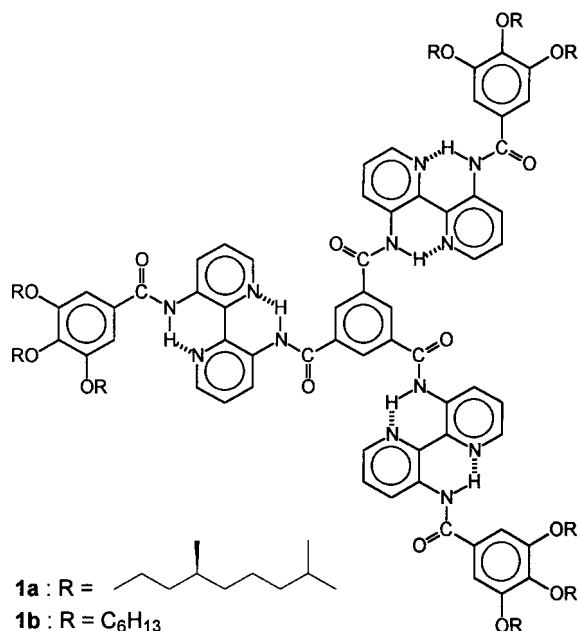


„Sergeants-and-Soldiers“-Prinzip in chiralen, säulenförmigen Stapeln scheibenförmiger Moleküle mit C_3 -Symmetrie**

Anja R. A. Palmans, Jef A. J. M. Vekemans, Edsko E. Havinga und E. W. Meijer*

Umfangreiche Arbeiten von Green et al. zum Verständnis der Prinzipien, auf denen die Chiralität in konformativ starren helicalen Polymeren wie den Polyisocyanaten beruht, haben zu Beobachtungen geführt, die man mit den Begriffen „Majority Rule“ und „Sergeants-and-Soldiers-Prinzip“ umschreibt.^[1] Poly(*n*-alkylisocyanate) nehmen eine ausgedehnte helicale Konformation ein, bei der lange Abschnitte mit einem bestimmten Drehsinn (*P* oder *M*) voneinander durch energetisch hoch liegende Umkehrpunkte getrennt sind. Zur Bevorzugung eines Drehsinnes reicht es aus, eine geringe Menge chiraler Einheiten („Sergeants“) zu achiralen Einheiten („Soldiers“) hinzuzufügen oder einen geringen Überschuß an *R*- gegenüber *S*-Einheiten im Polymer vorliegen zu haben. Kürzlich wurde gezeigt, daß diese Effekte auch in anderen Polymeren mit konformativ starrem Rückgrat auftreten.^[2] Dies steht in krassm Gegensatz zum Verhalten kleiner Moleküle, bei denen beispielsweise die optische Drehung einer Mischung zweier Enantiomere linear mit deren Verhältnis zusammenhängt. Auch in Flüssigkristallen ist die Einführung von Chiralität kompliziert, scheint aber im wesentlichen einen linearen oder additiven Zusammenhang zu haben.^[3] Je mehr chirale Moleküle einer nematischen flüssigkristallinen Phase hinzugefügt werden, desto kürzer ist die helicale Ganghöhe der induzierten cholesterischen Phase.^[3b] Hier berichten wir über die stereochemischen Eigenschaften von Assoziaten scheibenförmiger Moleküle **1** in verdünnten alkalischen Lösungen (10^{-4} – 10^{-6} mol L⁻¹). Die Moleküle sind zu hochgeordneten, chiralen Säulen gestapelt, die eine starke, kooperative Reaktion auf chirale Informationen zeigen. Dieser Effekt der Verstärkung von Chiralität ist das erste Beispiel, bei dem das Vorliegen des „Sergeants-and-Soldiers“-Prinzip in dynamischen Strukturen von Molekülaggregaten wirksam ist.

