

- Liesegang'schen Bänder in einzelne Fraktionen zerschnitten. Zur Aufarbeitung der Fraktionen und Isolierung der Feststoffe wurde mehrfach mit heißem Wasser gewaschen und zentrifugiert.
- [5] K. T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 1988.
  - [6] R. E. Liesegang, *Z. Phys. Chem.* **1914**, 88, 1.
  - [7] K. Sudarsanan, R. A. Young, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 1401.
  - [8] P. E. Mackie, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1973**, 6, 26.
  - [9] *The Science and Technology of Gelatin* (Hrsg.: A. G. Ward, A. Courts), Academic Press, London, 1977.
  - [10] W. Babel, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, 30, 86.
  - [11] B. B. Mandelbrot, *Die fraktale Geometrie der Natur*, Birkhäuser, Basel, 1991.
  - [12] „Selbstähnliche Verzweigungen und Simulation von elektrischen Feldlinien im Bereich selbstorganisierter polärer Aggregate“: H. Dolhaine, unveröffentlicht.
  - [13] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138.
  - [14] Freisetzung des Konstitutionswassers aus Hydroxylapatit ab 1250 °C: P. W. Arnold, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, 46, 1061.
  - [15] M. Okazaki, J. Takahashi, H. Kimura, *J. Osaka Univ. Dent. Sch.* **1989**, 29, 1989.
  - [16] „Kristalfeldberechnungen an Apatiten“: J. Brickmann, S. Hauptmann, unveröffentlicht.
  - [17] „Messung von permanenten Dipolen an kleinen Aggregaten“: F. Laeri, unveröffentlicht.
  - [18] S. Mann in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare) Wiley, Chichester, 1992.
  - [19] M. Bauer, W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1993**, 206, 15.
  - [20] M. Braun, C. Jana, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 19.

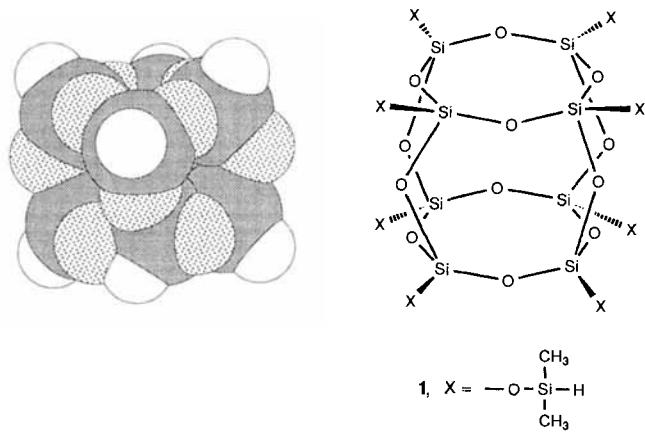


Abb. 1. Kalottenmodell (links) der energetisch günstigsten Konformation (bei 0 K in der Gasphase) der kubischen Zentraleinheit (X = H) des Octasisquioxans **1**.

Reihen würfelförmiger Flüssigkristalle lassen sich günstigerweise durch eine konvergente Methode synthetisieren, bei der ein achtfach substituiertes Derivat des zentralen Molekülbausteins mit einer geeigneten olefinischen, mesogenen Einheit verbunden wird. Die achtfach substituierte Zentraleinheit **1** (Abb. 1) wurde durch Reaktion von Tetramethylammoniumsilicat mit Dimethylchlorsilan erhalten<sup>[7a–c]</sup>. 4'-ω-Alkenyl-4-cyan biphenyle wurden nach bekannten Methoden dargestellt und als mesogene Einheiten für die Synthese der kubischen Oligomere verwendet (Abb. 2)<sup>[5]</sup>.

