

Kristallisation supramolekularer Materialien: Perhydrotriphenylen(PHTP)-Einschlußverbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften**

Ralf Hoss, Olaf König, Vera Kramer-Hoss, Urs Berger, Peter Rogin und Jürg Hulliger*

Entwurf und Synthese von Materialien mit nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften setzen voraus, daß die molekularen Bausteine entsprechend funktionalisiert und orientiert in einen Festkörper eingebaut werden können. Mit dem Ziel, neue einkristalline Materialien herzustellen, die im Vergleich zu bekannten organischen NLO-Kristallen^[1-4] ausgeprägtere elektro-optische (EO) Effekte aufweisen, sind stabile Moleküle erforderlich, deren Hyperpolarisierbarkeit β_z bis zu $10000 \times 10^{-40} \text{ m}^4 \text{ V}^{-1}$ betragen und deren Dipolmomente im Festkörper parallel auszurichten sind. Während nach den bekannten Kriterien sehr viele Zielverbindungen^[3,5] entworfen werden können, besteht bei der Kristallisation reiner NLO-Verbindungen nur eine geringe Wahrscheinlichkeit für eine Kristallstruktur mit paralleler Anordnung der β_z -Achsen (ca. 25% für eine azentrische Raumgruppe, < 5% für die nahezu parallele Packung^[1,3]). Welche Alternativen gibt es zum Aufbau von kristallinen und strukturell optimierten EO-Materialien? Mit dieser Arbeit wird der Nachweis erbracht, daß das bekannte Perhydrotriphenylen (PHTP)^[6] mit elektronisch optimierten NLO-Verbindungen Einschlußverbindungen bildet, worin die Gastmoleküle parallel angeordnet werden können. Dabei wird mit einer Häufigkeit von etwa 90% ein Material mit makroskopisch polaren Eigenschaften gebildet.

Supramolekulare Ansätze, NLO-Moleküle in Wirt-Gast-Systeme parallel orientiert einzubauen, sind seit mehr als zehn Jahren bekannt^[7]. Ausgehend von β -Cyclodextrin^[8] wurden in der Folge^[9] bekannte Clathratbildner^[10] wie Harn- und Thioharnstoff, Tri-*o*-thymotid, Cyclophosphazene, Desoxycholsäure sowie PHTP^[6] hinsichtlich der Bildung von Einschlußkomplexen sowohl mit kleinen organischen als auch mit metallorganischen Verbindungen untersucht. Mit diesen Wirt- und Gastmolekülen war der Anteil an polaren Strukturen im Einschlußkomplex ebenfalls sehr hoch (85%)^[11]. Mit demselben Ziel sind Zeolithe mit NLO-Verbindungen beladen worden^[12,13]. Erst kürzlich gelang der Einschluß zweier stark hyperpolarisierbarer Verbindungen (**5**, **8**; siehe Tabelle 1) in racemisches (\pm)-PHTP^[14], was vermuten ließ, daß diese Wirtkomponente im Vergleich zu Harn- und Thioharnstoff sowie Tri-*o*-thymotid besonders gut geeignet sein könnte, um verschiedenartig aufgebaute NLO-Zielmoleküle einzuschließen. Dabei bilden die äquatorialen Protonen gestapelter, scheibenförmiger PHTP-Moleküle durchgängige, apolare Kanäle, in denen Gastmoleküle parallel angeordnet sind (Abb. 1). Die Bildung von Einschlußkomplexen wurde nun mit den länglichen, unverzweigten sowie unterschiedlich donor- (D) und acceptor- (A) substituierten, konjugierten Verbindungen **I**–**VI** untersucht, die auch zum