Scheibenförmige Moleküle mit einem ausgedehnten „Kern“ sind von Interesse, weil sie in einem weiten Temperaturbereich flüssigkristalline Eigenschaften zeigen und die Stabilität der Molekülstapel durch eine Vielzahl von sekundären Wechselwirkungen sichergestellt ist.^[4] Wir haben im Detail die Synthese und die Eigenschaften der achiralen Verbindungen **1** untersucht, bei denen der ausgedehnte Kern auf der konzertierten Bevorzugung einer Konformation basiert, was auf intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in den drei acylierten 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin-Einheiten beruht.^[5] Das chirale Analogon **1a** wird ausgehend von (*S*)-Citronellol hergestellt, welches nacheinander hydriert, bromiert, an 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure gekuppelt und über bekannte Methoden^[5] weiter in die gewünschte scheibenförmige Verbindung **1a** übergeführt wird. Sowohl **1a** als



auch **1b** haben eine thermotrope flüssigkristalline D_{ho}-Phase, mit einer helicalen Überstruktur, wie Röntgenbeugungsexperimente zeigen. In unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Dodecan oder Cyclohexan bei Konzentrationen ≥ 7 Gew.-% liegen die Moleküle **1b** in einer columnaren Mesophase mit Abständen zwischen den Scheiben von 3.5 Å vor.^[6]

UV-Spektren von **1a, b** in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen deutliche Unterschiede im π - π^* -Übergang der Bipyridineinheiten (Abb. 1). In Chloroform liegt λ_{\max} bei 351 nm

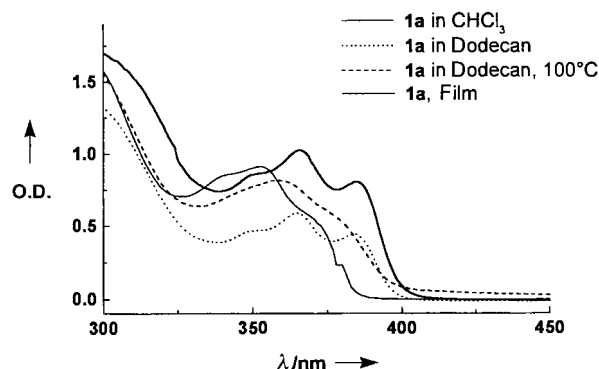


Abb. 1. UV-Spektren von **1a** in CHCl₃ ($c = 1.7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $l = 1$ cm), in Dodecan ($c = 1.8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $l = 1$ cm) sowie rein als gescherter Film.

($\epsilon = 5.3 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹), während in Dodecan eine deutliche Rotverschiebung von 13 nm mit $\lambda_{\max} = 364$ nm ($\epsilon = 3.2 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹) erkennbar ist. Eine Schulter im CHCl₃-Spektrum wird in Dodecan zu einem Signal bei 384 nm ($\epsilon = 2.3 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹). Das Spektrum in Dodecan erinnert an das UV-Spektrum eines gescherter Films von reinem **1a**, welches bei Raumtemperatur in einer D_{ho}-Phase vorliegt. Erwärmung der Dodecan-Lösung auf 100°C führt zu einer Blauverschiebung von λ_{\max} auf 357 nm und zum Verschwinden der Feinstruktur. Diese Ergebnisse legen nahe, daß **1a** in CHCl₃ sowie in Dodecan bei 100°C molekular gelöst vorliegt, während in Dodecan und verwandten Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur Aggregation auftritt, bei der die Moleküle ähnlich wie in reinem **1a** gestapelt vorliegen.

[*] Prof. Dr. E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, Dr. J. A. J. M. Vekemans, Dr. E. E. Havinga
 Laboratory of Organic Chemistry
 Eindhoven University of Technology
 P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
 Telefax: Int. + 40/2451036
 E-mail: tegtobm@chem.tue.nl

[**] Wir danken Dr. H. Fischer und Dr. R. Hikmet für stimulierende Diskussionen sowie Philips Research und DSM Research für uneingeschränkt nutzbare Forschungsmittel.

In Chloroform zeigen die Verbindungen **1a**, **b** keine Cotton-Effekte im UV-Vis-Bereich des Circular Dichroismus (CD)-Spektrums. Dagegen erkennt man bei **1a** in Dodecan einen sehr starken negativen Cotton-Effekt der π - π^* -Absorptionsbande der Bipyridineinheit bei $\lambda = 387$ ($\Delta\epsilon = -35.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 369 nm ($\Delta\epsilon = -23.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit chiralen Anisotropiefaktoren^[7] g von -1.5×10^{-3} bzw. -7.4×10^{-4} . Ein Erwärmen der Probe bewirkt einen graduellen Rückgang der Cotton-Effekte bis zum vollständigen Verschwinden bei 100°C . Durch anschließendes Kühlen auf Raumtemperatur stellen sich die ursprünglichen Cotton-Effekte wieder ein. Interessanterweise sind die UV- und CD-Spektren der achiralen Verbindung **1b** im optisch aktiven Lösungsmittel (*R*)-(-)-2,6-Dimethyloctan^[8] nahezu identisch mit dem Spektrum der chiralen Verbindung **1a** in Dodecan bei der π - π^* -Absorptionsbande der Bipyridineinheit (Abb. 2). Die Anisotropiefaktoren g liegen jedoch etwas niedriger (-8.5×10^{-4} bei $\lambda = 386 \text{ nm}$ und -5.3×10^{-4} bei $\lambda = 367 \text{ nm}$). Wiederum bewirkt ein Erwärmen dieser Probe einen Rückgang des Cotton-Effekts, was die Dynamik der chiralen Solvation dokumentiert.^[9]

