

## Bildung thermotroper Flüssigkristalle durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

Constantinos M. Paleos\* und Dimitris Tsiourvas

Die Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen bei der Bildung und Stabilisierung von Flüssigkristallen wird erst seit kurzer Zeit richtig eingeschätzt. Ausgehend von den ersten nachgewiesenen Beispielen für die Bildung flüssigkristalliner Phasen durch Dimerisierung aromatischer Carbonsäuren, d.h. durch die Bildung von Wasserstoffbrücken, wurden in den letzten Jahren mehrere Klassen von Verbindungen synthetisiert, deren flüssigkristallines Verhalten entscheidend vom Vorliegen intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen identischen oder unterschiedlichen Komponenten abhängt. In diesem Bericht werden die wichtig-

sten Verbindungsklassen vorgestellt, die aufgrund von Wasserstoffbrücken flüssigkristallin sind. Unser Ziel ist es, die Vielfalt von organischen Verbindungen aufzuzeigen, die als Bausteine solcher Flüssigkristalle geeignet sind. Zu diesen Komponenten gehören anisotrope oder amphiphile, starre, stäbchenförmige Moleküle mit funktionellen Gruppen wie Pyridyl- oder Carboxysubstituenten, deren Wechselwirkung zur Bildung von flüssigkristallinen Phasen führt, aber auch amphiphile Kohlenhydrate, amphiphile und bolaamphiphile Verbindungen mit mehreren Hydroxygruppen, deren Dimerisierung oder Assoziation eine Voraussetzung für die Bildung von

Flüssigkristallen ist, bestimmte amphiphile Carbonsäuren mit monomeren oder polymeren Mesogenen sowie Verbindungen vom amphiphilen Typ, die aus unterschiedlichen Einheiten aufgebaut sind, deren Wechselwirkung mesomorphe Verbindungen liefern kann. Im Zusammenhang mit dem Auftreten flüssigkristalliner Phasen im makroskopischen Bereich stehen die supramolekularen Strukturen der Flüssigkristalle auf molekularer Ebene.

**Schlüsselwörter:** Flüssigkristalle · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrückenbindungen

### 1. Einleitung

Es wird angenommen, daß intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eine entscheidende Bedeutung beim Entstehen von Aggregaten in der Natur haben. Das bekannteste Beispiel für Wasserstoffbrückenbindungen in der „Welt der Biologie“ ist die Wechselwirkung komplementärer Nucleobasen, durch die die Doppelhelixstruktur von Nucleinsäuren stabilisiert wird. Bei Flüssigkristallen, deren Bildung auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist, wurde die Bedeutung der Wasserstoffbrücken vor allem zu Beginn der Erforschung nicht erkannt: nur eine recht kleine Zahl von Publikationen und Übersichten behandelte dieses Thema<sup>[1-6]</sup>. Diese Entwicklung ist sicherlich der Tatsache zuzuschreiben, daß einfache Verbindungen wie Phenole und Amine, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden, üblicherweise nicht mesomorph sind. Dies verzögerte wohl die Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von Flüssigkristallen mit Wasserstoffbrücken.

Die erste Klasse von Verbindungen, deren flüssigkristallines Verhalten nachweislich aus der Bildung von Wasserstoffbrücken resultiert, waren Säuren<sup>[1, 2]</sup>. Diese dimerisieren durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch die starre stäbchenförmige Moleküleinheit verlängert wird und eine flüssigkristalline Phase entsteht. Zu den Säuren mit flüssigkristallinen Phasen gehören *trans-p*-Methoxy- und *trans-p*-Ethoxyzimtsäure<sup>[1, 7]</sup>, ihre höheren Alkoxyderivate<sup>[8]</sup> sowie *p*-n-Alkoxybenzoesäuren<sup>[1, 9]</sup>. Aliphatische Säuren haben im allgemeinen keine mesomorphen Eigenschaften, doch 2,4-Nonadiensäure ist wegen der Doppelbindungen, die die Polarität und dadurch die intermolekularen, anziehenden Wechselwirkungen erhöhen, flüssigkristallin<sup>[10]</sup>. Ein weiterer interessanter Fall von Flüssigkristallinität einer aliphatischen Säure, der 2-Hydroxy-1,2,3-nonadecantricarbonsäure, wurde bereits 1919 beschrieben<sup>[11]</sup>. Die räumliche Trennung der aliphatischen lipophilen Einheit von den hydrophilen Carboxy- und Hydroxygruppen, die mehrere Wasserstoffbrücken bilden können, erklärt das Auftreten von flüssigkristallinem Verhalten. Dies ist in Einklang mit den heutigen Theorien zur Bildung von Flüssigkristallen aus einer einzigen Komponente, wie nachfolgend erläutert wird.

Die beiden Molekülkomponenten des Donor-Acceptor-Komplexes müssen nicht, können aber mesomorph sein. In bei-

[\*] Dr. C. M. Paleos, Dr. D. Tsiourvas  
NRC „Demokritos“  
15310 Aghia Paraskevi, GR-Athiki (Griechenland)  
Telefax, Int. + 1651 1766

den Fällen, und speziell im Fall nichtmesomorpher Moleküle, bewirkt die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen auch die der flüssigkristallinen Phase. Wie im weiteren besprochen werden soll, ist diese Art von Flussigkristallbildung auch auf Polymere übertragbar, deren Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen modifiziert wurde.

Auch Flüssigkristalle aus amphiphilen Mesogenen<sup>[6]</sup>, die aus zwei unterschiedlichen – einem hydrophoben und einem hydrophilen – räumlich getrennten Segmenten bestehen, waren mit Hilfe von Wasserstoffbrücken zugänglich. Hier ist die hydrophile Einheit eine Gruppe, die an einer oder mehreren Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein kann und dadurch die Bildung eines thermotropen Flüssigkristalls bewirkt (analog zu den Vorgängen bei ionischen oder nichtionischen Amphiphilen). Wie bei typischen Amphiphilen tritt auch bei solchen mit Wasserstoffbrücken eine räumliche Trennung der polaren Gruppen, meist Hydroxy- oder Carboxygruppen, und der lipophilen Einheiten auf; dies ist die treibende Kraft für das Entstehen lamellarer oder diskotischer Strukturen. Zu den Verbindungsklassen, die thermotrope Flüssigkristalle sowie molekular geordnete Strukturen in Lösung aufweisen, zählen auch bestimmte amphiphile Kohlenhydrate, Polyhydroxyverbindungen und Derivate der Iminodiessigsure mit langen Alkylketten. Darüber hinaus wird momentan noch an einer neuen Klasse amphiphiler, flüssigkristalliner Verbindungen gearbeitet. Diese entstehen durch molekulare Erkennung von Amphiphilen mit komplementären funktionellen Gruppen unter Bildung mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen. Aus diesen einleitenden Bemerkungen wird deutlich, daß Wasserstoffbrücken entweder die starre Stäbchenstruktur der Mesogene verlängern, wodurch die flüssigkristalline Phase stabilisiert wird, oder die räumliche Trennung von polaren und lipophilen Gruppen positiv beeinflusst, was die Flussigkristallbildung induziert.

## 2. Flüssigkristallines Verhalten anisotroper, starrer, stäbchenförmiger Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen

### 2.1. Flüssigkristalle aus monomeren Mesogenen mit Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffverbruckte Moleküle aus unterschiedlichen Komponenten z.B. aus Molekülen mit einer Pyridyl- oder Bipyridineinheit und Carbonsuremolekulen, erwiesen sich als sehr erfolgversprechend bei der Herstellung neuartiger Flüssigkristalle oder der Stabilisierung von bereits bekannten flüssigkristallinen Substanzen. Diese Art der Wechselwirkung ist in

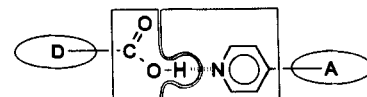
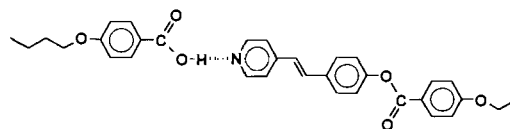


Abb. 1. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen Pyridyl- und Carboxygruppen; aus Lit. [12].

Abbildung 1 schematisch dargestellt und kann in der Terminologie der Strukturchemie als molekulares selbstkomplementares System beschrieben werden<sup>[12]</sup>.

Die Flüssigkristall-Baueinheit 1 entsteht durch die Wechselwirkung zwischen 4-Butoxybenzoesure (nematische Phase: 147–160 °C) und *trans*-4-[(4-Ethoxybenzoyl)oxy]-4'-stilbazol (nematische Phase: 165–213 °C)<sup>[13]</sup>. Komplex 1 bildet eine smektische Phase, was die fokalkonische Textur im Temperatur-



1

Constantinos M. Paleos wurde 1941 in Chios, Griechenland, geboren und studierte von 1960 bis 1964 Diplomchemie an den Universitäten von Salonica und Athen. Er promovierte an der Drexel University in Philadelphia, USA, unter Dr. M. M. Labes über die Reaktivität in flüssigkristallinen Medien. Danach arbeitete er drei Jahre bei Standard Oil (Illinois) und Motor Oil (Athen). 1973 wechselte er an das Institut für Physikalische Chemie des National Center for Scientific Research „Demokritos“ in Athen, dem er seit 1994 als Direktor vorsteht. 1991 und 1992 war er visiting professor an der Universität Straßburg. Seine hauptsächlichen Forschungsinteressen sind die Bildung und Charakterisierung neuer Flüssigkristalle, die durch molekulare Erkennung komplementärer Komponenten entstehen, und die Entwicklung geordneter Überstrukturen wie geordnete Micellen, Vesikeln und Flüssigkristalle. Paleos ist Mitglied des Editorial Boards von *Molecular Crystals and Liquid Crystals* und Herausgeber des Buchs „Polymerization in Organized Media“.

Dimitris Tsiourvas wurde 1962 in Larisa, Griechenland, geboren und studierte Chemieingenieur-Wissenschaften an der Technischen Universität Athen. Er promovierte bei C. M. Paleos am Demokritos-Zentrum über Flüssigkristalle aus polymeren Mesogenen. Momentan arbeitet er in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung von ARGO SA (Kunststoffindustrie) in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie (Demokritos). Zu seinen Forschungsinteressen zählen die synthetischen und physikochemischen Aspekte der Organisation auf supramolekularer Ebene und der molekularen Erkennung.



C. M. Paleos



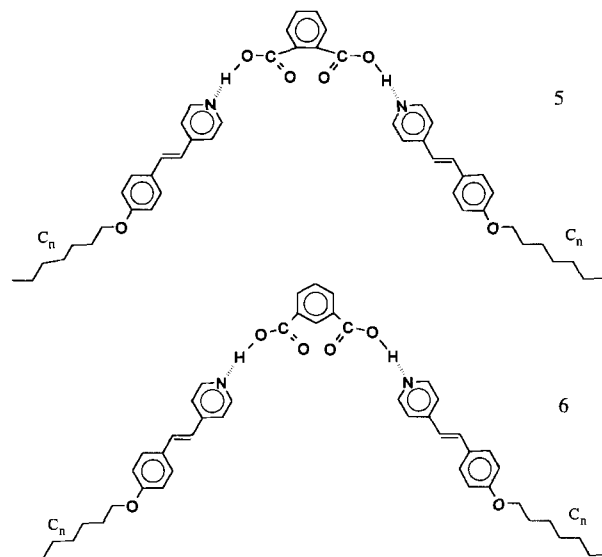
D. Tsiourvas

bereich von 136–160 °C belegt, die bei den Einzelkomponenten nicht beobachtet wird. Dieser Phasenübergang konnte jedoch bei DSC-Untersuchungen nicht nachgewiesen und somit die smektische Textur nicht näher charakterisiert werden. Die anschließend entstehende nematische Phase tritt im Temperaturbereich von 160–238 °C auf. Die Stabilisierung der Mesophase des 1:1-Komplexes **1** ist auf die Bildung eines neuen verlängerten Mesogens zurückzuführen, das durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen entsteht. Dies führt dazu, daß sich **1** wie eine flüssigkristalline Monokomponenten-Verbindung verhält. Die Bildung des Komplexes wird durch FT-IR-Messungen bestätigt, die zeigen, daß das Spektrum des 4-Butoxybenzoesäuredimers durch das des Komplexes **1** ersetzt wird. Zuerst wurden **1** sowie analoge flüssigkristalline Verbindungen dadurch hergestellt, daß die Lösung einer äquimolaren Mischung der wechselwirkenden Komponenten in Pyridin langsam eingeeengt wurde. Hierbei wurden die Wasserstoffbrückenbindungen des jeweiligen Säuredimers aufgebrochen.

In ähnlicher Weise entstehen die Mesogene **2** mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer nichtmesogenen Dicarbonsäurekomponente mit  $n = 5–9$  und mesogenem *trans*-4-[(Ethoxybenzoyl)oxy]-4'-stilbazol<sup>[14]</sup>. Diese Verbindungen bilden flüssigkristalline Komplexe vom Zwillingsstyp<sup>[14]</sup> mit sowohl smektischen als auch nematischen Phasen. Bei diesen Komplexen wurde ein von der geraden bzw. ungeraden Anzahl

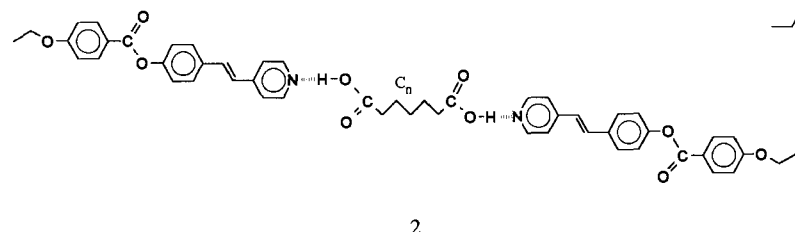
benzoesäure (Molverhältnis 1:2). Scharfe Phasenübergänge und homogene Mesophasen treten bei beiden auf, wobei **3** nur eine smektische Phase, die bei keiner der Einzelkomponenten auftritt, aufweist, während **4** eine smektische und eine nematische Phase bildet.

