0 (CH₂-CH₃), 15.8 (Ar-CH₃), 25.1, 25.2, 26.8, 28.1, 28.4 (CH₂-CH₂), 63.6 (CH₂-O-CO), 67.6 (Ar-O-CH₂), 110.5, 122.2, 125.7, 129.2, 131.5, 160.3 (C_{arom}), 167.1 (COOH), 173.6 (COOR)

MS (m/z %):	308 (11, M ⁺), 152 (84), 135 (22), 107 (15), 83 (63), 77 (18), 75 (16), 57 (100), 55 (96), 41 (48)
R _f -Wert:	0.7 (H/EE 2:1)
Schmelzpunkt:	83 – 85°C

2(3)-Methyl-4-(2'-tetrahydropyranyloxy)-phenol

**18**Summenformel: C₁₂H₁₆O₃

Molmasse: 208.25 g/mol

37.2 g Methylhydrochinon (0.3 mol) werden mit 600 mg p-Toluolsulfonsäure (3.4 mmol) in 300 ml abs. Diethylether vorgelegt. Es werden 27.2 ml 3,4-Dihydro-2H-pyran (0.3 mol) langsam zugetropft. Die Reaktion wird zur Vervollständigung 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

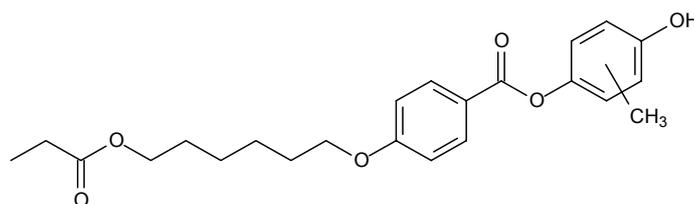
Zur Aufarbeitung wird die Lösung dreimal mit einer Lösung von 8 g NaOH (0.2 mol) und 0.8 g NaHSO₃ in 100 ml Wasser extrahiert und die wässr. Phase mit 50 ml Diethylether gewaschen. Die wässr. Phase wird mit Eisessig auf pH=5 angesäuert und dreimal mit 100 ml CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kieselgel/Na₂SO₄ filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 4:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 31.2 g **18** als hellbraunes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert (Ausbeute: 50%).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.45 – 1.92 (m, 6H, CH-CH₂-CH₂-CH₂), 2.10 + 2.13 (2s, 3H, CH₃), 3.49 + 3.80 (2m, 2H, O-CH₂), 5.20 (2m, 1H, O-CH-O), 6.47 – 6.85 (m, 3_{H_{arom}}), 8.84 (2s, 1H, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆): 16.1, 16.2 (Ar-CH₃), 18.8, 19.0, 24.9, 24.9, 30.2, 30.4 (CH₂-CH₂), 61.4, 61.6 (O-CH₂), 96.8, 97.0 (O-CH-O), 112.7, 114.8, 114.9, 116.6, 117.2, 119.4, 124.5, 128.0, 147.5, 149.2, 150.2, 151.8 (C_{arom})

MS (m/z %):	208 (6, M ⁺), 125 (15), 124 (100), 85 (37), 67 (16), 41 (17)
R _f -Wert:	0.53 (H/EE 2:1)
Schmelzpunkt:	38 – 43°C [133]

4-(6'-Propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure-4''-hydroxy-2''(3'')-methylphenylester

**19**Summenformel: C₂₃H₂₈O₆

Molmasse: 400.47 g/mol

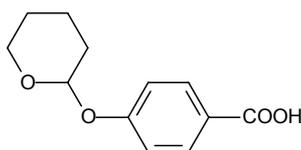
In 70 ml abs. CH₂Cl₂ werden 6.79 g 2(3)-Methyl-4-(2'-tetrahydropyranyloxy)-phenol (**18**) (23.08 mmol), 4.8 g 4-(6'-Propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure (**16**) (23.08 mmol) und 330 mg DMAP (2.7 mmol) vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 5.73 g DCC (27.7 mmol) zugegeben, 30 min bei 0°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei N,N'-Dicyclohexylharnstoff ausfällt. Der Ansatz wird über eine Glasfritte und über Kieselgel filtriert, wobei mit genügend CH₂Cl₂ nachgewaschen wird, und anschließend am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt.

Der Rückstand wird zum Abspalten der Schutzgruppe in 50 ml THF aufgenommen. Nach Zugabe einer Lösung von 6 g Oxalsäure in 60 ml Wasser wird weiteres THF zugegeben bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird bei 40 – 50°C über Nacht gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kieselgel/Na₂SO₄ filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit CH₂Cl₂/EE 20:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 8.3 g **19** als hellbraunes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert (Ausbeute: 90%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6):	1.01 (t, 7.5 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.33 – 1.49 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.59 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO}$), 1.74 (m, 2H, Ar-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.04 + 2.13 (2s, 3H, CH_3), 2.28 (q, 7.5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.97 – 4.08 (m, 4H, O- CH_2), 6.60 – 6.94 (m, 3H _{arom}), 7.07 (2d, 8.7 Hz, 9.0 Hz, 2H _{arom}), 8.04 (2d, 8.7 Hz, 9.0 Hz, 2H _{arom}), 9.35 (s, 1H, OH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6):	9.0, ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 15.9, 15.9 (Ar- CH_3), 25.1, 25.1, 26.8, 28.1, 28.4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 63.6 ($\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 67.8 (Ar-O- CH_2); 113.2, 114.5, 114.6, 114.6, 117.0 119.4, 120.9, 121.1, 122.7, 123.5, 124.7, 130.5, 131.7, 131.8, 141.5, 142.5, 153.0, 155.0, 162.9, 163.0 (C _{arom}), 164.2, 164.6 (COOR), 173.6 ($\text{CO-CH}_2\text{-CH}_3$)
MS (m/z %):	400 (3, M ⁺), 278 (20), 277 (100), 121 (58)
R _f -Wert:	0.66 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 10:1)
Schmelzpunkt:	75 – 76°C

4-(2'-Tetrahydropyranoxy)-benzoesäure



20

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$

Molmasse: 222.24 g/mol

8.3 g p-Hydroxybenzoesäureethylester (50 mmol) und 150 mg p-Toluolsulfonsäure (0.87 mmol) werden in 50 ml abs. Diethylether gelöst. Innerhalb von 30 min werden 6.8 ml (75 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran zugetropft. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird zweimal mit 20 ml einer wässr. Lösung von 3 g NaOH und 0.30 g NaHCO_3 und einmal mit 25 ml Wasser extrahiert. Anschließend wird über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak.

entfernt. Man erhält 12.3 g 4-(2'-Tetrahydropyranloxy)-benzoesäureethylester als gelbes Öl (Ausbeute: 98%).

Zur Esterhydrolyse werden 12.3 g des Zwischenproduktes in 200 ml Methanol aufgenommen, mit 11.20 g KOH (0.20 mol) gelöst in 10 ml Wasser versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der Rückstand in 150 ml 0.5 M NaOH aufgenommen. Die Lösung wird dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert und anschließend mit konzentrierter HCl bis pH~5 angesäuert. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 10 g **20** als weißen Feststoff (Ausbeute:90%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 1.40 – 1.90 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.55 + 3.71 (2m, 2H, O- CH_2), 5.55, (m, 1H, O- CH-O), 7.08, (d, 8.9 Hz, 2H_{arom}), 7.89 (d, 8.9 Hz, 2H_{arom}), 12.62 (s, 1H, COOH)

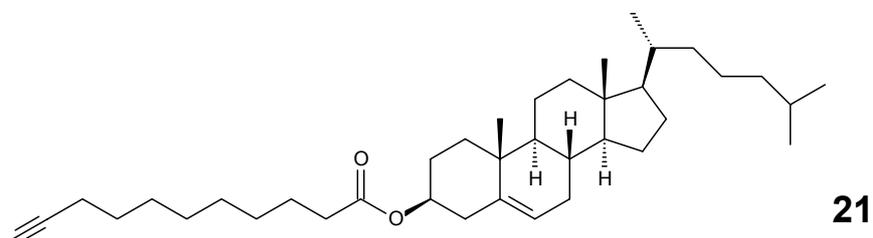
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 18.5, 24.6, 29.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 61.7 (O- CH_2), 95.6 (O- CH-O), 115.9, 123.8, 131.2, 160.2 (C_{arom}), 167.0 (COOH)

MS (m/z %): 222 (2, $\text{M}^{+\bullet}$), 138 (5), 121 (12), 85 (100), 67 (10), 57 (15), 55 (9), 43 (13), 39 (5)

R_f-Wert: 0.81 (H/EE 3:2)

Schmelzpunkt: 147°C

10-Undecinsäurecholesterylester



Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_2$

Molmasse: 550.91 g/mol

5 g 10-Undecinsäure (27 mol) werden in 50 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert. Es werden 22 ml Oxalylchlorid (270 mmol) und 3 Tropfen DMF zugegeben und für 4 h unter

Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Lösung am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Durch zusätzliches Reinigen im Hochvakuum werden restliche Spuren von Thionylchlorid vom entstandenen Säurechlorid entfernt.

Zur Veresterung wird das Säurechlorid in 100 ml abs. CH_2Cl_2 aufgenommen und es werden 15.6 g Cholesterol (40.5 mmol) zugegeben. Zu dieser Lösung werden 4.55 ml NEt_3 (32.4 mmol) langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz für 3 d bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung werden ca. 15 g Kieselgel 60 dazugegeben und der Ansatz am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}$ 1:1 als mobiler Phase. Man erhält 14.16 g **21** als wachsartigen, weißen Feststoff (Ausbeute: 95%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.65 (s, 3H), 0.84 (2d, 6.6 Hz, 6H), 0.89 (d, 6.3 Hz, 3H), 0.93 – 1.67 (m, 36H), 1.73 – 2.03 (m, 6H), 2.10 – 2.34 (m, 6H), 4.59 (m, 1H, H-3 Cholesterol), 5.35 (m, 1H, $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$)

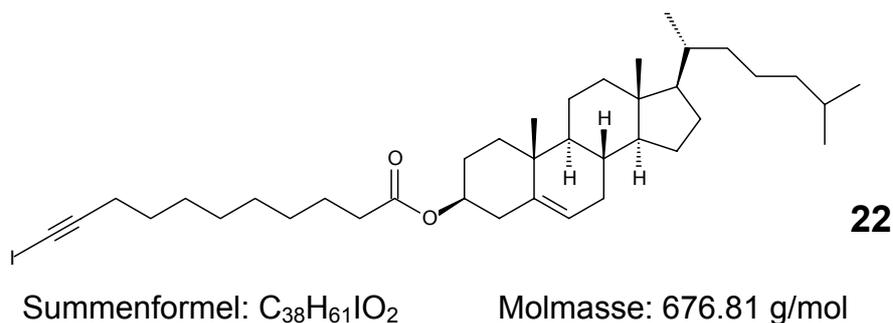
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 11.8, 18.4, 18.7, 19.3, 21.0, 22.6, 22.8, 23.8, 24.3, 25.0, 27.8, 28.0, 28.2, 28.4, 28.7, 28.9, 29.0, 29.1, 31.9, 31.9, 34.7, 35.8, 36.2, 36.6, 37.0, 38.2, 39.5, 39.7, 42.3, 50.0, 56.1, 56.7, 68.1 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 73.7 (C-3 Cholesterol), 84.6 ($\underline{\text{C}}\equiv\text{CH}$), 122.6 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 139.7 ($\underline{\text{C}}=\text{CH}$), 173.2 ($\underline{\text{C}}\text{OOR}$)

MS (m/z %): 551 (2, M^{++}), 368 (100), 247 (13), 147 (30), 145 (22), 95 (22), 93 (15), 81 (35), 69 (17), 67 (15), 57 (17), 55 (22), 43 (20)

R_f -Wert: 0.47 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}$ 1:1)

$[\alpha]_D^{29}$: -20.7° (c = 10.4, CH_2Cl_2)

Therm. Verhalten: Cr 52 Ch 75 I (Polarisationsmikroskop, 10 K/min)

11-Iod-10-undecinsäurecholesterylester

In einem mit Alufolie umwickelten Rundkolben werden unter Schutzgas 10 g 10-Undecinsäurecholesterylester (**21**) (18 mmol) in 100 ml abs. THF gelöst. Nach Abkühlen auf ca $-10^{\circ}C$ werden 5.28 g N-Iodsuccinimid (23.4 mmol) und 3.98 g $AgNO_3$ (23.4 mmol) zugegeben und es wird für 4 h gerührt.

Danach werden zur Reaktionslösung 20 ml ges. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. und anschließend 300 ml Wasser zugegeben. Es wird dreimal mit 100 ml Cyclohexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingeeengt.

Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit CH_2Cl_2/CH 1:3 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 10.97 g **22** als wachsartigen, weißen Feststoff (Ausbeute: 90%).

1H -NMR ($CDCl_3$): 0.66 (s, 3H), 0.84 + 0.85 (2d, 6.6 Hz, 6H), 0.89 (d, 6.3 Hz, 3H), 0.92 – 1.64 (m, 36H), 1.72 – 2.05 (m, 5H), 2.19 – 2.39 (m, 6H), 4.59 (m, 1H, H-3 Cholesterol), 5.35 (m, 1H, $C=CH$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): -7.6 ($C\equiv C-I$), 11.9, 18.7, 19.3, 20.8, 21.0, 22.6, 22.8, 23.8, 24.3, 25.0, 27.8, 28.0, 28.2, 28.4, 28.7, 28.9, 29.0, 29.1, 31.9, 31.9, 34.7, 35.8, 36.2, 36.6, 37.0, 38.2, 39.5, 39.7, 42.3, 50.0, 56.1, 56.7, 73.7 (C-3 Cholesterol), 94.8 ($C\equiv C-I$), 122.6 ($C=C-H$), 139.7 ($C=CH$), 173.2 ($COOR$)

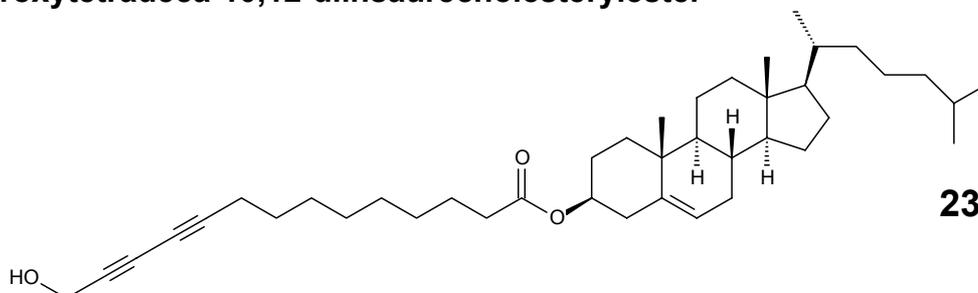
MS (m/z %): 676 (0.2, M^{+}), 550 (9), 368 (100), 354 (12), 260 (8), 247 (8), 147 (11), 145 (8), 81 (10)

R_f -Wert: 0.54 (CH_2Cl_2/H 1:1)

$[\alpha]_D^{29}$: -22.4° (c = 5.0, CH₂Cl₂)

Therm. Verhalten: Cr 50 Ch 71 I

14-Hydroxytetradeca-10,12-diinsäurecholesterylester



Summenformel: C₄₁H₆₄O₃

Molmasse: 604.96 g/mol

8.5 g 11-Iod-10-undecinsäurecholesterylester (**22**) (12.57 mol) werden in 50 ml Pyrolidin gelöst. Es werden 3 ml Propargylalkohol (50.8 mmol) und 241 mg CuI (1.27 mmol) zugegeben und die Lösung für 30 – 60 min gerührt (DC-Kontrolle).

Nach beendeter Reaktion wird mit 50 ml ges. NH₄Cl-Lsg. hydrolysiert und der Ansatz dreimal mit 30 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kieselgel/Na₂SO₄ filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 6:1 als mobiler Phase vorgereinigt. Die Cholesterol haltigen Fraktionen werden mittels MPLC (CHCl₃/CH 1:1) weiter aufgereinigt. Man erhält 6.45 g **23** als weißen Feststoff (Ausbeute: 85%).

