

Perfekte Raumfüllung – Fullerengäste in sternförmigen Oligophenylvinylen-Mesogenen**

Matthias Lehmann* und Markus Hügel

Professor Herbert Meier zum 75. Geburtstag gewidmet

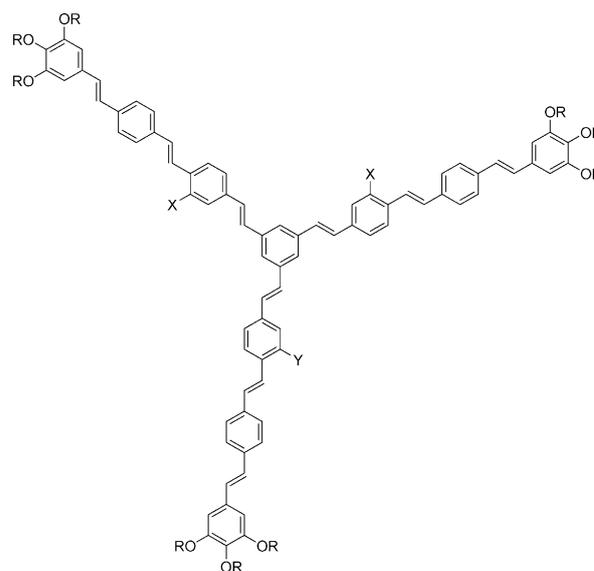
Abstract: Sternförmige Oligophenylvinylen(OPV)-Mesogene sind formtreu und weisen formal zwischen ihren Armen große Freiräume auf. Ein Mesogen mit Armen aus drei Phenylenethylen-Wiederholungseinheiten packt dicht in einer kolumnar-helikalen Anordnung. Das Anbringen eines Fulleren über einen kurzen Abstandhalter (Spacer) führt zu einer außergewöhnlichen Erhöhung der Mesophasenstabilität. Röntgenstreuung und Modellierung bestätigen die Selbstorganisation zur Tripelhelix, in der Fullerene den Freiraum zwischen den Armen der Sternmesogene perfekt ausfüllen.

In jeder Art von Materialien entscheidet die Morphologie über die mechanische und elektronische Leistungsfähigkeit. Diesbezüglich ist die Natur ein perfektes Beispiel, da hier die Position von funktionellen Einheiten beispielsweise im Photosyntheseapparat, in Enzymen oder in Transportproteinen präzise durch Selbstorganisation gesteuert wird. Auch in artifiziellen Materialien wurde ein hoher Grad an Komplexität und deren Kontrolle erreicht. Einige neuere Beispiele umfassen komplexe flüssigkristalline (LC-)Materialien, die polygonale Zylinderphasen bilden,^[1] formtreue Makrocyclen mit Freiräumen entlang der Kolonnen^[2] oder LCs, die Nanopartikel wie Fullerene^[3,4] oder magnetische Cluster^[5] enthalten. Frühere Studien untersuchten die Selbstorganisation von Fulleren-Oligophenylvinyl-Dimeren in lamellaren und kolumnaren Strukturen und deren photophysikalische Eigenschaften.^[6,7] Fulleren-Phthalocyanine^[8] oder Porphyrin-Dyaden^[9] mit seitlich angebundenen Fullerenen haben gezeigt, dass sie in hochgeordneten kolumnaren Strukturen aggregieren, was für photovoltaische Anwendungen von Interesse sein könnte.

In der hier vorgestellten Studie werden Oligophenylvinyl-Sternmesogene, die für das Stapeln in kolumnaren Phasen^[10] bekannt sind, mit C₆₀-Fulleren, das am Kern des Sterns durch einen kurzen Abstandhalter (Spacer) angebracht ist, kombiniert. Der Vorgang der Selbstorganisation dieser nicht-konventionellen Mesogene beruht im Wesentlichen auf der Nanosegregation der Kernbausteine von den peripheren aliphatischen Ketten sowie auf der Optimierung

der Raumfüllung. Im Unterschied zu semiflexiblen Sternmesogenen, die die Packung durch Falten der Moleküle zu E-förmigen oder konisch geformten Konformeren^[11] verbessern, behalten die formtreuen Oligophenylvinylen(OPV)-Sterne ihre Sternmorphologie bei und weisen große Freiräume zwischen ihren Armen auf. Hier präsentieren wir die einzigartige Anordnung von OPV-Stern **1** und Stern-OPV-Fulleren-Hybrid **2c**, in dem die Zwischenräume von nicht-mesomorphen Fullerengästen perfekt gefüllt werden (Abbildung 1). Letztgenannte erleichtern das Füllen des Raums und das Stapeln entlang kolumnarer Strukturen und erhöhen letztlich die Mesophasenstabilität um mehr als 70°C gegenüber der des ursprünglichen Mesogens **1**.