Die Wechselwirkung von Phthal- oder Isophthalsäure mit *trans*-4-Alkoxy-4'-stilbazol ( $n = 7, 8, 10$ ) führt zu den Komplexen **5** bzw. **6** mit einer gebogenen Struktur<sup>[12]</sup>. Die Komplexe



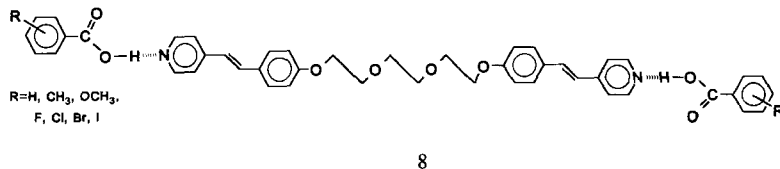
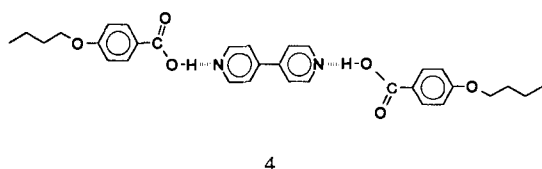
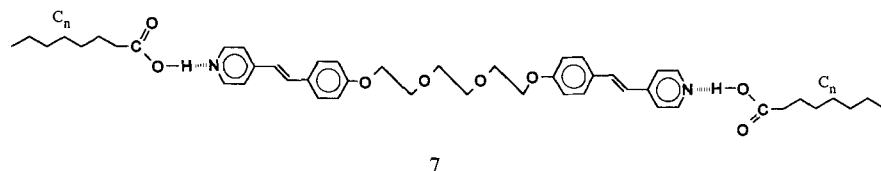
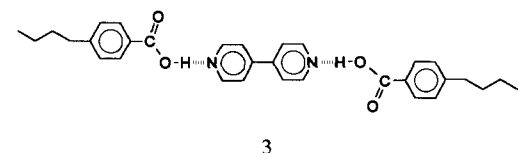
zeigen flüssigkristallines Verhalten, obwohl sie nicht linear aufgebaut sind und die mesogenen Gruppen gewinkelt zueinander stehen. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß Verbindungen aus kovalent verbundenen, nicht-linearen Struktureinheiten im allgemeinen keine flüssigkristallinen Phasen bilden<sup>[12]</sup>.

Auf ähnliche Weise lieferte die Wechselwirkung zweier Stilbazoleinheiten, die über einen Triethylenglycol-Spacer verbunden sind, also einer nichtmesogenen Verbindung, mit Fett- oder aromatischen Säuremolekülen die flüssigkristallinen Verbindungen **7** bzw. **8**<sup>[18]</sup>. Für Komplexe mit Nonan- bis Tetradecansäure als Säurekomponente wurden monotrope smektische B-Phasen beobachtet; mit 4-Methyl-, 4-Methoxy- und 4-Halogenbenzoesäuren als Donoren entstehen enantiomere nematische Phasen sowie in einigen Fällen monotrope smektische A-Phasen. Die Stabilität der gebildeten Mesophasen nimmt bei in 2- oder



der C-Zentren abhängiger Effekt (odd-even effect) beobachtet, den auch Zwillings-Flüssigkristalle zeigen, die durch kovalente Bindungen zwischen einem Mesogen und einer flexiblen Gruppe, dem Spacer, entstehen<sup>[15]</sup>.

Viele flüssigkristalline Komplexe entstehen durch Wechselwirkung von 4-Alkoxybenzoesäuren mit  $n = 1–8, 10$  oder Alkylbenzoesäuren ( $n = 4, 5, 8$ ) mit 4,4'-Bipyridin<sup>[16]</sup> oder *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen<sup>[16, 17]</sup>. Die Flüssigkristalle **3** und **4** entstanden beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 4,4'-Bipyridin und 4-Butylbenzoesäure bzw. 4-Butoxy-

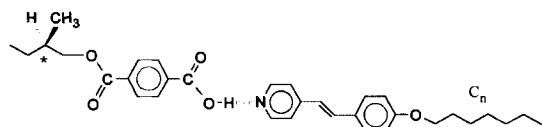


3-Stellung substituierten Benzoessäuren ab, und mit aliphatischen Dicarbonsäuren als Donoren treten keine flüssigkristallinen Phasen mehr auf.

Die flüssigkristallinen Komplexe **9** mit einem Mesophasenbereich nahe Raumtemperatur wurden durch Komplexbildung zwischen 4-Alkoxybenzoesäure ( $n = 6-8, 10, 12$ ) und 4-Octylpyridin hergestellt<sup>[19]</sup>. Das bedeutet, daß der aus zwei nicht-

mesogenen aromatischen Komponenten durch eine Wasserstoffbrückenbindung gebildete einfache Komplex für das Auftreten einer nematischen Phase unter 50 °C genügt. Der Temperaturbereich der nematischen Phase kann durch Mischen mehrerer 1:1-Komplexe dieser homologen Reihe vergrößert werden.

Auch ferroelektrische flüssigkristalline Verbindungen wie **10** wurden durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Mono-2-(methylbutyl)ester der Terephthalsäure und 4-Alkoxy-4'-stilbazolen mit smektischer B-Phase ( $n = 1-10, 12, 14, 16$ ) hergestellt<sup>[20]</sup>. In Abhängigkeit von der Kettenlänge der im Komplex eingesetzten Verbindungen wurden blaue, chiral nematische ( $N^*$ ) und chiral smektische  $C(S^*)$ -Phasen erhalten.



10

Ähnliche Untersuchungen führten Kresse et al.<sup>[21]</sup> mit flüssigkristallinen Verbindungen aus bestimmten Mono- oder Dicarbonsäuren sowie Alkylpyridinderivaten oder Bipyridin durch. Ein Ergebnis dieser Studie ist, daß die Moleküllänge der Pyridinkomponente wichtig für die Stabilität der flüssigkristallinen Phase des Komplexes ist. Dies gilt zumindest für den Temperaturbereich, in dem die (Pyridin) $N \cdots H-O$ -Bindung nicht gespalten wird.

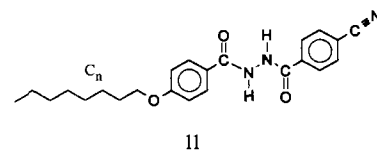
Es ist also offensichtlich, daß durch einfaches Mischen in Substanz oder in Lösung von Verbindungen mit funktionellen Gruppen wie Carboxy- oder Pyridylgruppen eine Fülle von flüssigkristallinen Verbindungen mit einem breiten Temperaturbereich für die mesomorphen Phasen hergestellt werden kann. Diese wurden hauptsächlich mit thermischen, optischen und FT-IR-spektroskopischen Methoden untersucht<sup>[22]</sup>.

Schubert et al.<sup>[23a]</sup> synthetisierten früher schon Komplexe aus den Diacylhydrazinen **11** ( $n = 5-7$ ), **12** ( $n = 5-9$ ) und **13** ( $n = 6-9$ ), die sich mit Hilfe von mehreren Wasserstoffbrückenbindungen selbstorganisieren und nicht zu dem Verbindungstyp mit zentraler Pyridyl-Carboxy-Einheit gehören. Diese Verbindungen weisen relativ breite, smektische Phasen auf; die Autoren beschreiben allerdings ihre supra-molekulare Struktur nicht. Eine weitere Klasse sind Verbindungen mit einer Harnstoffein-

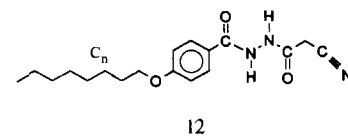
heit wie die chiralen Carbonylbis(aminosäure-ester)<sup>[23b]</sup>. Sie wurden bereits 1973 untersucht und bilden smektische Mesophasen<sup>[23b]</sup>. Man nahm an, daß die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffeinheiten zu einer Überstruktur mit parallelen Molekülschichten führt, was das Auftreten smektischer Phasen erklären würde. Diese Mesogene und analoge Verbindungen, die durch einfaches

Funktionalisieren von Harnstoff entstehen, sind erfolgversprechende Ausgangsverbindungen für die Entwicklung neuer Flüssigkristalle mit Wasserstoffbrückenbindungen.

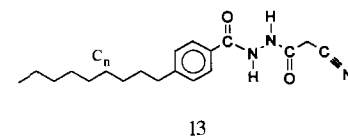
Die schon erwähnten mesogenen Diacylhydrazine sind nicht die einzigen Verbindungen, die sich mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen selbstorganisieren und flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. So wurde berichtet, daß Wasserstoffbrücken die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer smektischen C-Phase bei troponoiden flüssigkristallinen Verbindungen wie **14** ( $m = 6, 8, 11, 12, 14, 18$  und  $n = 1, 4, 12$ ) und **15** ( $m = 12, 14, 18$  und  $n = 8, 10, 12, 18$ ) erhöhen<sup>[24]</sup>. Inter-molekulare Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen theoretisch



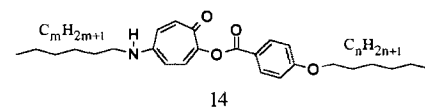
11



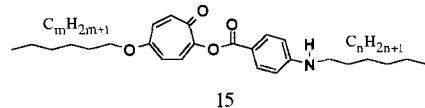
12



13



14



15

zwei Anordnungen der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase: die gefaltete und die gestreckte Struktur (Abb. 2). Von diesen beiden Strukturtypen spricht die gestreckte Struktur eher für eine smektische C-Phase, da hierbei die Moleküle bezüglich der

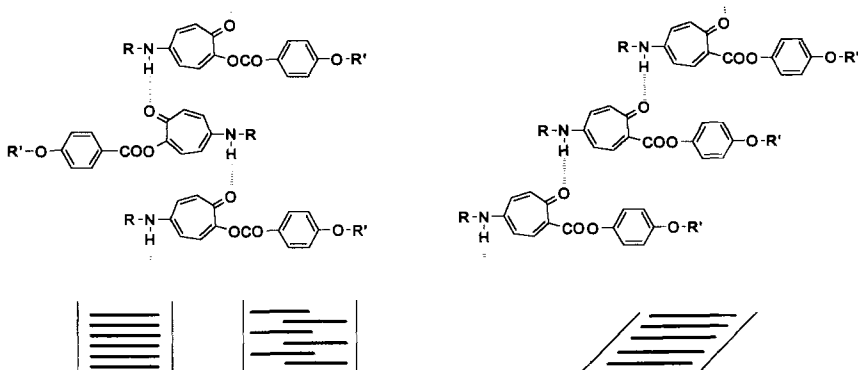
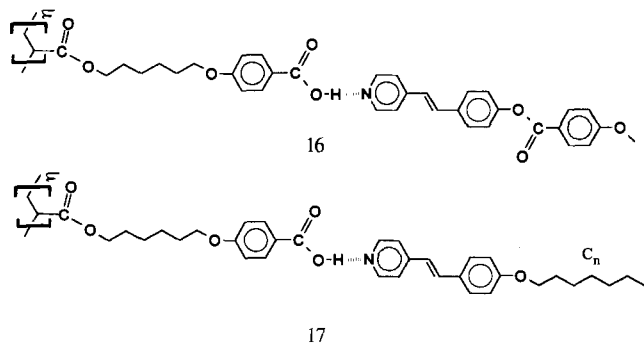


Abb. 2. Molekülanordnung im gefalteten (links) und gestreckten (rechts) Modell für Verbindung **14**; aus Lit. [24].

Schichtebene geneigt sind. Nur die Moleküle mit langen Alkylketten bilden eine smektische C-Phase, während die mit kurzen Ketten nichtmesomorph sind, da durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Schmelzpunkt über die Temperatur des theoretischen Mesophase-isotrop-Phasenübergangs angehoben wird.

## 2.2. Flüssigkristalle aus polymeren Mesogenen mit Wasserstoffbrückenbindungen

Untersuchungen an Polymeren zeigen, daß auch hier Verbindungen mit Carboxy- oder Pyridylgruppen flüssigkristalline Phasen stabilisieren oder induzieren. Die Wechselwirkung zwischen flüssigkristallinen Polymeren, die in der Seitenkette eine Carboxygruppe tragen, und 4-*trans*-Stilbazolderivaten mit einer Pyridylgruppe wurde erforscht und der Einfluß auf ihre mesomorphen Eigenschaften bestimmt. Das Polymer **16** entstand durch Wechselwirkung eines Polyacrylsäurederivats mit einer *trans*-Stilbazolesterkomponente<sup>[25]</sup>. Beide Moleküle bilden Meso-



phasen, das Polymer im Temperaturbereich von 140–155 °C und das *trans*-Stilbazolderivat bei 168–216 °C. Diese beiden Verbindungen sind über den ganzen Zusammensetzungsbereich mischbar, und die binäre Mischung bildet eine mesomorphe Phase über einen breiten Temperaturbereich (Abb. 3). Die Vergrößerung des Temperaturbereichs der flüssigkristallinen Phase resultiert aus der Bildung einer verlängerten mesogenen Einheit mit Hilfe von Wasserstoffbrücken. Weiterhin wurden Komplexe aus ähnlichen Polymeren und *trans*-4-Alkoxy-4'-stilbazolen mit linearen Alkylketten als Spacern wie **17** ( $\eta = 1-8, 10$ ) synthetisiert<sup>[26]</sup>. Thermisch stabile, smektische A-Phasen wurden gebildet, und die Übergangstem-

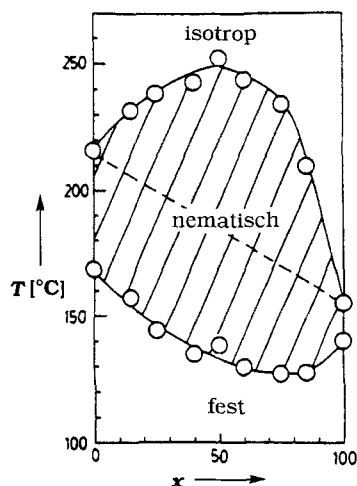
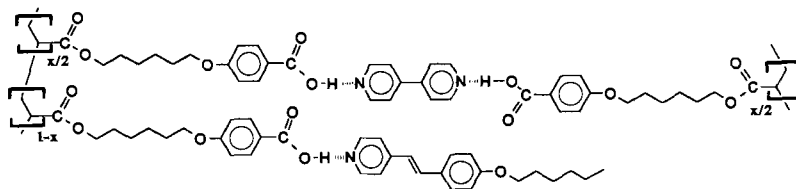


Abb. 3. Phasendiagramm der binären Mischung der Komponenten des Polymers **16**, d. h. einem Polyacrylsäure- und einem *trans*-Stilbazolesterderivat; aus Lit. [25].  $x$  = Molverhältnis.

peraturen in die isotrope Phase sowie die Schmelztemperaturen sind von der geraden bzw. ungeraden Anzahl der Kohlenstoffatome der terminalen Alkoxygruppe abhängig (odd-even effect). Auch die entsprechenden monomeren 1:1-Komplexe wurden hergestellt und zeigen im Vergleich zu den Polymeren, wie erwartet, niedrigere Übergangstemperaturen.