¹H-NMR (CDCl₃): 0.64 (s, 3H), 0.83 (2d, 6.6 Hz, 6H), 0.88 (d, 6.5 Hz, 3H), 0.92 – 1.61 (m, 36H), 1.72 – 2.13 (m, 5H), 2.17 – 2.34 (m, 6H), 4.27 (d, 6.2 Hz, 2H, O-CH₂-C≡C), 4.58 (m, 1H, H-3 Cholesterol), 5.34 (m, 1H, C=CH)

¹³C-NMR (CDCl₃): 11.8, 18.7, 19.2, 19.3, 21.0, 22.5, 22.8, 23.8, 24.2, 24.9, 27.8, 28.0, 28.0, 28.2, 28.6, 28.7, 29.0, 29.0, 31.8, 31.9, 34.7, 35.7, 36.1, 36.5, 37.0, 38.1, 39.5, 39.7, 42.3, 50.0, 51.4 (HO-CH₂-C≡C), 56.1, 56.6, 64.5 (C≡C), 70.7 (C≡C), 73.7 (C≡C), 73.7 (C-3)

Cholesterol), 81.6 (C≡C), 122.6 (C=C \underline{H}), 139.6 (\underline{C} =CH), 173.3 (\underline{C} OO \underline{R})

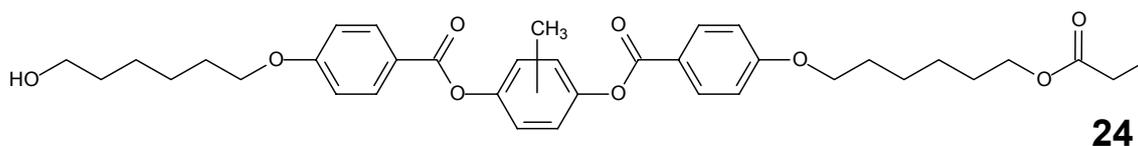
MS (m/z %): 604 (0.1, M⁺), 368 (24), 145 (17), 119 (15), 107 (22), 105 (37), 95 (27), 93 (29), 91 (35), 83 (16), 81 (53), 79 (41), 77 (21), 71 (23), 69 (33), 67 (40), 65 (17), 57 (53), 55 (59), 43 (100), 41 (51)

R_f-Wert: 0.34 (H/EE 4:1)

[α]_D²⁶: -25.0° (c = 6, CH₂Cl₂)

Therm. Verhalten: g 4 Cr 76 Ch 80 I (DSC, 2. Aufheizen, 10 K/min)

Mono-BTB-Ester



Summenformel: C₃₆H₄₄O₉

Molmasse: 620.74 g/mol

In 50 ml abs. CH₂Cl₂ werden 4.35 g 4-(6'-Propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure-4''-hydroxy-2''(3'')-methylphenylester (**19**) (10.87 mmol), 3.5 g 4-[6'-(2''-Tetrahydropyran-2-yl)oxy]-1'-hexyloxy]-benzoesäure (**14**) (10.87 mmol) und 133 mg DMAP (1.09 mmol) vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 2.46 g DCC (11.96 mmol) zugegeben, 30 min bei 0°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei N,N'-Dicyclohexylharnstoff ausfällt. Der Ansatz wird über eine Glasfritte und über Kieselgel filtriert, wobei mit genügend CH₂Cl₂ nachgewaschen wird, und anschließend am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingeeengt.

Der Rückstand wird zum Abspalten der Schutzgruppe in 50 ml THF aufgenommen. Nach Zugabe einer Lösung von 6 g Oxalsäure in 60 ml Wasser wird weiteres THF zugegeben bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird bei 40 – 50°C über Nacht gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen werden über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 15:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 5.12 g **24** als honigartige Masse, die später weiß kristallisiert (Ausbeute: 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.11 (t, 7.6 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.32 – 1.72 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.80 (m, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.21 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.29 (q, 7.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.61 (t, 6.5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.01 (t, 6.5 Hz, 4H, Ar-O-CH_2), 4.06 (t, 6.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 6.94 (m, 4H_{arom}), 7.10 (m, 3H_{arom}), 8.11 (m, 4H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 9.0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 16.3 (Ar-CH_3), 25.4, 25.6, 25.6, 25.7, 27.5, 28.4, 28.8, 28.9, 32.5 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 62.5 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 64.1, 68.0, 68.0 (O-CH_2), 114.2, 114.2, 120.0, 121.2, 121.2, 121.4, 121.4, 122.7, 123.9, 131.6, 132.1, 146.9, 148.3, 163.3, 163.4, 163.4 (C_{arom}), 164.4, 164.8, 174.5 (COOR)

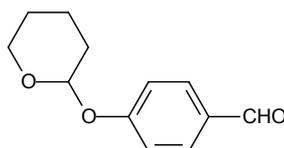
MS (m/z %): 620 (2, M^{+}), 497 (17), 441 (8), 423 (9), 278 (21), 277 (100), 221 (19), 103 (15), 121 (80), 83 (15), 57 (20), 55 (21), 44 (9), 41 (12)

R_f -Wert: 0.32 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 10:1)

therm. Verhalten: g -23 Cr 57 N 142 I (DSC, 2. Aufheizen, 10 K/min)

8.5 Chirale Photochrome mit Vorstufen

4-(2'-Tetrahydropyranloxy)-benzaldehyd



25

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$

Molmasse: 206.24 g/mol

30 g p-Hydroxybenzaldehyd (246 mmol) werden mit 3 g Pyridinium-p-toluolsulfonsäure (11.9 mmol) in 200 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Unter Eiskühlung werden 28 ml 3,4-

Dihydro-2H-pyran (306.6 mmol) langsam zugetropft. Zur Vervollständigung wird die Reaktion 3 d bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird mit je 100 ml halbges. NaCl-Lsg., 5%iger NaOH-Lsg. und ges. NaCl-Lsg gewaschen. Die organische Phase wird über Kieselgel/Na₂SO₄ filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 6:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 49.8 g **25** als klares hellgelbes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert (Ausbeute: 98%).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.40 – 1.95 (m, 6H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.58 + 3.71 (2m, 2H, O-CH₂), 5.63, (m, 1H, O-CH-O), 7.19, (d, 8.7 Hz, 2H_{arom}), 7.86 (d, 8.7 Hz, 2H_{arom}), 9.88 (s, 1H, CHO)

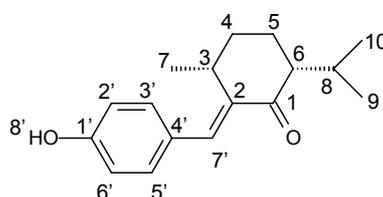
¹³C-NMR (DMSO-d₆): 18.3, 24.5, 29.5 (CH₂-CH₂), 61.6 (O-CH₂), 95.5 (O-CH-O), 116.5, 130.2, 131.6, 161.4 (C_{arom}), 191.3 (CHO)

MS (m/z %): 206 (88, M⁺), 160 (21), 159 (60), 149 (75), 147 (25), 138 (45). 135 (23), 122 (33), 121 (100), 93 (29), 91 (20), 77 (22), 73 (39), 65 (38), 41 (25), 39 (30)

R_f-Wert: 0.34 (H/EE 6:1)

Schmelzpunkt: 90 – 95°C

(3*R*,6*R*)-2-(*p*-Hydroxybenzyliden)-menth-1-on



26

Summenformel: C₁₇H₂₂O₂

Molmasse: 258.36 g/mol

In einem 100 ml Rundkolben werden 50 ml abs. THF auf –78°C abgekühlt. Es werden 21.7 ml LDA-Lsg. (43.34 mmol, ~2 M in Hexan, Fa. Acros) zugegeben. Nach 10 min werden 5 ml (1*R*,4*S*)-(–)-Menthon (28.9 mmol) zugegeben und 30 min weiter gerührt. In einem weiteren 100 ml Rundkolben werden 10.24 g 4-(2'-Tetrahydro-

pyranoyloxy)-benzaldehyd (**25**) (49.71 mmol) in 50 ml abs. THF gelöst und ebenfalls auf -78°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wird nun die Lösung mit dem enolisierten (1*R*,4*S*)-(-)-Menthon langsam zugetropft und unter langsamen Auftauen über Nacht gerührt.

Zum Abbrechen der Reaktion wird die Lösung am Rotationsverdampfer zunächst stark eingengt. Anschließend werden 50 ml Diethylether zugegeben, dreimal mit 20 ml 2M Salzsäure, einmal mit 50 ml ges. NaCl-Lsg gewaschen, die organische Phase über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Die grobe Aufreinigung erfolgt mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 10:1 als mobiler Phase.

Der Rückstand wird zum Abspalten der Schutzgruppe in 50 ml THF aufgenommen. Nach Zugabe einer Lösung von 30 g Oxalsäure in 70 ml Wasser wird weiteres THF zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird bei $40 - 50^{\circ}\text{C}$ über Nacht gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt, der Rückstand mit ges. NaCl-Lsg. versetzt und dreimal mit 30 ml EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 4:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 1.5 g **26** als hellgelbe honigartige Masse, die nach einiger Zeit kristallisiert (Ausbeute: 20%).

NMR-Daten (DMSO-d_6):

Position	^1H	^{13}C	Position	^1H	^{13}C
1	-	202.8	9 ^{a)}	0.90 (d, 7.1 Hz, 3H)	20.0
2	-	141.0	10 ^{a)}	0.80 (d, 6.8 Hz, 3H)	17.7
3	3.37 (m, 1H)	30.9	1'	-	158.0
4	1.78 (m, 1H) 1.71 (m, 1H)	29.7	2' / 6''	6.81 (d, 8.6 Hz, 2H)	115.6
5	1.78 (m, 1H) 1.74 (m, 1H)	18.0	3' / 5'	7.29 (d, 8.6 Hz, 2H)	131.6
6	2.20 (m, 1H)	54.5	4'	-	125.9
7	1.13 (d, 7.1 Hz, 3H)	19.3	7'	6.96 (s, 1H)	132.7
8	2.41 (m, 1H)	26.4	8'	9.82	-

Tab. 5: 2D-Zuordnung von **26** in DMSO-d_6 , ^{a)} Zuordnungen austauschbar

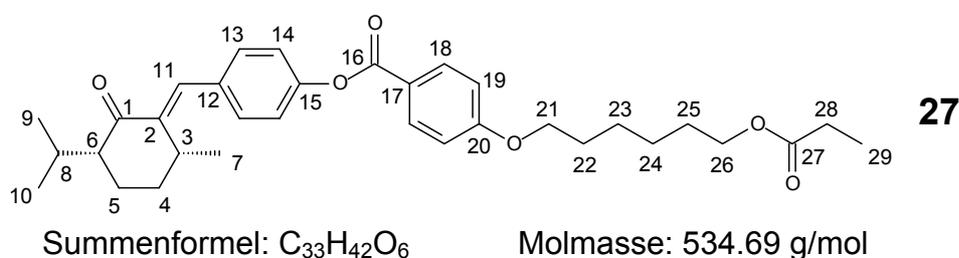
MS (m/z %): 258 (41, M⁺), 216 (36), 187 (89), 160 (38), 147 (25), 145 (62), 138 (28), 121 (67), 107 (57), 85 (57), 69 (25), 65 (29), 55 (32), 45 (48), 43 (56), 41 (100), 39 (58)

R_f-Wert: 0.15 (H/EE 6:1)

Schmelzpunkt: 125 – 130°C

[α]_D²⁴: –158.4° (c = 6.8, CHCl₃)

4-(6'-Propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure-4''-[(3'''R,6'''R)-1'''-menthon-2'''-methyliden]-phenylester



In 20 ml abs. CH₂Cl₂ werden 1.1 g (3*R*,6*R*)-2-(*p*-Hydroxybenzyliden)-menth-1-on (**26**) (4.25 mmol), 1.25 g 4-(6'-Propionoyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure (**16**) (4.25 mmol) und 52 mg DMAP (0.43 mmol) vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 1 g DCC (4.85 mmol) zugegeben, 30 min bei 0°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei N,N'-Dicyclohexylharnstoff ausfällt. Der Ansatz wird über eine Glasfritte und über Kieselgel filtriert, wobei mit genügend CH₂Cl₂ nachgewaschen wird, und anschließend am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Ethanol p.a. umkristallisiert. Man erhält 1.7 g **27** als weißen, leicht gelben Feststoff (Ausbeute: 75%).

NMR-Daten (CDCl₃, 500 MHz):

Position	¹ H	¹³ C	Position	¹ H	¹³ C
1	-	204.9	16	-	164.7
2	-	144.9	17	-	121.4
3	3.40 (m, 1H)	31.6	18	8.11 (d, 9.0 Hz, 2H)	132.3
4	1.87 (m, 1H) 1.75 (m, 1H)	30.4	19	6.94 (d, 9.0 Hz, 2H)	114.3

5	1.85 (m, 2H)	18.7	20	-	163.5
6	2.22 (m, 1H)	55.9	21	4.02 (t, 6.4 Hz, 2H)	68.1
7	1.17 (d, 7.2 Hz, 3H)	19.7	22	1.80 (m, 2H)	28.9
8	2.53 (m, 1H)	26.6	23 ^{b)}	1.50 (m, 2H)	25.7
9 ^{a)}	0.94 (d, 7.1 Hz, 3H)	20.3	24 ^{b)}	1.43 (m, 2H)	25.7
10 ^{a)}	0.88 (d, 6.8 Hz, 3H)	17.8	25	1.65 (m, 2H)	28.5
11	7.08	131.6	26	4.07 (t, 6.7 Hz, 2H)	64.2
12	-	133.4	27	-	174.5
13	7.38 (d, 8.5 Hz, 2H)	130.6	28	2.30 (q, 7.6 Hz, 2H)	27.6
14	7.19 (d, 8.5 Hz, 2H)	121.8	29	1.12 (t, 7.6 Hz, 3H)	9.1
15	-	150.7			

Tab. 6: 2D-Zuordnung von **27** in CDCl₃, ^{a), b)} Zuordnungen austauschbar

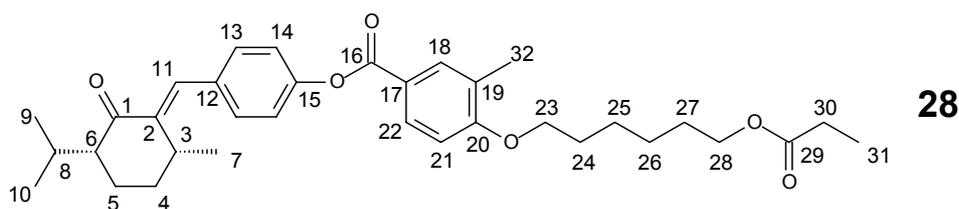
MS (m/z %): 534 (5, M⁺), 277 (100), 203 (20), 121 (35), 104 (15), 93 (16), 83 (28), 57 (51), 41 (35)

R_F-Wert: 0.37 (H/EE 4:1)

Schmelzpunkt: 85 – 57°C

[α]_D²⁹: –95.7° (c = 2.6, CH₂Cl₂)

3-Methyl-4-(6'-propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure-4''-[(3'''R,6'''R)-1'''-menthon-2'''-methyliden]-phenylester



Summenformel: C₃₄H₄₄O₆

Molmasse: 548.72 g/mol

In 20 ml abs. CH₂Cl₂ werden 1.214 g (3*R*,6*R*)-2-(Hydroxybenzyliden)-menth-1-on (**26**) (4.71 mmol), 1.45 g 3-Methyl-4-(6'-propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure (**17**) (4.71 mmol) und 58 mg DMAP (0.471 mmol) vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 1.067 g DCC (5.18 mmol) zugegeben, 30 min bei 0°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei N,N'-Dicyclohexylharnstoff ausfällt.

Der Ansatz wird über eine Glasfritte und über Kieselgel filtriert, wobei mit genügend CH_2Cl_2 nachgewaschen wird und anschließend am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 4:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 1.8 g **28** als gelbliche zähe Masse (Ausbeute: 70%).