Die Synthese der anvisierten OPV-Fulleren-Hybride muss, besonders für Derivate mit drei Fullerenen an einem



1 X, Y = H

2a X = H, Y = OAllyl

2b X = H, Y = OH

2c X = H, Y = ...

3a X, Y = OAllyl

3b X, Y = OH

3c X, Y = ...

R = C₁₂H₂₅

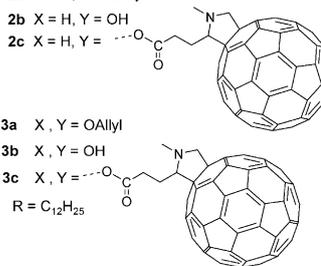


Abbildung 1. OPV-Sterne und Fulleren-OPV-Hybrid-Sterne.

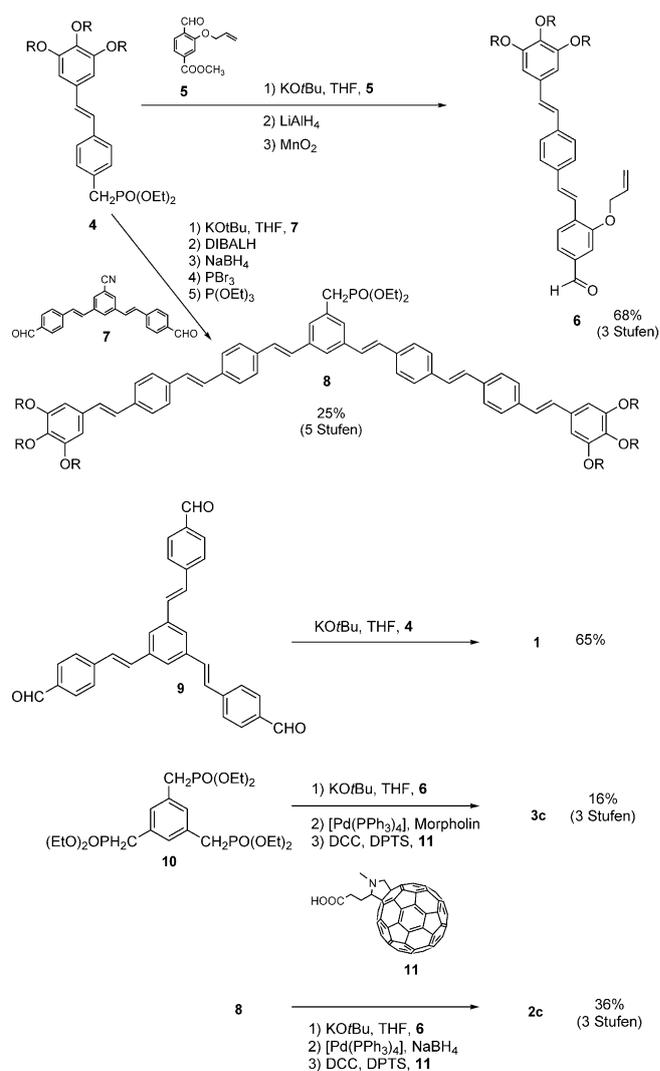
[*] Prof. Dr. M. Lehmann, M. Hügel
 Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
 E-Mail: Matthias.Lehmann@uni-wuerzburg.de

[**] Wir danken Prof. Dr. H. Detert (Universität Mainz) für Elementaranalysen und der DFG für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410662> zu finden.