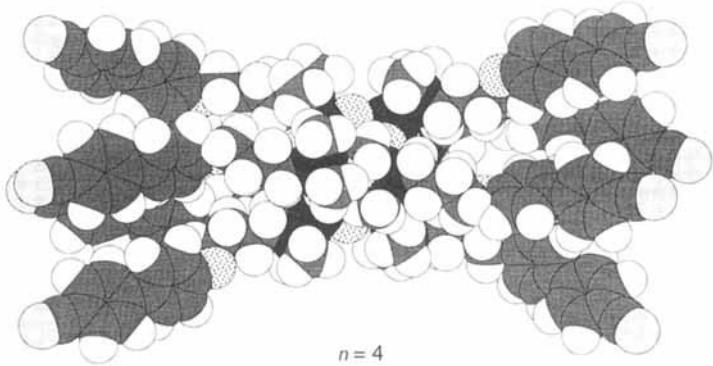
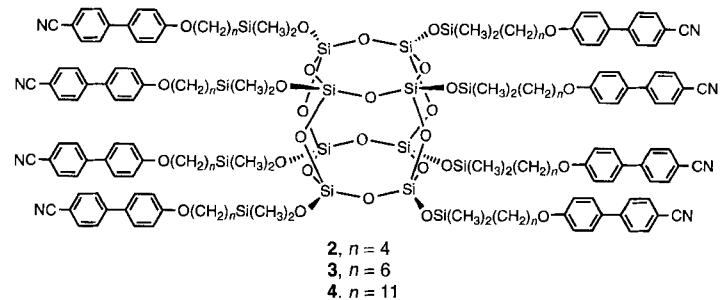


Abb. 2. Strukturen der flüssigkristallinen Materialien **2–4**; das Kalottenmodell der Verbindung **2** soll die Ausrichtung der mesogenen Seitenketten verdeutlichen.

Bei ersten Kupplungsversuchen zwischen dem zentralen Molekülbaustein und den mesogenen Seitenketten unter Verwendung von Dicyclopentadienylplatin und Speiers Katalysator ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) als Katalysatoren wurden die H-Atome der peripheren Si-H-Gruppen der Zentraleinheit nur unvollständig ersetzt. Die persubstituierten Endprodukte konnten jedoch durch Hydrosilylierungen bei Raumtemperatur mit Toluol als Lösungsmittel

## Flüssigkristalline, substituierte Octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxane: oligomere, supramolekulare Materialien mit definierter Topologie

Georg H. Mehl\* und John W. Goodby

Oligomere, flüssigkristalline Materialien bilden eine eigene Klasse supramolekularer Mesogene, die sich in den letzten Jahren zu interessanten Forschungsobjekten entwickelt haben. Sie besitzen einerseits Eigenschaften von Flüssigkristallen mit niedriger Molmasse, wie geringe Viskosität und schnelle Schaltzeiten beim Anlegen äußerer Felder, andererseits weisen sie Eigenschaften von Polymeren auf, z. B. mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die physikalischen Eigenschaften oligomerer Flüssigkristalle hängen jedoch stark vom Polymerisations- und Disperionsgrad ab. Daher richtet sich das Interesse nun verstärkt auf wohldefinierte, diskrete molekulare Systeme wie Dimere, Trimere, Tetramere bis hin zu Dendrimeren.

Bisher beschränkten sich die Möglichkeiten zur Synthese oligomerer Flüssigkristalle mit einer bestimmten Topologie, Konfiguration und Konformation hauptsächlich auf die Verwendung von kleinen cyclischen oder tetraedrischen Molekülen als Zentraleinheit<sup>[1–5]</sup>. Ein kubisches Silsesquioxan als Zentraleinheit in einem Mesogen zu verwenden (Abb. 1) könnte einen Zugang zu oligomeren Flüssigkristallen mit definierter Struktur eröffnen. Diese Zentraleinheit kann folglich als grundlegender Baustein eingesetzt werden, um interessante Klassen von monodispersen Materialien mit festgelegter Topologie herzustellen, die im wesentlichen aus Supermolekülen bestehen und strukturell zwischen Dimeren, Trimeren und komplexen Dendrimeren einzuordnen sind<sup>[6]</sup>.