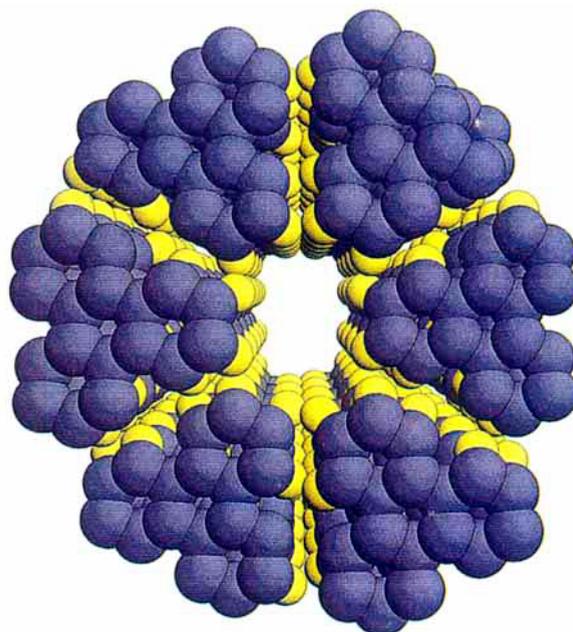
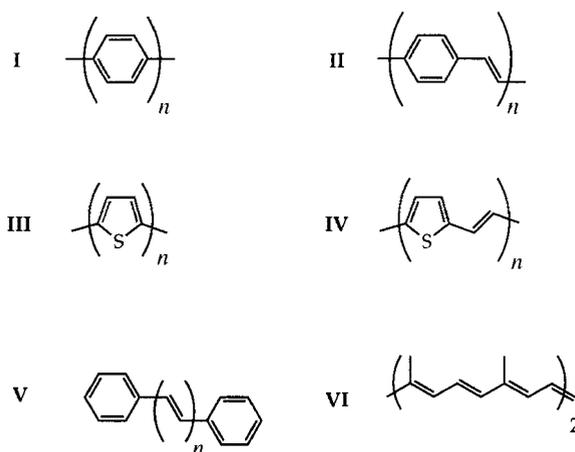


Abb. 1. Darstellung der van-der-Waals-Oberfläche (van-der-Waals-Radien sind um 30% verkleinert dargestellt) eines PHTP-Kanals (ohne Gastmolekül) nach Daten einer kürzlich durchgeführten Strukturaufklärung [20]; Kohlenstoff grau, Wasserstoff gelb; verwendetes Computerprogramm: ATOMS (Shape Software).



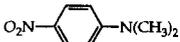
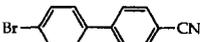
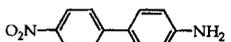
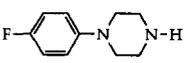
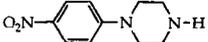
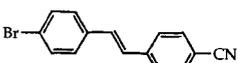
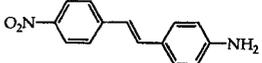
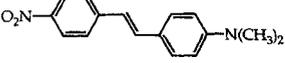
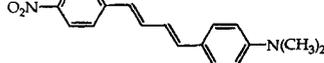
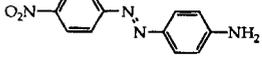
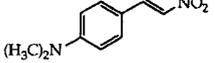
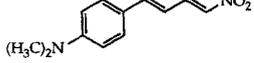
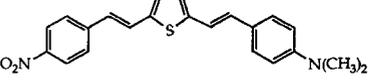
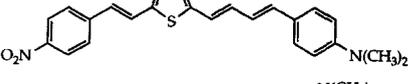
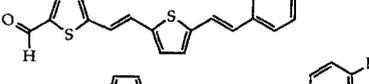
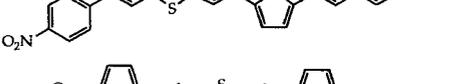
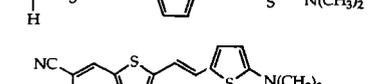
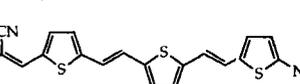
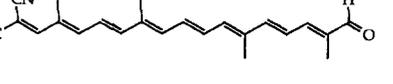
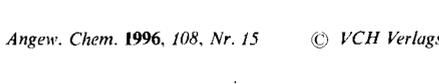
Aufbau von NLO-Molekülen mit großen β_z -Werten verwendet wurden^[5]. Hierbei ist vor allem der Thiovinyl-Baustein **IV** wegen seiner starken Delokalisierung von π -Elektronen von Interesse. Die im folgenden näher diskutierten Verbindungen sowie Angaben zum Nachweis polarer PHTP-Gast-Materialien sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Kristalle von PHTP-Gast-Komplexen können nach Lit. [6] sowohl aus Lösungen als auch aus der Schmelze erhalten werden. Während bei der Kristallisation aus Lösungsmitteln der Miteinschluß des Solvens verhindert werden muß, beschränkt sich die Züchtung aus der Schmelze auf wenige, thermisch stabile NLO-Gastkomponenten. 2-Butanon, worin PHTP noch hinreichend löslich ist, galt in dieser Hinsicht als geeignet^[6]. Allerdings ergab die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der hier untersuchten Einschlußverbindungen in etwa zehn Fällen einen Miteinschluß von 2-Butanon. Für einen homogen gefärbten Einkristall von PHTP-**16**, der keine makroskopisch sichtbaren Einschlüsse aufwies, betrug das Verhältnis von **16** zu 2-Butanon 1:15. Die Kristallisation von PHTP-**16** sowie anderer Systeme