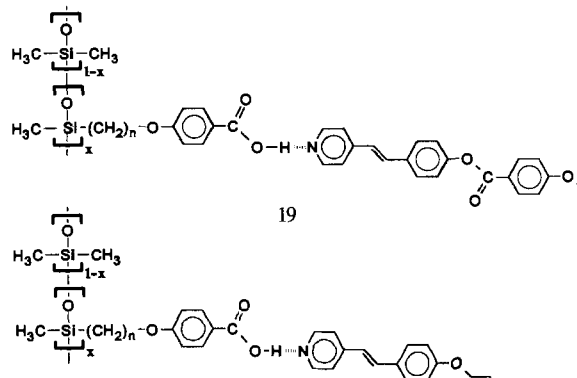
Durch Wechselwirkung desselben Polyacrylsäurederivats sowohl mit einem difunktionellen Wasserstoffbrückenacceptor, und zwar 4,4'-Bipyridin, als auch mit dem monofunktionellen Acceptor *trans*-4-Hexyloxy-4'-stilbazol wurden zwei Polymerketten zu dem vernetzten Polymer **18** miteinander verbunden<sup>[27]</sup>. Erhöht man den Anteil des difunktionellen Acceptors,



18

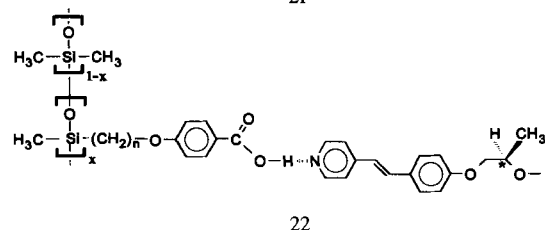
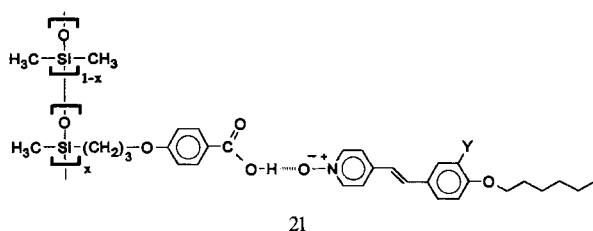
so steigt die Temperatur des Glasübergangs an und die Schmelztemperatur nimmt ab. Die 1:1-Komplexe weisen für den gesamten Zusammensetzungsbereich von Wasserstoffbrückenacceptoren mesomorphen Charakter auf. Die Übergangstemperaturen in die isotrope Phase betragen für alle diese Komplexe etwa 200 °C. Die (nicht kovalente) Vernetzung scheint reversibel zu sein, was die Reversibilität der Übergangstemperatur der smektischen in die isotrope Phase beweist. Werden die Komplexe bis zur isotropen Phase erhitzt, so brechen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxygruppen und Bipyridyl zum Teil auf. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze werden die Wasserstoffbrücken wieder geknüpft, wodurch sich die smektische Phase aufs neue bildet. Bei kovalent gebundenen und hochvernetzten Polymeren liegt die Orientierung auf molekularer Ebene nur in fester Phase vor; eine mesomorphe Phase konnte nicht erhalten werden<sup>[26]</sup>.

Auf ähnliche Weise bilden Polysiloxane, d. h. Poly(methylsiloxane) und Poly(methyl-co-dimethylsiloxane), mit einer Benzoesäureeinheit in der Seitenkette, die bereits durch Dimerisierung flüssigkristalline Eigenschaften haben, Wasserstoffbrückenbindungen mit mesogenem *trans*-4-[(4-Methoxybenzoyl)oxy]-4'-stilbazol oder nichtmesogenem *trans*-4-Ethoxy-4'-stilbazol, was zu den Polymeren **19** bzw. **20** mit  $n = 5, 8, 10$



führt<sup>[28]</sup>. Stilbazole werden als Wasserstoffbrückenacceptor so häufig eingesetzt, da der Enthalpiewert bei der Bildung des Komplexes aus Carbonsäure und Pyridin so hoch ist<sup>[29]</sup>. In diesem Fall hat sich auch gezeigt, daß zur Bildung eines flüssigkristallinen Komplexes eines Seitenkettenpolymers keine der durch Wasserstoffbrücken verbundenen Komponenten flüssigkristallin sein muß. Außerdem sind diese Polymere über den ganzen Zusammensetzungsbereich vollständig mischbar, und die flüssigkristalline Phase ist thermisch sehr stabil. Röntgenstrukturuntersuchungen ergaben für nichtorientierte Proben verschiedener Komplexe mit Wasserstoffbrücken smektische C- oder A-Phasen.

Indem man die Wechselwirkung zwischen polymeren Donoren und Acceptoren mit geeigneten funktionellen Gruppen nutzte, wurden auch Polymere synthetisiert, die eine praktische Anwendung haben könnten. Auf diese Weise sind auch die Polymere **21** (**21a**:  $x = 1.00$ ,  $Y = H$ ; **21b**:  $x = 1.00$ ,  $Y = F$ ; **21c**:  $x = 0.43$ ,  $Y = H$ ; **21d**:  $x = 0.43$ ,  $Y = F$ ) zugänglich, in denen

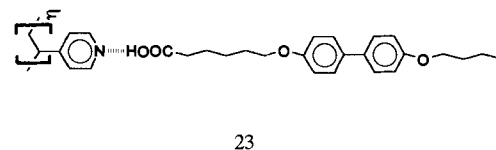


Polysiloxanonoren mit einer Propyloxybenzoesäurefunktion als Seitengruppe und Stilbazol-*N*-oxid als Acceptor wechselwirken<sup>[30]</sup>. Diese Polymere bilden oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur smektische A- oder C-Phasen, und da keine der Komponenten des Komplexes flüssigkristallines Verhalten aufweist, belegen die gebildeten Phasen, daß durch Wasserstoffbrückenbindungen eine mesogene Einheit entstanden ist. Der starke Dipol in Richtung der Molekülachse sollte zu flüssigkristallinen Verbindungen mit starker positiver dielektrischer Anisotropie führen, was eine Voraussetzung für bestimmte elektrooptische Anwendungen ist.

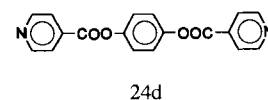
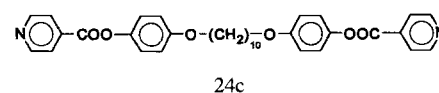
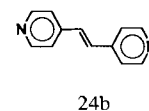
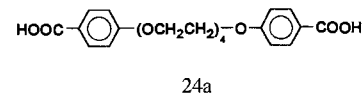
Untersuchungen analoger Polysiloxane zeigen, daß aus Polysiloxanen mit einer *p*-Alkoxybenzoesäuregruppe in der Seitenkette und dem optisch aktiven (*S*)-(-)-*trans*-4-(2-Methoxypropyloxy)-4'-stilbazol das ferroelektrische Polymer **22** ( $n = 5$ ,  $x = 0.29$ ;  $n = 5$ ,  $x = 0.43$ ;  $n = 8$ ,  $x = 0.29$ ;  $n = 8$ ,  $x = 0.43$ ) entsteht<sup>[31]</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse an getemperten, unorientierten Proben ergab einen intensiven Ring, der manchmal von einer Reflexion zweiter Ordnung begleitet wird, was zusammen mit der spontanen Polarisierung für die Bildung einer smektischen C-Phase und das Überlappen von zwei durch Wasserstoffbrücken verbundenen Einheiten spricht. Bei **22** konnte der  $S_A \rightarrow S_C$ -Phasenübergang nur mit Hilfe der optischen Mi-

kroskopie, jedoch nicht anhand von DSC-Messungen nachgewiesen werden.

In einer Studie wurde über die Wechselwirkung zwischen 4-Polyvinylpyridin und einem mesogenen Biphenylderivat, das eine Carboxygruppe an einem Terminus trägt, sowie dem resultierenden Polymer **23** berichtet. Die monotrope flüssigkristalline Phase der mesogenen Verbindung verschwindet beim Mischen und die Mesophasen der gebildeten Komplexe, die sich thermisch stabilisieren läßt, hängt vom Mischungsverhältnis der beteiligten Komponenten ab<sup>[32]</sup>.



Wechselwirken die Dicarbonsäure **24a** mit den Verbindungen **24b–d**, die zwei terminale Pyridylgruppen enthalten, so könnte eine Polykondensations-analoge Reaktion ablaufen. Alle drei Komplexe bilden enantiotrope nematische Phasen<sup>[33]</sup> im Gegensatz zu den Ausgangskomponenten **24**, die kein flüssig-



kristallines Verhalten aufweisen. Beim Übergang von der nematischen zur isotropen Phase der Komplexe **24a/24b** und **24a/24d** tritt nur eine kleine Hysterese auf, während die des Komplexes **24a/24c** bei ca. 25 °C recht groß ist. Das Polymer **24a/24b** bildet darüber hinaus noch eine smektische A-Phase, die durch die mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie erhaltene, fokalkonische Fächertextur nachgewiesen wurde.

Als Abschluß der Diskussion über flüssigkristalline Verbindungen aus monomeren und polymeren Mesogenen, die durch Wechselwirkung zwischen Pyridyl- und Carboxygruppen entstehen, wollen wir noch kurz ein Modell dieser Verbindungen<sup>[34]</sup> ansprechen. Die Mesogenkomplexe werden als „lebende Systeme“ beschrieben, da ihre Bindungseigenschaften durch schwache Wechselwirkungen bestimmt werden. Als Folge der schwachen Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zuerst die

Komplexe, brechen auseinander und bilden sich erneut wieder bei Schmelztemperatur. In den Modellen eines „lebenden“ nematischen Polymers mit geringem Molekulargewicht und eines „lebenden“ flüssigkristallinen Polymers induzieren nematische Effekte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komponenten, was sich in diskontinuierlichen Sprüngen der Konzentrationswerte am Phasenübergang nematisch-isotrop ausdrückt.

### 3. Flüssigkristalline Verbindungen aus amphiphilen Mesogenen mit Wasserstoffbrückenbindungen

#### 3.1. Flüssigkristallines Verhalten von amphiphilen Kohlenhydraten

Die Strukturvielfalt von Kohlenhydratbausteinen bildet die Grundlage für die große Zahl zugänglicher, amphiphiler Kohlenhydrate. Das erste amphiphile flüssigkristalline Kohlenhydrat, ein  $\beta$ -Hexadecyl-D-glucosid, wurde bereits im Jahre 1911 von E. Fischer et al. hergestellt<sup>[35]</sup>. Diese Verbindung zeigte ein „abnormales“ Schmelzverhalten, das zur damaligen Zeit nicht erklärt werden konnte. Zwei Jahre später synthetisierte Salway<sup>[36]</sup> Ceryl- $\beta$ -D-glucopyranoside, die dasselbe Schmelzverhalten wie das von Fischer et al.<sup>[35]</sup> hergestellte Glucosid aufweisen. Damals sprach man noch nicht von flüssigkristallinem Verhalten; die Autoren dachten, daß zwei Modifikationen entstanden wären. Die Tatsache, daß Kohlenhydrate flüssigkristallin sein könnten, wurde viele Jahre nicht beachtet. Ausschließlich eine Veröffentlichung erschien 1938, in der Noller et al. den „Doppelschmelzpunkt“ des von Fischer hergestellten amphiphilen Glucosids als Folge von flüssigkristallinem Verhalten interpretierten<sup>[37]</sup>. Hori betrieb in den späten fünfziger Jahren umfassende Synthesearbeiten auf dem Gebiet der Alkylkohlenhydrate, einschließlich amphiphiler Derivate<sup>[38]</sup>. Die Erforschung flüssigkristalliner Kohlenhydrate wurde in den achtziger Jahren intensiviert und momentan mit steigendem Interesse fortgesetzt. Das Themengebiet wurde von Jeffrey et al.<sup>[39, 40]</sup> und Doren et al.<sup>[41]</sup> in Übersichten zusammengefaßt.

Flüssigkristalline Kohlenhydrate erhält man durch Funktionalisierung von Kohlenhydrateinheiten mit einer oder mehreren langen aliphatischen Ketten. Betrachtet man den Reichtum an Kohlenhydratbausteinen sowie die Art und Anzahl von aliphatischen Ketten, so ist es nicht verwunderlich, daß bereits sehr unterschiedliche flüssigkristalline Verbindungen dieses Typs synthetisiert wurden<sup>[42–61]</sup>. Wir können die mesomorphen Eigenschaften aller bisher synthetisierten flüssigkristallinen Kohlenhydrate hier nicht vollständig beschreiben; wir wollen versuchen, die supramolekularen Modelle, die das makroskopische Erscheinen der flüssigkristallinen Phasen bewirken, zu diskutieren.

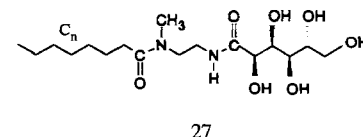
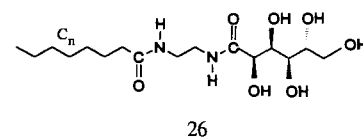
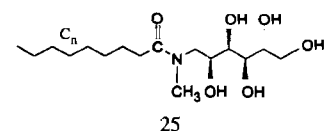
Anhand einer Literaturrecherche wurde deutlich, daß amphiphile Kohlenhydrate mit einer aliphatischen Kette smektische Phasen bilden, während Kohlenhydrate mit mehr als einer lipophilen Kette meistens columnare Mesophasen bilden. Letztere beruhen im allgemeinen auf der Bildung von Multimeren, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind.

#### 3.3.1. Smektische Phasen amphiphiler Kohlenhydrate

Goodby<sup>[42]</sup> berichtete über *n*-Alkyl- $\beta$ -D-glucopyranoside, die smektische A-Phasen bilden. Für diese wurde eine Doppelschichtstruktur, bei der sich die Kohlenhydrateinheiten überlappen und in der Mitte durch ausgedehnte Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, während sich die Alkylketten am äußeren Rand der supramolekularen Struktur befinden, postuliert. Etwa zur gleichen Zeit unternahmen Marcus und Finn<sup>[43]</sup> Mischungsversuche zur Identifizierung der Phasen von *n*-Decyl- $\beta$ -glucopyranosid. Diese zeigten, daß die smektische Phase des Pyranosids thermodynamisch mit der lyotropen lamellaren Phase einer 20prozentigen Lösung von Natrium-bis-2-ethylhexylsulfosuccinat (Aerosol OT) übereinstimmt. Mit solchen Experimenten wurde auch herausgefunden, daß *n*-Alkylgluconamid in seinen flüssigkristallinen Phasen mit *n*-Alkyl- $\beta$ -D-glucopyranosid mischbar ist<sup>[44]</sup>. Die gebildeten Phasen wurden als smektisch A ( $S_A$ ) und vorläufig als smektisch  $A_d$  ( $S_{Ad}$ ) bezeichnet, wobei in der letzteren Phase eine verzahnte Doppelschichtstruktur vorliegt. Der Schichtabstand  $d$  sollte zweimal der Länge der aliphatischen Kette plus der Länge der Kohlenhydrateinheit entsprechen. Die Moleküle sind in der smektischen Phase in einem dynamischen Zustand, d. h. die lipophilen Ketten bewegen sich relativ stark und die Wasserstoffbrückenbindungen im polaren Kern brechen häufig und bilden sich aufs neue, während die Moleküle sich reorientieren. Zur gleichen Zeit schlugen Baeyens-Volant et al.<sup>[45]</sup> das Vorliegen einer smektischen Phase mit Monoschichtstruktur vor, die durch den Abstand  $d$  bestimmt ist.