[\*] Dr. G. H. Mehl, Prof. J. W. Goodby

School of Chemistry  
University of Hull, GB-Hull HU6 7RX (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 1482/466410

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) und von der Defence Research Agency (DRA) (Malvern) gefördert. Dr. I. M. Saez danken wir für die hilfreichen Diskussionen über metallorganische Verbindungen und Dr. D. Ewing B. Worthington für die spektroskopischen Analysen.

tel und Karstedts Katalysator erhalten werden<sup>[8]</sup>. Bei diesen Reaktionen wurden die H-Atome aller acht Si-H-Reste, ersetzt, wie das Verschwinden der Si-H-IR-Banden bei 2142 cm<sup>-1</sup> und des <sup>1</sup>H-NMR-Signals bei  $\delta = 4.7$  zeigte. Das Fehlen von <sup>1</sup>H-NMR-Signalen in der Nähe von  $\delta = 2.0$  im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte (im Rahmen der Fehlergrenzen) eine vollständige  $\alpha$ -Addition der Vinylgruppen an die Si-H-Einheit an. Bei diesen Reaktionen wurde der Katalysator durch Zugabe einer geringen Menge an Triphenylphosphoran in einen weniger reaktiven Triphenylphosphankomplex umgewandelt, was eine kontrollierte Beendigung der Reaktion ermöglichte. Außerdem blieb der Triphenylphosphoran(platin)-Komplex nach Aufarbeiten durch Methanol in Lösung, während die Endprodukte ausgefällt wurden. Somit war eine einfache Trennung der Endprodukte möglich, und diese waren auch nicht durch Platinrückstände gefärbt. Der monodisperse Charakter der Produkte konnte durch Gelpermeationschromatographie (GPC)-Analysen mit Polystyrol-Standards nachgewiesen werden. Für das Verhältnis  $\langle M_w/M_n \rangle$  der einzelnen Peaks wurden Werte von 1.00 bis 1.01 für jede Verbindung berechnet. Das Auftreten eines Signals bei  $\delta = -108.8$  im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum wies darauf hin, daß die Siliciumatome symmetrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben sind. Das bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 12.34$  beobachtete Singulett ist typisch für die Dimethylalkylsiloxygruppe. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den hochaufgelösten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren überein, was für oligomere Materialien meist nicht der Fall ist.

Kalorimetrische Untersuchungen zeigen, daß die Endprodukte **2–4** flüssigkristalline Phasen aufweisen. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen und der damit verbundenen Enthalpien und Entropien für den zweiten Heizzyklus sind für jede Verbindung in Tabelle 1 zusammengefaßt. Im durchtretenden

wachsender Kettenlänge, woraus man auf eine Zunahme des Ordnungsgrades der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase schließen kann. Diese Folgerung wird dadurch gestützt, daß mit wachsender Kettenlänge steigende Werte der reduzierten molaren Entropie ( $\Delta S_{\text{mol}}/R$ ) von 4.35 bis 9.68 berechnet wurden. Zusätzlich dazu bestätigt das kurzzeitige Erscheinen einer stärker geordneten smektischen Phase nahe am Glaspunkt bei Verbindung **3** sowie das Auftreten von zwei plastischen kristallinen Phasen und einer kristallinen Phase bei Verbindung **4** die starke Zunahme des Ordnungsgrades der Moleküle mit wachsender Kettenlänge. Auf molekularer Ebene kann dies mit dem zunehmenden Abstand der mesogenen Cyanbiphenylgruppen vom zentralen Molekülbaustein erklärt werden. Mit steigender Kettenlänge wirken stärkere intramolekulare Kräfte zwischen den mesogenen Gruppen (siehe Abb. 2), und dadurch werden die mesomorphen Eigenschaften der Verbindungen mit steigender Kettenlänge erhöht.