NMR-Daten (CDCl_3):

Position	^1H	^{13}C	Position	^1H	^{13}C
1	-	204.6	17	-	126.9
2	-	144.7	18	7.93 (dd, 2.2 / 0.8 Hz, 1H)	
3	3.40 (m, 1H)	31.5	19	-	120.6
4	1.85 (m, 1H) 1.74 (m, 1H)	30.4	20	-	161.6
5	1.83 (m, 2H)	18.6	22	6.83 (d, 8.6 Hz, 1H)	110.0
6	2.20 (m, 1H)	55.8	21	7.99 (dd, 8.6 / 2.2 Hz, 1H)	130.0
7	1.16 (d, 7.2 Hz, 3H)	19.6	23	4.02 (t, 6.3 Hz, 2H)	67.9
8	2.52 (m, 1H)	26.5	24	1.82 (m, 2H)	28.9
9 ^{a)}	0.93 (d, 7.1 Hz, 3H)	20.3	25 ^{b)}	1.57 – 1.38 (m, 2H)	25.7
10 ^{a)}	0.87 (d, 6.8 Hz, 3H)	17.7	26 ^{b)}	1.57 – 1.38 (m, 2H)	25.6
11	7.07	131.5	27	1.65 (m, 2H)	28.5
12	-	133.2	28	4.06 (t, 6.6 Hz, 2H)	64.1
13	7.37 (d, 8.5 Hz, 2H)	130.5	29	-	174.4
14	7.17 (d, 8.5 Hz, 2H)	121.7	30	2.28 (q, 7.6 Hz, 2H)	27.5
15	-	150.7	31	1.10 (t, 7.6 Hz, 3H)	9.0
16	-	164.8	32	2.24 (s, 3H)	16.1

Tab. 7: 2D-Zuordnung von **28** in CDCl_3 , ^{a), b)} Zuordnungen austauschbar

MS (m/z %): 548 (9, $\text{M}^{+\bullet}$), 292 (50), 291 (100), 217 (8), 135 (62)

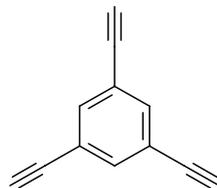
R_f -Wert: 0.43 (H/EE 4:1)

Schmelzpunkt: 58 – 62°C

$[\alpha]_D^{30}$: -54.2° (c = 3.1, CH_2Cl_2)

8.6 Synthese der Kernbausteine

1,3,5-Triethinylbenzol

**29**

Summenformel: C₁₂H₆ Molmasse: 150.18 g/mol

Unter Schutzgas werden in 50 ml Diethylamin 1.89 g 1,3,5-Tribrombenzol (6 mmol) gelöst. Es werden 10 mg CuI (0.06 mmol) und 80 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.14 mmol) zugegeben. Anschließend werden 3.07 ml Trimethylsilylacetylen (21.6 mmol) langsam zugetropft und für 7 h bei 50°C gerührt.

Zur Aufarbeitung wird CH₂Cl₂ zugefügt und über Alox[®] N filtriert. Man erhält 2.2 g der Zwischenstufe 1,3,5-Tris(trimethylsilylethynyl)benzol als weißen Feststoff (Ausbeute 98%).

Zum Entfernen der Trimethylsilylgruppen wird das Zwischenprodukt in einer Lösung von 30 ml einer 1 M NaOH in 70 ml MeOH für eine Stunde gerührt.

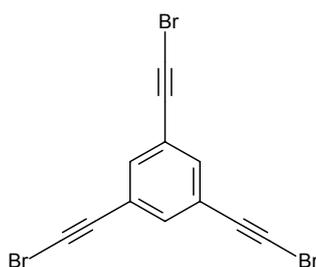
Zur Aufarbeitung wird am Rotationsverdampfer i. Vak. das Methanol entfernt und die wässr. Phase mehrmals mit ter.-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden, nach Filtrieren über Kieselgel/Na₂SO₄, am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/CH₂Cl₂ 5:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 840 mg **29** als weißen Feststoff (Ausbeute: 93%).

¹H-NMR (CDCl₃): 3.09 (s, 3H, C≡C-H), 7.55, (s, 3H_{arom})

¹³C-NMR (CDCl₃): 78.7 (C≡CH), 81.6 (C≡CH), 122.9, 135.6 (C_{arom})

R_f-Wert: 0.49 (H/CH₂Cl₂ 5:1)

Schmelzpunkt: 104°C [188]

1,3,5-Tris(bromoethynyl)benzol**30**Summenformel: $C_{12}H_3Br_3$

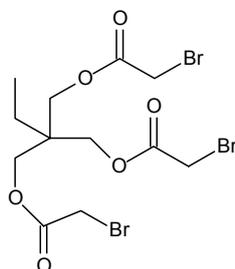
Molmasse: 386.87 g/mol

In 100 ml Aceton p.a. werden 600 mg 1,3,5-Triethynylbenzol (4 mmol) (**29**) mit 810 mg $AgNO_3$ (4.8 mmol) und 3.2 g N-Bromsuccinimid (18 mmol) für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 über Kieselgel filtriert.

Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/CH_2Cl_2 10:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 1.32 g **30** als weißen Feststoff (Ausbeute: 85%).

 1H -NMR ($CDCl_3$): 7.44 (s, $3H_{arom}$) ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 52.1 ($C\equiv C-Br$), 78.1 ($C\equiv C-Br$), 123.5, 135.2 (C_{arom})R_f-Wert: 0.49 (H/CH_2Cl_2 5:1)

Schmelzpunkt: 124°C [189]

1,1,1-Tris[(2-bromacetoxy)-methyl]propan**31**Summenformel: $C_{12}H_{17}Br_3O_6$

Molmasse: 496.98 g/mol

1.5 g 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (11.18 mmol), 6.2 g Bromessigsäure (44.72 mmol) und 852 mg p-Toluolsulfonsäure (4.48 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst und drei Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird die heiße Lösung auf 25 g Eis und 25 ml einer 10%igen NaOH-Lösung geschüttet. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und über Kieselgel/Na₂SO₄ filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Man erhält 5.35 g **31** als hellgelbes Öl (Ausbeute: 96%).

¹H-NMR (CDCl₃): 0.87 (t, 7.4 Hz, 3H, CH₂-CH₃), 1.50 (q, 7.4 Hz, 2H, CH₂-CH₃), 3.80 (s, 6H, CH₂-Br), 4.11 (s, 6H, O-CH₂)

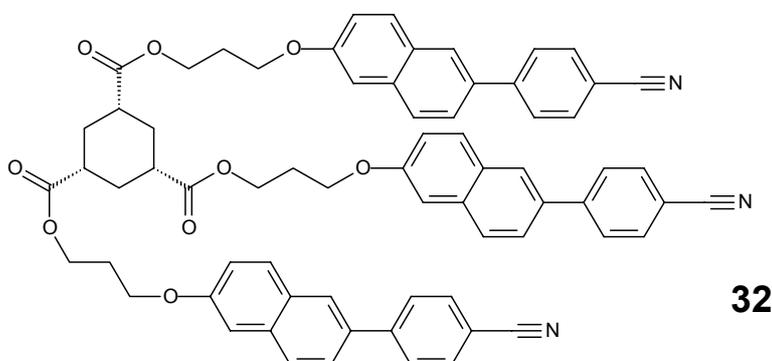
¹³C-NMR (CDCl₃): 7.2 (CH₃), 22.8 (CH₂-CH₃), 25.3 (CH₂-Br), 41.2 (C), 65.1 (O-CH₂), 166.7 (COOR)

MS (m/z %): 220 (16), 218 (16), 208 (12), 206 (12), 139 (47), 123 (96), 121 (100), 99 (21), 98 (87), 97 (13), 95 (16), 93 (19), 86 (86), 85 (67), 81 (18), 80 (15), 70 (10), 69 (16), 68 (76), 67 (20), 43 (21), 42 (46), 40 (18)

R_f-Wert: 0.66 (CHCl₃/EE 20:1)

8.7 Synthese der Sternmoleküle

cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure-tris-{3'-[6''-(4'''-cyanophenyl)-2''-naphthyloxy]-1-propylester}



Summenformel: C₆₉H₅₇N₃O₉

Molmasse: 1072.21 g/mol

108 mg cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure (0.5 mmol) werden in 50 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert. Es werden 1.1 ml Thionylchlorid (15 mmol) und 1 Tropfen DMF zugegeben und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Lösung am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Durch zusätzliches Erwärmen unter Hochvakuum werden restliche Spuren von Thionylchlorid vom entstandenen Säurechlorid entfernt.

Zur Veresterung wird das Säurechlorid in 50 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dazu werden 500 mg **10** (1.65 mmol) und 403 mg DMAP (3.3 mmol) gegeben. Zu dieser Lösung werden 0.49 ml NEt_3 (3.5 mmol) langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz über Nacht unter Rückfluss gerührt.

Zur Aufarbeitung wird nach dem Abkühlen über Kieselgel filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 40:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 500 mg **32** als weißen Feststoff (Ausbeute: 93%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):

1.57 + 2.29 (2m, 6H, CH-CH_2), 2.14 (m, 6H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 2.41 (dt, 12.5 Hz, 3.0 Hz, 3H, CH-COO), 4.11 (t, 6.0 Hz, 6H, Ar-O-CH_2), 4.30 (t, 6.5 Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 7.10 (d, 2.0 Hz, 3H_{arom}), 7.15 (dd, 9.0 Hz, 2.5 Hz, 3H_{arom}), 7.62 (dd, 8.5 Hz, 2.0 Hz, 3H_{arom}), 7.67 (d, 8.5 Hz, 6H_{arom}), 7.71 (d, 8.5 Hz, 6H_{arom}), 7.77 (d, 9.0 Hz, 3H_{arom}), 7.77 (d, 8.5 Hz, 3H_{arom}), 7.93 (d, 2.0 Hz, 3H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):

28.5 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 30.4 (CH-CH_2), 41.8 (CH-CH_2), 61.6 ($\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 64.3 (Ar-O-CH_2), 106.3, 110.5 (C_{arom}), 118.9 (CN), 119.7, 125.3, 126.2, 127.5, 127.6, 129.0, 129.9, 132.5, 134.1, 134.3, 145.4, 157.4 (C_{arom}), 173.8 (COOR)

ESI-MS (m/z): 1095.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

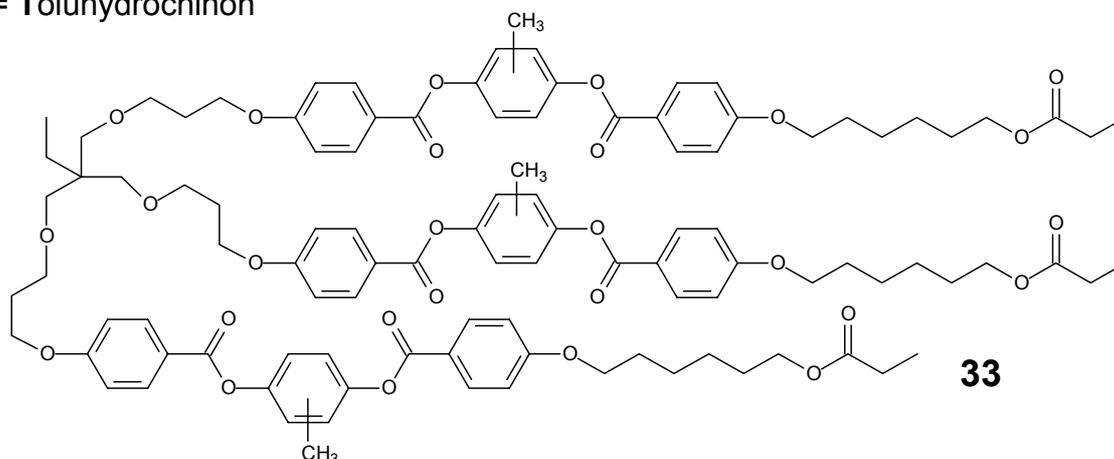
R_f -Wert: 0.48 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 40:1)

Therm. Verhalten: g 68 N 194 I (DSC, 2. Aufheizen, 20 K/min)

Tri-BTB

B = 4-Hydroxybenzoesäure

T = Toluhydrochinon

Summenformel: C₁₀₅H₁₂₂O₂₇

Molmasse: 1816.11 g/mol

1.96 g Tricarbonsäure (**TP-S**) (2.9 mmol) wird in 20 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert. Es werden 3.6 ml Thionylchlorid (60 mmol) und 10 Tropfen DMF zugegeben und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Lösung am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Durch zusätzliches Erwärmen unter Hochvakuum werden restliche Spuren von Thionylchlorid vom entstandenen Säurechlorid entfernt.

Zur Veresterung wird das Säuretrichlorid in 50 ml abs. CH₂Cl₂ aufgenommen. Dazu werden 3.86 g 4-(6'-Propionyloxy-1'-hexyloxy)-benzoesäure-4''-hydroxy-2''(3'')-methylphenylester (**19**) (9.7 mmol), gelöst in abs. CH₂Cl₂, gegeben. Zu dieser Lösung werden 2.44 ml NEt₃ (17.6 mmol) langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz für 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung werden weitere 50 ml CH₂Cl₂ zugegeben und die organische Phase zweimal mit 50 ml 2 M HCl und einmal mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Filtrieren über Kieselgel/Na₂SO₄ wird am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit CH₂Cl₂/EE 20:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 3.7 g **33** als trübe honigartige Masse (Ausbeute: 70%).

¹H-NMR (CDCl₃): 0.79 (t, 7.4 Hz, 3H, C-CH₂-CH₃), 1.12 (t, 7.6 Hz, 9H, CH₂-CH₃), 1.47 (m, 14H, C-CH₂-CH₃, CH₂-CH₂), 1.66 (m, 6H, CH₂-CH₂), 1.82 (m, 6H, CH₂-CH₂), 2.00 (m, 6H, O-CH₂-CH₂-O), 2.21

(s, 9H, Ar-CH₃), 2.31 (q, 7.6 Hz, 6H, CH₂-CH₃), 3.28 (s, 6H, C-CH₂-O), 3.51 (t, 5.8 Hz, 6H, C-CH₂-O-CH₂), 4.06 (m, 18H, O-CH₂-CH₂), 6.95 (m, 12H_{arom}), 7.10 (m, 9H_{arom}), 8.12 (m, 12H_{arom})

¹³C-NMR (CDCl₃): 7.6 (C-CH₂-CH₃), 9.1 (CH₂-CH₃), 16.4 (Ar-CH₃), 23.1 (C-CH₂-CH₃), 25.7, 25.7 (CH₂-CH₂-CH₂), 27.6 (CH₂-CH₃), 28.5, 28.9, 29.4 (CH₂-CH₂-CH₂), 43.3 (C), 64.2, 65.1, 67.4, 68.0, 71.2 (O-CH₂), 114.2, 114.3, 120.0, 121.4, 121.4, 121.5, 121.6, 122.8, 124.0, 131.7, 131.7, 132.2, 147.0, 147.0, 148.3, 148.4, 163.4, 163.4 (C_{arom}), 164.4, 164.4, 164.8, 164.8, 174.5 (C_{COOR})

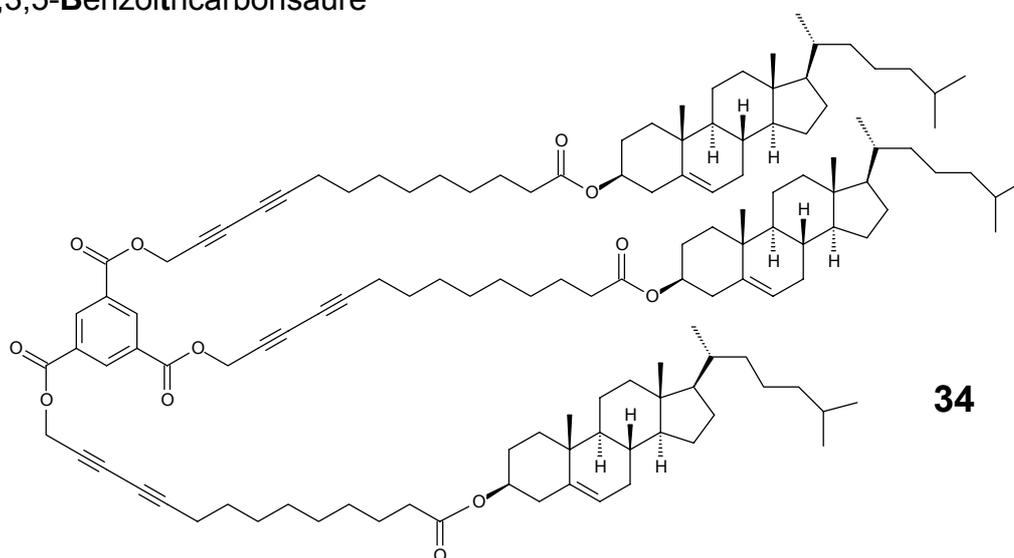
ESI-MS (m/z): 1839.8 [M+Na]⁺

R_f-Wert: 0.78 (CH₂Cl₂/EE 10:1)

Therm. Verhalten: g -3 N 132 I (DSC, 2. Aufheizen, 10 K/min)

Tri-Cholesteryl-Bt-Ester

Bt = 1,3,5-Benzoltricarbonsäure



34

Summenformel: C₁₃₂H₁₉₂O₁₂ Molmasse: 1970.97 g/mol

195 mg Benzol-1,3,5-tricarbonsäure (0.93 mmol) werden in 5 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert. Es werden 2 ml Thionylchlorid (27.77 mmol) und 3 Tropfen DMF zugegeben und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche

Lösung am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Durch zusätzliches Erwärmen unter Hochvakuum werden restliche Spuren von Thionylchlorid vom entstandenen Säurechlorid entfernt.