Sterngerüst, sorgfältig ausgearbeitet werden. Eine rein konvergente Route, in der der Fulleren-OPV-Arm im letzten Schritt eine dreifache Wittig-Horner-Kupplung durchläuft, was bei vielen stilbenoiden Dendrimeren^[10] angewendet wird, ist nicht kompatibel mit der Chemie der Fullere, da das Nukleophil nicht nur den Aldehyd, sondern auch das Fullenderivat^[12] angreifen wird. Die Kupplung eines Fulleren durch eine Prato-Reaktion^[13] als finalen Schritt, nach einer konvergenten Synthese des stilbenoiden Sterns mit Abstandhaltern zur Vermeidung von Schutzgruppenchemie, wurde verworfen, da mehrfache Kupplungen mit dem gleichen Fulleren erfolgen könnten. Daher entschieden wir, eine bewährte Strategie zu verfolgen.^[6c] Zuerst wurde der stilbenoide Baustein durch eine konvergente Route, unter Nutzung einer Allylgruppe zum Schutz der Bindungsstelle des Abstandhalters, hergestellt. Darauf folgend wurden die Schutzgruppe abgespalten und das Fulleren über eine Veresterung mit dem Abstandhalter verknüpft. Schema 1 fasst die Synthese der Zielverbindungen 1–3 zusammen. Der Schlüsselbaustein ist Arm 6, der durch Kupplung von Phosphonat 4 mit Aldehyd 5 in einer guten Gesamtausbeute von 68% erhalten wurde. Dieser geschützte Arm wurde anschließend zur nicht-C₃-symmetrischen Verbindung 2a mit Phosphonat 8 und zum Stern 3a durch dreifache Kupplung mit Trisphosphonat 10 umgesetzt. Die Schutzgruppen mussten sorgsam abgespalten werden, und die abschließende Veresterung mit Fullenderivat 11^[14] lieferte die Zielverbindungen 2c und 3c. Die letzte Stufe stellte sich als unerwartet schwierig heraus und lieferte Ausbeuten zwischen 52 und 64% pro Veresterungsschritt. Die Stammverbindung 1 ohne Fulleren wurde durch eine dreifache Wittig-Horner-Reaktion von Trisaldehyd 9^[15] mit Phosphonat 4 erhalten. Die Identität und Reinheit aller Verbindungen wurden mit analytischen Standardmethoden belegt (siehe Hintergrundinformationen (SI)).

Die thermotropen Eigenschaften der sternförmigen Verbindungen 1, 2c, 3c und der Mischung M3 (1/3c=2:1) wurden mithilfe optischer Polarisationsmikroskopie (POM), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Röntgenstreuungen untersucht und sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Mit Ausnahme von 3c selbstorganisieren sich alle Materialien zu über große Temperaturbereiche flüssigkristallinen Phasen und erstarren bei niedrigen Temperaturen als LC-Gläser. Pseudo-fokal konische Texturen lassen auf kolumnare Phasen schließen, und die Röntgenstreuung belegt die hexagonale Symmetrie (siehe Abbildungen 2 und 3 sowie SI). Es ist hervorzuheben, dass sich die Stabilität der Mesophase unter Anbindung eines Fulleren in 2c um mehr als 70°C erhöht. Fulleren ist ein kugelförmiger Baustein und wurde unter anderem in LC-Phasen durch Kupplung an mesogene Dendrone unterschiedlicher Generationen integriert.^[16] Als Triebkraft dieser Selbstorganisation wurde die Nanosegregation der verschiedenen Bausteine identifiziert. In allen



Scheme 1. Synthese der Zielverbindungen. DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, DIBALH = Diisobutylaluminiumhydrid, DPTS = 4-(Dimethylamino)pyridinium-4-toluolsulfonat.

Beispielen sinken die Klärtemperaturen und damit die Mesophasenstabilitäten gegenüber denen der fullerenfreien Materialien, unabhängig von der Struktur des Flüssigkristalls.

Tabelle 1: Thermotrope Eigenschaften und Röntgendaten der Sternmesogene.