Die Verbindungen **2** und **3** weisen Glaspunkte in der Nähe von 11.0 bzw. 3.0 °C auf, wobei ihre spezifischen Wärmekapazitäten mit Werten von 0.22 bzw. 0.32 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> sehr ähnlich sind. Das Absinken des Glaspunktes mit steigender Kettenlänge wird auf den plastifizierenden Effekt der Alkylgruppen zurückgeführt, was auch durch einen Glasübergang für Verbindung **4** bei –7.5 °C gestützt wird. Von allen Verbindungen wurden Röntgenpulverdiffraktogramme der flüssigkristallinen Hochtemperaturphasen aufgenommen, indem Faserproben in Lindemann-Kapillaren gefüllt wurden. Die Röntgendiffraktogramme zeigten eine für smektische A-Phasen typische 2θ-Abhängigkeit der beobachteten Intensität<sup>[5]</sup>; die beobachteten Abstände sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Für Verbindung **4** wurde – ebenso wie für die Verbindungen **2** und **3** – ein breiter, diffuser Peak bei 4.5 Å beobachtet, der typisch für den lateralen Abstand

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen und Enthalpiewerte ( $\Delta H$  [J g<sup>-1</sup>],  $\Delta C_p$  [J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]) für die Verbindungen **2–4**. S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> bezeichnen smektische oder plastische kristalline Phasen.

Verb.	Kettenlänge	$T_g$ [°C] { $\Delta C_p$ [J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]}	Phasenübergänge [°C] { $\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]}	$\Delta S_{\text{mol}}/R$
<b>2</b>	4	11.0 {0.22}	S <sub>A</sub> 93.9 {4.31} Iso	4.35
<b>3</b>	6	3.0 {0.32}	S <sub>1</sub> 22.5 {0.19} S <sub>A</sub> 116.5 {5.40} Iso	5.50
<b>4</b>	11	–7.5 {0.28}	Cr 34.4 {10.2} S <sub>2</sub> 54.6 {0.77} S <sub>3</sub> 64.5 {1.20} S <sub>A</sub> 128.5 {8.66} Iso	9.68

Licht des Transmissionsspektrometers beobachtet man während des Abkühlens der Substanzen beim Übergang von der amorphen Flüssigkeit in die flüssigkristalline Phase die Bildung einer fokal-konischen Defekttextur mit hyperbolischen und elliptischen Linien optischer Diskontinuität. Aufgrund dieses Verhaltens gehören die Hochtemperaturphasen dieser Flüssigkristalle zur Klasse smektisch A. Mechanische Scherungen der Proben unter dem Mikroskop zeigen, daß die Hochtemperatur-Mesophase leicht fließt und eine relativ niedrige Viskosität hat. Außerdem werden die fokal-konischen Defekttexturen beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit in kurzer Zeit gebildet, so daß die Eigenschaften der Verbindungen eher denen von Materialien mit niedriger Molmasse entsprechen als denen von Polymeren.

Erhöht man die Zahl der Methylengruppen in den Alkylketten zwischen den Biphenylgruppen und der Zentraleinheit von vier auf elf, so steigt der Klärpunkt von 93.9 auf 128.5 °C. Weiterhin vergrößert sich die Fläche des Enthalpie-Peaks mit wach-

Tabelle 2. Aus Röntgenpulverdiffraktogrammen bestimmte *d*-Werte [Å] für die Verbindungen **2–4**.

Verb.	Kettenlänge	<i>T</i> [°C]	<i>d</i> -Werte [Å]		
<b>2</b>	4	25.0	4.5	11.3	– 32.2
<b>3</b>	6	25.0	4.5	12.0	17.6 [a] 35.4 [a]
<b>4</b>	11	75.0	4.5	13.2	21.6 43.1
<b>4</b>	11	85.0	4.5	13.2	21.4 42.8
<b>4</b>	11	100.0	4.5	13.2	21.3 42.8
<b>4</b>	11	110.0	4.5	13.2	21.0 42.1
<b>4</b>	11	120.0	4.5	13.2	21.0 42.1
<b>4</b>	11	125.0	4.5	13.2	21.0 42.1

[a] Reflexe sind sehr schwach.