[*] Prof. Dr. J. Hulliger, Dr. R. Hoss, O. König, Dr. V. Kramer-Hoss, U. Berger, P. Rogin
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)
Telefax: Int. + 31/631-3993
E-mail: hulliger@IAC.unibe.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekte: 2100-037166.93/1, 20-43116.95) unterstützt. Wir danken H. P. Pfander (Universität Bern) und der Hoffmann-La-Roche AG für die Bereitstellung von 20 g Croceindialdehyd, der Bayer AG für die Hydrierung zu PHTP und C. Bossard (ETH Zürich) sowie K. Krämer (Universität Bern) für die zur Verfügung gestellten Laser.

Tabelle 1. Zusammenstellung der D-, A-disubstituierten NLO-Verbindungen mit Angabe der SHG-Effekte (+: eindeutig positiv; -: unterhalb der Nachweisgrenze) nach Anregung bei 1064 (1–6) oder 1300 nm (7–20) sowie die Kristallisationsbedingungen (BU: aus 2-Butanon; PA: aus Paraldehyd; FR: durch Festkörperreaktion; GP: aus der Gasphase).

Gastverbindung Formel	Nr.	SHG	PHTP-Einschluß- komplex, SHG
	1	–	+ FR; + BU
	2	+	– BU; + PA
	3	+	– BU; + PA
	4	–	– FR; – BU
	5	–	+ FR; + BU; + GP
	6	+	– BU; – PA
	7	+	+ BU
	8	–	+ FR; + BU
	9	–	+ FR; + BU
	10	–	– FR; + BU
	11	–	+ FR; + BU; + PA
	12	–	+ FR; + BU
	13	–	+ FR; + BU; + PA
	14	–	– FR; + BU; + PA
	15	–	+ FR; + BU; + PA
	16	–	+ FR; + BU; + PA
	17	–	+ FR; + BU; + PA
	18	–	– FR; + BU; + PA
	19	–	+ FR; + PA
	20	–	– FR; + BU; + PA

aus Paraldehyd lieferte hingegen lösungsmittelfreie Einschlußverbindungen. Mit einem van-der-Waals-Durchmesser von etwa 8 Å ist Paraldehyd zu groß, als daß es in die PHTP-Kanäle mit einem Durchmesser von etwa 5 Å eingebaut werden könnte. Unabhängig von der Frage nach geeigneten Lösungsmitteln konnten die Einschlußverbindungen auch durch Festkörperreaktion und durch Kristallisation aus der Gasphase hergestellt werden. PHTP-5 entsteht beispielsweise bereits während des Vermischens der pulverförmigen Ausgangsverbindungen.