	$T_{\text{Üb.}}$ (Onset) [°C]/ ΔH [kJ mol ⁻¹] ^[a]	a [Å] (T [°C])	c [Å] ^[b]	δ_{Xray} (δ_{exp}) [gcm ⁻³] ^[c]
1	Col _h 205.5/2.4 l	61.5 (25)	43.6	0.99 (0.98)
2c	Col _h 280.5/2.9 l	56.1 (25)	102.6	1.00 (>0.99)
3c	Cr > 300°C, Zersetzung	–	–	–
M3 (1/3c = 2:1)	Col _h 275°C ^[d]	56.0 (30)	101.7	1.01 (–)

[a] $T_{\text{Üb.}}$ = Übergangstemperatur. Klären der Mesophase unter langsamer Zersetzung des Materials. Col_h = kolumnar hexagonale Flüssigkristallphase, Cr = kristalline Phase, l = isotrope Flüssigkeit. [b] Der c -Parameter wurde über die Position der meridionalen diffusen Signale ermittelt. [c] Berechnete Dichte aus Röntgendaten mit $N = 32$ (1) und $N = 48$ (2c, 3c) Molekülen in der Elementarzelle bei Raumtemperatur. Die experimentellen Werte bei 22°C wurden durch die Auftriebsmethode erhalten, indem Wasser/Methanol-Mischungen verwendet wurden (Details siehe SI). [d] Klärtemperatur mittels POM und als Peak bei der DSC (breites Signal). Die Temperatur des Onsets liegt bei 254°C.

Der erhebliche Anstieg der Klärtemperatur des Sternmesogens **2c** und der Mischung **M3** gegenüber der von **1** belegt folglich, dass nicht nur Nanosegregation, sondern auch andere Faktoren die Packung und damit die intermolekularen Wechselwirkungen in der kolumnaren Phase verbessern.

Um dieses überraschende Verhalten zu beleuchten, wurde zunächst das Packen des ursprünglichen Sternmesogens **1** durch Weit-, Mittel- und Kleinwinkel-Röntgenstreuung (WAXS, MAXS und SAXS) untersucht und unter Nutzung von Materials Studio (Kraftfeld Compass) modelliert. Abbildung 2 zeigt das 2D-Röntgendiffraktogramm bei 25°C

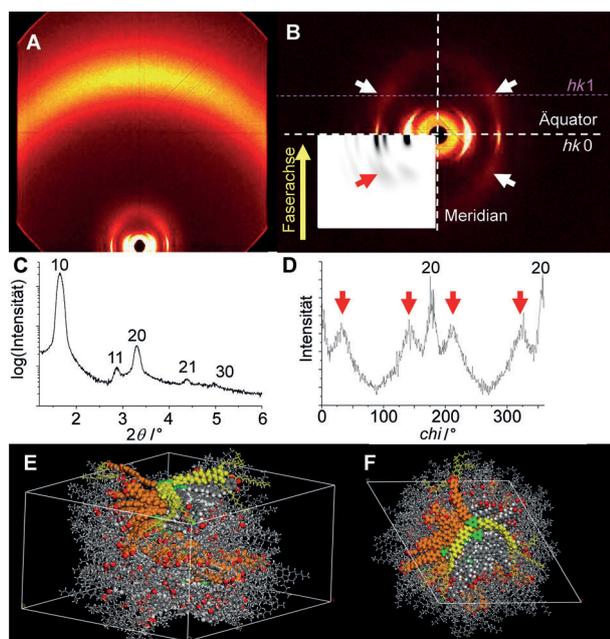


Abbildung 2. Stilbenoides Sternmesogen **1**. Röntgendiffraktogramm – A) WAXS, B) MAXS – mit simuliertem Röntgendiffraktogramm (Einschub). C) Die integrierte Intensität entlang des Äquators des Beugungsmusters zeigt die gemäß der hexagonalen Symmetrie indizierten Reflexe. D) Der Chi-Scan zwischen $2\theta = 3.3\text{--}4.0^\circ$ zeigt die Intensität der vier diffusen meridionalen Signale. Die Maxima bei ungefähr 0° und 180° entsprechen den 20 Reflexen. E, F) Modellierung der kolumnaren Phase – helikale Packung mit kleiner Korrelationslänge, hervorgehoben für einen Arm (orange), das Zentrum des Mesogens (grün), ein vollständiges Molekül (zusätzliche Arme in Gelb); E) Seitenansicht, F) Ansicht von oben.