zwischen den mesogenen Einheiten ist, sowie ein diffuser Reflex bei 13.2 Å, welcher der periodischen Anordnung der Silicatzentraleinheiten zugeordnet wird<sup>[1,2,5]</sup>. Bei 125.0 °C wurden scharfe Reflexe bei 42.1 und 21.0 Å beobachtet, die den Werten für die Reflexe erster bzw. zweiter Ordnung der smektischen Schichten entsprechen. Die geringfügige Vergrößerung der Gitterparameter mit sinkender Temperatur hängt mit der zunehmenden Ordnung der Moleküle innerhalb der Schichten zusammen; ähnlich verhalten sich auch die Verbindungen **2** und **3**. Jedoch hat hier die Verkürzung der Kettenlänge der Alkylgruppen eine Abnahme der Gitterparameter zur Folge. Außerdem nimmt die Intensität der Schichtreflexe für Verbindung **3** ab, während für Verbindung **2** die Reflexe zweiter Ordnung gar nicht mehr erscheinen. Die Strukturen der kristallinen und plastischen kristallinen Phasen S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> und S<sub>3</sub>, die in den Verbindungen **3** und **4** auftreten, werden in Kürze veröffentlicht werden.

Diese Ergebnisse sind in Einklang mit einer Struktur, in der die Silicateinheiten in den zentralen Bereichen der Schichten liegen und die endständigen Cyanbiphenylgruppen zu einem gewissen Grad überlappen<sup>[5,9]</sup>. Somit kann die smektische Hochtemperaturphase als S<sub>Ad</sub>-Phase klassifiziert werden.

Die Klärpunkte der Verbindungen liegen niedriger als die vergleichbarer linearer Siloxane mit mesogenen Seitengruppen ähnlicher Struktur<sup>[10]</sup>. Substanzen mit analogen tetraedrischen oder cyclischen Siloxanzentraleinheiten haben hingegen ähnliche Klärpunkte und höhere Glaspunkte; ihre Polymorphie ist jedoch geringer<sup>[1,5,9,11]</sup>. Mit den hier erhaltenen Ergebnissen lassen sich die Octasilsesquioxane zwischen linearen Polymeren und kleineren, tetrameren und cyclischen Systemen einordnen. Dies ist insofern nicht erstaunlich, da Octasilsesquioxane als verzwilligte Tetraeder oder doppelte viergliedrige Ringe betrachtet werden können.

### Experimentelles

Die zur Untersuchung der Strukturen und der Reinheit der Substanzen sowie zur Bestimmung des Verhaltens der Mesophasen angewandten Methoden und verwendeten Geräte wurden bereits beschrieben<sup>[5]</sup>.