Zur Veresterung wird das Säurechlorid in 10 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dazu werden 1.85 g **23** (3.06 mmol), gelöst in wenig abs. CH_2Cl_2 , gegeben. Zu dieser Lösung werden 1 ml NEt_3 (6.48 mmol) langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz über Nacht unter Rückfluss gerührt.

Zur Aufarbeitung wird nach dem Abkühlen über Kieselgel filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 8:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 1.56 g **34** als weißen Feststoff (Ausbeute: 85%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.65 (s, 9H), 0.84 + 0.85 (2d, 6.6 Hz, 18H), 0.89 (d, 6.5 Hz, 9H), 0.92 – 1.65 (m, 108H), 1.70 – 2.06 (m, 15H), 2.16 – 2.36 (m, 18H), 4.57 (m, 3H, H-3 Cholesterol), 5.00 (s, 6H, O- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 5.34 (m, 3H, $\text{C}=\text{CH}$), 8.87 (s, 3H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 11.8, 18.7, 19.2, 19.3, 21.0, 22.5, 22.8, 23.8, 24.3, 25.0, 27.8, 28.0, 28.0, 28.2, 28.7, 28.8, 29.0, 29.0, 31.8, 31.9, 34.6, 35.8, 36.2, 36.6, 37.0, 38.1, 39.5, 39.7, 42.3, 50.0, 53.8 (O- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 56.1, 56.7, 64.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 68.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 72.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 73.7 (C-3 Cholesterol), 82.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.6 ($\text{C}=\text{CH}$), 130.7, (C_{arom}), 135.3 (C_{arom}), 139.7 ($\text{C}=\text{CH}$), 163.9 (COOR), 173.2 (COOR)

ESI-MS (m/z): 1993.5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

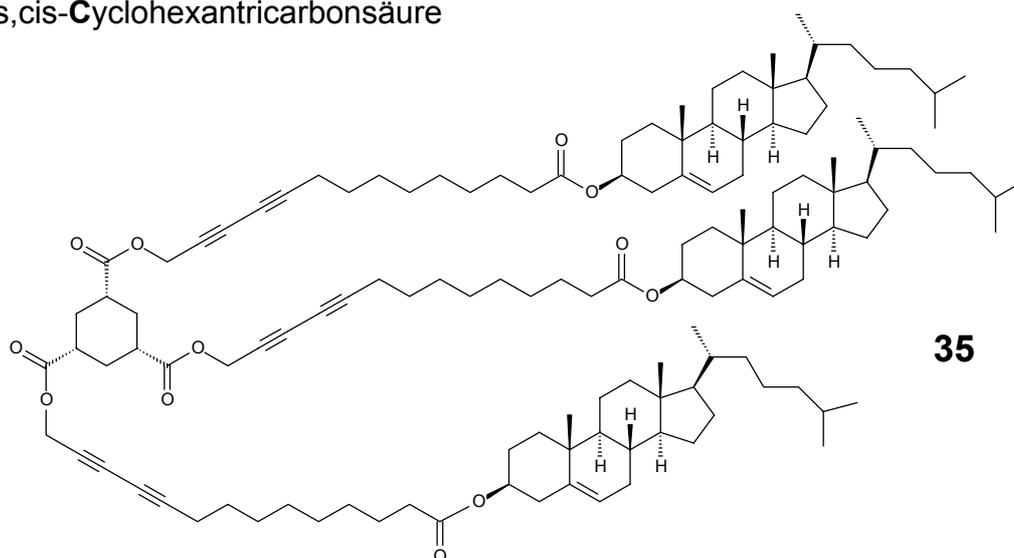
R_f-Wert: 0.58 (H/EE 4:1)

$[\alpha]_{\text{D}}^{27}$: -18.1° (c = 1.8, CH_2Cl_2)

Therm. Verhalten: Cr 57 Ch 90 I (Polarisationsmikroskop, 10 K/min)

Tri-Cholesteryl-C-Ester

C = cis,cis-Cyclohexantricarbonsäure

**35**Summenformel: $C_{132}H_{198}O_{12}$ Molmasse: 1977.02 g/mol

200 mg cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure (0.93 mmol) werden in 5 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert. Es werden 2 ml Thionylchlorid (27.77 mmol) und 3 Tropfen DMF zugegeben und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Lösung am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Durch zusätzliches Erwärmen unter Hochvakuum werden restliche Spuren von Thionylchlorid vom entstandenen Säurechlorid entfernt.

Zur Veresterung wird das Säurechlorid in 10 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dazu werden 1.85 g **23** (3.06 mmol), gelöst in wenig abs. CH_2Cl_2 , gegeben. Zu dieser Lösung werden 1 ml NEt_3 (6.48 mmol) langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz über Nacht unter Rückfluss gerührt.

Zur Aufarbeitung wird nach dem Abkühlen über Kieselgel filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit H/EE 8:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 1.62 g **35** als weißen Feststoff (Ausbeute: 88%).

1H -NMR ($CDCl_3$): 0.63 (s, 9H), 0.81 + 0.82 (2d, 6.6 Hz, 18H), 0.87 (d, 6.5 Hz, 9H), 0.90 – 1.64 (m, 111H), 1.71 – 2.02 (m, 15H), 2.15 – 2.31 (m, 21H), 2.39 (dt, 12.5 Hz, 3.0 Hz, 3H, $CH-COOR$), 4.55 (m, 3H, H-3 Cholesterol), 4.68 (s, 6H, $O-CH_2-C\equiv C$), 5.32 (m, 3H, $C=CH$)

^{13}C -NMR (CDCl_3): 11.8, 18.6, 19.1, 19.2, 20.9, 22.5, 22.7, 23.8, 24.2, 24.9, 27.7, 27.9, 27.9, 28.1, 28.6, 28.8, 28.9, 29.0, 30.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH-COOR}$), 31.8, 31.8, 34.5, 35.7, 36.1, 36.5, 36.9, 38.1, 39.4, 39.6, 41.4 ($\underline{\text{C}}\text{H-COOR}$), 42.2, 50.0, 52.8 ($\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 56.1, 56.6, 64.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 68.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 71.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 73.5 (C-3 Cholesterol), 82.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 122.4 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 139.6 ($\underline{\text{C}}=\text{CH}$), 172.7 ($\underline{\text{C}}\text{OOR}$), 172.9 ($\underline{\text{C}}\text{OOR}$)

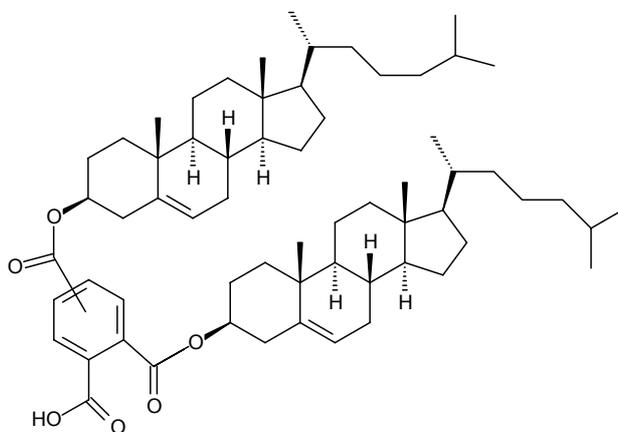
ESI-MS (m/z): 2000.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

R_f -Wert: 0.49 (H/EE 4:1)

$[\alpha]_D^{29}$: -16.8° (c = 4.7, CH_2Cl_2)

Therm. Verhalten: Cr 52 Ch 90 I (Polarisationsmikroskop, 10 K/min)

Benzol-1,2,4(5)-tricarbonsäure-2,4(5)-bis(cholesterylester)



36

Summenformel: $\text{C}_{63}\text{H}_{94}\text{O}_6$

Molmasse: 962.47 g/mol

1.32 g Trimellithsäureanhydridchlorid (6.31 mmol) werden in 50 ml abs. CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 4.38 g Cholesterol (11.36 mmol) und 77 mg DMAP (0.63 mmol) in CH_2Cl_2 so langsam zugegeben, dass stets alles vollständig gelöst ist. Nach beendeter Zugabe werden 1.59 ml NEt_3 (11.36 mmol) langsam zugetropft. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf kaltes Wasser gegossen und extrahiert ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 4:1). Die organische Phase wird zweimal mit 5%iger Salzsäure

gewaschen, über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 10:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 4.3 g **36** als weißen Feststoff (Ausbeute: 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.65 + 0.67 (2s, 6H), 0.85 (2d, 6.6 Hz, 12H), 0.90 (2d, 6.3 Hz, 6H), 0.94 – 2.07 (m, 58H), 2.44 (m, 4H), 4.86 (m, 2H, H-3 Cholesterol), 5.40 (m, 2H, C=CH), 7.62 – 8.58 (m, 3H_{arom}), 10.03 (s, 1H, COOH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 11.8, 18.6, 19.2, 19.3, 21.0, 22.5, 22.7, 23.8, 24.2, 27.4, 27.7, 27.9, 28.2, 31.8, 31.9, 35.7, 36.1, 36.6, 36.9, 37.6, 38.0, 39.4, 39.7, 42.2, 50.0, 56.1, 56.6, 75.4 (C-3 Cholesterol), 75.9 (C-3 Cholesterol), 121.6, 122.8 (C=CH), 122.9 (C=CH), 128.5, 130.4, 131.3, 132.2, 132.7, 137.1, 139.3 (C=CH), 139.4 (C=CH), 140.6, 164.4, 167.2, 168.4

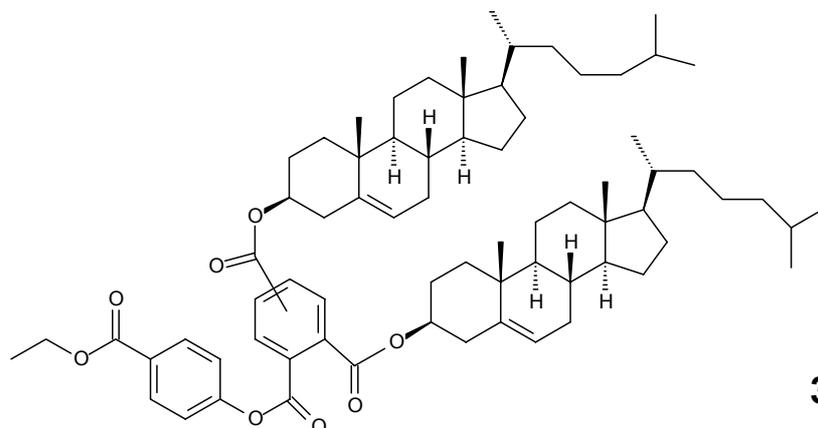
ESI-MS (m/z): 961.4 $[\text{M-H}]^-$

R_f-Wert: 0.42 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1)

$[\alpha]_D^{25}$: -2.2° (c = 2.0, MeOH)

Therm. Verhalten: Cr 195 Ch 230 I

Benzol-1,2,4(5)-tricarbonsäure-2,4(5)-bis(cholesterylester)-1-(4'-ethoxy-carbonylphenylester)

**37**Summenformel: C₇₂H₁₀₂O₈

Molmasse: 1095.60 g/mol

In 20 ml abs. CH₂Cl₂ werden 2.2 g **36** (2.32 mmol), 386 mg p-Hydroxybenzoesäureethylester (2.32 mmol) und 28 mg DMAP (0.23 mmol) vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 526 mg DCC (2.56 mmol) zugegeben, 30 min bei 0°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei N,N'-Dicyclohexylharnstoff ausfällt.

Der Ansatz wird über eine Glasfritte und über Kieselgel filtriert, wobei mit genügend CH₂Cl₂ nachgewaschen wird und anschließend am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit CH₂Cl₂/EE 15:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 2.29 g **37** als weißen Feststoff (Ausbeute: 90%).

¹H-NMR (CDCl₃): 0.66 (m, 6H), 0.84 (d, 6.6 Hz, 12H), 0.90 (m, 6H), 0.94 – 2.08 (m, 61H), 2.44 (m, 4H), 4.37 (q, 7.1 Hz, 2H, CH₂-CH₃), 4.87 (m, 2H, H-3 Cholesterol), 5.38 (m, 2H, C=CH), 7.36 (m, 2H_{arom}), 7.85 (m, 1H_{arom}), 8.11 (m, 2H_{arom}), 8.23 (m, 1H_{arom}), 8.46 (m, 1H_{arom})

¹³C-NMR (CDCl₃): 11.8, 14.3, 18.7, 19.3, 19.3, 19.3, 21.0, 22.5, 22.8, 23.8, 24.3, 24.6, 25.4, 27.6, 27.8, 28.0, 28.2, 31.8, 31.8, 31.9, 31.9, 34.9, 35.8, 36.2, 36.6, 36.6, 36.9, 37.0, 37.9, 38.1, 39.5, 39.7, 42.3, 42.3, 50.0, 50.0, 56.1, 56.1, 56.6, 56.7, 61.1, 75.6 (C-3 Cholesterol), 76.1 (C-3 Cholesterol), 121.3, 121.4, 123.0 (C=CH), 123.0 (C=CH), 128.4, 129.0, 129.2, 130.2, 130.3, 131.2, 131.3, 132.1, 132.4, 132.5, 133.3, 133.6, 135.2, 136.2, 139.2

(C=CH), 139.2 (C=CH), 139.3 (C=CH), 154.2, 154.2, 164.1, 164.2, 164.8, 165.2, 165.5, 165.7, 165.8

ESI-MS (m/z): 1118.6 [M+Na]⁺

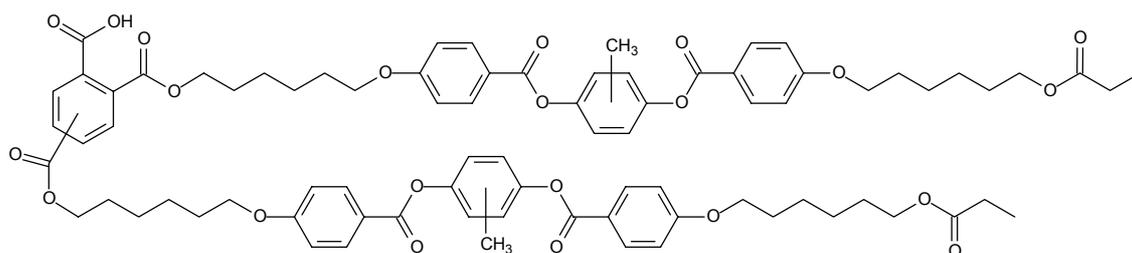
R_f-Wert: 0.53 (CH₂Cl₂/EE 10:1)

[α]_D³¹: -2.0° (c = 3.7, CH₂Cl₂)

Therm. Verhalten: g 60 Ch 137 I (Polarisationsmikroskop und DSC, 2. Aufheizen, 20 K/min)

Di-BTB-Bz-Ester

Bz = Benzol-1,2,4(5)-tricarbonsäure



Summenformel: C₈₁H₉₀O₂₂

Molmasse: 1415.59 g/mol

38

376 mg Trimellithsäureanhydridchlorid (1.79 mmol) werden in 50 ml abs. CH₂Cl₂ vorgelegt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 2 g **24** (3.23 mmol) und 22 mg DMAP (0.18 mmol) in CH₂Cl₂ langsam zugegeben. Danach werden 0.45 ml NEt₃ (3.23 mmol) langsam zugetropft. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf kaltes Wasser gegossen und extrahiert (CHCl₃/MeOH 4:1). Die organische Phase wird zweimal mit 5%iger Salzsäure gewaschen, über Kieselgel/Na₂SO₄ filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit CH₂Cl₂/MeOH 9:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 2 g **38** als weißen Feststoff (Ausbeute: 88%).