Diese Ergebnisse zur chiralen Solvation lassen auf starke kooperative Effekte schließen und legen eine Tendenz der Stapel zur Bildung helicaler Anordnungen nahe. Daher versuchen wir, das „Sergeants-and-Soldiers“-Prinzip auf Gemische von **1a** und **1b** in Hexan anzuwenden. Wie erwartet zeigt **1b** keinen Cotton-Effekt in Hexan. Doch schon der Zusatz von nur 2.5% der chiralen Verbindung **1a** zur achiralen **1b** in Hexan bewirkt insbesondere beim Bipyridinsignal einen starken Cotton-Effekt in derselben Größenordnung wie bei reinem **1a** in Hexan. Die bemerkenswerte Beobachtung, daß die Cotton-Effekte von Mischungen aus $\pm 10\%$ **1a** und $\pm 90\%$ **1b** größer sind als für reines **1a**, könnte auf einer effizienteren Packung der achiralen Moleküle **1b** im Vergleich zu den chiralen Molekülen **1a** beruhen.

Das Mischexperiment wurde in Lösungen mit veränderten Konzentrationen von **1a**, **b** in Hexan wiederholt. Die Abhängigkeit der g -Werte von der Menge des chiralen **1a**, das einer Lösung des achiralen **1b** zugesetzt wurde, ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Die Kurven zeigen alle denselben Trend, obwohl der Effekt bei der niedrigsten Konzentration geringer ausfällt ($1.9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Wir fanden auch, daß der Cotton-Effekt der Bipyridinbande nahezu unabhängig von der Konzentration an reinem **1a** in Hexan innerhalb eines Konzentrationsbereichs von 10^{-6} bis $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ mit nur geringen Abweichungen am unteren Ende des Konzentrationsbereichs ist (Abb. 3, Einschub).

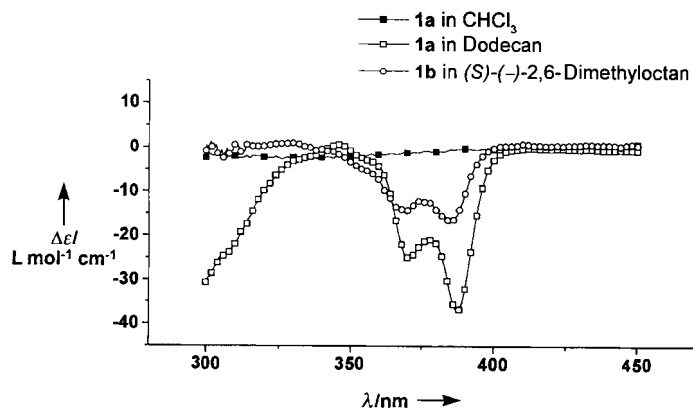


Abb. 2. CD-Spektren von **1a** in CHCl_3 ($c = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$) und Dodecan ($c = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$) sowie von **1b** in (*R*)-(-)-2,6-Dimethyloctan ($c = 3.9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $l = 1 \text{ mm}$).