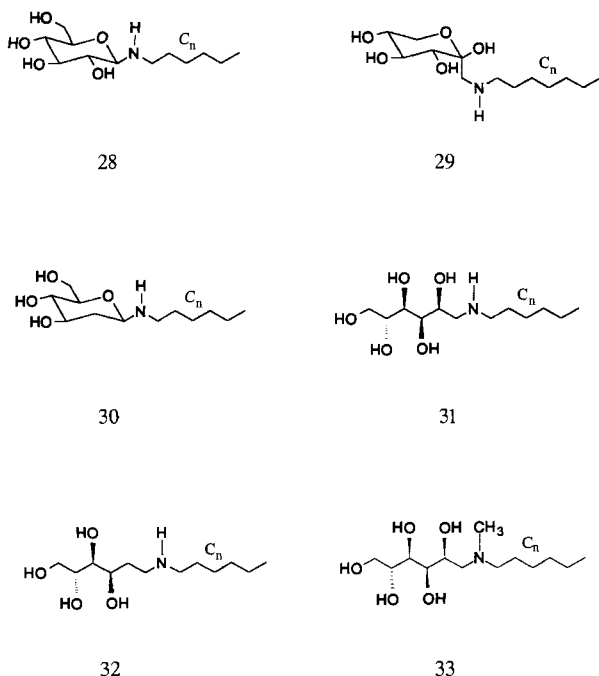
Über smektische Phasen von amphiphilen 1-*O*-Alkylderivaten von 2,5-Anhydrohexitolen<sup>[46]</sup> wurde ebenfalls berichtet, wobei einige dieser Verbindungen bereits bei Raumtemperatur flüssigkristalline Phasen bilden. Auch für eine Vielzahl von acyclischen Kohlenhydraten, z. B. für die 1-Desoxy-1-(*N*-methylalkanamido)-D-glucitole **25** ( $n = 5–11$ ), die damit eng verwandten *N*-(2-(Alkanamido)ethyl)-D-gluconamide **26** ( $n = 5, 7, 9$ ) und *N*-(2-(*N*-Methylalkanamido)ethyl)-D-gluconamide **27** ( $n = 5, 7, 9$ ), wurde gezeigt, daß sie smektische  $A_d$ -Phasen als Folge der verzahnten Doppelschicht-

anordnung der supramolekularen Strukturen aufweisen<sup>[47]</sup>. Auch 1-*O*-Alkyl-D-glucitole<sup>[48]</sup>, die aus Alkyl-D-glucopyranosiden entstehen, und Kohlenhydrate, die calamitische Mesogene enthalten<sup>[49]</sup>, bilden smektische A-Mesophasen. Führt man calamitische mesogene Einheiten in Kohlenhydrate ein, erhöht sich die Zahl der flüssigkristallinen Phasen, so daß die thermischen Eigenschaften der Verbindungen besser kontrolliert werden können. Darüber hinaus wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucoside hergestellt<sup>[50]</sup> und deren flüssigkristalline Eigenschaften mit denen



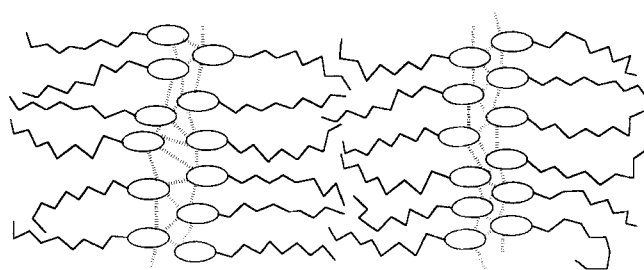
von Mono-, Di- und Trisacchariden verglichen. In allen Fällen wurden smektische A-Phasen erhalten.

In einer kürzlich erschienenen, vergleichbaren Arbeit<sup>[41]</sup> wurde das flüssigkristalline Verhalten von sechs homologen Reihen aus Derivaten von D-Glucose und 2-Desoxy-D-glucose mit einer an eine Aminogruppe gebundenen Alkylkette untersucht. Alle diese Verbindungen mit unterschiedlicher Struktur, **28–33** ( $n = 7–16$ ), bilden smektische  $A_d$ -Phasen (d.h. teilweise überlappende Strukturen). In allen Fällen liegt der Abstand  $d$  im Bereich  $l < d < 2l$ , wobei  $l$  die Länge des ausgedehnten Moleküls und  $d$  die berechnete Schichtdicke ist.



Die  $A_d$ -Phase scheint bei amphiphilen Kohlenhydraten mit einer aliphatischen Kette häufig zu sein. In bezug auf die Molekülanordnung in den Schichten traten allerdings am ursprünglich vorgeschlagenen und in Abbildung 4 gezeigten Modell I Zweifel auf<sup>[40, 51]</sup>. In diesem Modell bilden die Kohlenhydrateinheiten das Strukturgerüst, das durch ein dynamisches Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Die aliphatischen Ketten sind im Außenbereich der supramolekularen Struktur lokalisiert. Das neue Modell II in Abbildung 4 wurde von Jeffrey<sup>[52]</sup> vorgeschlagen und von van Doren und Wingert<sup>[51]</sup> unterstützt. Im Gegensatz zu Modell I bilden hier die Alkylketten das Gerüst der smektischen Doppelschicht und die Kohlenhydrateinheiten befinden sich im Außenbereich. Dieses zweite Modell ist, mit Ausnahme des Ausschlusses von Wasser, mit der lamellaren lyotropen Phase ( $L_a$ ) identisch und mit den experimentellen Daten in Einklang. Es erklärt auch das thermische Verhalten und den Einfluß kleiner Strukturveränderungen in der Kohlenhydrateinheit<sup>[40, 41]</sup>. Modell II entspricht der Ansicht, daß die Wasserstoffbrücken zwischen den Kohlenhydrateinheiten empfindlicher auf die Erhöhung der thermischen Energie reagieren als die van-der-Waals-Kräfte zwischen verzahnten Alkylketten<sup>[40]</sup>.

Modell I



Modell II

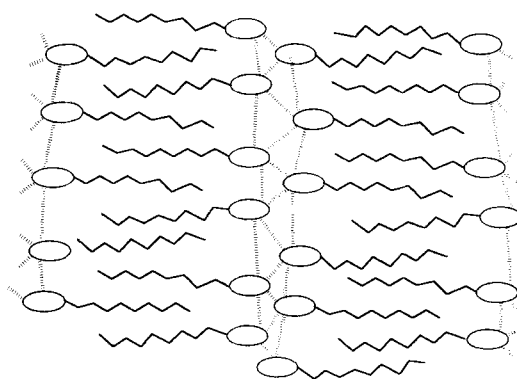
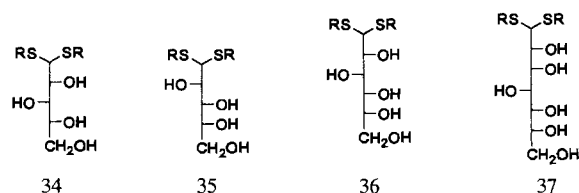


Abb. 4. Strukturmodell I und II von Kohlenhydrat-Mesogenen.

### 3.1.2. Diskotische columnare Phasen amphiphiler Kohlenhydrate

Drei Arbeitsgruppen<sup>[53–55]</sup> untersuchten nahezu gleichzeitig Dithioacetale mit zwei aliphatischen Ketten und beschrieben die Mesophasen als smektische  $A_d$ -<sup>[53]</sup> oder smektische B-Phasen<sup>[54]</sup>. Kurz danach wurde diesen Y-förmigen Verbindungen eine hexagonal columnare Struktur zugeordnet, was sich auf Röntgenstrukturuntersuchungen, die drei scharfe Peaks zeigten, stützte<sup>[56]</sup>. Speziell die Dithioacetale mit zwei Ketten R **34–37** (R =  $C_8$ -Einheit für **34, 35, 37** und R =  $C_7$ - $C_9$ -Einheiten für **36**) weisen durch Multimerbildung mit Hilfe von Wasser-



stoffbrücken nur einen scheibenartigen Strukturtyp auf, obwohl die Stereochemie der Moleküle unterschiedlich ist. Die von Jeffrey und Wingert<sup>[40]</sup> modifizierte supramolekulare Struktur, die diese Ergebnisse besser beschreibt, ist in Abbildung 5 dargestellt. Die terminale Hydroxygruppe ist für die Bildung der hexagonal columnaren Struktur unbedingt erforderlich, da 6-Desoxykohlenhydrat-Dithioacetale keine Mesophasen bilden<sup>[56]</sup>.



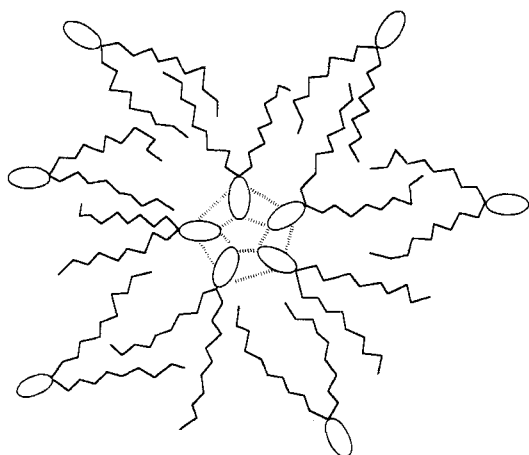
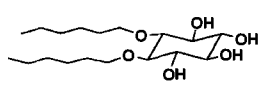


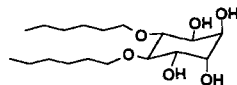
Abb. 5. Schematische Darstellung der Molekülanordnung bei der Bildung einer hexagonal columnaren Mesophase.

Auf der gleichen Grundlage beruhen die columnaren supra-molekularen Strukturen von 6,6-Dialkyl-D-galactopyranosen mit zwei Alkylketten, die durch Bildung von wasserstoffverbrückten Multimeren entstehen. Die Mischbarkeit von 6,6-Di-*C*-*n*-octyl- $\alpha/\beta$ -D-galactopyranose mit *S,S*-Dioctyl-D-*arabino*-dithioacetal, das eine hexagonal columnare Struktur hat, beweist in diesem Fall die Bildung der columnaren Phase.

Inositol(1,2,3,4,5,6-hexahydroxycyclohexan)mono-, -di-, -tri-, -tetra- und -pentaether sind geeignete Verbindungen für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Substitutionstyp bezüglich des Cyclohexanrings und dem flüssigkristallinen Charakter. Welcher Mesophasentyp gebildet wird, hängt von der Anzahl und der stereochemischen Anordnung der Hydroxygruppen, der Länge der Alkoxyketten und auch von ihrer Position am Sechsring ab. Zu den wichtigsten Erkenntnissen des flüssigkristallinen Verhaltens von Inositolethern zählt<sup>[58]</sup>, daß axiale Gruppen die Mesophase schwächen, da die Molekülsymmetrie die Bildung einer Mesophase nicht begünstigt, und der Übergang von der hexagonal columnaren in die smektische Phase aus stereochemischen Effekten zweier vicinaler Hydroxygruppen – wie bei den Verbindungen **38** und **39** – resultiert.



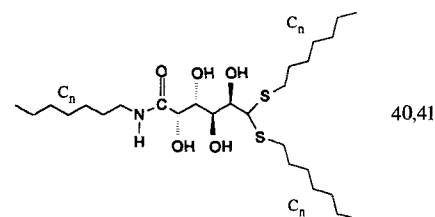
38



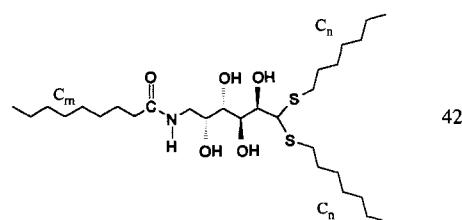
39

Weitere detaillierte Untersuchungen wurden an einer homologen Reihe von Cellobioseoctaalkansäureestern<sup>[59]</sup> mit Alkylkettenlängen  $C_n$  mit  $n = 7-14$  durchgeführt. Alle diese Verbindungen bilden enantiotrope, diskotische columnare Phasen, in denen die säulenförmige Struktureinheiten durch die regelmäßige Packung der Cellobioseseinheiten in einem zweidimensionalen Gitter gebildet werden. Welche Phasen entstehen, hängt vom Homologen und auch von der Temperatur ab. Die Homologen mit  $n = 9-14$  bilden hexagonal geordnete, columnare  $D_{ho}$ -Phasen, während der Ester mit  $n = 7$  eine rechteckig geordnete, columnare  $D_{ro}$ -Phase aufweist. Beim Kohlenhydrat mit  $n = 8$  entsteht eine  $D_{ho}$ -Phase bei höheren und eine  $D_{ro}$ -Phase bei tieferen Temperaturen.

Neben den ausführlich untersuchten, substituierten Dithioacetal-Kohlenhydraten<sup>[53-56]</sup> wurden noch einige neue wie **40-42** hergestellt (**40**:  $n = 8$ ; **41**:  $n = 12$ ; **42**:  $n = 12$ ,  $m = 15$ ). Die Kohlenhydrate **40** und **41** bilden enantiomere, hexagonal



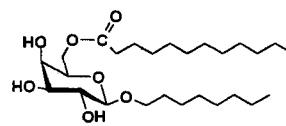
40,41



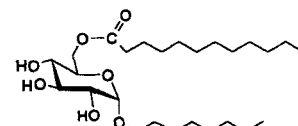
42

fehlgeordnete, columnare Phasen, was durch Polarisationsmikroskopie und eine Röntgenstrukturuntersuchung nachgewiesen wurde. Bei Verbindung **42** entstehen monotrope Phasen: Die erste bei 91 °C ist eine hexagonal fehlgeordnete, columnare  $D_{hd}$ -Phase, während die zweite bei 70 °C eine rechteckig fehlgeordnete, columnare  $D_{rd}$ -Phase ist. Die von diesen acyclischen, trialkylierten Verbindungen gebildeten columnaren Phasen treten überraschend auf, da bei ihnen im Gegensatz zu den vorher diskutierten, dialkylierten Derivaten mit hexagonal columnaren Phasen keine Multimere entstehen können. Es wird angenommen, daß die säulenförmigen Einheiten einzelnen Molekülen entsprechen, die sich ohne Vorzugsrichtung übereinander stapeln. Dies wird durch starke Wasserstoffbrückenbindungen und die Trennung der hydrophilen und lipophilen Einheiten unterstützt.