¹H-NMR (CDCl₃): 1.12 (t, 7.6 Hz, 6H, CH₂-CH₃), 1.35 – 1.90 (m, 32H, CH₂-CH₂), 2.21 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.31 (q, 7.6 Hz, 4H, CH₂-CH₃), 4.05 (m,

12H, O-CH₂), 4.36 (m, 4H, O-CH₂), 6.94 (m, 8H_{arom}), 7.12 (m, 6H_{arom}), 7.66 – 8.57 (m, 11H_{arom}), (COOH – nicht sichtbar)

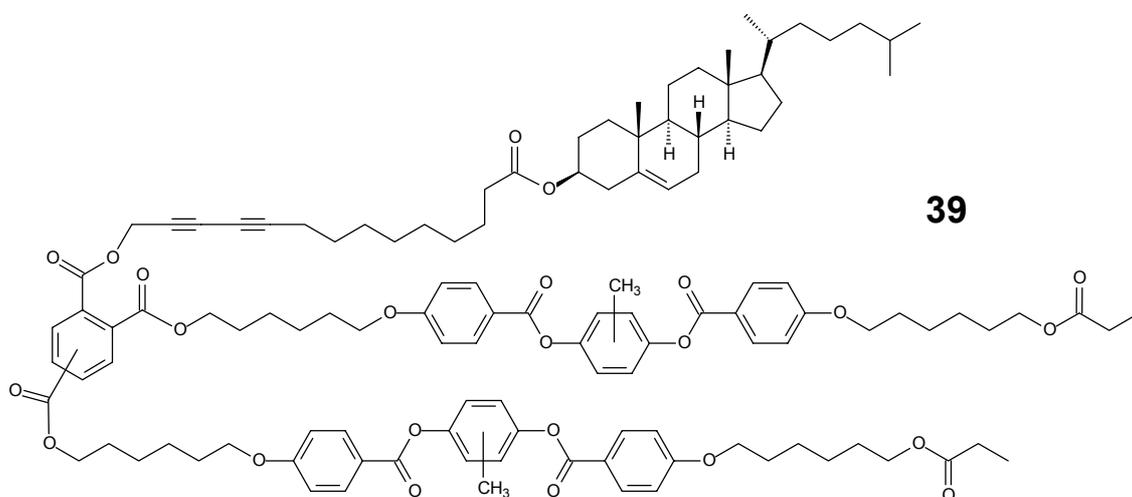
¹³C-NMR (CDCl₃): 8.9 (CH₂-CH₃), 16.1 (Ar-CH₃), 25.5, 25.5, 25.5, 27.4, 28.1, 28.1, 28.3, 28.7, 28.8 (CH₂-CH₂-CH₂), 64.2, 65.5, 65.8, 65.9, 67.9 (O-CH₂), 114.1, 114.2, 119.8, 121.0, 121.2, 122.7, 123.9, 128.3, 129.1, 129.5, 130.4, 131.6, 131.7, 132.0, 132.1, 132.2, 132.4, 136.2, 136.9, 146.8, 148.2, 163.3, 163.3, 163.4, 163.4, 164.6, 164.9, 165.0, 165.0, 167.3, 167.9, 167.9, 168.6, 174.8

ESI-MS (m/z): 1414.1 [M-H]⁻

R_f-Wert: 0.35 (CH₂Cl₂/MeOH 9:1)

Therm. Verhalten: Cr 55 N 125 I (Polarisationsmikroskop, 10 K/min)

Di-BTB-Monocholesteryl-Bz-Ester



Summenformel: C₁₂₂H₁₅₂O₂₄

Molmasse: 2002.53 g/mol

In 20 ml abs. CH₂Cl₂ werden 1.87 g **38** (1.32 mmol), 800 mg **23** (1.32 mmol) und 16 mg DMAP (0.13 mmol) vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 300 mg DCC (1.45 mmol) zugegeben. Anschließend wird 30 min bei 0°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei N,N'-Dicyclohexylharnstoff ausfällt.

Der Ansatz wird über eine Glasfritte und über Kieselgel filtriert, wobei mit genügend CH₂Cl₂ nachgewaschen wird und anschließend am Rotationsverdampfer i. Vak. zur

Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 10:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 2.44 g **39** als zähen weißen Feststoff (Ausbeute: 92%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.64 (s, 3H), 0.84 (d, 6.1 Hz, 6H), 0.88 (d, 6.5 Hz, 3H), 0.91 – 2.05 (m, 79H), 2.26 (m, 16H), 4.06 (m, 12H, O- CH_2), 4.36 (m, 4H, O- CH_2), 4.58 (m, 1H, H-3 Cholesterol), 4.95 (s, 2H, O- CH_2 - $\text{C}\equiv\text{C}$), 5.34 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 6.94 (m, 8 H_{arom}), 7.10 (m, 6 H_{arom}), 7.75 (d, 8.0 Hz, 1 H_{arom}), 8.15 (m, 9 H_{arom}), 8.39 (d, 3.4 Hz, 1 H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 9.0 (CH_2 - CH_3), 11.7, 16.3 (Ar-CH_3), 18.6, 19.1, 19.2, 20.9, 22.4, 22.7, 23.7, 24.2, 24.8, 24.9, 25.6, 25.6, 25.6, 27.5, 27.7, 27.9, 27.9, 28.1, 28.3, 28.3, 28.4, 28.6, 28.7, 28.9, 28.9, 31.7, 31.8, 34.5, 35.7, 36.1, 36.5, 36.9, 38.0, 39.4, 39.6, 42.2, 49.9, 53.8 (O- CH_2 - $\text{C}\equiv\text{C}$), 53.9 (O- CH_2 - $\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 56.5, 64.1, 64.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 65.5, 66.0, 66.0, 68.0, 68.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 68.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 72.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 72.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 73.6 (C-3 Cholesterol), 82.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 82.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.1, 114.2, 119.9, 121.3, 121.4, 122.4 ($\text{C}=\text{CH}$), 122.7, 123.9, 128.9, 129.0, 130.1, 130.1, 130.9, 131.6, 131.9, 132.1, 132.3, 132.7, 132.9, 135.0, 136.2, 139.6 ($\text{C}=\text{CH}$), 146.9, 148.3, 163.3, 163.4, 164.3, 164.7, 164.7, 165.6, 166.0, 166.2, 166.7, 173.0, 174.4

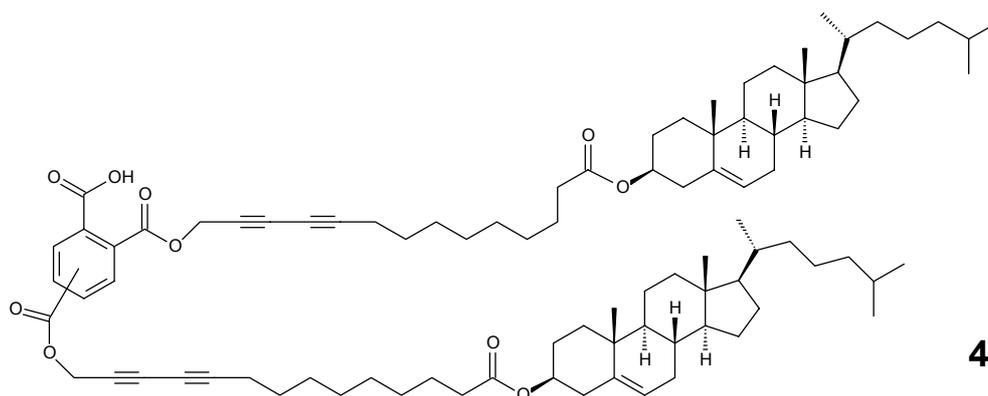
ESI-MS (m/z): 2025.5 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$

R_f -Wert: 0.42 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 10:1)

$[\alpha]_{\text{D}}^{24}$: -6.1° (c = 2.7, CH_2Cl_2)

Therm. Verhalten: g 9 Ch 119 I (DSC, 2. Aufheizen, 10 K/min)

Dicholesteryl-Bz-Ester

**40**Summenformel: $C_{91}H_{130}O_{10}$

Molmasse: 1384.03 g/mol

289 mg Trimellithsäureanhydridchlorid (1.38 mmol) werden in 50 ml abs. CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 1.5 g **23** (2.48 mmol) und 17 mg DMAP (0.14 mmol) in CH_2Cl_2 langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe werden 0.35 ml NEt_3 (2.48 mmol) langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf kaltes Wasser gegossen und extrahiert ($CHCl_3/MeOH$ 4:1). Die organische Phase wird zweimal mit 5%iger Salzsäure gewaschen, über Kieselgel/ Na_2SO_4 filtriert und am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit $CH_2Cl_2/MeOH$ 10:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 1.52 g **40** als weißen Feststoff (Ausbeute: 80%).

1H -NMR ($CDCl_3$): 0.65 (s, 6H), 0.83 + 0.84 (2d, 6.6 Hz, 12H), 0.88 (d, 6.5 Hz, 6H), 0.93 – 1.63 (m, 72H), 1.75 – 2.03 (m, 10H), 2.25 (m, 12H), 4.58 (m, 2H, H-3 Cholesterol), 4.94 + 4.97 (2s, 4H, O- \underline{CH}_2 -C \equiv C), 5.34 (m, 2H, C= \underline{CH}), 7.61 – 8.59 (m, 3H_{arom}), 9.50 (s, 1H, COOH)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 11.8, 18.7, 19.2, 19.3, 21.0, 22.5, 22.8, 23.8, 24.2, 24.9, 27.8, 28.0, 28.2, 28.6, 28.7, 28.7, 28.8, 29.0, 29.0, 31.8, 31.8, 34.6, 35.7, 36.1, 36.5, 36.9, 38.1, 39.5, 39.7, 42.3, 50.0, 53.8 (O- \underline{CH}_2 -C \equiv C), 54.1 (O- \underline{CH}_2 -C \equiv C), 54.2 (O- \underline{CH}_2 -C \equiv C), 56.1, 56.6, 64.2 (C \equiv C), 64.3 (C \equiv C), 64.4 (C \equiv C), 68.3 (C \equiv C), 68.4 (C \equiv C), 68.4 (C \equiv C), 72.4 (C \equiv C), 73.7 (C-3 Cholesterol), 73.8 (C-3 Cholesterol), 82.3 (C \equiv C), 82.4 (C \equiv C), 82.5 (C \equiv C), 122.5 (C= \underline{CH}),

128.8, 129.8, 130.2, 130.3, 131.2, 131.7, 132.1, 132.3, 132.4,
133.2, 135.0, 136.9, 139.6 ($\underline{\text{C}}=\text{CH}$), 163.9, 163.9, 165.9, 166.5,
169.0, 169.7, 173.4

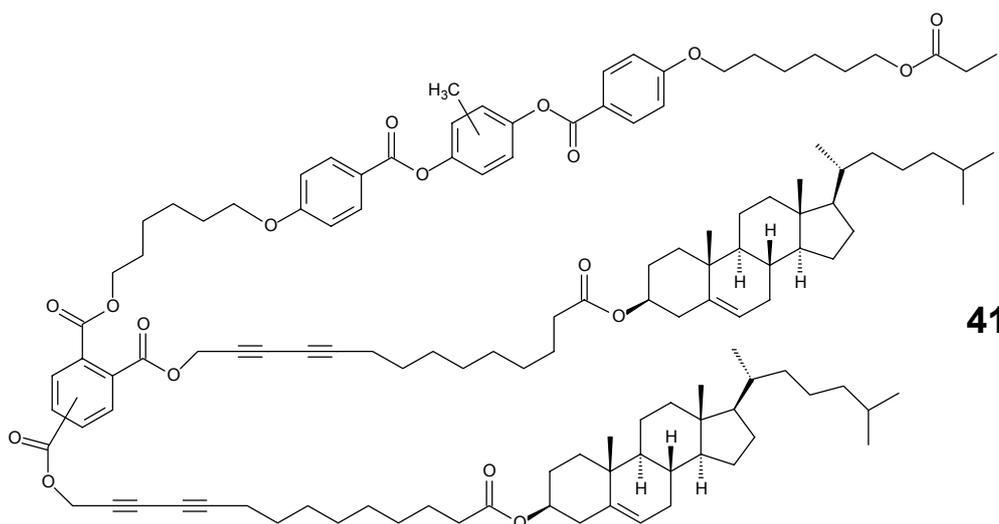
ESI-MS (m/z): 1383.5 $[\text{M}-\text{H}]^-$

R_f-Wert: 0.31 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: -12.1° (c = 1.7, MeOH)

Therm. Verhalten: Cr 71 Ch 95 I (Polarisationsmikroskop, 10 K/min)

Mono-BTB-Dicholesteryl-Bz-Ester



Summenformel: $\text{C}_{127}\text{H}_{172}\text{O}_{18}$

Molmasse: 1986.75 g/mol

In 20 ml abs. CH_2Cl_2 werden 1 g **40** (0.72 mmol), 448 mg **24** (0.72 mmol) und 9 mg DMAP (0.07 mmol) vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 163 mg DCC (0.75 mmol) zugegeben. Es wird 30 min bei 0°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei N,N'-Dicyclohexylharnstoff ausfällt.

Der Ansatz wird über eine Glasfritte und über Kieselgel filtriert, wobei mit genügend CH_2Cl_2 nachgewaschen wird und anschließend am Rotationsverdampfer i. Vak. zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Flash-Chromatografie an Kieselgel 60 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 10:1 als mobiler Phase gereinigt. Man erhält 1.07 g **41** als weißen Feststoff (Ausbeute: 75%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.64 (s, 6H), 0.83 (d, 6.6 Hz, 12H), 0.88 (d, 6.5 Hz, 6H), 0.91 – 2.03 (m, 101H), 2.26 (m, 17H), 4.05 (m, 6H, O- CH_2), 4.34 (t, 6.6 Hz, 2H, O- CH_2), 4.57 (m, 2H, H-3 Cholesterol), 4.95 + 4.97 (2s, 4H, O- CH_2 - $\text{C}\equiv\text{C}$), 5.33 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}$), 6.94 (m, 4 H_{arom}), 7.09 (m, 3 H_{arom}), 7.75 (d, 8.0 Hz, 2 H_{arom}), 8.14 (m, 5 H_{arom}), 8.40 (s, 1 H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 9.1, 11.8, 16.3, 18.6, 19.1, 19.2, 20.9, 22.5, 22.7, 23.7, 24.2, 24.8, 24.9, 25.5, 25.6, 27.5, 27.7, 27.9, 27.9, 28.1, 28.3, 28.3, 28.5, 28.6, 28.8, 28.9, 28.9, 29.0, 31.8, 31.8, 34.6, 35.7, 36.1, 36.5, 36.9, 38.1, 39.4, 39.6, 42.2, 49.9, 53.7 (O- CH_2 - $\text{C}\equiv\text{C}$), 53.9 (O- CH_2 - $\text{C}\equiv\text{C}$), 54.0 (O- CH_2 - $\text{C}\equiv\text{C}$), 56.0, 56.6, 64.1, 64.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 64.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 64.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 66.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 66.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 68.0, 68.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 68.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 68.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 72.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 72.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 72.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 73.6 (C-3 Cholesterol), 82.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 82.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 82.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 114.2, 114.2, 119.9, 121.3, 121.5, 122.5 ($\text{C}=\text{CH}$), 122.8, 124.0, 129.0, 129.1, 130.4, 130.5, 130.9, 131.6, 131.9, 132.2, 132.3, 132.6, 135.5, 136.7, 139.6 ($\text{C}=\text{CH}$), 146.9, 148.3, 163.3, 163.4, 163.8, 163.9, 164.4, 164.8, 165.4, 166.0, 166.7, 173.1, 174.4

ESI-MS (m/z): 2009.8 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$

R_f -Wert: 0.35 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ 10:1)

$[\alpha]_D^{25}$: -11.4° (c = 5.6, CH_2Cl_2)

Therm. Verhalten: g 23 Ch 90 I (DSC, 2. Aufheizen, 10 K/min)

9 Literaturverzeichnis

- [1] L. Bergmann, C. Schaefer, „*Lehrbuch der Experimentalphysik*“, Band 1, 9. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1974, S. 232f.
- [2] S. Chandrasekar, „*Liquid Crystals*“, Cambridge University Press, London 1977.
- [3] G. Friedel, *Ann. Phys.*, 1922, **18**, 273.
- [4] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, 1960, **15a**, 287.
- [5] G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 1984, **96**(5), 335.
- [6] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421.
- [7] F. Vögtle, „*Supramolekulare Chemie*“, Teubner Verlag, Stuttgart, 1989.
- [8] A. Stohr, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1997.
- [9] D. Vorländer, F. Janecke, *Z. Phys. Chem.*, 1913, **85**, 697.
- [10] H. Stegemeyer, K.-J. Mainusch, *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **6**(1), 5 .
- [11] H. Stegemeyer, K.-J. Mainusch, *Naturwissenschaften*, 1971, **12**, 599.
- [12] C.W. Oseen, *Trans. Farraday Soc.*, 1933, **29**, 883.
- [13] H. Coles, „*Chiral Nematics: Physical Properties and Applications*“ in „*Handbook of Liquid Crystals*“, Vol. 2A: „*Low Molecular Weight Liquid Crystals*“, Ed.: D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 335ff.
- [14] H. Finkelmann, G. Rehage, *Adv. Polym. Sci.*, 1984, **60/61**, 99.
- [15] W.U. Müller, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 20.
- [16] H. de Vries, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 219.
- [17] R.A.M. Hikmet, B.H. Zwerver, *Liq. Cryst.*, 1992, **12**(2), 319.
- [18] J.L. Ferguson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1966, **1**(2), 293.
- [19] Bergmann – Schaefer, „*Lehrbuch der Experimentalphysik*“, Band 3: Optik, Hrsg: H. Gobrecht, W. de Gruyter, Berlin 1993, S. 581ff.
- [20] H.-J. Eberle, A. Miller, F.-H. Kreuzer, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**(3), 907.
- [21] H. Finkelmann, G. Rehage, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1980, **1**(12), 733.