einer extrudierten Faser, in der sich die Kolumnen entlang der Faserachse orientieren. Außer den Hauptreflexen auf dem Äquator ($hk0$), die die hexagonale Symmetrie bestätigen, erscheint auch ein Halo, der einem mittleren Abstand von 4.6 \AA entspricht. Weitere Intensitäten, die mit einem $\pi\text{-}\pi$ -Abstand zusammenhängen, werden nicht beobachtet. Dagegen weisen vier diffuse Signale links und rechts vom Meridian in der Kleinwinkelregion des Diffraktogramms klar auf eine strukturelle Korrelation entlang der Kolumnen hin (Abbildung 2B,D). Unter der Annahme, dass sich die diffusen Signale auf der Schichtlinie der $hk1$ -Ebenen befinden, wird der Wert 43.6 \AA für den c -Parameter erhalten. Bei einer cofacialen Stapelung mit einem typischen $\pi\text{-}\pi$ -Abstand von 3.4 \AA

könnten nur 13 Mesogene ($43.6\text{ \AA}/3.4\text{ \AA}$) in der Kolumne aggregieren, was in einer Dichte von $<0.40\text{ g cm}^{-3}$ resultierte. Der Minimalwert für die Dichte bei 22°C wurde experimentell zu 0.98 g cm^{-3} bestimmt (Tabelle 1); folglich muss die Zelle mindestens 32 Moleküle enthalten, und coplanares Stapeln ist nicht mehr plausibel. Es ist bekannt, dass das Packen von Sternmesogenen durch helikale Selbstorganisation optimiert werden kann,^[17] daher ist es naheliegend, auch in diesem Fall eine helikale Packung anzunehmen. Die Modellierung der Phase bei einer Dichte von 0.99 g cm^{-3} , d.h. 32 Mesogene in der Elementarzelle (Details siehe SI), zeigt, dass das Packen und die Nanosegregation von aromatischen und aliphatischen Untereinheiten dieser großen Anzahl von Molekülen durch helikale Anordnung und laterale Versetzung der Molekülzentren von der Kolumnenachse möglich ist. Auf diese Weise wird trotz dichter Packung die sterische Abstoßung entlang der Stapelungsrichtung vermieden (Abbildung 2E,F). Weiterhin wird ersichtlich, dass das stilbenoide Molekülgerüst konformativ von der idealen planaren, C_3 -symmetrischen Struktur abweicht, was zu einem Anstieg in der Torsionsenergie führt. Diese Energiezunahme ist jedoch wesentlich geringer als der Energiegewinn durch die intermolekularen, nichtbindenden Wechselwirkungen (elektrostatische und Van-der-Waals-Wechselwirkungen; siehe SI), vermutlich weil die anharmonische Potentialkurve für das Drehen des Benzolrings aus der Ebene der Doppelbindung sehr flach ist.^[18] Die Korrelation der helikalen Anordnung innerhalb der hexagonalen Phase, die mithilfe der Halbwertsbreite der Signale abgeschätzt werden kann, ist gering und beträgt nur in etwa 4–5 Wiederholungseinheiten (Ganghöhen).^[19] Im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 2B) ist ein simuliertes Faserdiffraktogramm eingefügt, das mit den experimentellen Daten gut übereinstimmt.

Die hohe Mesophasenstabilität von Sternverbindung **2c** weist darauf hin, dass Fulleren die intermolekularen Wechselwirkungen und die Ordnung im System erhöht. Tatsächlich lässt die Röntgenbeugung drei ungewöhnlich starke Reflexe bei kleinen Winkeln erkennen, die auf eine relativ hohe Ordnung der kolumnaren Phase deuten (Abbildung 3A–C). Auch hier belegt ein Satz von diffusen Signalen auf dem Meridian eine Korrelation entlang der Kolumnenachse ($d = 34.2\text{ \AA}$) und lässt auf eine helikale Anordnung schließen. Die Korrelationslänge erhöht sich um den Faktor 2 (10 Wiederholungseinheiten) gegenüber dem Wert für Stern **1**. Offensichtlich muss das über den Abstandhalter angebrachte Fullerene eine der drei Kavitäten des stilbenoiden Sterns füllen. In einem Aggregat von drei Mesogenen besetzen die Fullerene alle drei Freiräume (Abbildung 3E; orangefarbene, rote und blaue Moleküle). Eine optimal dichte Packung der Fullerene entlang der Kolumne wird durch helikales Stapeln erreicht. Die Ganghöhe von **2c** beträgt 102.6 \AA , was dem dreifachen d -Wert entspricht und 48 Mesogene umfasst. Der Abstand der zur Helixachse orthogonalen Ebenen, in der die molekularen Bausteine im Mittel positioniert sind, beträgt 2.14 \AA ($102.60\text{ \AA}/48$) für das stilbenoide Molekülgerüst und 6.42 \AA für die Fullerene. Folglich müssen sich die Fullerene mit einem Durchmesser von etwa 10 \AA entlang der Kolumne verzahnen, wie in Abbildung 3F dargestellt. Infolge der Raumfüllung der Fullerene ist der Abstand entlang der Ko-