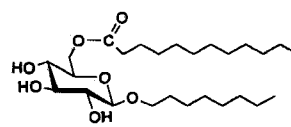
Die Synthese der Alkyl-6-*O*-acyl-glycopyranoside **43-46** in einem chemoenzymatischen Prozeß führte zu einem neuen Modell für die supra-molekularen Strukturen der auftretenden flüssigkristallinen Phasen<sup>[61]</sup>. Die  $\beta$ -Glycoside **43** und **44** bilden columnar diskotische Mesophasen mit Klärpunkten über 80 °C, während die  $\alpha$ -Glycoside **45** und **46**, bei denen vermutlich diskotische Phasen auftreten, Klärpunkte unter 20 °C aufweisen. Für **45** und **46** konnten noch keine detaillierten Texturen bestimmt



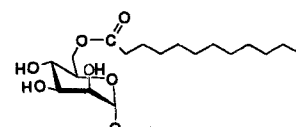
43



45



44



46

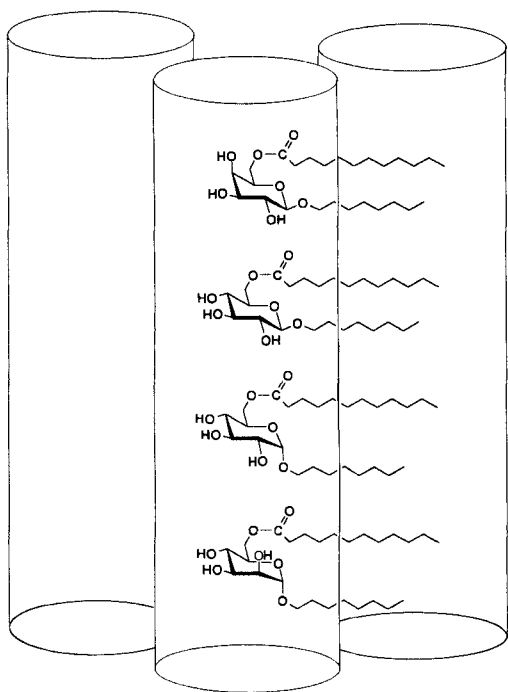


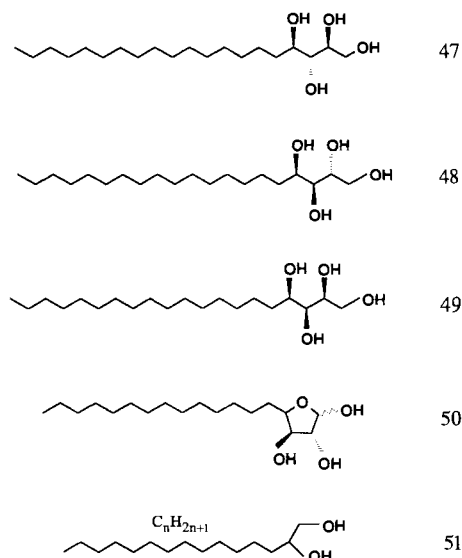
Abb. 6. Modell für die Bildung diskotischer Mesophasen von bestimmten Alkyl-6-O-acylglycopyranosiden; aus Lit. [61].

werden. Das postulierte Strukturmodell ist in Abbildung 6 dargestellt und zeigt, daß die Bildung der Mesophase auf der tendenziellen Trennung der hydrophilen und lipophilen Einheiten beruht; somit entspricht die Fläche zwischen beiden Bausteinen einem zylindrischen Mantel. Entlang dieser gekrümmten Ebene haben die amphiphilen Kohlenhydratmoleküle in zwei Richtungen Bewegungsfreiheit und können um die Längsachse rotieren. Die Kohlenhydrate **43** und **44** mit äquatorial gebundenen Aglyconen schließen im Vergleich zu den Kohlenhydraten **45** und **46** mit axialen Aglyconen einen kleineren Winkel ein. Deshalb sollten **43** und **44** in der Mesophase günstiger gepackt sein, eine größere Bewegungsfreiheit und somit höhere Entropiewerte haben, denn ein spitzwinkliges Dreieck rotiert schneller als ein stumpfes. Aus diesen und den zuvor erörterten Ergebnissen kann das für Dialkylthiole postulierte Modell, der aus Multimeren gebildeten columnaren Phasen nicht verallgemeinert werden<sup>[56]</sup>. Daraus ergibt sich, daß die supramolekularen Strukturen amphiphiler Kohlenhydrate immer noch eine wissenschaftliche Herausforderung ist und weitere Strukturmodelle erwartet werden können.

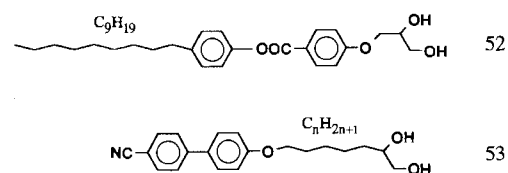
### 3.2. Flüssigkristallines Verhalten von amphiphilen und bolaamphiphilen Polyolen

Der entscheidende Faktor für die Bildung von flüssigkristallinen Verbindungen aus Amphiphilen mit mehreren Hydroxygruppen ist zum einen die Eigenschaft der Hydroxygruppen, ein dynamisches Netz aus kooperativen Wasserstoffbrücken zu bilden, und zum anderen ihre Position am Ende der lipophilen Ketten. Diole und Polyole mit einer polaren Kopfgruppe<sup>[62]</sup> und auch bolaamphiphile Polyole<sup>[63]</sup> zeigen thermotropes flüssigkristallines Verhalten. Die Strukturen solcher Polyhydroxy-

amphiphile mit einem polaren Kopf, **47–50**, werden später beschrieben. Verbindung **51** ( $n = 5$ ) bildet eine monotrope Mesophase<sup>[64]</sup>, die durch die Zugabe von Wasser stabilisiert wird. Diese Alkohole sind mit flüssigkristallinen Kohlenhydraten strukturverwandt und können als die einfachsten Beispiele der großen Klasse von amphiphilen Mesogenen betrachtet werden.

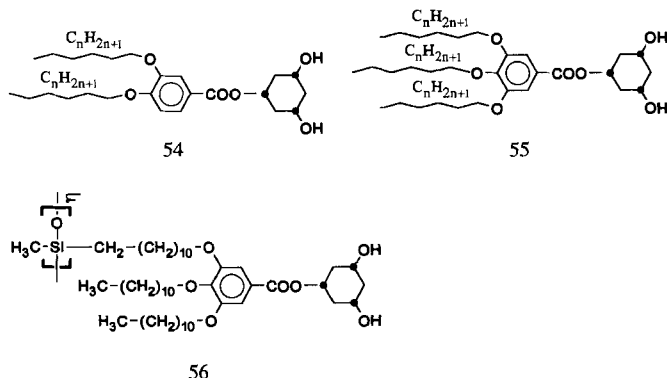


Kürzlich wurde entdeckt, daß die flüssigkristallinen Phasen dieser Verbindungen durch die Einführung starrer, stäbchenförmiger Einheiten modifiziert und stabilisiert werden können. Wird beispielsweise eine 1,2-Diolgruppe terminal an eine  $n$ -Alkoxygruppe eines nichtamphiphilen Phenylbenzoats gebunden, so könnte Verbindung **52** entstehen, die eine smektische Phase aufweist. Im Gegensatz dazu bildet die Ausgangsverbindung eine nematische Phase<sup>[65]</sup>. Weiterhin lassen sich die Verbindungen **53** ( $n = 1, 2, 4, 6, 8, 9$ ) durch Einführen einer Dioleinheit in das



bekannte flüssigkristalline 4-Alkoxy-4'-cyanbiphenyl synthetisieren. Diese Alkohole **53** sind thermisch stabiler, induzieren jedoch nicht die Bildung smektischer Phasen. Da diese Verbindungen amphiphil sind, werden ihre mesogenen Eigenschaften durch die Zugabe von Wasser in der Form beeinflusst, daß die Mesophase stabilisiert und das Auftreten einer smektischen Phase hervorgerufen wird. Dieses Verhalten könnte dadurch erklärt werden, daß Wassermoleküle in das Netz aus Wasserstoffbrücken zwischen den Diolkopfgruppen mit eingebaut werden, wodurch sich die Wechselwirkung verstärkt und einzelne Moleküle somit nicht mehr parallel verschoben werden können. Es ist also möglich, durch die Beeinflussung der Wasserstoffbrücken die Molekülanordnung der amphiphilen Moleküle zu steuern.

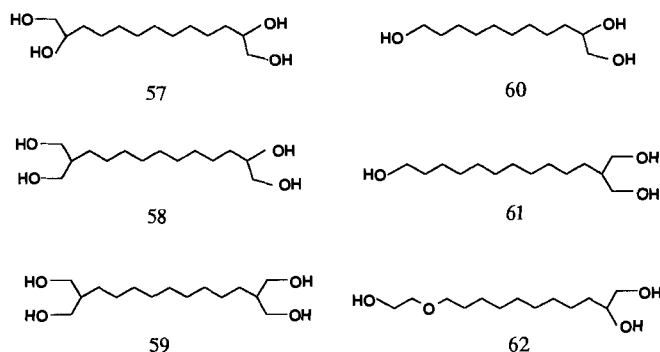
Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Polyhydroxyverbindungen wurden die 1,3-Cyclohexandiole **54** ( $n = 6, 8-10, 12, 14$ ) und **55** ( $n = 4-14$ ) synthetisiert, deren Cyclohexanring über eine Estergruppe mit einem Benzolring mit zwei bzw. drei Alkoxyketten verbunden ist. Nach einer genaueren, auch röntgenographischen Charakterisierung wird angenom-



men, daß sich die Moleküle selbst in der isotropen Phase zu Aggregaten zusammenschließen<sup>[66-71]</sup>. In der Mesophase ordnen sich die Moleküle hexagonal in einer Struktur an, die einer columnaren diskotischen Phase ähnelt. Das Mesogen entspricht zwar nicht einem scheibenförmigen Molekül, aber sechs Moleküle lagern sich über Wasserstoffbrücken zu einer hexagonalen Struktur zusammen.

Zusätzlich zu diesen monomeren Diolen wurden mit der bekannten Hydrosilylierung (Herstellung von Polysiloxanen) analoge Polymere synthetisiert<sup>[71]</sup>, beispielsweise das Polymer **56** mit einer 1,3-Cyclohexandioleinheit. Wie auch bei den analogen monomeren Verbindungen bewirkten Wasserstoffbrücken zwischen den Diolfunktionen die Bildung der flüssigkristallinen Phase, deren Textur allerdings noch genauer untersucht werden muß<sup>[71]</sup>.

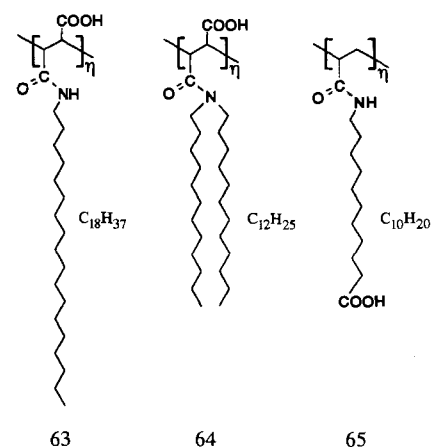
Die flüssigkristallinen Phasen dieser Polyhydroxyderivate können durch Kuppeln zweier amphiphiler Dioleinheiten über ihre hydrophoben Molekülbausteine ( $n \geq 5$ ) stabilisiert werden, wobei bolaamphiphile Verbindungen wie **57-62** entstehen. Unter diesen Verbindungen zeigt das unsymmetrische Tetraol **58** die größte Vielfalt an Mesophasen. Kühlt man **58** aus der isotropen Schmelze ab, so resultiert eine Fächertextur ähnlich der von lamellaren  $\alpha$ -Phasen, die recht einfach durch Scherung homöotrop orientiert werden kann. Die Hydroxygruppen sollten, wie die von amphiphilen Diolen, über ein dynamisches Netz aus



kooperativen Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sein. Diese sind wiederum durch die Polymethylenketten getrennt, was zur Bildung einer  $L_\alpha$ -Phase führt. Durch weiteres Abkühlen unter  $75^\circ\text{C}$  ändert sich die Textur, und die Viskosität wird größer. Dies ist wahrscheinlich auf den Übergang in eine höher geordnete Mesophase, d. h. eine  $L_\beta$ -Phase mit starren, parallel angeordneten Polymethylenketten zurückzuführen. Bei  $43^\circ\text{C}$  tritt ein weiterer Übergang auf, der wegen der einsetzenden Kristallisation nicht genauer untersucht werden kann. Die flüssigkristallinen Phasen dieser Polyole können ebenfalls durch Zugabe von Wasser beeinflusst werden: Insbesondere die Mesophasen von Verbindungen mit langen aliphatischen Ketten werden durch Sättigung mit Wasser stabilisiert, während die von Verbindungen mit kürzeren Polymethylenketten dadurch instabiler werden.

### 3.3. Flüssigkristallines Verhalten von monomeren und polymeren amphiphilen Carbonsäuren

Wie früher schon nachgewiesen<sup>[11]</sup> und in der Einleitung erläutert, zeigen nicht nur aromatische Säuren flüssigkristallines Verhalten; auch bestimmte amphiphile Säuren können Mesophasen bilden. So wurden die flüssigkristallinen Polymere **63-65**



durch Reaktion von Poly(maleinsäureanhydrid)<sup>[72, 73]</sup> oder Poly(acrylsäurechlorid)<sup>[74]</sup> mit primären (**63**) und sekundären langkettigen Aminen (**64**) oder mit  $\omega$ -Aminoundecansäure (**65**) hergestellt. In Analogie zu den Dimeren der aromatischen Säuren, z. B. den Zimtsäurederivaten, wurde das flüssigkristalline Verhalten dieser Polymere der Bildung von supramolekularen Strukturen durch Assoziation der Carboxygruppen über Wasserstoffbrückenbindungen zugeschrieben<sup>[72-74]</sup>. Deren smektische Phasen resultieren aus der lamellaren Struktur, die aus lipophilen und hydrophilen Schichten besteht. Diese resultieren wiederum aus der Trennung der aliphatischen Ketten von den Carboxygruppen, die sich unter Bildung von Achtringen mit Wasserstoffbrücken gegenüberstehen. Die möglichen Strukturen A und B sind in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Zusätzlich zu den Strukturen A und B sind auch Strukturen vorstellbar, in denen sich Wasserstoffbrücken zwischen zickzackförmig angeordneten Carboxygruppen bilden (Abb. 7, Strukturen C und D). Wie durch FT-IR-Spektroskopie<sup>[74]</sup> und

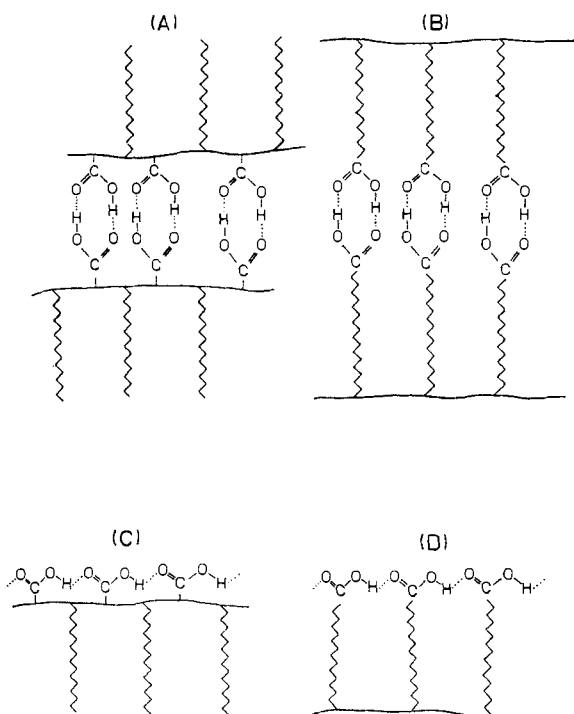
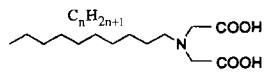


Abb. 7. Schematische Darstellung der Dimerisierung der Polymere **63** oder **64** und **65**.