- [22] V.P. Shibaev, Y.S. Freizdon, „*Cholesteric Polymers with Side Mesogenic Groups: Structure, Optical Properties and Intramolecular Mobility*“ in „*Side Chain Liquid Crystal Polymers*“, Ed.: C. B. McArdel, Chapman & Hall, New York 1989.
- [23] H.-G. Kuball, T. Müller, H. Brüning, A. Schönhofer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **261**, 205.
- [24] F. Brandenburger, B. Matthes, K. Seifert, P. Strohrriegl, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**(7), 1035.
- [25] B. Böttcher, *Chemiker-Zeitung*, 1972, **4**, 214.
- [26] C.J. Booth, „*The Synthesis of Chiral Nematic Liquid Crystals*“ in „*Handbook of Liquid Crystals*“, Vol. 2A: „*Low Molecular Weight Liquid Crystals*“, Ed.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 301ff.
- [27] T. Harada, P. Crooker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1975, **30**(1), 79.
- [28] E. Chiellini, G. Galli, „*Chiral Thermotropic Liquid Crystal Polymers*“ in „*Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*“, Ed.: L.L. Chapoy, Elsevier, London, 1986, S. 15ff.
- [29] M. Fritsche, *Comp. Rend.*, 1867, **69**, 1035.
- [30] E. ter Meer, *Ann. Chem.*, 1876, **181**, 1.
- [31] Y. Hirsberg, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, Paris 1950, **231**, 903.
- [32] G.H. Brown, „*Photochromism*“ in „*Techniques of Chemistry*“ Vol. 3, Ed.: G.H. Brown, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 1ff.
- [33] H. Dürr, „*Photochromism, Molecules and Systems*“, Ed.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [34] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**(4), 639.
- [35] F. Siebert, „*Retinal Proteins*“ in „*Photochromism, Molecules and Systems*“, Ed.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam 1990, S. 756ff.
- [36] T. Sasaki, T. Ikeda, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(2), 625.
- [37] H.G. Walton., H.J. Coles, D. Guillon, G. Poeti, *Liq. Cryst.*, 1994, **17**(3), 333.
- [38] D.S. Hermann, P. Rudquist, K. Ichimura, K. Kudo, L. Komitov, S.T. Lagerwall, *Phys. Rev. E*, 1997, **55**(3), 2857.
- [39] C. Ruslim, K. Ichimura, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(8), 6529.
- [40] S. Kurihara, S. Nomiyama, T. Nonaka, *Chem. Mater.*, 2000, **12**(1), 9.
- [41] C. Ruslim, K. Ichimura, *Adv. Mater.*, 2001, **13**(1), 37.

- [42] A.Y. Bobrovsky, V.P. Shibaev, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**(5), 367.
- [43] S. Pieraccini, S. Masiero, G.P. Spada, G. Gottarelli, *Chem. Commun.*, 2003, 598.
- [44] R.A. van Delden, T. Mecca, C. Rosini, B.L. Feringa, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 61.
- [45] S. Pieraccini, G. Gottarelli, R. Labruto, S. Masiero, O. Pandoli, G.P. Spada, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 5632.
- [46] S. Kurihara, Y. Hatae, T. Yoshioka, M. Moritsugu, T. Ogata, T. Nouaka, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 103121.
- [47] T. Yoshioka, MD. Z. Alam, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**(9), 1285.
- [48] N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Miriyama, M. Kidowaki, *Chem. Mater.*, 2003, **15**(3), 719.
- [49] V.A. Mallia, N. Tamaoki, *Chem. Mater.*, 2003, **15**(17), 3237.
- [50] N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, *Adv. Mater.*, 2000, **12**(2), 94.
- [51] M. Moriyama, S. Song, H. Matsuda, N. Tamaoki, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1003.
- [52] V.A. Mallia, N. Tamaoki, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 219.
- [53] M. Kidowaki, M. Moriyama, M. Wada, N. Tamaoki, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12054.
- [54] N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, 2001, **13**(15), 1135.
- [55] V.A. Mallia, N. Tamaoki, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 76.
- [56] Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.*, 2004, **6**(15), 2595.
- [57] H. Akiyama, V.A. Mallia, N. Tamaoki, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 477.
- [58] J.-H. Liu, P.-C. Yang, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**(5), 539.
- [59] J.-H. Liu, P.-C. Yang, Y.-K. Wang, C.-C. Wang, *Liq. Cryst.*, 2006, **33**(3), 237.
- [60] T. Yoshioka, T. Ogata, A. MD Zahangir, T. Nonaka, S. Kurihara, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**(1), 15.
- [61] T. Yoshioka, T. Ogata, T. Nonaka, M. Moritsugu, S.-N. Kim, S. Kurihara, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1226.
- [62] L. Komitov, C. Ruslim, K. Ichimura, *Phys. Rev. E*, 2000, **61**(5), 5379.

- [63] L. Komitov, C. Ruslim, Y. Matsuzawa, K. Ichimura, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**(8), 1011.
- [64] H.-K. Lee, K. Doi, H. Harada, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(30), 7023.
- [65] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1075.
- [66] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**(10), 1381.
- [67] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *J. Springer, Adv. Mater.*, 2000, **12**(16), 1180.
- [68] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *J. Springer, Liq. Cryst.*, 2001, **28**(6), 919.
- [69] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1998.
- [70] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *J. Stumpe, Liq. Cryst.*, 2002, **29**(11), 1469.
- [71] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *J. Wendorff, Liq. Cryst.*, 2004, **31**(3), 351.
- [72] N.C.R. Holme, S. Ramaujam, P.S. Hvilsted, *Appl. Opt.*, 1996, **35**(23),
- [73] Y. Wu, T. Ikeda, Q. Zhang, *Adv. Mater.*, 1999, **11**(4), 300.
- [74] V. Cimrova, D. Nehner, S. Kostromine, T. Bieringer, *Macromolecules*, 1992, **32**(25), 8496.
- [75] R. Hagen, T. Bieringer, *Adv. Mater.*, 2001, **13**(23), 1805.
- [76] S. Mayer, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, **21**(13), 927.
- [77] H. Akiyama, V.A. Mallia, N. Tamaoki, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 477.
- [78] M. Zhang, G.B. Schuster, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(7), 3063.
- [79] F. Vicentini, J. Cho, L.-C. Chien, *Liq. Cryst.*, 1996, **24**(4), 483.
- [80] S.H. Chen, J.C. Mastrangelo, R.J. Jin, *Adv. Mater.*, 1999, **11**(14), 1183.
- [81] S.H. Chen, R.J. Jin, D. Katsis, J.C. Mastrangelo, S. Papernov, A.W. Schmid, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**(2), 201.
- [82] P. van de Witte, J.C. Galan, J. Lub, *Liq. Cryst.*, 1998, **24**(6), 819.
- [83] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, 1998, **25**(3), 393.
- [84] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, 1998, **25**(6), 679.
- [85] M. Brehmer, J. Lub, P. van de Witte, *Adv. Mater.*, 1998, **10**(17), 1438.

- [86] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**(12), 1749.
- [87] P. van de Witte, E.E. Neuteboom, M. Brehmer, J. Lub, *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(11), 7517.
- [88] P. van de Witte, M. Brehmer, J. Lub, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2087.
- [89] J. Lub, P. van de Witte, C. Doornkamp, J. P. A. Vogels, R.T. Wegh, *Adv. Mater.*, 2003, **15**(17), 1420.
- [90] J. Lub, W.P.M. Nijssen, R.T. Wegh, I. de Francisco, M.P. Ezquerro, B. Malo, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**(8), 1031.
- [91] J. Lub, W.P.M. Nijssen, R.T. Wegh, J.P.A. Vogels, A. Ferrer, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1961.
- [92] J. Lub, A. Ferrer, C. Larossa, B. Malo, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**(10), 1207.
- [93] B.L. Feringa, W.F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron*, 1993, **49**(37), 8267.
- [94] D.H. Waldeck, *Chem. Rev.*, 1991, **91**(3), 415.
- [95] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, I. Zavarzin, M. Kalik, M. Krayushkin, *Polym. Adv. Technol.*, 2002, **13**, 595.
- [96] A.Y. Bobrovsky, V.P. Shibaev, J. Stumpe, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **7**, 2331.
- [97] C. Denekamp, B.L. Feringa, *Adv. Mater.*, 1998, **10**(14), 1080.
- [98] T. Yamaguchi, T. Inagawa, H. Nakazumi, S. Irie, M. Irie, *Chem. Mater.*, 2000, **12**(4), 869.
- [99] D. Semenova, A. Bobrovsky, N. Boiko, V. Shibaev, I. Zavarzin, M. Kalik, M. Krayushkin, *e-Polymers*, 2003, no. 6, http://www.e-polymers.org/papers/bobrovsky_210203.pdf.
- [100] H. Hattori, T. Uryu, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**(7), 1085.
- [101] H. Hattori, T. Uryu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1999, **37**(17), 3513.
- [102] H. Hattori, T. Uryu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1999, **38**(5), 887.
- [103] H. Hattori, T. Uryu, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**(1), 25.
- [104] H. Hattori, T. Uryu, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**(5), 809.
- [105] H. Hattori, T. Uryu, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**(7), 1099.
- [106] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Adv. Mater.*, 1999, **11**(12), 1025.
- [107] A.Y. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**(2), 219.

- [108] Firma Merck KGaA, Geschäftsbericht. 2003.
http://www.merck.de/servlet/PB/show/1303310/GB2003Merck_03_LC_Geschichte_de.pdf
- [109] Firma Merck KGaA, TopTopics_Flüssigkristalle.
http://www.merck.de/servlet/PB/show/1509000/Merck_TopTopics_Fluessigkristalle.pdf
- [110] P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.*, 2000, **112**, 4384.
- [111] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18**(4), 127.
- [112] H. Kelker, R. Hatz, *Chemie-Ing.-Techn.*, 1973, **45**(16), 1005.
- [113] P. Pollmann, K.-J. Mainusch, H. Stegemeyer, *Z. Phys. Chem.*, 1976, **103**, 295.
- [114] H. Stegemeyer, W. Stille, P. Pollmann, *Israel J. Chem.*, 1979, **18**, 312.
- [115] H. Shi, B.M. Conger, D. Katsis, S.H. Chen, *Liq. Cryst.*, 1998, **24**(2), 163.
- [116] A. Bobrovsky, N. Boiko, V. Shibaev, J. Wendorff, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**(6), 691.
- [117] D. Katsis, A.W. Schmid, S.H. Chen, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**(2), 181.
- [118] D. Katsis, D.U. Kim, H.P. Chen, L.J. Rothberg, S.H. Chen, T. Tsutsui, *Chem. Mater.*, 2001, **13**(2), 643.
- [119] S.H. Chen, D. Katsis, A.W. Schmid, J.C. Mastrangelo, T. Tsutsui, T.N. Blanton, *Nature*, 1999, **397**, 605.
- [120] D.J. Broer, J. Lub, G.N. Mol, *Nature*, 1995, **378**, 467.
- [121] D.J. Broer, G.N. Mol, J.A.M.M. van Haaren, J. Lub, *Adv. Mater.*, 1999, **11**(7), 573.
- [122] T.J. Scheffer, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1975, **8**, 1441.
- [123] D.-K. Yang, J.L. West, L.-C. Chien, J.W. Doane, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(2), 1331.
- [124] R.A.M. Hikmet, H. Kemperman, *Nature*, 1998, **392**, 476.
- [125] R.A.M. Hikmet, H. Kemperman, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**(11), 1645.
- [126] J.-H. Liu, H.-J. Hung, D.-S. Wu, S.-M. Hong, A.Y.G. Fu, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2005, **98**, 88.
- [127] H. Yu, B.Y. Tang, J. Li, L. Li, *Optics Express*, 2005, **13**(18), 7243.
- [128] A. Nathansohn, P. Rochon, „Reversible Optical Storage in Azo Polymers“ in „Progress in Pacific Polymer Science“ Vol. 3, Ed.: K.P. Ghiggino, Springer, Berlin 1994, S. 295ff.

- [129] R. Davis, V.A. Mallia, S. Das, N. Tamaoki, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**(8), 743.
- [130] R. Ulbrich, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth, 2002.
- [131] P. van de Witte, J. Lub, *Liq. Cryst.*, 1999, **26**(7), 1039.
- [132] S. Hinz, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth, 2002.
- [133] T. Pfeuffer, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 2001.
- [134] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1.
- [135] H. Shi, S.H. Chen, *Liq. Cryst.*, 1995, **19**(6), 849.
- [136] S.H. Chen, H. Shi, B.M. Conger, J.C. Mastrangelo, T. Tsutsui, *Adv. Mater.*, 1996, **8**(12), 998.
- [137] D. Katsis, P.H.M. Chen, J.C. Mastrangelo, S.H. Chen, T.N. Blanton, *Chem. Mater.*, 1999, **11**(6), 1590.
- [138] R. Eidenschink, F.-H. Kreuzer, W.H. De Jeu, *Liq. Cryst.*, 1990, **8**(6), 879.
- [139] L.M. Wilson, *Liq. Cryst.*, 1994, **16**(6), 1005.
- [140] K. Zab, D. Joachimi, O. Agert, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**(3), 489.
- [141] K. Kürschner, P. Strohrriegl, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**(12), 1595.
- [142] T. Pfeuffer, D. Hanft, P. Strohrriegl, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**(12), 1555.
- [143] W. Wedler, D. Demus, H. Zschke, K. Mohr, W. Schäfer, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**(3), 347.
- [144] H. Shi, S.H. Chen, *Liq. Cryst.*, 1994, **17**(3), 413.
- [145] H. Shi, S.H. Chen, *Liq. Cryst.*, 1995, **19**(6), 785.
- [146] S.H. Chen, J.C. Mastrangelo, T.N. Blanton, A. Bashir-Hashem, K.L. Marshall, *Liq. Cryst.*, 1996, **21**(5), 683.
- [147] F.Y. Fan, J.C. Mastrangelo, D. Katsis, S.H. Chen, T.N. Blanton, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**(9), 1239.
- [148] F.Y. Fan, S.W. Culligan, J.C. Mastrangelo, D. Katsis, S.H. Chen, T.N. Blanton, *Chem. Mater.*, 2001, **13**(12), 4584.
- [149] N. Tamaoki, A.V. Perfanov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, 1997, **9**(14), 1102.
- [150] N. Tamaoki, G. Kruk, H. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2381.