- 1: Eine 10proz. wäßrige Lösung von Tetramethylammoniumsilicat (4.7 g, 0.05 mol) wurde zu einer Lösung von Heptan (100 mL), Dimethylformamid (200 mL) und Chlordimethylsilan (100 mL) gegeben, die zuvor 20 min lang gerührt wurde. Nach der leicht exothermen Reaktion wurde langsam auf 4 °C gekühlt; anschließend wurde 1 L Wasser mit einer Temperatur von 4 °C langsam zugegeben. Die organische Phase wurde von der wäßrigen Phase getrennt und so lange mit Wasser gewaschen, bis sie säurefrei war. Die organische Phase wurde unter verminderndem Druck eingeengt und auf 4 °C gekühlt, um die Ausfällung von 1 als weißen Festkörper zu beschleunigen. Das Produkt konnte nach Umkristallisieren aus Aceton in einer Ausbeute von 1.48 g (73.8%) erhalten werden. Spektroskopische Daten: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (C-H), 2142 (Si-H); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS).  $\delta$  = 4.7 (s, 1 H, Si-H), 0.2 (s, 6 H, Si-CH<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (53.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 0.5 (H-Si-CH<sub>3</sub>), -108.8 (Si-O<sub>4</sub>).
- 2: Eine Lösung aus Toluol (20 mL), 4-Cyan-4'-(5-hexenoxy)biphenyl (0.55 g, 1.58 mmol) und 10  $\mu$ L einer 3.0–3.5proz. Lösung von Karstdeds Katalysator in Xylool wurde vorbereitet und vorsichtig 20 s belüftet. Dazu wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 1 (0.1 g, 0.098 mmol) in wasserfreiem Toluol (10 mL) tropfenweise innerhalb von 1 h gegeben. Einige Minuten nach der vollständigen Zugabe konnte im IR-Spektrum keine Si-H-Bande (2142 cm<sup>-1</sup>) mehr beobachtet werden. Eine Spatelspitze Triphenylphosphoran wurde zugesetzt, um den Katalysator in den weniger reaktiven Triphenylphosphankomplex zu überführen. Die Lösung wurde unter verminderndem Druck eingeengt; das oligomere Produkt wurde durch Ausfällen in Methanol isoliert, durch Filtrieren abgetrennt und durch mehrfaches Ausfällen aus Methanol so lange gereinigt, bis chromatographisch keine Monomere mehr nachgewiesen werden konnten. Rekrystallisation aus Pentan/Dichlormethan ergab 2 in einer Ausbeute von 0.31 g (85%). Spektroskopische Daten: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3020 (Ar-H), 2940 (C-H), 2220 (C=N), 1600 (Ar), 860 (C-H) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.65 (m, 4 H, Ar-H), 7.52 (m, 2 H, Ar-H), 6.95 (m, 2 H, Ar-H), 3.93 (t, 2 H, Ar-O-CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2 H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.62 (t, 2 H, t, CH<sub>2</sub>-Si), 0.14 (s, 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si); <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.01 (CH<sub>3</sub>Si), 18.14 (CH<sub>2</sub>-Si), 23.49, 26.31, 24.78, 33.75, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 110.82 (Ar, C4', C-CN), 115.19 (Ar, C3, C5), 126.89, 128.48 (Ar, C2, C6, C2', C6'), 131.56 (Ar, C1), 132.49 (Ar, C3', C5'), 144.71 (Ar, C1'), 160.11 (Ar, C4, O-C), 118.87 (CN); <sup>29</sup>Si-NMR (53.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 12.34 (Si-CH<sub>3</sub>), -108.8 (Si-O<sub>4</sub>).

Eingegangen am 22. April 1996 [Z 9060]

**Stichworte:** Flüssigkristalle · Mesophasen · Siliciumverbindungen

- [1] F.-H. Kreuzer, D. Andrejewski, W. Haas, N. Häberle, G. Riepl, P. Spes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *199*, 345, zit. Lit.; R. D. C. Richards, W. D. Hawthorne, J. S. Hill, M. S. White, D. Lacey, J. A. Semlyn, G. W. Gray, T. C. Kendrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 95.
- [2] T. J. Bunning, H. E. Klei, E. T. Samulski, R. L. Crane, R. J. Linville, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 445; B. Hahn, V. Percec, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *157*, 125; M. Schellhorn, G. Lattermann, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 529.
- [3] R. Eidschink, F.-H. Kreuzer, W. H. de Jeu, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 879.
- [4] A. Sellinger, R. M. Laine, V. Chu, C. Viney, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3069, zit. Lit.
- [5] G. H. Mehl, J. W. Goodby, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 521, zit. Lit.
- [6] F. H. Kreuzer, R. Maurer, P. Spes, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *50*, 215, zit. Lit.

- [7] a) D. Hoebbel, W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *384*, 43; D. Hoebbel, G. Garzo, G. Engelhardt, E. Lippma, M. Alla, *ibid.* **1980**, *465*, 15; D. Hoebbel, I. Pitsch, W. Hiller, S. Schelm (Akademie der Wissenschaften der DDR), EP 0348705, **1990**; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 125354b; b) R. Weidner, N. Zeller, B. Deubzer, V. Frey (Wacker Chemie) EP 0367222, **1990**; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 116465m; c) M. Moran, C. M. Casado, I. Cuadro, J. Losada, *Organometallics*, **1993**, *12*, 4327.
- [8] B. D. Karstedt (General Electrics), US-Pat. (US-PS 3.814.730), **1974**; *Chem. Abstr.* **1974**, *80*, 16134j.
- [9] B. J. Ostrovskij, *Liq. Cryst.*, **1993**, *14*, 131.
- [10] V. Percec, C. Pugh in *Side Chain Liquid Crystals* (Hrsg.: C. B. McArdle), Blackie, London, **1989**.
- [11] H. Coles, E. A. Corsellis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1955**, *261*, 71; M. Ibn-Elhaj, A. Skovlios, D. Gouillon, J. Newton, P. Hodge, H. J. Coles, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 373.