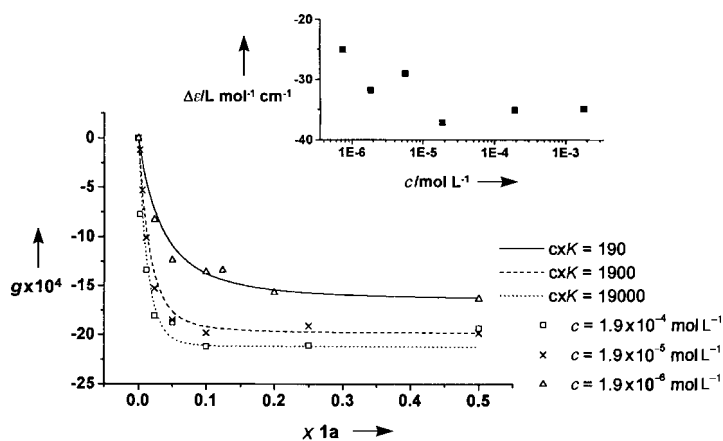


Abb. 3. g in Abhängigkeit von der Menge an **1a**, die einer achiralen Lösung von **1b** in Hexan zugesetzt wurde, gemessen in 1 mm (\square), 1 cm (\times) und 10 cm (\triangle) Zellen. Die angepaßten Kurven entsprechen den theoretisch vorhergesagten Verläufen von g in Abhängigkeit vom Molenbruch der chiralen Verbindung **1a** im Gemisch, wobei für eine optimale Übereinstimmung die Assoziationskonstante $K = 10^6 \text{ M}$ und die kooperative Länge L_c 81 betragen. Der Einschub gibt die molare Elliptizität $\Delta\epsilon$ bei $\lambda = 387 \text{ nm}$ als Funktion der Konzentration von **1a** in Hexan wieder. x = Molenbruch.

Die oben aufgeführten Daten sind in vollem Einklang mit einem starken kooperativen Effekt gemäß dem „Sergeants-and-Soldiers“-Prinzip, nun aber in einem dynamischen System. Zur Quantifizierung der in Abbildung 3 gezeigten experimentellen Ergebnisse entwickelten wir ein theoretisches Modell. In diesem Modell können die Assoziationskonstante K und die kooperative Länge L_c – die Länge, über die der Drehsinn der Helices kontrolliert wird – variiert werden. Wir nehmen an, daß die Beiträge des Cotton-Effekts der Bipyridinbande eines Stapels proportional zur Zahl der Monomereinheiten im Stapel ist und daß die verbleibenden nicht-assoziierten Spezies nicht zum Cotton-Effekt beitragen. Des weiteren ist die Assoziationskonstante K des chiralen Monomers identisch mit der des achiralen. Enthält ein Stapel ein chirales Monomer, so induziert dieses Chiralität auf eine Länge von maximal s Einheiten. Für gemischte Stapel im Gleichgewicht können wir eine an die experimentellen Daten angepaßte Gleichung mit K und s als Variable aufstellen.^[10] Mit den experimentellen Ergebnissen wurde $K = 1(\pm 0.5) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}$ und $s = 40(\pm 2)$ erhalten, woraus sich $L_c = 2s + 1 \approx 80$ ergab.

Für das kooperative Verhalten von **1** auf externe chirale Information schlagen wir die folgende Hypothese vor: Die C_3 -symmetrischen Moleküle des Typs **1** bevorzugen eine propellerartige Konformation, bei der die Bipyridineinheiten relativ zum Trimesinkern gekippt sind.^[11] In Hexan sind die Moleküle **1** in säulenförmigen Stapeln aggregiert, so daß eine optimale Packung dann eintritt, wenn alle Bipyridineinheiten in dieselbe Richtung gekippt sind, woraus eine sehr stabile chirale Konformation der scheibenförmigen Moleküle resultiert.^[12] Man kann dies auch als aufeinander gestapelte Propeller betrachten. Eine Verdrehung des ersten relativ zum zweiten wird die Packung verbessern, führt jedoch zu einer helicalen Anordnung. Gleiche Anteile an *P*- und *M*-Helices liegen in Stapeln des achiralen **1b** vor. Die Stapelhöhe korreliert konzentrationsabhängig mit $K \approx 10^8 \text{ L mol}^{-1}$, während die kooperative Länge L_c der Region eines Drehsinns zwischen Umkehrpunkten nicht konzentrationsabhängig ist mit $L_c \approx 80$. Dagegen sollten die Stapel von **1a** nur einen Drehsinn, entweder *P* oder *M*, aufweisen. Das sofortige Auftreten eines Cotton-Effekts in der Bipyridinbande nach

Zusatz von chiralem **1a** zu einer Lösung von achiralem **1b** deutet auf dynamische Prozesse und einem Austausch von Molekülen zwischen verschiedenen Säulen hin. Bei Zusatz von im Mittel einem chiralen Molekül **1a** pro 80 Moleküle **1b** in die Stapel von **1b** diktiert die chirale Komponente (die „Sergeants“) aus sterischen Gründen den Drehsinn im gesamten Stapel (von „Soldiers“). Die Tatsache, daß auch ein chirales Alkan als Lösungsmittel den Drehsinn eines Stapels achiraler Moleküle vorschreibt, kann dahingehend interpretiert werden, daß die erste Lage Lösungsmittelmoleküle sich an den peripheren Alkoxyketten der Moleküle präzise anordnet. Wiederum diktieren sterische Faktoren die Richtung der Verdrehung im Sinne optimaler Wechselwirkungen zwischen aufeinanderfolgenden Molekülen.