- [151] N. Tamaoki, H. Matsuda, A. Takahisha, *Liq. Cryst.*, 2001, **28**(2), 1823.
- [152] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **576**, 147.
- [153] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules*, 1997, **30**(25), 7686.
- [154] L.J. Gooßen, *Chem. Commun.*, 2001, 669.
- [155] M. Ranger, M. Leclerc, *Can. J. Chem.*, 1998, **76**, 1571.
- [156] R. Brückner „*Reaktionsmechanismen*“, *Spektrum Akademischer Verlag*, 1996, S. 211, Abb. 6.9.
- [157] Dr. Jörg Schröder, pers. Mitteilung.
- [158] M. Alami, F. Ferri, *Tetrahedron Lett.*, **37**(16), 1996, 2763.
- [159] M.V. Russo, C.L. Sterzo, P. Franceschini, G. Biagini, A. Furlani, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **619**, 49.
- [160] Dr. Andreas Bernet, pers. Mitteilung.
- [161] T. Miura, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(4), 518.
- [162] T.W. Greene, P.G.M. Wuts, „*Protective Groups in Organic Synthesis*“, 3rd Edition, 1999, *John Wiley & Sons Inc.*
- [163] M.N. Mattson, H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**(17), 6071.
- [164] E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orlia, M. Czugler, I. Csöreg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1998, 1251.
- [165] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, 1980, 627.
- [166] L.-S. Li, Y.-L. Wu, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**(13), 2427.
- [167] W. Xu, S.A. Springfield, J.T. Kohn, *Carbohydr. Res.*, 2000, **325**, 169.
- [168] C. González-Bello, E. Lence, M.D. Toscano, L. Castedo, J.R. Coggins, C. Abell, *J. Med. Chem.*, 2003, **46**(26), 5735.
- [169] WO 00/66593 (PCT/EP00/03915) (Patentschrift – Schering).
- [170] H. Shi, S.H. Chen, *Liq. Cryst.*, 1995, **18**(5), 733.
- [171] Y. Sakamoto, M. Okazaki, M. Miyamoto, T. Nakata, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**(43), 7633.
- [172] H.B. Henbest, A. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3032.
- [173] R.J. Highet, W.C. Wildman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4399.

- [174] O.H. Wheeler, D. Gonzales, *Tetrahedron*, 1964, **20**(2), 189.
- [175] R.L. Halterman, L.D. Crow, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 2907.
- [176] N.S. Pivnenko, T.G. Drushlyak, L.A. Kutulya, V.V. Vashchenko, A. O. Doroshenko, J.W. Goodby, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**(9), 566.
- [177] J. Lub, W. Ten Hoeven, W.P.M. Nijssen, R.T. Wegh, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**(1), 71.
- [178] J. Lub, W. Ten Hoeven, W.P.M. Nijssen, L. Diaz, R.T. Wegh, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**(7), 995.
- [179] A. Mosley, B.M. Nicholas, *Displays*, 1987, **8**(1), 17.
- [180] R. Arafune, K. Sakamoto, S. Ushioda, S. Tanioka, S. Murata, *Phys. Rev. E*, 1998, **58**(5), 5917.
- [181] N.A.J.M. van Aerle, M. Barmentlo, R.W.J. Hollering, *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(5), 3111.
- [182] C. Neuber, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 2003.
- [183] M.G. Samant, J. Stöhr, H.R. Brown, T.P. Russel, J.M. Sands, S.K. Kumar, *Macromolecules*, 1996, **29**(26), 8334.
- [184] F. Brandenburger, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 2001.
- [185] I. Heynderickx, D.J. Broer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **203**, 113.
- [186] W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**(14), 2923.
- [187] P. Sohár, G. Medgyes, J. Kuszmann, *Org. Magn. Resonance*, 1978, **11**(7), 357.
- [188] J.A.H. MacBride, K. Wade, *Synth. Comm.*, 1996, **26**(12), 2309.
- [189] Y. Rubin, T.C. Parker, S.I. Khan, C.L. Holliman, S.W. McElvany, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(22), 5208.

10 Anhang

10.1 Abbildungen

Abb. 1: Einteilung der flüssigkristallinen Phasen	2
Abb. 2: Schematische Darstellung der nematischen (a), smektischen A (b) und C Phase (c) und der cholesterischen Phase (d)	2
Abb. 3: Zirkulardichroismus einer cholesterischen Phase mit rechtsgängiger Helix. Vom eingestrahltten linear polarisiertem Licht (lp) werden 50% rechtszirkular polarisiertes Licht (rzp) reflektiert und 50% linkszirkular polarisiertes Licht (lzp) transmittiert.	5
Abb. 4: Selektive Lichtreflexion an einer rechtsgängigen cholesterischen Helix von rechtszirkular polarisiertem Licht (rzp) und Selektivtransmission von linkszirkular polarisiertem Licht (lzp)	6
Abb. 5: Winkelabhängigkeit der Lichtreflexion	7
Abb. 6: Veranschaulichung des „Farbflops“ Betrachtungswinkel oben: ca. 0° Betrachtungswinkel unten: ca. 40°	7
Abb. 7: Selektivreflexion an einer cholesterischen Probe mit nicht perfekt orientierten Helizes	8
Abb. 8: Schematische Darstellung des photochromen Prozesses [34]	10
Abb. 9: Schematische Darstellung vom Reaktionszyklus des Sehvorgangs	12
Abb. 10: Isomerie von Azobenzolen	12
Abb. 11: Strukturen von einfachen und von ungewöhnlichen Azo-Photoschaltern a [50], b [42], c [44]	13
Abb. 12: Racemisierung von Binaphthylen [78]	13
Abb. 13: Ein photoschaltbares Binaphthyl-Derivat [79]	13
Abb. 14: Menthon-Derivat als Photoschalter [84]	14
Abb. 15: Isomerie von Stilbenen	14
Abb. 16: Beispiel für einen Stilben-Photoschalter	15
Abb. 17: Isomerie von Zimtsäuren	15

Abb. 18: Photoschaltbares cholesterisches Polymer; Belichtung (365 nm) für 75 min bei 100°C verschiebt die Reflexionswellenlänge um ca. 100 nm [65]	20
Abb. 19: Chiraler und photochrome-chiraler Dotierstoff in E44 (Merck) (8:12:80 Gew.%) [61]	22
Abb. 20: Materialsystem von Tamaoki <i>et al.</i> [50]	22
Abb. 21: Nematischer Glasbildner (links) und chiraler Azo-Photoschalter (rechts) [130]	24
Abb. 22: Nematische Flüssigkristalle mit glasbildenden Eigenschaften [133, 141, 142]	25
Abb. 23: Sternförmiger Nemat mit glasbildender Eigenschaft [131]	26
Abb. 24: Glasbildende nematische Flüssigkristalle [146]	26
Abb. 25: cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure-tris{3'-[6''-(4'''-cyanophenyl)-2''-naphthyloxy]-1'-propylester} [146]	27
Abb. 26: Katalytischer Zyklus der Suzuki-Kupplung [152]	28
Abb. 27: Synthesesequenz zu 10 von Chen <i>et al.</i> [146]	29
Abb. 28: Modifizierte Synthesesequenz für 10	30
Abb. 29: Wege zur Herstellung des Sternmoleküls 32	31
Abb. 30: Aktivierung von Säurechloriden mit DMAP [156]	31
Abb. 31: Bei Raumtemperatur sehr stabiler nematischer Glasbildner [133, 142]	32
Abb. 32: Photochromer (links) und chiraler Dotierstoff (rechts)	33
Abb. 33: Ergebnis der UV-Belichtung	33
Abb. 34: Syntheseweg des Flügels von 33 [133, 142]	34
Abb. 35: Synthese des Kernbausteins TP-S von 33 [133,142]	35
Abb. 36: Synthese des Flüssigkristalls 33 [133, 142]	36
Abb. 37: Materialsystem von Tamaoki <i>et al.</i> [50]	37
Abb. 38: Schematische Darstellung der möglichen Sternmoleküle	38
Abb. 39: Synthese der Cholesterylester 21 , 22 , 23	40
Abb. 40: DSC-Thermogramm von 23 (Heizrate: 10K/min)	41

Abb. 41: Syntheseweg von 24	42
Abb. 42: DSC-Thermogramm von 24 (Heizrate: 10K/min)	43
Abb. 43: Synthese der Aromaten 29 und 30	44
Abb. 44: Syntheschema von 31 [131]	44
Abb. 46: Reaktion von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan mit 4-(Brommethyl)-benzoesäuremethylester	45
Abb. 46: Esterspaltung zu einer zu TP-S ähnlichen Tricarbonsäure	45
Abb. 47: Synthese der Verbindungen 34 und 35	46
Abb. 48: Verknüpfung von 29 mit 22 bzw. 30 mit 21	47
Abb. 49: Möglichkeit zur Umsetzung von 31 zu einem Sternmolekül	48
Abb. 50: Verwendung von cis.cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure zum Verbinden von verschiedenen Flügelgruppen [170]	49
Abb. 51: Verwendung von Trimellithsäureanhydridchlorid zum Verbinden von verschiedenen Flügelgruppen	50
Abb. 52: Syntheseweg zum Sternmolekül 37	51
Abb. 53: Syntheschema der Sternmoleküle 39 und 41	52
Abb. 54: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines chiralen Photochroms	53
Abb. 55: Synthese der 4,4'-Dialkylazobenzole 1 – 6	54
Abb. 56: Synthese der chiral-photochromen Menthon-Derivate 27 und 28	56
Abb. 57: Hydrierung des Isosorbid-Bisacrylates	57
Abb. 58: DSC-Thermogramm von 32 (Heizrate: 20 K/min)	58
Abb. 59: DSC-Thermogramm von 33 (Heizrate: 10 K/min)	59
Abb. 60: DSC-Thermogramm von 34 (Heizrate: 10 K/min)	60
Abb. 61: DSC-Thermogramm von 35 (Heizrate: 10 K/min)	61
Abb. 62: DSC-Thermogramm von 37 (Heizrate: 20 K/min)	62
Abb. 63: DSC-Thermogramm von 39 (Heizrate: 10 K/min)	63
Abb. 64: DSC-Thermogramm von 41 (Heizrate: 10 K/min)	64

Abb. 65: Reibemaschine LCBM6 von Optron Instruments Inc.	66
Abb. 66: 37 pur (links), 37 dotiert mit 2 , 3 , 4 , 5 (fortlaufend)	69
Abb. 67: Temperaturabhängigkeit von 41	71
Abb. 68: Verbindung 41 bei 82°C (links) und nach Abschrecken auf 0°C (rechts)	71
Abb. 69: Links: 7 mit 2 in 33 (8 W); rechts: 7 mit 2 in 33 (250 W)	73
Abb. 70: Materialkombination 8a vor (links) und nach UV-Bestrahlung (rechts)	74
Abb. 71: Temperaturabhängigkeit der Materialkombination 9	74
Abb. 72: Materialkombination 9 bei 64°C (links) und nach Abschrecken auf 0°C (rechts)	75
Abb. 73: Materialkombination 9 vor (links) und nach UV-Bestrahlung (rechts)	75
Abb. 74: Absorptionskurven verschiedener Mischungen von 7 in 33	76
Abb. 75: HTP/ \bar{n} -Bestimmung von 7 in 33 , bezogen auf den Gewichtsanteil an 7	77
Abb. 76: Absorptionskurven verschiedener Mischungen von 27 in 33	77
Abb. 77: HTP/ \bar{n} -Bestimmung von 27 in 33 , bezogen auf den Gewichtsanteil an 27	78
Abb. 78: Absorptionskurven verschiedener Mischungen von 28 in 33	79
Abb. 79: HTP/ \bar{n} -Bestimmung von 27 in 33 , bezogen auf den Gewichtsanteil an 28	79
Abb. 80: Absorptionskurven verschiedener Mischungen von 27 in 39	80
Abb. 81: HTP/ \bar{n} -Bestimmung von 27 in 33 , bezogen auf den Gewichtsanteil an 28	81
Abb. 82: Betrachtung von Materialkombinationen durch Zirkularpolarisationfolien links: Materialkombination 6 ; rechts: Materialkombination 8a und 8b	82
Abb. 83: Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge von 7 in 33	84
Abb. 84: Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge von 27 in 33	84
Abb. 85: Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge von 28 in 33	85
Abb. 86: Winkelabhängigkeit der Reflexionswellenlänge von 27 in 39	85
Abb. 87: DSC-Aufheizkurven von 33 (Heizrate: 10 K/min)	86
Abb. 88: DSC-Aufheizkurven von 39 (Heizrate: 10 K/min)	87

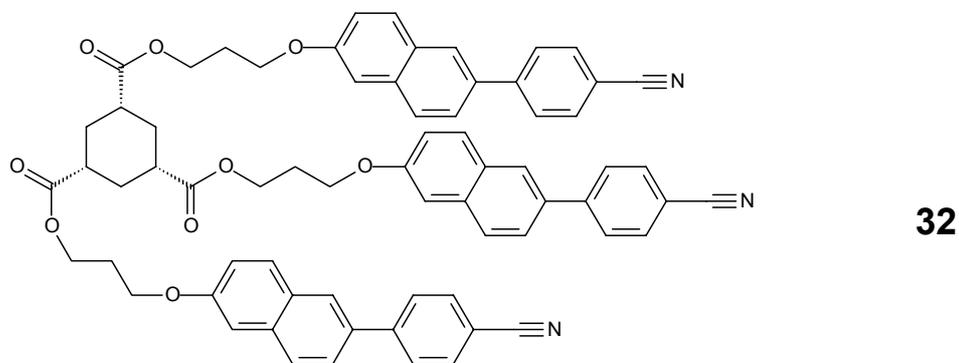
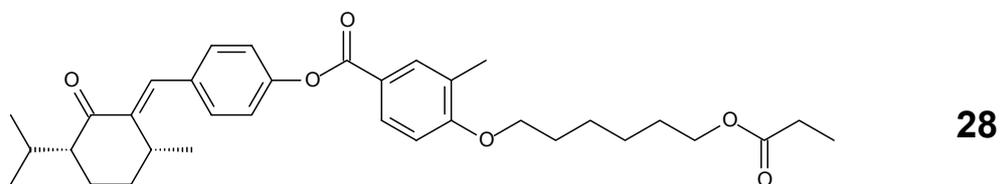
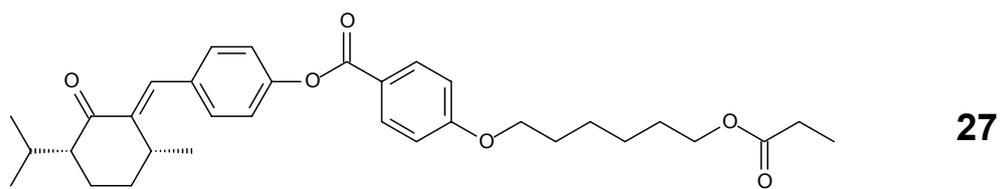
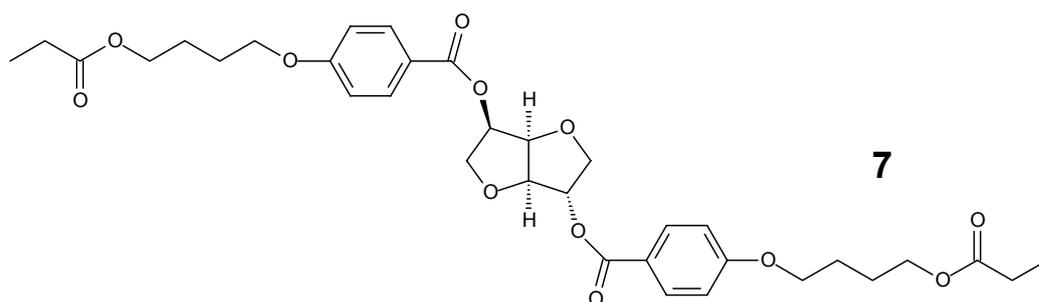
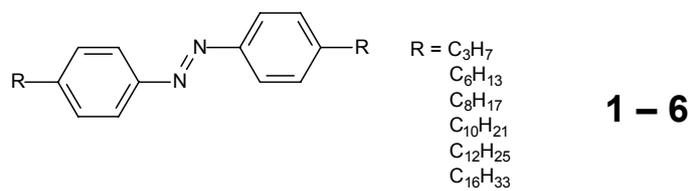
Abb. 89: Absorptionskurven von 8 Gew.% 7 in 33 (Lagerung bei RT für 4 Monate)	87
Abb. 90: Absorptionskurven von 13 Gew.% 27 in 33 (Lagerung bei 7°C für 4 Monate)	88
Abb. 91: Absorptionskurven von 17.5 Gew.% 28 in 33 (Lagerung bei RT für 4 Monate)	88
Abb. 92: Absorptionskurven von 6.7 Gew.% 27 in 33 (Lagerung bei 7°C für 4 Monate)	89
Abb. 93: Aufbau zur UV-Belichtung	90
Abb. 94: Schematischer Aufbau einer Probe	90
Abb. 95: System 1 (16 Gew.% 27) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung	91
Abb. 96: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)	92
Abb. 97: Belichtungszeiten in Abhängigkeit von der Lampenleistung	92
Abb. 98: System 2 (22 Gew.% 28) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung	93
Abb. 99: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)	93
Abb. 100: Belichtungszeiten in Abhängigkeit von der Lampenleistung	94
Abb. 101: System 3 (15 Gew.% 27) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung	94
Abb. 102: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampenleistung: 250 W)	95
Abb. 103: Belichtungszeiten in Abhängigkeit von der Lampenleistung	95
Abb. 104: Belichtungszeiten der einzelnen Systeme (Lampenleistung: 250 W)	96
Abb. 105: Verwendete Graustufenmaske	101
Abb. 106: In die Systeme 1 – 3 (von links) eingeschriebenes Dia	101
Abb. 107: Strukturen und thermische Eigenschaften der glasbildenden Flüssigkristalle 33 und 39 (DSC, 2. Aufheizen, Heizrate 10 K/min)	103
Abb. 108: Struktur der chiral-photochromen Menthon-Derivate 27 und 28	104
Abb. 109: Photoisomerisierung von Menthon-Derivaten	104
Abb. 110: System 1 (16 Gew.% 27) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung	105