Röntgenstrukturanalyse<sup>[75]</sup> nachgewiesen, liegen beide supramolekularen Strukturtypen nebeneinander in fester und flüssigkristalliner Phase vor. Die Temperatur der Probe bestimmt, welche Struktur überwiegt.

Derivate der Iminodiessigsäure mit langen aliphatischen Ketten, **66** ( $n = 12, 14, 16, 18$ ), sind flüssigkristallin mit einer smektischen Phase, analog den ionischen amphiphilen Verbindungen<sup>[76, 77]</sup>. Unter Berücksichtigung des zwitterionischen Charakters der Iminodiessigsäure<sup>[78]</sup>, den Protonendonoren und -acceptoren, die ein System aus vielen Wasserstoffbrücken zwischen zwei Säuremolekülen ermöglichen, so-



66

wie der Unmischbarkeit mit den Alkylketten kann man für diese Säuren eine lamellare Struktur in der flüssigkristallinen Phase annehmen. In der kristallinen Phase ist die Hydroxygruppe kein Acceptor, da Carbonyl- und Carboxygruppen bessere Acceptoren sind<sup>[78]</sup>. Die Bragg-Abstände  $d$ <sup>[77]</sup> sind kürzer als die mit Hilfe von Molecular Modeling abgeschätzten; somit könnten entweder die aliphatischen Ketten überlappen oder die Moleküle innerhalb einer Schicht gegenüber der Schichtebene geneigt sein.

### 3.4. Flüssigkristallines Verhalten von Amphiphilen mit komplementären funktionellen Gruppen

Die Bildung flüssigkristalliner Phasen durch Dimerisierung bestimmter Carbonsäuren kann als Ausgangspunkt für die Bildung von Mesophasen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Molekülen unterschiedlicher Verbindungen mit komplementären funktionellen Gruppen betrachtet werden. Ein gut

bekanntes Beispiel dafür ist die Wechselwirkung von Nucleobasen in Nucleinsäuren.

Erste Beispiele solcher Verbindungen, die flüssigkristalline Phasen bilden können, waren aus mit langen aliphatischen Ketten funktionalisierten 2,6-Diaminopyridinen und Uracil zugänglich<sup>[79]</sup>. Tatsächlich entstehen aus diesen Ausgangsverbindungen mit komplementären funktionellen Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen kristalline und flüssigkristalline Verbindungen, wobei drei Wasserstoffbrücken zwischen den wechselwirkenden heterocyclischen Basen vorliegen (Abb. 8). Hier bauen die Basen zusammen mit dem Netzwerk aus Wasserstoffbrücken ein „polares Segment“ auf, das sich von der lipophilen Einheit separiert; die supramolekulare Struktur des Komplexes ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Komplexe können im allgemeinen durch Wechselwirkung der komplementären Basen in organischen Lösungsmitteln, üblicherweise Chloroform, durch Kristallisation aus der Schmelze oder sogar durch Mischen der Feststoffe hergestellt werden. Beim Komplex in Abbildung 8 wurden die heterocyclischen Basen in Chloroform gelöst.

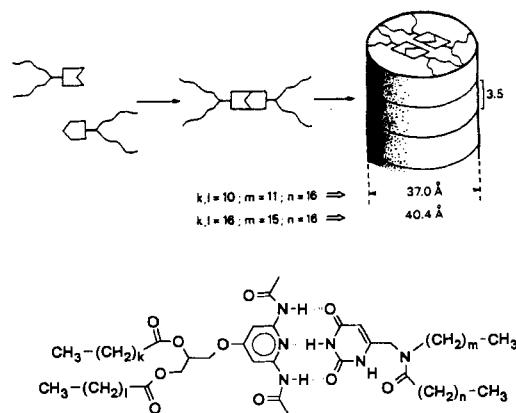


Abb. 8. Bildung eines Komplexes mit Wasserstoffbrücken (unten) und schematische Darstellung für das Entstehen der columnaren mesomorphen Struktur (oben); aus Lit. [4].

Lehn et al.<sup>[79]</sup> stellten eine Reihe von Verbindungen her, indem sie die Länge der Alkylketten modifizierten, das Grundgerüst jedoch beibehielten. Die reinen Verbindungen sind in fester Phase polymorph, bilden aber keine Mesophasen. Alle untersuchten 1:1-Mischungen dieser Basen weisen in der kristallinen Phase Polymorphismus auf und fünf von ihnen, und zwar solche mit langen aliphatischen Ketten, bilden metastabile Mesophasen. Es gibt keinen direkten Hinweis dafür, daß sich in der Mesophase ein Komplex bildet. Tatsache ist, daß in fester Phase und in Lösung ein Komplex mit drei Wasserstoffbrücken vorliegt<sup>[79]</sup>, ein überzeugendes Argument dafür, daß dieselbe Struktur, die die Bildung der flüssigkristallinen Phase bewirkt, in der Schmelze beibehalten wird. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen der Mischungen, mit Kettenlängen wie in Abbildung 8 angegeben, ergeben sich hexagonal columnare Strukturen für die Mesophasen. Die säulenförmigen Struktureinheiten haben einen Durchmesser von 37 oder 40,4 Å und werden durch gestapelte Scheiben aus zwei nebeneinander liegenden Übermolekülen gebildet. Die übereinanderliegenden Scheiben haben einen Kontaktabstand von 3,5 Å (Abb. 8). Die Bildung der flüssigkri-

stallinen Phase dieser Amphiphile entspricht einer Erweiterung und Verstärkung der molekularen Information und Erkennung, da die Grenze vom mikroskopischen zum makroskopischen Bereich überschritten wird.

Die Wechselwirkung zwischen Molekülen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen und solchen, die die entsprechenden komplementären Gruppen haben, kann prinzipiell zu polymeren Strukturen führen. Solch ein difunktionelles System ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

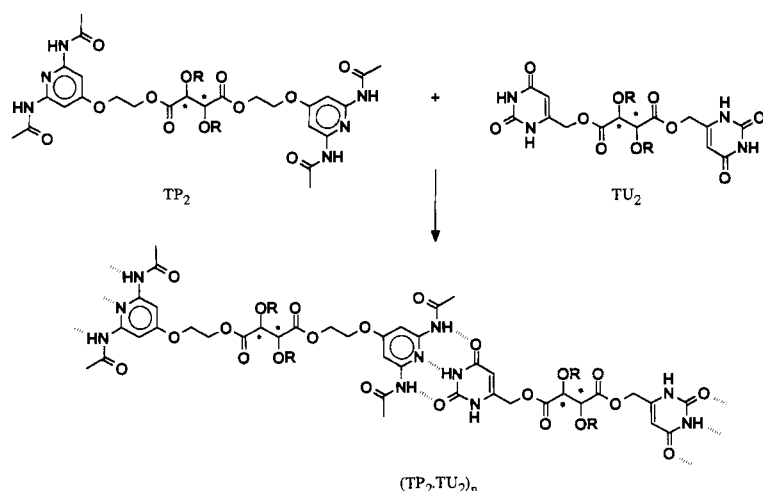
Abb. 9. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen zwei Verbindungen mit jeweils zwei komplementären Erkennungsgruppen.

Verbindungen mit zwei komplementären Gruppen wurden hergestellt<sup>[80]</sup> und in bezug auf ihr flüssigkristalli-

nes Verhalten charakterisiert. Besonders Uracil (U) und 2,4-Diacylaminopyridin (P) wurden mit Weinsäure (T) umgesetzt; die Verbindungen werden von drei Wasserstoffbrückenbindungen zu komplementären Paaren zusammengehalten (Schema 1). Da Weinsäure chirale Zentren aufweist, kann auch deren Einfluß auf die Materialeigenschaften dieser Komplexe untersucht werden.

Die Komponenten  $\text{LP}_2$ ,  $\text{LU}_2$ ,  $\text{DP}_2$ ,  $\text{MP}_2$  und  $\text{MU}_2$  entstehen durch Umsetzung der Uracil- oder Pyridinkomponente mit  $\text{L}(+)$ -,  $\text{D}(-)$ - und *meso*(M)-Weinsäure und können über ihre heterocyclischen Gruppen assoziieren<sup>[80]</sup>. Das Verhalten der entstehenden Komplexe in 1:1-Mischungen der komplementären Paare ( $\text{LP}_2 + \text{LU}_2$ ) und ( $\text{MP}_2 + \text{MU}_2$ ) unterscheidet sich im festen Zustand und in Lösung von dem der Einzelkomponenten, was durch NMR- und Circular dichroismus-Messungen an der Mischung ( $\text{LP}_2 + \text{LU}_2$ ) nachgewiesen wurde.

Die thermischen Übergänge der Ausgangsverbindungen und der 1:1-Mischungen wurden durch DSC-Messungen und der Polarisationsmikroskopie untersucht. Die Edukte sind polymorph in fester Phase, die 1:1-Mischungen dagegen flüssigkri-

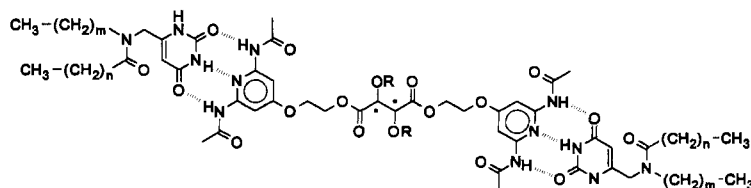


Schema 1.

stallin im Temperaturbereich von unterhalb Raumtemperatur bis über 200 °C. Die optischen Texturen von LL- und MM-Mischungen unterscheiden sich, wie es die Texturen der (LU<sub>2</sub> + LP<sub>2</sub>)- und (MU<sub>2</sub> + MP<sub>2</sub>)-Mischungen belegen<sup>[4]</sup>.

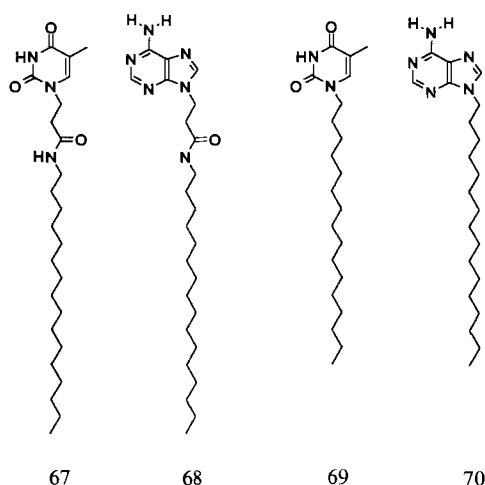
Die Muster der Röntgenstrukturanalyse von LL-, DL- und MM-Mischungen deuten auf hexagonal columnare, flüssigkristalline Phasen hin. Lehn et al.<sup>[80]</sup> berichteten über Einzelheiten der Röntgenstrukturuntersuchungen der supramolekularen Strukturen dieser flüssigkristallinen Verbindungen. Zur weiteren Charakterisierung der Struktur dieser Verbindungen wurden kürzlich elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt<sup>[4]</sup>. Es zeigte sich, daß mit steigender Konzentration der äquimolaren Lösungen von LP<sub>2</sub> und LU<sub>2</sub> die Anlage von supramolekularen Einheiten bis hin zu sehr großen Aggregaten progressiv erfolgt. Bei der Kristallisation entstehen zuerst kleine Keime, die zu dünnen Fäden wachsen und schließlich durch seitliche Anlagerung baumähnliche Formen, Fäden und Fasern bilden<sup>[4]</sup>. Diese Verbindungen haben Helixstruktur, die aus der Chiralität der Untereinheiten resultiert.

Wechselwirken Komponenten mit zwei Erkennungsstellen mit solchen, die nur eine Erkennungsstelle aufweisen im Molverhältnis 1:2, so können ebenfalls Komplexe entstehen, die Mesophasen bilden. Dies gilt beispielsweise für das Übermolekül, das aus zwei Uracilkomponenten und der komplementären LP<sub>2</sub>-Komponente besteht und eine rechteckig columnare Struktur hat (Schema 2)<sup>[4]</sup>.

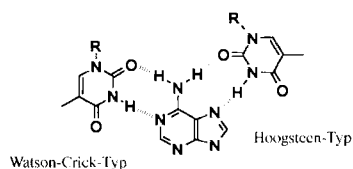


Schema 2.

Um die Wechselwirkung komplementärer Nucleobasen in Nucleinsäuren nachzuahmen, wurden die Nucleobasen Adenin und Thymin mit langen aliphatischen Ketten funktionalisiert, wodurch sie amphiphilen Charakter erhalten. Da bekannt ist, daß in nichtbiologischen Systemen die molekulare Erkennung durch Lösungsmittel, die keine Wasserstoffbrücken bilden<sup>[81-85]</sup>, bedeutend gesteigert wird, wurden die Wechselwirkungen der amphiphilen Nucleobasen in Chloroform oder in der Schmelze untersucht. Interessanterweise überwiegt in wäßrigen Systemen die vertikale Stapelung<sup>[85]</sup>. Die Alkylderivate von Adenin und Thymin **67-70** ( $n=16$ ) wurden hergestellt<sup>[86, 87]</sup> und untersucht, ob die amphiphilen Nucleobasen selbst oder ihre komplementären Komplexe flüssigkristallines Verhalten aufweisen. Die aliphatischen Ketten wurden in 1- und 9-Stellung von Thymin bzw. Adenin angebracht, d.h. in gewissem Abstand zu den Stellen, die am molekularen Erkennungsprozeß beteiligt sind. Diese Vorgehensweise muß in allen Fällen, in denen molekulare Erkennung eine Rolle spielt, befolgt werden.