Röntgenoszillationsaufnahmen an Einkristallen zeigen neben Bragg-Reflexen, die hauptsächlich vom PHTP-Wirtgitter herrühren, diffuse Röntgenstreuphänomene, die unter anderem von einer eindimensional periodischen Aufreihung der Gastmoleküle verursacht werden^[14]. In den untersuchten Fällen (2–9, 12, 15–18) stimmte die Translationsperiode mit den entsprechenden berechneten Moleküllängen^[15] gut überein; in einigen Fällen kommt es zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Bei Gastverbindungen, die im Sichtbaren absorbieren, wurde ausnahmslos ein ausgeprägter Dichroismus ($\alpha_{\parallel} \gg \alpha_{\perp}$) beobachtet, der eindeutig auf parallele Charge-Transfer-Achsen hinweist^[16]. Eine dichteste Aufreihung von Gastmolekülen ist in zweifacher Hinsicht von Bedeutung: 1) Die durch ein Wirt-Gast-Gitter bedingte Verdünnung an Dipolen wird nicht weiter erhöht; 2) die festgestellten intermolekularen Wechselwirkungen entlang von D- π -A \cdots D- π -A-Ketten lassen vermuten, daß bei entsprechender Wahl der D- und A-Substituenten Photoleitung möglich ist. Ein neuer Weg zur Herstellung von organischen photorefraktiven Kristallen^[1, 17] stünde damit offen.

Zum Schluß verbleibt noch der Nachweis, wieviele der erhaltenen PHTP-Gast-Materialien makroskopisch polare Eigenschaften haben: Frequenzverdoppelungsexperimente an polykristallinen Proben^[18] oder kleinen Einkristallen ergaben, daß 18 der 20 untersuchten Systeme einen NLO-Effekt 2. Ordnung aufwiesen, wogegen nur 4 Kristallite reiner NLO-Gastverbindungen SHG-aktiv waren (SHG = second harmonic generation). Ein SHG-Beitrag durch Kristallite reiner NLO-Verbindungen kann bei allen durch Festkörperreaktion erhaltenen Proben ausgeschlossen werden, weil dazu nur Kristallmodifikationen von NLO-Ausgangsverbindungen eingesetzt wurden, die SHG-inaktiv waren. Bezüglich des hohen Anteils an PHTP-Gast-Systemen mit SHG-Effekt, ist noch zu untersuchen, in welchem Maß der theoretisch maximal erzielbare NLO- oder elektro-optische Effekt durch eine Orientierungsunordnung oder Domänenbildung (Teilbereiche mit antiparalleler Orientierung von β_z -Achsen) abgeschwächt wird. Durch die bisherige EO-Charakterisierung von PHTP-5 konnten hier Domänen, die wesentlich größer

sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, nicht nachgewiesen werden. Bei PHTP-Gast-Komplexen mit **5**, **8**, **9**, **13**, **14** sowie **16–20** war die 2ω -Response im Vergleich zu reinem 4'-Dimethylamino-N-methyl-stilbenazolium-p-tosylat^[11] hinreichend intensiv, so daß eine überwiegend parallele Anordnung von Dipolen angenommen werden kann. Bezüglich möglicher Kristallisationsmechanismen überrascht, daß auch Festkörperreaktionen zwischen PHTP und apolaren Kristalliten der Gastmoleküle zu polaren PHTP-Gast-Materialien führen, ebenso der Miteinbau von 2-Butanon.

Anhand einer repräsentativen Auswahl von Verbindungen wurde gezeigt, daß racemisches PHTP mit vielen elektronisch interessanten Gastmolekülen ein stabiles Kanaleinschlußgitter bildet, wobei für D- π -A-Gastmoleküle durch supramolekularen Aufbau in etwa 90% der Fälle Kristalle mit makroskopisch polaren Eigenschaften erhalten werden. Vorerst offen bleibt die Frage, warum bei PHTP-Einschlußverbindungen die Bildung einer polaren Anordnung gegenüber NLO-Reinstoffen derart begünstigt ist.