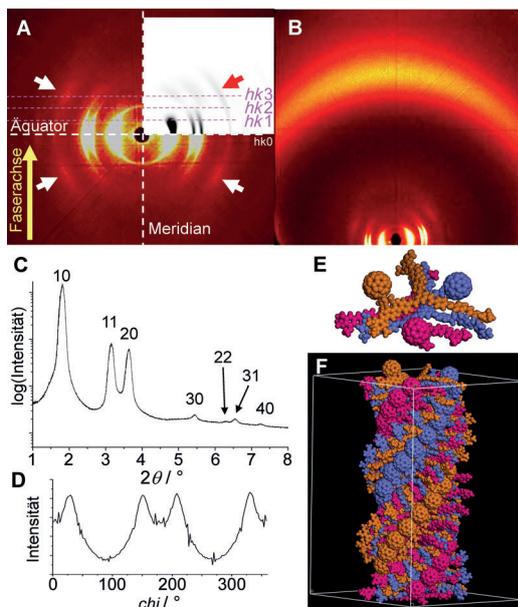


Abbildung 3. Sternmesogen **2c**. A) Röntgendiffraktogramm (MAXS) bei 25 °C mit Röntgensimulation, die auf einer Packung des Kerns in einer Tripelhelix basiert. B) WAXS-Diffraktogramm bei 25 °C. C) Integration des Diffraktogramms entlang des Äquators (Theta-Scan) und D) Chi-Scan zwischen $2\theta = 4.6$ und 5.8° . E) Aggregat von drei Mesogenen – die CH_2 -Gruppen wurden der Übersicht halber vernachlässigt. F) Modell der Tripelhelix-Stapelung des inneren Bausteins.

lumne zwischen den letztgenannten Ebenen größer als für Stern **1** ($43.60 \text{ \AA}/32 = 1.36 \text{ \AA}$). Da die einzelnen Moleküle (**1**, **2c**) in der Peripherie mit der gleichen Anzahl von neun Dodecyloxyketten versehen sind, enthält ein Kolumnenstück einer willkürlich gewählten Länge von 10 \AA im Falle von **1** 66 Dodecyloxyketten und im Falle von **2c** nur 42 Ketten. Daher verringert sich der a -Parameter der hexagonalen Phase für das Fullerenderivat **2c** um mehr als 5 \AA gegenüber dem Wert für **1** (Tabelle 1).

Das Modellieren und die Simulation des Röntgendiffraktogramms der Phase, in dem die Reflexe für die ersten beiden Schichtlinien ausgelöscht sind, lassen tatsächlich auf eine Tripelhelix schließen. Das simulierte Diffraktogramm einer solchen Tripelhelix der Mesogenkerne stimmt sehr gut mit den experimentellen Befunden überein (Abbildung 3 A (Einschub)). Folglich besetzen die Fullerengäste die Freiräume derartiger Sternmesogene. Sie segregieren in ihren eigenen Kompartimenten und optimieren ihre intermolekularen Wechselwirkungen durch eine dichte helikale Packung. Dieses Modell wird zusätzlich von der Tatsache gestützt, dass die Mischung **M3** (Stern **1**/Stern **3c** = 2:1), in der Stern **3c** ein Fullerene an jedem Arm trägt, eine Mesophase mit einer Klärtemperatur von 275°C (POM) bildet. Die Mischung zeigt also eine ähnliche Stabilität wie die reine Verbindung **2c**. Dabei ist bemerkenswert, dass das reine **3c** nicht flüssigkristallin ist – es schmilzt unter Zersetzung bei Temperaturen über 300°C . Die Röntgenuntersuchungen der Mischung liefern nahezu identische Zellparameter wie für den Stern **2c** (Tabelle 1). Demnach kann für die Mischung ein ähnliches Modell vorgeschlagen werden, in dem die Fullerene die Freiräume der Kavitäten zwischen den Armen kompensieren.