Bei Adenin können beide Wasserstoffatome seiner Amino-Gruppe an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein, d. h. ein Adeninmolekül kann prinzipiell ein oder auch zwei Thyminmoleküle erkennen. Deshalb können Adenin-Thymin-Komplexe im Molverhältnis 1:1 und 1:2 hergestellt werden<sup>[86, 87]</sup>. Die dabei auftretenden Typen von Wasserstoffbrückenbindungen – Watson-Crick- und Hoogsteen-Wasserstoffbrückenbindungen – sind in Schema 3 dargestellt. Die Amidgruppe der Derivate **67** und **68** zwischen der langen aliphatischen Kette und dem jeweiligen



Schema 3. Watson-Crick- und Hoogsteen-Wasserstoffbrückenbindungen in Adenin-Thymin-Komplexen.

heterocyclus könnte durch „eigene“ Wasserstoffbrückenbindungen die Ordnungsmerkmale der Struktur beeinflussen. Die Ergebnisse der ausführlichen optischen und DSC-Untersuchungen sowie die der Röntgenstrukturanalysen dieser neuen Nucleobasen können wie folgt zusammengefaßt werden: Sowohl die reinen Adenin- und Thyminderivate als auch ihre binären Mischungen haben im festen Zustand bei niedrigen Temperaturen einen geordneten Aufbau und bilden, wie im allgemeinen amphiphile Verbindungen, lamellare Strukturen. Diese Ordnung wird bis zur isotropen Phase beibehalten, was durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen wurde. Die optischen Texturen, die die Bildung einer metastabilen Mesophase anzeigen, scheinen den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zu widersprechen. Diese Mesophasen könnten als kurzlebige, monotrope Phasen interpretiert werden, die sich beim Abkühlen der isotropen Schmelze bilden und nicht beständig genug sind, um röntgenographisch nachgewiesen zu werden. Die Struktur und Form der Moleküle und ihrer Komplexe, die sich strenggenommen nicht in einer supramolekularen Struktur, wie sie für die Bildung flüssigkristalliner Phasen nötig ist, anordnen können, könnte für das Fehlen einer stabilen Mesophase verantwortlich sein. Weitere Untersuchungen im Zusammenhang mit der Ordnung von Amphiphilen und der damit verbundenen Bildung von stabilen flüssigkristallinen Phasen sind notwendig, auch um die Rolle des amphiphilen Charakters und der molekularen Erkennung bei der Entwicklung neuer flüssigkristalliner Verbindungen besser einschätzen zu können.

Die mesomorphen Eigenschaften von Diamiden alkylsubstituierter 1,3-Diaminobenzole, die ursprünglich von Matsunaga et al. hergestellt wurden<sup>[88]</sup>, zusammen mit einigen analogen Verbindungen hat die Arbeitsgruppe um Malthête nochmals und im Detail untersucht<sup>[89]</sup>. Methylgruppen an geeigneten Stellen des Benzolrings sind normalerweise für die Mesophasenbildung wichtig. Aus der in Abbildung 10 dargestellten Struktur könnte man annehmen, daß eine Methylgruppe neben einer Amidgruppe (4-Stellung) oder zwischen zwei Amidgruppen (2-Stellung) mindestens eine der Amidgruppen aus der Ringebene dreht, was die Selbstorganisation begünstigt. Dies wiederum führt zur Bildung einer supramolekularen Struktur und zu Mesophasen.

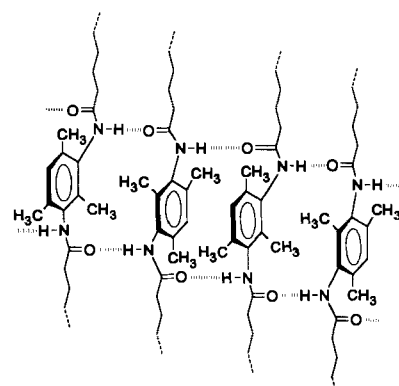


Abb. 10. Schematische Darstellung einer möglichen supramolekularen Struktur eines über Wasserstoffbrücken assoziierten Diamids; aus Lit. [89].

Die „unkonventionellen nematischen Phasen“, die von der homologen Reihe von Benzdiamiden – *N,N'*-Dialkanoyl-2,5-dimethyl-4-alkanoyloxy-1,3-benzdiamin **71a** ( $R = \text{CH}_3$ ;  $n = m = 8-11, 13, 15$ ), *N,N'*-Dialkanoyl-2-methyl-5-isopropyl-**71b** ( $R = i\text{Pr}$ ;  $n = 8-11, 13, 15$ ;  $m = 4-15$ ) und -2-methyl-5-*tert*-butyl-4-alkanoyloxy-1,3-benzdiamin **71c** ( $R = t\text{Bu}$ ;  $n = m = 10, 11, 13, 15$ ) – gebildet werden, könnten ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Die neuesten Ergebnisse der japanischen Arbeitsgruppe um Matsunaga deuten darauf hin<sup>[90]</sup>.

Das flüssigkristalline Verhalten von 3,4,5-Tris(alkoxybenzamiden) könnte unter Annahme des Aufbaus einer supramolekularen Struktur, ähnlich der der oben beschriebenen alkylierten Diamiden<sup>[89]</sup>, erklärt werden. Insbesondere Beginn und Lattermann haben, nur auf optische Texturen gestützt, auf columnare oder stapelförmige Strukturen geschlossen und eine dimere Struktur angenommen (Abb. 11)<sup>[91]</sup>. Das Dimer wird dadurch

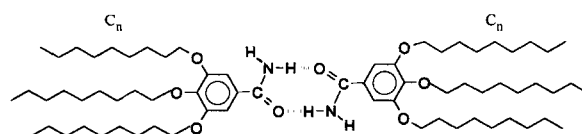
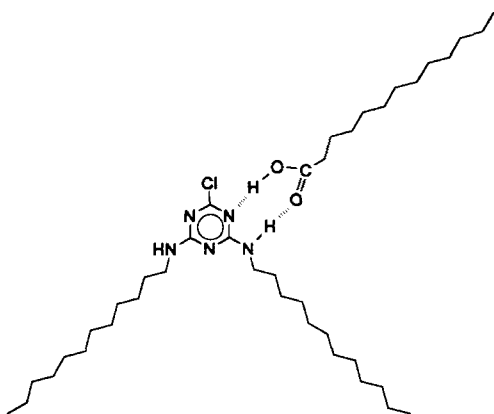


Abb. 11. Wasserstoffverbrückte Dimere von dreifach alkylierten primären Benzamiden.

begünstigt, daß die Amidgruppen gewinkelt zu der Ebene des Arenrings stehen, wodurch nicht nur intradimere, sondern auch interdimere Wasserstoffbrücken aufgebaut werden, wodurch die columnare Struktur stabilisiert wird. IR-spektroskopische Messungen und Substitutionsversuche am Benzolring, die den Verlust des mesomorphen Verhaltens zur Folge haben, sprechen für das Vorhandensein von interdimeren Wasserstoffbrückenbindungen. Die sterische Hinderung unterdrückt offensichtlich die Bildung von interdimeren Wasserstoffbrücken.

Das mesomorphe Verhalten einiger 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin-Derivate mit langen Alkylketten wurde untersucht<sup>[92]</sup>. Das Grundgerüst dieser Moleküle weist die N=C–NH-Erkennungseinheit auf, die in der Schmelze mit Molekülen, die eine komplementäre Gruppe tragen, wechselwirken könnten<sup>[93]</sup>. In einem charakteristischen Triazin-Experiment wurde Laurinsäure mit einem disubstituierten Triazin-derivat in der Schmelze gemischt, wobei der in Schema 4 gezeigte Komplex entsteht. Durch DSC- und optische Messungen konnte für diese Verbindung mesomorphes Verhalten nachgewiesen werden; die Textur konnte jedoch noch nicht genauer bestimmt werden.



Schema 4.

Die diskutierten Beispiele sind erste Versuche zur Untersuchung der Bildung flüssigkristalliner Phasen, die durch molekulare Erkennung unterschiedlicher Molekülsorten entstehen. Um aber verschiedene und stabile flüssigkristalline Phasen zu erhalten, müssen wir noch mehr über die Struktur der Komplexe aus wechselwirkenden Komponenten wissen. Zusätzlich zur geeigneten Ausrichtung der Moleküle und den erforderlichen komplementären Gruppen muß die Wechselwirkung der Komponenten noch durch die Kooperation der Moleküle<sup>[94]</sup> oder sekundäre elektrostatische Kräfte, wie von Jorgensen et al. beschrieben<sup>[95, 96]</sup>, begünstigt werden. Nach einem von Jorgensen vorgeschlagenen Modell wird die stabilste supramolekulare Struktur erhalten, wenn alle oder zumindest die meisten Donorgruppen in einer der Komponenten und die Acceptorgruppen in der anderen Komponente des Komplexes lokalisiert sind. In bezug auf die Herstellung von flüssigkristallinen Verbindungen, bei denen die Struktur durch Sekundärwechselwirkungen stabilisiert wird, eröffnet sich ein großes Forschungsgebiet.

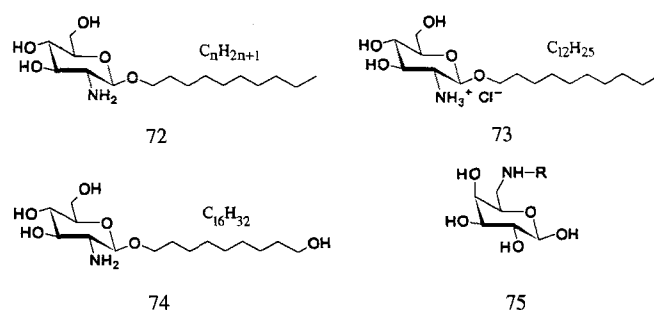
#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Übersicht vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Wasserstoffbrückenbindungen für die Bildung flüssigkristalliner Phasen oder die Stabilisierung bereits vorhandener Mesophasen von starren, stäbchenförmigen oder amphiphilen Molekülen große Bedeutung haben. Bei zukünftigen Arbeiten sollten auch den quantitativen Aspekten von Wasserstoffbrücken mehr Bedeutung zugemessen werden, nicht nur in bezug auf die typischen Wechselwirkungen von Donor-Acceptor-Paaren, sondern auch in Hinblick auf sekundäre elektrostatische Wechselwirkungen. Die Entwicklung neuer Strukturmerkmale bei den Erkennungseinheiten, um die Komponenten in den supramolekularen Aggregaten stärker zu binden, wird sicherlich Hauptbestandteil zukünftiger Untersuchungen auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Verbindungen mit Wasserstoffbrücken sein. Diese ersten Arbeiten mögen wohl das Interesse an der Suche und der Synthese von neuen mesogenen oder nicht-mesogenen Molekül-Bausteinen wecken, die Wasserstoffbrücken bilden können, und deren supramolekularen Komplexe zu einer neuen Klasse von flüssigkristallinen Verbindungen führen werden.

#### 5. Addendum

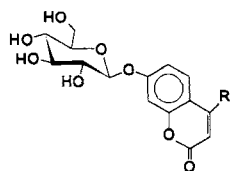
Seit dieser Aufsatz im September 1994 zur Veröffentlichung aufgenommen wurde, sind eine Reihe neuer Untersuchungen von Verbindungen mit flüssigkristallinen Phasen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen induziert werden, publiziert worden. Die meisten dieser neuen Arbeiten beziehen sich auf amphiphile flüssigkristalline Polyhydroxyverbindungen<sup>[97–100]</sup> einschließlich der Kohlenhydrate<sup>[97–99]</sup>, aber auch auf die Bildung von flüssigkristallinen Komplexen mit Pyridyl- oder Bipyridyleinheiten<sup>[101, 102]</sup>; einige Beispiele dieses Typs werden wir noch diskutieren.

Flüssigkristalline amphiphile Kohlenhydrate<sup>[97]</sup>, die auf Glucosaminen und 6-Amino-6-desoxy-hexapyranosen basieren, wurden hergestellt. Bei früher synthetisierten Aminokohlenhydraten<sup>[41]</sup> wurde eine sekundäre Aminogruppe in die Brücke zwischen hydrophiler und hydrophober Einheit eingebaut, während bei den Glucosaminen die primäre Aminogruppe im hydrophilen Teil des Kohlenhydrats lokalisiert ist. Neben den einfachen Alkylglucosaminen **72** ( $n = 8, 10, 12, 14, 18$ ) und dem Hydrochlorid **73** ( $n = 12$ ) mit smektischer Phase zeigen auch die Hydroxyderivate **74** ( $n = 16$ ) smektisches Verhalten. In den Amid-6-Amino-6-desoxygalactose, **75** ( $R = SO_2C_{16}H_{33}, COC_{17}H_{35}$ ), ist nur eine Alkylgruppe an die Ami-



ngruppe gebunden, und sie bilden smektische  $S_A$ -Phasen. Ihre Klärtemperaturen liegen höher als die der Alkylglucoside und die des Sulfonamidderivats ist wegen der unterschiedlichen Polaritäten wiederum höher als die des Carbonamids<sup>[97]</sup>. Eine besonders interessante Eigenschaft der Aminokohlenhydrate ist ihre Fähigkeit, mit organischen Säuren intra- und intermolekulare Salze zu bilden, was zu einer Vielzahl von flüssigkristallinen Substanzen führt. In Abhängigkeit von der organischen Säure können hierdurch smektische, diskotische oder kubische Phasen erhalten werden. Die flüssigkristallinen Eigenschaften der Aminokohlenhydrate können wie folgt zusammengefaßt werden: *N*-Alkylglucosamine weisen  $S_A$ -Phasen mit niedrigeren Klärpunkten als die von Alkylglucosiden auf. Hohe Klärpunkte werden erhalten, wenn die Aminogruppe in der Brücke zwischen hydrophiler und hydrophober Einheit lokalisiert ist.

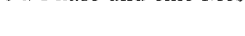
In einer erst kürzlich erschienenen Veröffentlichung wird neben Arbeiten mit amphiphilen Kohlenhydraten auch über die Synthese und Charakterisierung von nichtamphiphilen flüssigkristallinen Kohlenhydraten berichtet<sup>[98]</sup>. So wurde eine Cumarineinheit am Kohlenhydrat eingeführt und die Verbindungen **76** (R = C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>) hergestellt. Die starre und re-



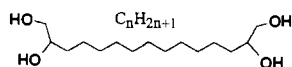
76

flüssigkristalline Phasen auf, während die Nonyl- und Tridecyl-derivate eine smektische  $S_A$ -Phase bilden.