Es wurde gezeigt, daß sowohl das „Sergeants-and-Soldiers“-Prinzip als auch chirale Solvation in dynamischen säulenförmigen Stapeln der Verbindung **1** in Alkanen als Lösungsmittel wirksam sind.

Eingegangen am 10. Juli 1997 [Z 10675]

Stichwörter: Chiralität • Circular dichroismus • Helicale Strukturen • Stapelwechselwirkungen • Supramolekulare Chemie

- [1] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, 268, 1860, zit. Lit.
- [2] a) D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *Polym. Prep. Symp.* **1997**, 38, 296; b) Q. S. Hu, D. Vitharana, G.-Y. Liu, V. Jain, M. W. Wagaman, L. Zhang, T. Randall Lee, L. Pu, *Macromolecules* **1996**, 29, 1082.
- [3] a) T. Nakagiri, H. Kodama, K. K. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 564; b) J. Partyka, K. Hiltrop, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 611.
- [4] a) P. Herwig, L. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 511; b) B. Mohr, G. Wegner, K. Ohta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 995; c) J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2655; d) C. Metsendorf, H. Ringsdorf, *Mol. Eng.* **1992**, 2, 189; e) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9957.
- [5] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. M. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 300.
- [6] Details werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [7] Ein Maß für die Chiralität ist über den Anisotropiefaktor g ($=\Delta\epsilon/\epsilon$) gegeben.
- [8] (*R*)-(-)-2,6-Dimethyloctan wurde durch katalytische Hydrierung von (*S*)-(+)-Citronellylbromid hergestellt. ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 39.4, 36.9, 34.5, 29.5, 28.0, 24.9, 22.7, 22.6, 19.2, 11.4. GLC-EL-MS: m/z 142 (M^+), 127 ($M^+ - \text{CH}_3$), 113 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$) 85, 71, 57, 43, 29; $[\alpha]_D^{20} = -5.5^\circ$ (in Substanz).
- [9] M. M. Green, N. C. Peterson, C. Khatri, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4941.
- [10] Für gemischte Stapel im Gleichgewicht kann man die folgende Beziehung ableiten:

$$g_0 = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} [M_n]n(1-q^n) + \sum_{n=1}^{\infty} [M_n] \left(n - \sum_{i=1}^{n/2} 2q^{i-1} \right) + \sum_{n=2s+1}^{\infty} [M_n] \left(n - \sum_{i=1}^s 2q^{i-1} - \sum_{i=s+1}^{n/2} q^{2i-1} \right)}{\sum_{n=2}^{\infty} [M_n]n}$$

Hierbei ist g = Anisotropiefaktor einer Mischung mit dem Molenbruch x an chiralem **1a** in einer Lösung von **1b**, g_0 = Anisotropiefaktor einer Lösung von reinem **1a** [11], $a = K[M] = 1 + 1[(1 - \sqrt{1 + 4Kc})/2Kc]$ (M. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, 696, 3043), $q = 1 - x$, $t = aq$, $r = a\sqrt{q}$ und s = Zahl der Moleküle, deren Chiralität in einer Richtung kontrolliert wird. Es ergibt sich:

$$g_0 = 1 - \frac{(2-t) \left(\frac{t}{1-t} \right)^2 - \frac{s(1-t)+1}{(1-t)^2} r^{s+1} + \frac{2(r^{s+1} - r^{2s+1})}{(1-a)(1-q)} + \frac{r^{2s-1}}{(1-a)^2} - \frac{2(qr)^{s-1}(1-r^s)}{(1-q)(1-r)}}{(2-a) \left(\frac{a}{1-a} \right)^2}$$

- [11] Für die Konstante g_0 wurde der g -Wert einer 10:90-Mischung von **1a/1b** zur Anpassung an Packungseffekte verwendet.
- [12] (-)- und (+)-3,3'-Di(camphanoylamino)-2,2'-bipyridin zeigen in Methanol und Chloroform schwache Cotton-Effekte der Bipyridinbande, die einer geringen Abweichung der Bipyridineinheiten von der Coplanarität zugeschrieben werden.
- [13] Diese Stapelung von Molekülen in Säulen konnte durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Siehe a) Y. Yasuda, E. Iishi, H. Inada, Y. Shirota, *Chem. Lett.* **1996**, 575; b) Y. Yasuda, Y. Takebe, M. Fukumoto, H. Inada, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 740.