Entlang der kolumnaren Stapel ist ein Molekül **3c** zu zwei Sternen **1** benachbart, eine Anordnung, die dem Trimermodell von **2c** ähnelt. Die ideale Stapelfolge **1/3c/1** wird vermutlich wegen einer unvollkommenen Mischung oder natürlich auftretender Defekte nicht erreicht, was durch die diffusen und weniger intensiven Signale auf dem Meridian belegt wird (siehe SI).

Die photophysikalischen Eigenschaften von **1**, **2c** und **3c** in Lösung sowie von **1** und **2c** im dünnen Film wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht und sind in Abbildung 4 dargestellt. Alle Verbindungen zeigen in

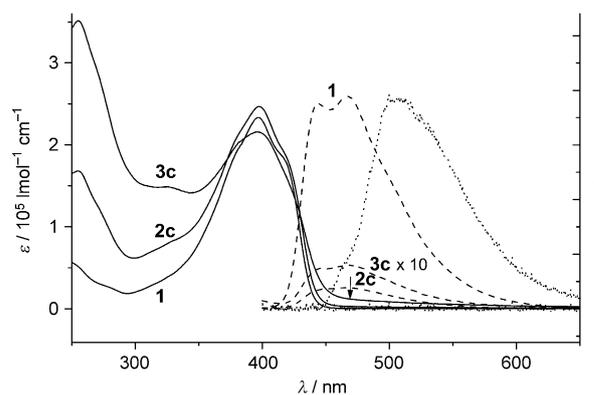


Abbildung 4. Absorptionsspektren (—) von **1**, **2c** und **3c** (von unten nach oben) in CHCl_3 , Emissionsspektren (----) (von unten nach oben) von **2c**, **3c** (um den Faktor 10 vergrößert) und **1** in CHCl_3 , sowie Emission der dünnen Filme (••••) von **1** und **2c** (keinerlei Intensität). Farbige Abbildung siehe SI.

CHCl_3 ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 400 \text{ nm}$, und die Fullerenderivate haben weitere Absorptionsmaxima bei $\lambda = 255$ und 327 nm sowie eine Schulter bei $\lambda = 470 \text{ nm}$ (siehe Pfeil in Abbildung 4). Mit zunehmendem Fullerengehalt nehmen die letztgenannten Merkmale für **3c** wie erwartet zu. Das Fluoreszenzspektrum zeigt eine starke Emission des stilbenoiden Sterns **1** bei $\lambda = 468 \text{ nm}$, die effizient gelöscht und auf 10 % der Intensität verringert wird, wenn ein Fullerene wie in **2c** verknüpft ist. Die Emission wird noch stärker für **3c** mit drei Fullerene gelöscht, da alle OPV-Bausteine immer ein Fullerene in der nächsten Umgebung wahrnehmen. Im Unterschied zur Fluoreszenz in Lösung ist die Emission im festen Zustand quantitativ gelöscht, was sich unmittelbar durch das Packen der Fullerene in einer Tripelhelix erklären lässt. In dieser sind die OPV-Arme dauerhaft Seite an Seite mit Fullereneaggregaten platziert, wodurch ein effizienter Ladungstransport stattfinden könnte.^[6b,c] Diese Ergebnisse sind vielversprechend für eine mögliche Anwendung in organischen Photovoltaikmaterialien.

Zusammenfassend erhöht ein über einen kurzen Abstandhalter an ein sternförmiges Mesogen gebundenes Fullerene, wie in **2c**, die Mesophasenstabilität erheblich gegenüber der des ursprünglichen stilbenoiden Sterns **1**. Das reine Sternmesogen **1** selbstorganisiert sich zu einer dichten helikalen Packung mit 32 Mesogenen entlang von 43.6 \AA , indem die Moleküle vom Zentrum der Kolumne durch Rotation und Translation versetzt sind und sich konformativ verformen, um

die sterische Abstoßung zu vermeiden und die Raumfüllung zu optimieren. Im Hybriderivat **2c** und in der Mischung von **3c** und **1** füllen Fullerene einen großen Teil der Freiräume zwischen den Armen und erleichtern die kolumnare Stapelung. Die Systeme optimieren die Packung der Fullerene durch Anordnung in einer Tripelhelix. Solch hochgeordnete, kolumnare Strukturen aus Donor (Stilbenbaustein) und Akzeptor (Fulleren) sind vielversprechende Materialien für die organische Elektronik und insbesondere für photovoltaische Anwendungen, wenn sie auf Oberflächen orientiert werden können. Daher sind präparative Arbeiten im Gange, die Klärtemperaturen dieser Hybridmaterialien herabzusetzen, um Flüssigkristallzellen mit hochgeordnetem Material mithilfe von Orientierungsschichten zu verwirklichen.

Stichwörter: Donor-Akzeptor-Systeme · Flüssigkristalle · Fullerene · Helicale Strukturen · Kolumnare Phasen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4110–4114
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4183–4187

- [1] C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828–8878; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8992–9047.
- [2] M. Fritzsche, A. Bohle, D. Dudenko, U. Baumeister, D. Sebastiani, G. Richardt, H. W. Spiess, M. R. Hansen, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3030–3033; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3086–3089.
- [3] D. Felder-Flesch, D. Guillon, B. Donnio, in *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 5 (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 317–361.
- [4] K. Toth, J. K. Molloy, M. Matta, B. Heinrich, D. Guillon, G. Bergamini, F. Zerbetto, B. Donnio, P. Ceroni, D. Felder-Flesch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12303–12307; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12529–12533.
- [5] E. Terazzi, G. Rogez, J.-L. Gallani, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2708–2722.
- [6] a) S. Campidelli, R. Deschenaux, J.-F. Eckert, D. Guillon, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2002**, 656–657; b) A. Gégout, J.-F. Nierengarten, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, A. Saquet, A. Listorti, A. Belbakra, C. Chiorboli, N. Armaroli, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8825–8833; c) A. Gégout, M. Holler, T. M. Figueira-Duarte, J.-F. Nierengarten, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3627–3634.
- [7] T. Nhu Y. Hoang, D. Pocięcha, M. Salamonczyk, E. Gorecka, R. Deschenaux, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4948–4953.
- [8] H. Hayashi, W. Nishihashi, T. Umeyama, Y. Matano, S. Seki, Y. Shimizu, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10736–10739.
- [9] C.-L. Wang, W.-B. Zhang, R. M. Van Horn, Y. Tu, X. Gong, S. Z. D. Cheng, Y. Sun, M. Tong, J. Seo, B. B. Y. Hsu, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2951–2956.
- [10] M. Lehmann, B. Scharrel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377–13394.
- [11] M. Lehmann, in *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 5 (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 243–315.
- [12] a) A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes—Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**; b) H. J. Bestmann, D. Hadawi, T. Röder, C. Moll, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9017–9020.
- [13] a) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519–526; b) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798–9799.
- [14] A. Ohashi, A. Satake, Y. Kobuke, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 365–374.
- [15] E. Díez-Barra, J. C. García-Martínez, S. Merino, R. del Rey, J. Rodríguez-López, P. Sánchez-Verdú, J. Tejada, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5664–5670.
- [16] a) R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064–1073; b) N. Maringa, J. Lenoble, B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1524–1534.
- [17] a) A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300–307; b) C. Roche, H.-J. Sun, M. E. Prendergast, P. Leowanawat, B. E. Partridge, P. A. Heiney, F. Araoka, R. Graf, H. W. Spiess, X. Zeng, G. Ungar, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7169–7185; c) M. Lehmann, in *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 5 (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 243–315.
- [18] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399–1420; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425–1446.
- [19] a) R. Jenkins, R. L. Snyder, *Chemical Analysis: Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, Bd. 138, Wiley, New York, **1996**; b) P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **1918**, *2*, 98–100.

Eingegangen am 1. November 2014

Online veröffentlicht am 4. Februar 2015