Experimentelles

Die Gastverbindungen wurden vor der Co-Kristallisation chromatographisch gereinigt und mit üblichen Analysemethoden charakterisiert. In Anbetracht einer großen Vielfalt von NLO-Verbindungen [1–4] standen uns hier nur die beschriebenen 20 D- π -A-Systeme zur Verfügung. Bei der Kristallisation durch kontrollierte isotherme Verdampfung von 2-Butanon oder Paraldehyd ist nach Lit. [19] sowie Angaben in Lit. [14] verfahren worden. Die Bildung über feste Ausgangsverbindungen setzte mit dem Zerreiben im Mörser ein und wurde durch isothermes Tempern bei 80–100°C fortgesetzt. Zur Kristallisation aus der Gasphase kann, z.B. für PHTP-**5**, nach Lit. [19] (Verdampfung aus Knudsen-Zellen) oder in verschlossenen Ampullen mit $\Delta T < 1$ K, $T = 60–120$ °C, je nach Dampfdruck der Gastverbindung, verfahren werden.

Die PHTP-Gast-Systeme wurden gaschromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch in Lösung sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen und charakterisiert. Ihre Schmelzpunkte lagen über dem von reinem PHTP (125.2°C). Oszillationsaufnahmen zeigen ein System aus diffusen Schichten senkrecht zur Kanalachse [14], aus denen die Translationsperiode der Gastmoleküle berechnet wurde. Diese stimmt in allen untersuchten Fällen mit der berechneten Moleküllänge [15] in guter Näherung überein (z.B. $15_{\text{ger.}}/15_{\text{ber.}} = 22.9(3)/22.8(5)$ Å, $16_{\text{ger.}}/16_{\text{ber.}} = 27.1(5)/28.8(7)$ Å, $18_{\text{ger.}}/18_{\text{ber.}} = 18.0(4)/19.2(6)$ Å). Die c-Gitterkonstante des Wirtgitters wurde ebenfalls aus Oszillationsaufnahmen bestimmt und betrug stets 4.75(5) Å. Präzessionsaufnahmen zeigen für den Wirt eine orthorhombische C-zentrierte (**5**, **8**, **15**) oder monokline Elementarzelle (**16**, **17**, **18**).

Wie in Tabelle 1 zusammengestellt, wurden polykristalline Proben und kleine Einkristalle der PHTP-Gast-Komplexe bei 1064 oder 1300 nm (mit **1–6** bzw. **7–20**) auf SHG getestet. Zum Ausschluß möglicher Effekte durch miteingeschlossenes Lösungsmittel sind mit allen Gastkomponenten (ohne SHG-Effekt im reinen Festkörper) Proben aus Festkörperreaktionen gemessen worden.

Eingegangen am 6. November 1995,
veränderte Fassung am 12. Februar 1996 [Z 8527]

Stichworte: Einschlußverbindungen • Elektro-optische Eigenschaften

[1] „Organic Nonlinear Optical Materials“: C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörshheimer, P. Kaatz, P. Günter in *Advances in Nonlinear Optics*, Vol. 1 (Hrsg.: A. F. J. Garito, F. Kajzar), Gordon and Breach, New York, **1995**.
 [2] *Molecular Nonlinear Optics* (Hrsg.: J. Zyss), Academic Press, New York, **1994**.
 [3] *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, New York, **1987**.
 [4] „Materials for Nonlinear Optics“: *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455.
 [5] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 6–20.
 [6] M. Farina, *Inclusion Compd.* **1984**, 2, 69–95; G. Allegra, M. Farina, A. Immirzi, A. Colombo, U. Rossi, R. Broggi, G. Natta, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1020–1028; M. Farina, G. di Silvestro, P. Sozzani in *Compr. Supramol. Chem.*, Vol. 6, *Solid-State Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering* (Hrsg.: D. D. Mac Nicol, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Elsevier, im Druck.
 [7] V. Ramamurthy, D. F. Eaton, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1128–1136.
 [8] S. Tomaru, S. Zembutsu, M. Kawachi, M. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1207–1208.

[9] A. G. Anderson, D. F. Eaton, W. Tam, Y. Wang (E. I. Du Pont de Nemours), US-A 4818898, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, 115, 243514].
 [10] E. Weber, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 140, 3–20; J. E. D. Davies, W. Kemula, H. M. Powell, N. O. Smith, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1983**, 1, 3–44.
 [11] D. F. Eaton, A. G. Anderson, W. Tam, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1886–1888.
 [12] S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, J. D. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2986–2987.
 [13] I. Girmus, M.-M. Pohl, J. Richter-Mendau, M. Schneider, M. Noack, D. Venzke, J. Caro, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 711–714.
 [14] J. Hulliger, O. König, R. Hoss, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 719–721.
 [15] Die Moleküllängen wurden mit dem Programm BatchMin aus dem Programmpaket MakroModel 4.5 der Columbia University, Cleveland, OH, berechnet.
 [16] S. K. Lee, Q.-Y. Shang, B. Hudson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 211, 147–156.
 [17] K. Sutter, J. Hulliger, P. Günter, *Solid State Commun.* **1990**, 74, 867–870; J. Hulliger, K. Sutter, Y. Schumacher, B. Březina, V. A. Ivanshin, *J. Cryst. Growth* **1993**, 128, 886–890.
 [18] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798–3813.
 [19] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 151–171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 143–163.
 [20] O. König, H. B. Bürgi, J. Hulliger, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

Entwicklung von chiralen Katalysatoren durch kombinatorische Ligandenvariation – Ti-katalysierte enantioselektive Addition von TMSCN an meso-Epoxide**

Bridget M. Cole, Ken D. Shimizu, Clinton A. Krueger, Joseph P. A. Harrity, Marc L. Snapper* und Amir H. Hoveyda*

Wir stellen hier eine neue Methode zur schnellen Entwicklung von Katalysatoren für die enantioselektive Synthese von chiralen Verbindungen vor. Durch diesen allgemeinen Ansatz, der keine Immunisierungsprozesse^[1] erfordert, können niedermolekulare Liganden entdeckt werden, mit denen chirale Verbindungen effizient hergestellt werden können. Anstoß zu dieser Forschung gab der Gedanke, daß analog zur asymmetrischen Katalyse durch Enzyme^[2] auch Übergangsmetall-Peptid-Komplexe leistungsfähige stereochemische Reaktionen katalysieren sollten. Kombinatorische und verwandte Methoden inspirierten uns bei der Suche nach einem optimalen Liganden. Unter diesem Aspekt sind von Peptiden abgeleitete Liganden eine gute Wahl: Sie sind modular aufgebaut, so daß ihre Asymmetrie leicht verändert werden kann. Außerdem sind die zum Aufbau erforderlichen Aminosäuren umweltfreundlich, leicht in optisch reiner Form erhältlich und preiswert^[3]. Hier stellen wir nun die erste enantioselektive Bildung von β -Cyanhydrinen durch asymmetrische Öffnung von meso-Epoxiden vor^[4]. Unsere Untersuchungen ergaben, daß unterschiedliche, auf Peptiden beruhende Liganden schnell synthetisiert und gemeinsam hinsichtlich ihrer Fähigkeit, eine beachtliche Enantiokontrolle zu induzieren, getestet werden können.

[*] Prof. M. L. Snapper, Prof. A. H. Hoveyda, Dr. B. M. Cole, Dr. K. D. Shimizu, C. A. Krueger, Dr. J. P. A. Harrity
 Department of Chemistry, Merck Chemistry Center, Boston College
 Chestnut Hill, MA 02167-3860 (USA)
 Telefax: Int. + 617/552-2705

[**] Diese Arbeit wurde von Johnson and Johnson (A. H. H.), von der Pfizer Foundation (Young Faculty Award an A. H. H.) und vom Massachusetts Department of Public Health (Breast Cancer Scholar Award an M. L. S.) gefördert. Wir danken der Pfizer Foundation außerdem für Mittel zur Anschaffung eines leistungsfähigen GC-Systems. K. D. S. ist NIH-Stipendiat und A. H. H. Sloan-Research-Stipendiat sowie Camille Dreyfus Teacher-Scholar. Prof. S. L. Schreiber und Prof. J. Rebek, Jr., danken wir für die kritische Durchsicht dieses Manuskripts und Prof. M. R. Ghadiri für hilfreiche Diskussionen.