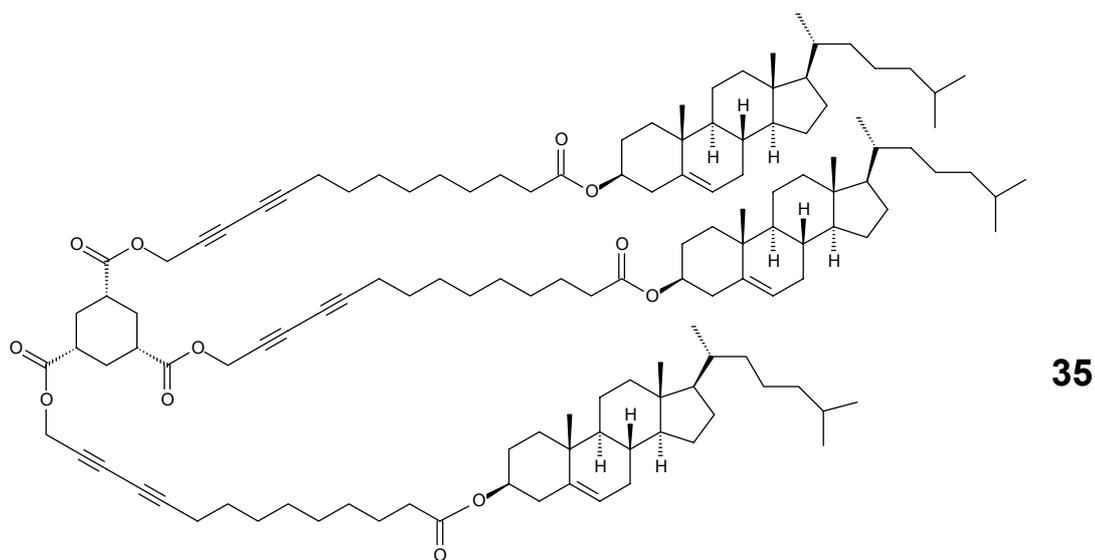
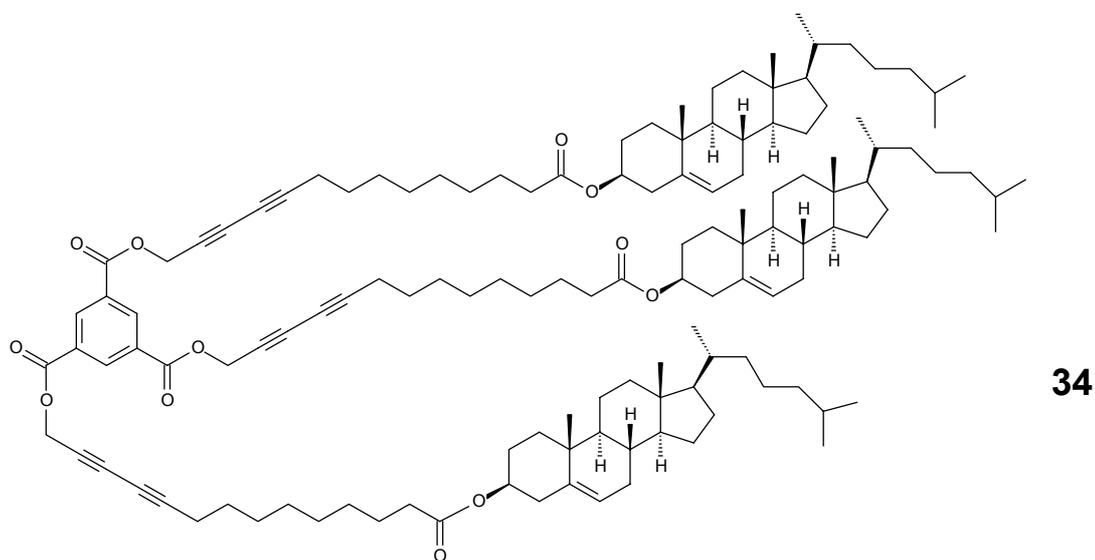
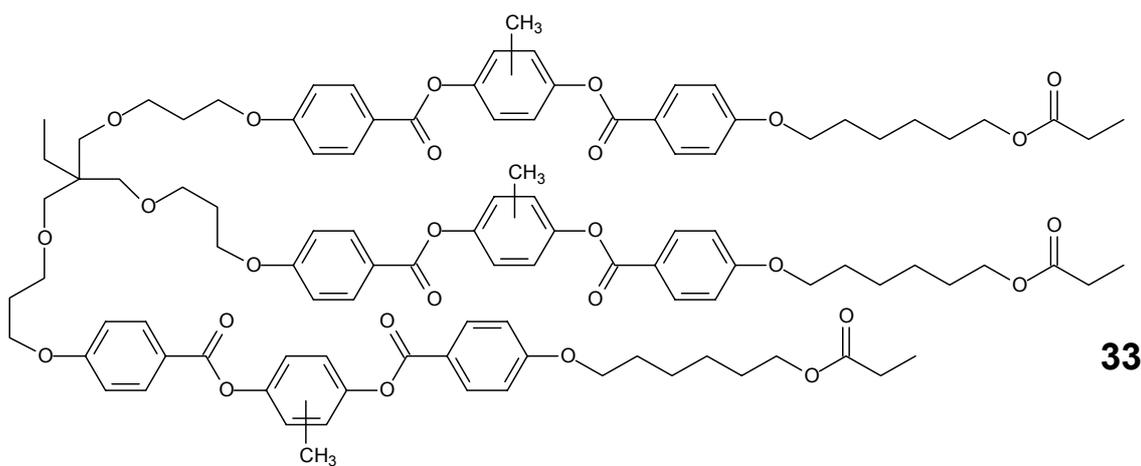
Abb. 111: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampemleistung: 250 W)	105
Abb. 112: System 2 (22 Gew.% 28) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung	106
Abb. 113: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampemleistung: 250 W)	106
Abb. 114: System 3 (15 Gew.% 27) vor (links) und nach (rechts) UV-Belichtung	107
Abb. 115: Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Lampemleistung: 250 W)	107
Fig. 116: Structures and thermal properties of the glass-forming liquid crystals 33 and 39 (DSC, 2 nd heating, heating rate 10 K/min)	110
Fig. 117: Structures of the chiral photochromic menthone derivatives 27 and 28	110
Fig. 118: Photoisomerization of menthone derivatives	111
Fig. 119: System 1 (16 weight% 27) before (left) and after (right) UV irradiation	112
Fig. 120: Absorption curves depending on the exposure time (power of the lamp 250 W)	112
Fig. 121: System 2 (22 weight% 28) before (left) and after (right) UV irradiation	113
Fig. 122: Absorption curves depending on the exposure time (power of the lamp 250 W)	113
Fig. 123: System 3 (15 weight% 27) before (left) and after (right) UV irradiation	114
Fig. 124: Absorption curves depending on the exposure time (power of the lamp 250 W)	114

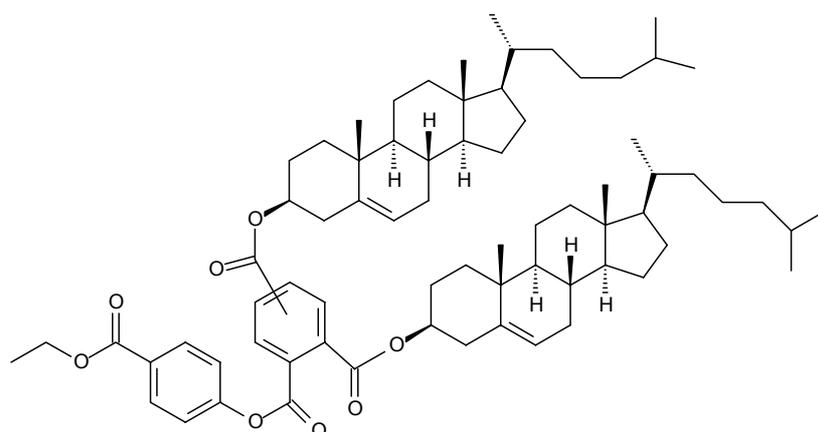
10.2 Tabellen

Tab. 1: Thermische Daten den Verbindungen 23 , 24 , 32 , 33 , 37 , 39 , 41	65
Tab. 2: Zusammenstellung der ermittelten HTP/ \bar{n} – und HTP-Werte	81
Tab. 3: Veränderung der Reflexionswellenlänge unter verschiedenen Lagerungsbedingungen	89
Tab. 4: 2D-Zuordnung von 7 in CDCl ₃ , ^{a), b), c), d)} Zuordnung austauschbar [187]	124
Tab. 5: 2D-Zuordnung von 26 in DMSO-d ₆ , ^{a)} Zuordnung austauschbar	145
Tab. 6: 2D-Zuordnung von 27 in CDCl ₃ , ^{a), b)} Zuordnung austauschbar	147
Tab. 7: 2D-Zuordnung von 28 in CDCl ₃ , ^{a), b)} Zuordnung austauschbar	148

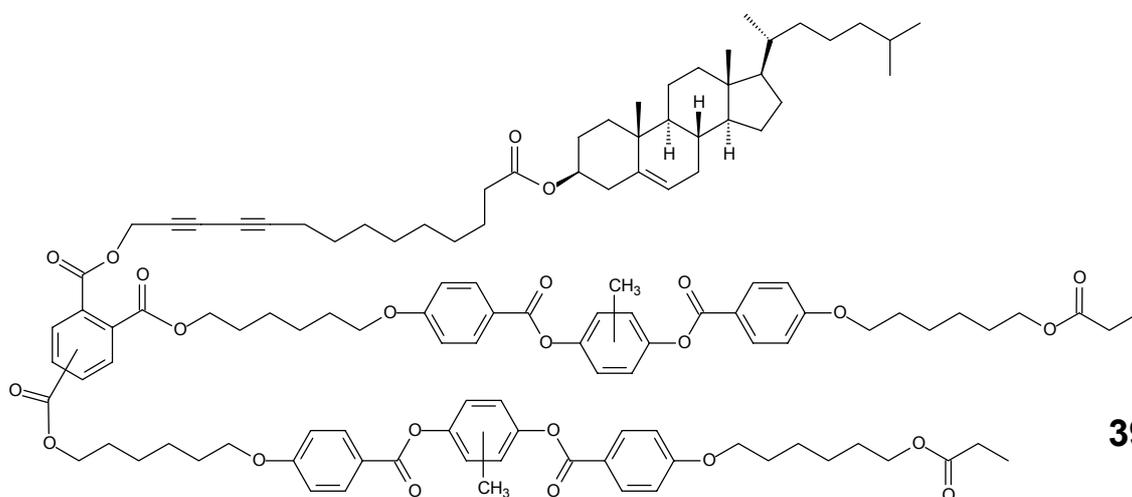
10.3 Strukturformelindex



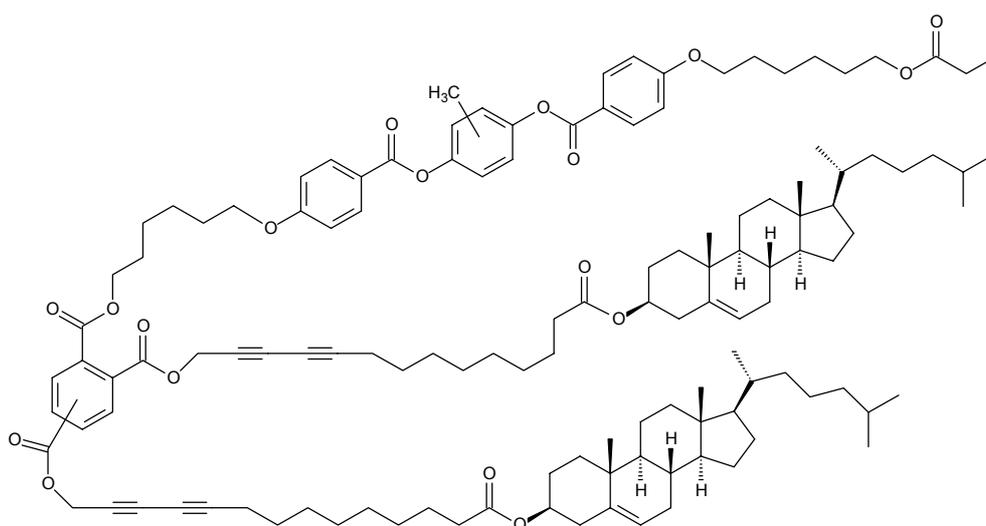




37



39



41

Dank

Mein aufrichtiger und besonderer Dank gilt,

Herrn Prof. Dr. Karlheinz Seifert

für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die stete Diskussionsbereitschaft bei allen auftretenden Problemen und die freundliche Betreuung während der Arbeit. Besonders danke ich für die sehr interessante Aufgabenstellung und die uneingeschränkte Freiheit bei deren Bearbeitung.

Herrn *Prof. Dr. P. Strohrriegl* danke ich für die Betreuung in der Makromolekularen Chemie, insbesondere für den Hinweis auf das chirale Photochrom und die Finanzierung der Glasträger. Ebenso danke ich der gesamten MC I für Hilfe und Zusammenarbeit bei der Benutzung von Geräten.

Dem Lehrstuhl für Experimentalphysik IV danke ich für die Messzeiten am UV/VIS/NIR-Spektrometer.

Dank an Herrn *Michael Gläßner* für die Aufnahme der Massen-Spektren.

Frau *Dr. Daniela Grote* und Frau *Kerstin Hannemann* danke ich für die Aufnahmen der NMR-Spektren.

Für die schöne Zeit im Labor möchte ich mich vor allem bei den ehemaligen Laborkollegen – *Dr. Andreas Bernet, Dr. Katja Dockendorff, Dr. Daniela Grote, Dr. Thorsten Laube, Dr. Burkhard Matthes* – und der gesamten restlichen Arbeitsgruppe bedanken.

Weiterhin möchte ich noch den von mir betreuten Praktikanten danken.

Frau *Dr. Daniela Grote* danke ich vielmals für die Korrektur des Manuskriptes.

Herrn *Dr. Kamel Shaker* danke ich für die enorme Bereicherung des Arbeitsklimas.

Herrn *Wolfgang Schindler* möchte ich für die Hilfe bei den Farbseiten danken.

Auch meinen Eltern möchte ich danken, die mir das Studium ermöglicht haben.

Für Geduld, Nerven und die vielen aufbauenden Worte danke ich meiner Freundin.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich weder an der Universität Bayreuth noch anderweitig versucht habe, eine Dissertation einzureichen und mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, den 01.09.2007



(Rüdiger Ulbrich)

42

Live long and in prosper