### Synthese und Eigenschaften von PNA/DNA-Chimären \*\*

Eugen Uhlmann\*, David W. Will, Gerhard Breipohl, Dietrich Langner und Antonina Ryte

Synthetische Oligonukleotide spielen eine zentrale Rolle bei einer Vielzahl molekularbiologischer Techniken, in denen sie als Linker, Primer oder Gen-Sonden breite Anwendung finden<sup>[1–3]</sup>. In jüngster Zeit ist jedoch ihre Bedeutung zur möglichen therapeutischen Nutzung in Form von Antisense- oder Antigene-Oligonukleotiden in den Vordergrund getreten<sup>[4–7]</sup>. Damit Oligonukleotide in vivo die gewünschte biologische Aktivität entfalten können, müssen sie einerseits stabil sein gegenüber den Nucleasen im Serum und im Zellinneren, andererseits müssen sie zur Zellaufnahme befähigt sein, um intrazellulär in sequenzspezifischer Weise an die Zielnucleinsäuren zu binden. Aus der großen Vielfalt chemischer Modifikationen von Oligonukleotiden<sup>[4,8]</sup> nehmen nichtionische Oligonukleotid-Analoga<sup>[9]</sup> eine Sonderstellung ein, da man von ihnen neben einer erhöhten Stabilität gegenüber Nucleasen vor allem eine verbesserte Bindungsaffinität aufgrund der reduzierten Ladungsabstoßung erwarten darf. Besonderes Interesse gilt dabei den Polyamid-Nucleinsäuren (PNAs), da diese mit höherer Affinität an komplementäre DNA und RNA binden als die natürlichen Oligonukleotide<sup>[10–13]</sup>.

PNAs sind Nucleinsäure-Mimetika, in denen das gesamte Zucker-Phosphat-Gerüst durch ein Rückgrat aus *N*-(2-Aminoethyl)glycin ersetzt ist. Obwohl PNAs in ihrer Bindung an komplementäre Nucleinsäuren prinzipiell den Watson-Crick-Basenpaarungs-Regeln gehorchen, haben sie gegenüber den natürlichen Nucleinsäuren den Nachteil, daß sie nicht in eindeutiger Orientierung binden, sondern sowohl antiparallele wie auch parallele Duplexe bilden können<sup>[13]</sup>. Neben ihrer Tendenz zur Selbstdaggregation besteht ein weiteres Problem hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Antisense-Oligonukleotide darin, daß sie, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge ins Zellinnere aufgenommen werden<sup>[12]</sup>. Hier berichten wir über eine Methode zur vollautomatischen Synthese von PNA/DNA-Chimären (Abb. 1), die alle vier natürlichen Nucleobasen enthalten. Es

[\*] Dr. E. Uhlmann, Dr. D. W. Will, Dr. G. Breipohl, D. Langner, Dr. A. Ryte Hoechst AG, Zentrale Pharma Forschung G 838  
D-65926 Frankfurt am Main  
Telefax: Int. +69/30589713  
E-mail: Uhlmann@MSMRD.Frankfurt.Hoechst-AG.d400.de

[\*\*] Wir danken Silvia Hein, Lothar Hornung, Norbert Laub, Michael Reiter, Gerd Schluckebier und Sabine Schülke für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten sowie Dr. A. Schäfer und Dr. W. Fehlhaber für die Aufnahme der Massenspektren.