Die Arbeiten über bolaamphiphile Tetraole wurden fortgesetzt und detaillierte Untersuchungen der homologen Reihe von 1,2, $\psi$ , $\omega$ -*n*-Alkantetraolen **77** ( $n = 5-18, 20$ ) durchgeführt<sup>[99]</sup>. Die Verbindungen mit langer Polymethylenkette bilden eine lamellare  $\alpha$ -Phase und eine Mesophase bei niedriger Temperatur, die Derivate mit kurzen Ketten dagegen nur eine Tieftemperatur-Mesophase. Mit einer Röntgenstrukturanalyse wurde die Tieftemperatur-Phase als  $L_\alpha$ -Phase charakterisiert. Auf



77



77

der Grundlage der experimentellen  $\alpha$ -Werte und dem abgeschätzten Neigungswinkel von  $28^\circ$  wurde ein Strukturmodell entworfen (Abb. 12). Es wird angenommen, daß die Hydroxygruppen am sekundären C-Atom über Wasserstoffbrücken mit den Hydroxygruppen am tertiären C-Atom des korrespondierenden Nachbarmoleküls in Wechselwirkung treten. Auf diese Weise kann ein Neigungswinkel von etwa  $30^\circ$  modelliert werden. Diese Tieftemperatur-Phase ist hochgeordnet und viskos. Die Schichtdicke nimmt beim Übergang in die Hochtemperatur-Phase ab. Dieser Übergang geht mit einer großen Enthalpieänderung einher, bei dem eine Mesophase entsteht, in der sich die Methylenketten ähnlich einer Flüssigkeit verhalten, so wie es auch in  $L_x$ -Phasen von lyotropen Flüssigkristallen der Fall ist. Beim Schmelzen der aliphatischen Ketten sollten sich die Wasserstoffbrücken-

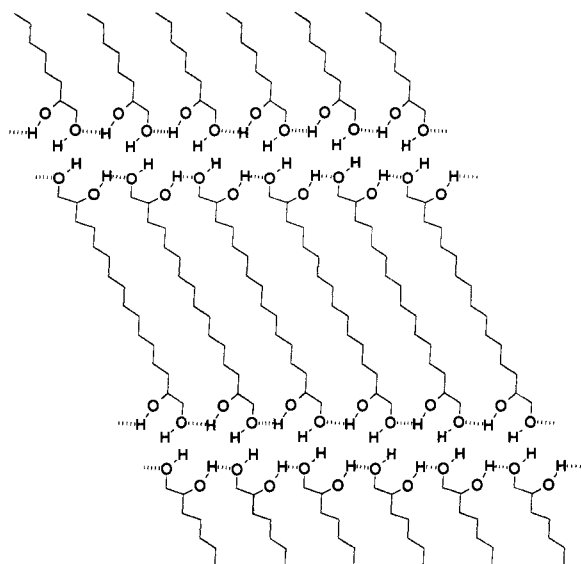
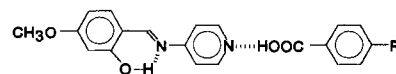


Abb. 12. Supramolekulare Struktur von **77** in der Tieftemperatur-Mesophase; die Komponenten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Diolgruppen fixiert.

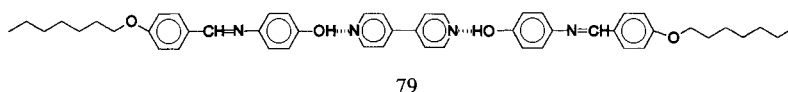
bindungen reorganisieren, was auch zu der hohen Übergangsenthalpie beiträgt. Unter Berücksichtigung der hohen Übergangsenthalpie zwischen den beiden Mesophasen und der hohen Viskosität könnte der Tieftemperatur-Phase ein Feststoff-Charakter zugeschrieben werden, obwohl das Röntgenbeugungsmuster sehr denen von Tieftemperatur-Mesophasen amphiphiler Diolverbindungen ähnelt<sup>[100]</sup>.

Bei den Komplexen mit Pyridyl- oder Bipyridylgruppen als Acceptor wurden zwei Verbindungsklassen untersucht. So wurde das nichtmesogene *N*-(*p*-Methoxy-*o*-hydroxybenzyliden)-*p*-aminopyridin mit *p*-Alkoxybenzoesäuren zu den Komplexen **78** ( $n = 1 - 5, 10, 12$ ) umgesetzt.<sup>[101]</sup> Durch die *ortho*-Hydroxygruppe wird die Anilgruppe vor einer Hydrolyse geschützt. Die Komplexe aus Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy- und Pentyloxybenzoesäure bilden nematische Phasen, während die Komplexe aus Decyloxy- und Dodecyloxybenzoesäure mit dem gleichen Anil smektische und nematische Phasen liefern.

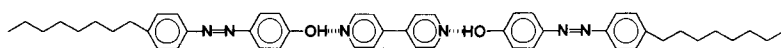


78

In diesem Zusammenhang wurde 4,4'-Bipyridin erstmals mit Phenolderivaten und nicht mit Säuren zu den Komplexen **79** und **80** umgesetzt. Keine der beiden Komponenten zeigt flüssigkristallines Verhalten; zur Bildung der Komplexe wurden Phenol und Bipyridin im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 einge-



79



80



setzt. Um flüssigkristalline Verbindungen zu erhalten, müssen lange Alkyl- oder Alkoxyketten im Molekül vorhanden sein. Nur die Komplexe **79** mit Alkoxyketten länger als C<sub>9</sub> bilden smektische Phasen; von den Komplexen **80** zeigen diejenigen mit Ketten kleiner als C<sub>7</sub> kein flüssigkristallines Verhalten. Derivate mit kurzen Alkyl- oder Alkoxyketten bilden deshalb keine nematischen Phasen.

Eingegangen am 1. Februar,  
veränderte Fassung am 21. November 1994,  
Addendum am 18. April 1995 [A 53]  
Übersetzt von Dr. Ulrike Schülke, Langensfeld

- [1] G. W. Gray, *Molecular Structure and Liquid Crystals*, Academic Press, London, **1967**, S. 161, zit. Lit.
- [2] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, zit. Lit.
- [3] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [4] J. M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- [5] V. Percec, H. Jonsson, D. Tomazos in *Polymerization in Organized Media* (Hrsg.: C. M. Paleos), Gordon and Breach, Philadelphia, **1992**, S. 1.
- [6] C. M. Paleos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *243*, 159.
- [7] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 2033.
- [8] G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1467.
- [9] G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4179.
- [10] C. Weygand, R. Gabler, J. Hoffmann, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1941**, *50*, 124.
- [11] M. P. Gaubert, *C. R.* **1919**, *168*, 277.
- [12] T. Kato, H. Adachi, A. Fujishima, J. M. J. Frechet, *Chem. Lett.* **1992**, 265.
- [13] T. Kato, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533.
- [14] T. Kato, A. Fujishima, J. M. J. Frechet, *Chem. Lett.* **1990**, 919.
- [15] J. I. Jin, J. H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 221.
- [16] T. Kato, P. G. Wilson, A. Fujishima, J. M. J. Frechet, *Chem. Lett.* **1990**, 2003.
- [17] T. Kato, J. M. Frechet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneuchi, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1094.
- [18] L. J. Yu, J. S. Pan, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 829.
- [19] M. Fukumasa, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Frechet, *Chem. Lett.* **1993**, 65.
- [20] L. J. Yu, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1303.
- [21] H. Kresse, I. Szulzewsky, S. Diele, R. Paschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *13*, 238.
- [22] T. Kato, T. Uryu, F. Kaneuchi, C. Jin, J. M. J. Frechet, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1311.
- [23] a) H. Schubert, S. Hoffmann, J. Hauschild, *Z. Chem.* **1977**, *17*, 414; b) C. H. Lochmueller, R. W. Souter, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 3016.
- [24] A. Mori, H. Takeshita, R. Nimura, M. Isobe, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 821.
- [25] T. Kato, J. M. J. Frechet, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3818.
- [26] T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, J. M. J. Frechet, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6836.
- [27] T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, A. Fujishima, T. Uryu, J. M. J. Frechet, *Polym. Prepr.* **1993**, *34*(2), 722.
- [28] U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6630.
- [29] S. E. Odinkov, A. A. Mashkovsky, V. P. Glazunov, A. V. Logangen, B. V. Rassadin, *Spectrochim. Acta Part A* **1976**, *32*, 1355.
- [30] U. Kumar, J. M. J. Frechet, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 665.
- [31] U. Kumar, J. M. J. Frechet, T. Kato, S. Ujije, K. Timura, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1531.
- [32] F. A. Brandys, C. G. Bazuin, *Polym. Prepr.* **1993**, *34*(1), 186.
- [33] C. Alexander, C. P. Jariwala, C. M. Lee, A. C. Griffin, *Polym. Prepr.* **1993**, *34*(1), 168.
- [34] P. Bladon, A. C. Griffin, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6604.
- [35] E. Fischer, B. Helferich, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1911**, *383*, 68.
- [36] A. H. Salway, *J. Chem. Soc.* **1913**, 1022.
- [37] C. R. Noller, W. C. Rockwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2076.
- [38] a) R. Hori, *Yakugaku Zasshi* **1958**, *78*, 523 [*Chem. Abstr.* **1958**, *52*, 17118i]; b) *Yakugaku Zasshi* **1958**, *78*, 999 [*Chem. Abstr.* **1959**, *53*, 3073d]; c) *Yakugaku Zasshi* **1958**, *78*, 1171 [*Chem. Abstr.* **1958**, *53*, 5140f]; d) *Yakugaku Zasshi* **1959**, *79*, 80 [*Chem. Abstr.* **1959**, *54*, 10049f].
- [39] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 168.
- [40] G. A. Jeffrey, L. M. Wingert, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 179.
- [41] H. A. Van Doren, R. Van der Geest, C. F. De Ruijter, R. M. Kellogg, H. Wynberg, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 109.
- [42] J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 205.
- [43] M. A. Marcus, P. L. Finn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **1985**, *2*, 159.
- [44] B. Pfannemüller, W. Welte, E. Chin, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1986**, *1*, 357.
- [45] D. Baeyens-Volant, R. Fornasier, E. Szalai, C. David, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *135*, 93.
- [46] P. Köll, M. Oelting, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 368.
- [47] J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin, P. L. Finn, B. Pfannemüller, *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 1569.
- [48] W. V. Dahlhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 811.
- [49] C. Tschierske, A. Lunow, H. Zschke, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 885.
- [50] V. Vill, T. Bocker, I. Thiem, F. Fischer, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 349.
- [51] H. A. van Doren, L. M. Wingert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *198*, 381.
- [52] G. A. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *185*, 209.
- [53] H. van Doren, T. J. Buma, R. M. Kellogg, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 460.
- [54] W. V. Dahlhoff, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 661.
- [55] A. Eckert, B. Kohn, K. Praefcke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 878.
- [56] K. Praefcke, A. M. Levelut, B. Kohn, A. Eckert, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 263.
- [57] R. Miethchen, M. Schwarze, J. Holz, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 185.
- [58] K. Praefcke, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1181.
- [59] A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 337.
- [60] H. Fischer, V. Vill, C. Vogel, U. Jeschke, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 733.
- [61] V. Vill, B. Sauerbrei, H. Fischer, J. Thiem, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 949.
- [62] K. Praefcke, B. Kohn, S. Diele, D. Pelzl, A. Kjaer, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 1.
- [63] F. Hentrich, C. Tschierske, H. Zschke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 440.
- [64] C. Tschierske, G. Brezesinski, F. Kuschel, H. Zschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **1989**, *6*, 139.
- [65] D. Joachimi, C. Tschierske, H. Müller, J. H. Wendorff, L. Schneider, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1165.
- [66] G. Lattermann, G. Staufer, *Liq. Cryst.* **1989**, *4*, 347.
- [67] G. Lattermann, G. Staufer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *191*, 199.
- [68] M. Ebert, R. Kleppinger, M. Soliman, M. Wolf, J. H. Wendorff, G. Lattermann, G. Staufer, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 553.
- [69] G. Lattermann, G. Staufer, G. Brezesinski, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 169.
- [70] R. Festag, R. Kleppinger, M. Soliman, J. H. Wendorff, G. Lattermann, G. Staufer, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 699.
- [71] G. Staufer, G. Lattermann, *Macromol. Chem.* **1991**, *192*, 2421.
- [72] D. Tsiourvas, C. M. Paleos, P. Dais, *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 257.
- [73] D. Tsiourvas, C. M. Paleos, P. Dais, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1990**, *28*, 1263.
- [74] C. M. Paleos, D. Tsiourvas, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, *Polymer* **1992**, *33*, 4047.
- [75] D. Tsiourvas, Dissertation, National Technical University of Athens, **1992**.
- [76] C. M. Paleos, J. Michas, A. Malliaris, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *186*, 251.
- [77] J. Michas, C. M. Paleos, A. Skoulios, P. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *237*, 175.
- [78] J. Bernstein, M. C. Etter, J. C. MacDonald, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1990**, *2*, 695.
- [79] M. J. Brienne, J. Galard, J. M. Lehn, J. Stibor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1868.
- [80] C. Fouquey, J. M. Lehn, A. M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254.
- [81] L. Katz, S. Penman, *J. Mol. Biol.* **1966**, *15*, 220.
- [82] R. M. Hamlin, Jr., R. C. Lord, A. Rich, *Science* **1965**, *148*, 1734.
- [83] J. Pitha, R. N. Jones, P. Pithova, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1045.
- [84] Y. Kyogoku, R. C. Lord, A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 496.
- [85] J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245.
- [86] J. Michas, C. M. Paleos, *Liq. Cryst.* **1993**, *11*, 773.
- [87] J. Michas, C. M. Paleos, A. Skoulios, P. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *239*, 245.
- [88] Y. Matsunaga, M. Terada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *141*, 321.
- [89] J. Malthête, A. M. Levelut, L. Liébert, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 37.
- [90] T. Akutagawa, Y. Matsunaga, S. Sakamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *239*, 141.
- [91] U. Beginn, G. Lattermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *241*, 215.
- [92] C. M. Paleos, D. Tsiourvas, S. Fillipakis, L. Fillipaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *242*, 9.
- [93] M. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.
- [94] S. C. Zimmerman, M. H. Baloga, B. F. Duerr, E. E. Fenlon, J. J. Murray, *Polym. Prepr.* **1993**, *34*(1), 94.
- [95] W. L. Jorgensen, J. Pranata, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2008.
- [96] J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2810.
- [97] P. Stangier, V. Vill, S. Rohde, U. Jeschke, J. Thiem, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 589.
- [98] D. Blunk, K. Praefcke, G. Legler, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 149.
- [99] L. F. Tietze, K. Boge, V. Vill, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1065.
- [100] F. Hentrich, S. Diele, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 827.
- [101] Z. Sideratou, C. M. Paleos, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *265*, 19.
- [102] T. Koga, H. Ohba, H. Takase, S. Sakagami, *Chem. Lett.* **1994**, 2071.