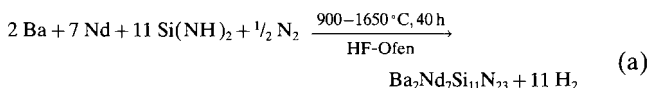
Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃ – ein Nitridosilicat mit zeolithartiger Si-N-Gerüststruktur**

Hubert Huppertz und Wolfgang Schnick*

In den vergangenen Jahrzehnten haben Zeolithe und Aluminosilicate als mikroporöse Festkörper bedeutende technische Anwendungen gefunden.^[1] Zur gezielten Modifizierung ihrer katalytischen Eigenschaften wurden die Tetraederzentren Aluminium und Silicium gegen eine große Zahl anderer elektropositiver Elemente substituiert.^[1,2] Ein Ersatz der O-Brückenatome in den Gerüststrukturen gegen andere elektronegative Atome oder Baugruppen gelang jedoch erst kürzlich.^[3] Beispielsweise synthetisierten wir Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ mit einer Sodalith-analogen Struktur eckenverknüpfter PN₄-Tetraeder.^[4] Für den analogen halogenfreien Nitridosodalith Zn₆[P₁₂N₂₄] haben wir kürzlich Wirt-Gast-Verhalten durch reversible Einkapselung von molekularem Wasserstoff nachgewiesen.^[5]

Im Hinblick auf die besonderen Materialeigenschaften und hohe Stabilität der Nitridosilicate^[6] erschien uns die Synthese zeolithähnlicher, mikroporöser Gerüststrukturen aus eckenverknüpften SiN₄-Tetraedern als große Herausforderung. Typisch für fast alle oxidische Zeolithe ist ein molares Verhältnis von Tetraederzentren zu verbrückenden Atomen T:X = 1:2 (T = Al, Si; X = O).^[7] Dieses Verhältnis sollte auch für zeolithartig aufgebaute Nitridosilicate gelten. Alle bislang durch Hochtemperatursynthesen erhaltenen Nitridosilicate haben Si-N-Teilstrukturen im Bereich $0.5 \leq \text{T:X} \leq 0.75$, sie weisen jedoch weder offene Kanäle noch große Hohlräume auf.^[6]

Mit Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃ gelang uns nun die Synthese eines Nitridosilicates mit einer zeolithähnlichen Si-N-Gerüststruktur. Das neue Nitridosilicat wurde durch Umsetzung^[8] stöchiometrischer Mengen von Barium und Neodym mit Siliciumdiiimid^[9] im HF-Ofen^[10] unter Stickstoff synthetisiert [Gl. (a)].



Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃ entsteht bei diesem Verfahren grobkristallin als dunkelblauer Feststoff.^[11] Wie alle bislang von uns synthetisierten Nitridosilicate ist Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃ bis über 1600°C stabil und unempfindlich gegen Hydrolyse.

Nach der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen^[12] liegt in Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃ eine Raumnetzstruktur eckenverknüpfter SiN₄-Tetraeder gemäß $\infty [(\text{Si}_{11}^{[4]}\text{N}_{21}^{[1]}\text{N}_{21}^{[2]})^{25-}]$ vor. Mit dem molaren Verhältnis Si:N = 11:23 ist die Kondensation hier geringer als in den meisten oxidischen Zeolithen (Al/Si: O = 1:2).^[13] Entsprechend finden sich neben verbrückenden Atomen N^[2] auch terminal an Si gebundene N^[1]. (Die nach den Elementsymbolen hochgestellten Ziffern in eckigen Klammern bezeichnen die Anzahl jeweils kovalent an N-Atome gebundener Si-Atome und umgekehrt.) Somit finden

[*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. H. Huppertz
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/55-2788
E-mail: wolfgang.schnick@uni-bayreuth.de

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Normalverfahren (Projekt Nitridozeolithe SCHN 377/6-1) sowie im Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm.