

- [4] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, ACS, Washington, DC, **1992**, Kap. 19.
- [5] L. R. MacGillivray, S. Subramaniam, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325.
- [6] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755.
- [7] S. B. Copp, K. T. Holman, J. O. S. Sangster, S. Subramaniam, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 223, zit. Lit.
- [8] B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1691; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562; O. M. Yaghi, H. Li, *ibid.* **1995**, *117*, 10401; B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 1313; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *ibid.* **1996**, 1393; J. R. Black, N. R. Champness, W. Levason, G. Reid, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4432.
- [9] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1005; A. J. Blake, N. R. Champness, A. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *ibid.* **1997**, 1339; M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327; A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1675.
- [10] K.-F. Tebbe, T. Farida, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1685; K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 138.
- [11] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *37*, 1345.
- [12] A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 237; A. J. Blake, V. Lippolis, S. Parsons, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1996**, 2207; siehe auch A. J. Jircitano, M. C. Colton, K. Bowman Mertes, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 890; A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *ibid.* **1983**, *22*, 1828.
- [13] A. J. Blake, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3363.
- [14] Elementaranalyse: gef. (ber. für $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1,5}I_5(I_3)_2$): C 9.25 (9.35), H 1.75 (1.70), N 1.85 (1.82); gef. (ber. für $[K([15]anO_5)_2]I_9$): C 14.90 (14.80), H 2.65 (2.49). – Kristallstrukturanalysen: Stoe Stadi-4 Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, $T=220$ K, $\theta_{\max}=25^\circ$. Beide Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst,^[15, 16] und alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert.^[17, 18] Wasserstoffatome wurden positioniert und in die Verfeinerung mit einbezogen. $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1,5}I_5(I_3)_2$: $C_{18}H_{39}Cl_3I_{11}N_3Pd_3S_6$, $M=2311.34$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a=11.667(3)$, $b=13.422(3)$, $c=16.998(4)$ Å, $\alpha=97.145(15)$, $\beta=91.721(14)$, $\gamma=106.589(16)^\circ$, $V=2527.2(10)$ Å³, $Z=2$, $F(000)=2072$, $\rho_{\text{ber}}=3.037$ g cm⁻³, $\mu(Mo_K\alpha)=8.201$ mm⁻¹, schwarze facettierte Prismen ($0.27 \times 0.19 \times 0.16$ mm³). ψ -Scan, Absorptionskorrekturen ($T_{\min}=0.056$, $T_{\max}=0.141$), 8857 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.051$), davon 6470 mit $I \geq 2\sigma(I)$. Das Wichtungsschema $w^{-1}=[\sigma^2(F_o^2)+(0.052 P)^2+48.0 P]$, $P=[\text{MAX}(F_o^2, 0)+2F_c^2]$ wurde angewendet. Die Struktur konvergierte mit R_I [$I \geq 2\sigma(I)$]=0.0571, wR_2 (alle Daten)=0.1608 für 393 verfeinerte Parameter, $S=1.11$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$, $\Delta\rho_{\text{max}}=1.73$ e Å⁻³ (in Nähe der I⁻-Ionen). – $[K([15]anO_5)_2]I_9$: $C_{20}H_{40}I_9KO_{10}$, $M=1621.72$, monoklin, Raumgruppe Cc , $a=24.348(5)$, $b=9.521(2)$, $c=19.244(7)$ Å, $\beta=107.460(17)^\circ$, $V=4256$ Å³ [aus 2θ-Werten für 41 Reflexe mit $\pm\omega$ ($30 < \theta < 32^\circ$), $\lambda=0.71073$ Å]. $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=2.531$ g cm⁻³, $F(000)=2944$, $T=220$ K, $\mu(Mo_K\alpha)=6.692$ mm⁻¹, dunkelroter Block, $0.27 \times 0.27 \times 0.19$ mm³. Absorptionskorrektur auf Basis von ψ -Scans ($T_{\min}=0.051$, $T_{\max}=0.103$). – Datenerfassung und -verarbeitung: Die Elementarzelle wurde mit dem Programm DIRAX^[19] anhand 19 zufällig ausgewählter Reflexe aus einem Satz von 25 Reflexen ermittelt. Die beiden kristallographisch unabhängigen Makrocyclen wurden als strukturell ähnlich behandelt, während für die Lageparameter der C- und O-Atome Restraints für Bindungsängen und -winkel verwendet wurden. Die Verfeinerung konvergierte zu einem konventionellen Gütefaktor $R=0.0690$ mit Maximal- und Minimalwerten in der Differenzelektronendichtheckarte von +2.61 bzw. -1.66 e Å⁻³ und einer Vielzahl schlecht übereinstimmender Daten mit $l=8$ n. Die Matrix (-1 0 -0.75/0 -1 0/0 0 1) überführt die Zelle

in eine äquivalente Zelle. Reziproke Gitterpunkte aus diesen beiden Zellen fallen nur dann zusammen, wenn l ein Vielfaches von vier ist und die Summe der transformierten Indizes h und k eine gerade Zahl ist (aufgrund der Gitterzentrierung). Eine derartige Differenzierung der Reflexe und anschließende Fortführung der Verfeinerung mit einem Skalierungsfaktor, der mit den beiden Zwillingskomponenten [0.147(4)] zusammenhing, ergab einen abschließenden konventionellen Gütefaktor R von 0.0624 (auf Basis von F und 3839 Daten mit $F > 4\sigma(F)$) und $wR_2=0.1633$ (auf Basis von F^2 und allen 4690 Daten, die für die Verfeinerung benutzt worden waren) für 362 Parameter. Die Extremwerte in der resultierenden Differenzelektronendichtheckarte betrugen 1.44 und -1.46 e Å⁻³; der Flack-Parameter war 0.16(13). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100768“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] G. M. Sheldrick, SHELSX-86 (*Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) für $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1,5}I_5(I_3)_2$.
- [16] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camelli, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435 für $[K([15]anO_5)_2]I_9$.
- [17] G. M. Sheldrick, SHEXL-93, Universität Göttingen, **1993** für $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1,5}I_5(I_3)_2$.
- [18] G. M. Sheldrick, SHEXL-96, Beta-Testversion, Universität Göttingen, **1996** für $[K([15]anO_5)_2]I_9$.
- [19] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 92.
- [20] B. Neumüller, F. Gahmann, M. Schäfer, S. Magull, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 263.
- [21] W. J. James, R. J. Hach, D. French, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 814; K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1988**, *185*, 496.

Ein neues Bauprinzip für diskotische Flüssigkristalle**

Joaquín Barberá, Oleg A. Rakitin, M. Blanca Ros* und Tomás Torroba

Die Organische Chemie durchlebt gegenwärtig ihre „supramolekulare Epoche“. Die Synthese und Untersuchung von Molekülen mit der Fähigkeit zur Selbstorganisation ist zum Mittelpunkt eines interdisziplinären Forschungsgebiets geworden. Auf den ersten Blick könnte es so aussehen, als ob die Entwicklung der Chemie komplexer Moleküle wie Kronen-

[*] Dr. M. B. Ros, Dr. J. Barberá
Química Orgánica
Facultad de Ciencias-ICMA
Universidad de Zaragoza-CSIC
E-50009-Zaragoza (Spanien)
Telefax: Int. +976/761209
E-mail: bros@posta.unizar.es

Dr. O. A. Rakitin
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences, Moscow (Rußland)
Prof. T. Torroba
Química Orgánica, Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura, Cáceres (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Projekt MAT96-1073-CO2-02) und der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Proyectos PB93-0414 und SAB94-0169) of Spain, und der Conserjería de Educación de la Junta de Extremadura y Fondo Social Europeo (Ref. ELIA94-93).

ether, Cryptanden, Phthalocyanine, Dendrimere, Catenane, Rotaxane und einer Vielzahl von verwandten Verbindungen nur von akademischem Interesse wäre. Für viele dieser Systeme sind jedoch Anwendungsmöglichkeiten realisiert worden.^[1] Chemiker, Biologen, Materialwissenschaftler und sogar Physiker betrachten diese „Supramoleküle“ als einzigartige Bausteine für eine zukünftige Nanotechnologie. Chemiker interessieren sich auch immer mehr für eine Chemie jenseits der kovalenten Bindung; ein Konzept, das von J. M. Lehn als „Chemie jenseits Moleküls“ bezeichnet wurde.^[1b] In diesem Fall werden supramolekulare Strukturen durch einfache Wechselwirkungen zwischen geeigneten funktionellen Einheiten aufgebaut.

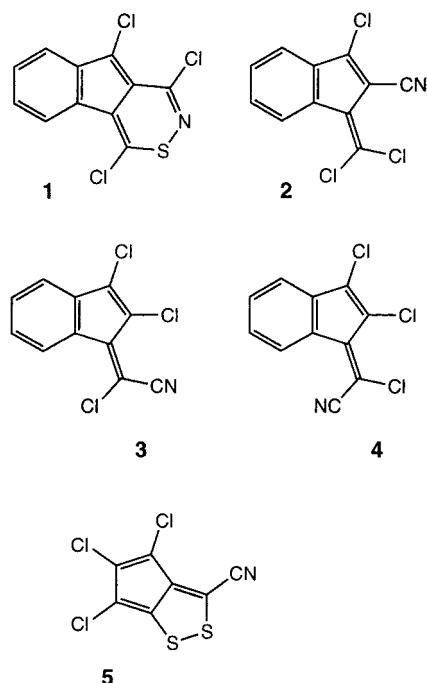
Flüssigkristalle sind ein bekanntes Beispiel für supramolekulare Verbände.^[1, 2] Mit ihrer Selbstorganisation verbinden sie Ordnung und Bewegung – eine Kombination, die sich für einen breiten Anwendungsbereich nutzen lässt. Calamitische flüssigkristalline Verbindungen sind seit dem Ende des letzten Jahrhunderts bekannt. Im Jahr 1977 jedoch wurde eine neue Art Flüssigkristall entdeckt: die diskotischen Flüssigkristalle (DLCs).^[3] Diese Verbindungen haben die Forschung und die Möglichkeiten des „vierten Aggregatzustands“ bereichert.

Diskotische Flüssigkristalle werden durch ihre Fähigkeit der Selbstorganisation zu säulenförmigen Strukturen charakterisiert, was zu zweidimensionalen Übergittern führt.^[1c, 2b, 4] Folglich ist einer der Hauptgründe, warum man sich mit kolumnaren Mesophasen beschäftigt, ihre Fähigkeit, als eindimensionale Elektronen-, Photonen- oder Ionenleiter fungieren zu können.^[5]

Viele niedermolekulare Verbindungen und auch Polymere können kolumnare Mesophasen bilden.^[2b, 4, 5b, 6] Die meisten dieser Systeme folgen jedoch gemeinsamen strukturellen Richtlinien. Im allgemeinen bestehen DLCs aus einer starren zentralen Struktureinheit (planar, konisch, pyramidal oder von einer ähnlichen Geometrie), die von flexiblen Gruppen (vier oder mehr) umgeben ist; diese bilden den „weichen“ Bereich. In manchen Fällen entsprechen einzelne Moleküle nicht diesen Kriterien, aber sie haben die Fähigkeit, Verbände zu bilden, die die zuvor erwähnten Anforderungen erfüllen.^[6] Seltene Variationen dieser allgemeinen Struktur sind kohlenstofffreie (carbonaceous) Verbindungen,^[7] bei denen es sich um ausgedehnte scheibenförmige polykondensierte Arene mit einem hohen Molekulargewicht handelt, oder, im Bereich der lytropen Mesophasen, die „chromonischen“ Flüssigkristalle. Diese letztgenannten Verbindungen, die keine flexiblen aliphatischen Ketten aufweisen, bilden in Gegenwart eines Lösungsmittels kolumnare Mesophasen.^[8] Die Rolle des weichen Bereichs wird von Wasser oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit übernommen.

Wir stellen hier einen neuen Verbindungstyp vor, der die erste Ausnahme der zuvor genannten Trends im Bereich der thermotropen Flüssigkristalle bildet. Es handelt sich hierbei um die ersten thermotropen DLCs, die keine flexiblen Gruppen enthalten, die Indene **1–4** und das „Pseudoazulen“ **5**.

Wir interessieren uns aus zwei Gründen für diese Verbindungen. Wie kürzlich berichtet wurde,^[9] verläuft ihre Synthese über einen komplexen Mechanismus, der aus einer ungewöhnlichen Beckmann-Umlagerung vom Oxim zum



Cyanid und anschließender Cyclisierung und/oder erschöpfender Chlorierung und Dehydrochlorierung besteht. Wenn man diese kleinen Moleküle überdies thermisch behandelt und mit polarisiertem Licht untersucht, zeigen die flüssigen Proben überraschenderweise Doppelbrechung. Dieses Verhalten legt einen thermotropen Übergang in einen flüssigkristallinen Zustand nahe. Deshalb haben wir das Flüssigkristallverhalten dieser Verbindungen mit optischer Polarisationsmikroskopie, Differentialkalorimetrie (DSC) und Röntgenbeugung untersucht. Die wichtigsten Daten, die man aus der Anwendung dieser drei Techniken erhält, sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefaßt.

Bei polarisationsmikroskopischen Studien zeigen alle Verbindungen pseudo-fokal-konische oder mosaikartige Texturen (Abb. 1) und bilden beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze blattartige Domänen (in den meisten Fällen sieht man die dendritischen Formationen klarer ohne gekreuzte Polarisatoren). Diese Texturen lassen direkt auf kolumnare Mesophasen mit hexagonaler Symmetrie schließen.^[4b, 10] Außerdem werden beim Abkühlen einiger Proben ausgedehnte schwarze Bereiche ohne Doppelbrechung beobachtet. Dies

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien von **1–5**.

Verb.	Phasenübergänge (T [ΔH]) ^[a]
1	K (205.1 [12.2]) Col _h (230.0 [11.9]) I
2	K (183.9 [13.9]) Col _h (196.4 [12.0]) I
3	K (131.6 [9.9]) Col _h (152.3 [6.04]) I
4	K (97.3 [9.8]) M ^[b] (159.5 [1.1]) Col _h (184.8 [10.0]) I
5	K (144.0 ^[c] [13.4]) I I (144.0 [0.81]) Col _h ^[d] (120) ^[e] K

[a] K = kristalline Phase; Col_h = hexagonale kolumnare Phase, I = isotrope Phase, T = Temperatur in °C; ΔH = Übergangsenthalpie in kJ mol⁻¹; die Temperaturen werden für den Beginn der Übergänge der ersten Durchläufe angegeben. Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten betragen 10 K min⁻¹.
[b] Nichtidentifizierte Phase. [c] Übergang, der nach aufeinanderfolgenden Kühl- und Heizkurven beobachtet wurde. [d] Monotrope Mesophase. [e] Optische Daten.

Tabelle 2. Röntgenbeugungsdaten für die Mesphasen der Verbindungen **1–5**.

Verb.	T [°C]	hkl	$d_{\text{beob.}}$ [Å]	$d_{\text{ber.}}$ [Å]	hexagonale Gitterkonstanten [Å]
1	210	100	8.49	8.52	$a = 9.84$
		110	4.93	4.92	
		200	4.27	4.26	
2	187	100	8.29	8.28	$a = 9.56$
		110	4.77	4.78	$c = 3.6$
		001	3.63		
3	145	100	8.36	8.37	$a = 9.66$
		110	4.81	4.83	$c = 3.6$
		200	4.20	4.18	
		001	3.60		
		210	3.17	3.16	
4	165	100	8.36	8.35	$a = 9.64$
		110	4.81	4.82	$c = 3.6$
		200	4.17	4.17	
		001	3.63		
		210	3.16	3.16	
5	135 ^[a]	100	7.57	7.53	$a = 8.69$
		200	3.74	3.76	$c = 3.5$
		001	3.48		

[a] Monotrope Mesophase, erhalten beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit.



Abb. 1. Polarisationsmikroskopisches Bild der pseudo-fokal-konischen Textur der Col_h -Phase von **2** (gekreuzte Polarisatoren).

weist darauf hin, daß die optische Achse sich ohne weiteres senkrecht zur Oberfläche des Objektträgers ausrichtet.

Die DSC-Analyse zeigt Schmelz- und Klärendothermen von ähnlicher Enthalpie im Bereich von 6–14 kJ mol⁻¹, was auf einen hohen Grad an Ordnung innerhalb der Mesophase hinweist (Abb. 2). Mit Ausnahme von **4** bilden alle Verbindungen eine einzige Mesophase, die entweder enantiotrop (**1**, **2** und **3**) oder monotypisch (**5**) ist. Das Z-Isomer **4** zeigt einen Zwischenpeak vor der Klärendotherme, der auch mit optischer Mikroskopie (OM) als Glätten der pseudo-fokalkonischen Textur beobachtet wird. Beim Kühlen wird bei allen Verbindungen eine Exotherme beobachtet, die dem Übergang zwischen flüssiger Phase und Mesophase entspricht. Für die Indene **1** und **2** wird mit OM und DSC eine klare Kristallisation beobachtet, ein entsprechendes Signal in den Thermogrammen der Verbindungen **3**, **4** und **5** fehlt. Diese Tatsache ist konsistent mit den feinen Änderungen der

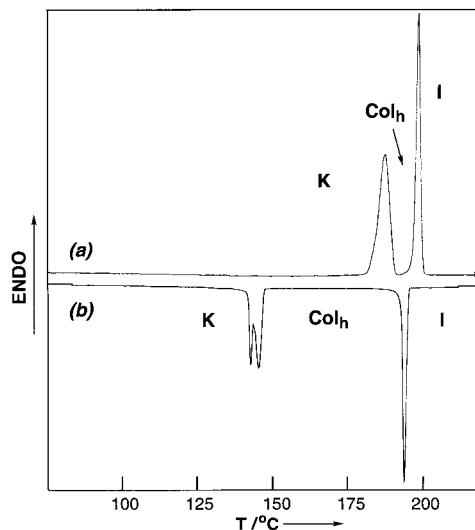


Abb. 2. DSC-Kurven von **2**. a) Erste Heiz- und b) erste Kühlkurve (Heizgeschwindigkeit = 10 K min⁻¹).

Textur, die für die letztgenannten Verbindungen beim Abkühlen auf Raumtemperatur nachgewiesen werden.

Um die zuvor diskutierten Ergebnisse zu bestätigen und um mehr Informationen über die Strukturen der von diesen Verbindungen gebildeten Mesophasen zu erhalten, wurden diese mit Röntgenbeugung untersucht. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einer Lochkamera mit Hochtemperaturvorrichtung erhalten. Die Aufnahmen bei Raumtemperatur sind in allen Fällen typisch für kristalline Strukturen. Diese Aufnahmen sind charakterisiert durch zahlreiche Beugungsringe, die über den ganzen Winkelbereich verteilt sind und die nur einer dreidimensionalen Struktur zugeordnet werden können. Wenn die Proben über ihre Schmelztemperatur erhitzt werden, enthalten die Beugungsaufnahmen eine geringere Zahl an Ringen, was einer Abnahme der Ordnung bezogen auf den kristallinen Zustand entspricht. Die Abstände, die für die Verbindungen **1–5** experimentell gemessen wurden, sind zusammen mit der vorgeschlagenen Indizierung und den berechneten Abständen in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Hochtemperatormuster aller betrachteten Verbindungen sind sich qualitativ sehr ähnlich, wenn auch die Zahl der beobachteten Beugungsringe von der einzelnen Verbindung abhängt. Gemeinsam haben die Aufnahmen der Verbindungen **3** und **4**, die bei 145 °C bzw. 165 °C erhalten wurden, einen Satz von vier scharfen Maxima mit einem reziproken Abstandsverhältnis von 1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$ (Abb. 3). Dies ist charakteristisch für ein hexagonales Gitter, und die vier Maxima können den (100)-, (110)-, (200)- und (210)-Reflexen zugeordnet werden. Der zusätzliche scharfe Ring, den man bei 3.6 Å beobachtet, wird dem (001)-Reflex zugeschrieben und entspricht dem *c*-Parameter des hexagonalen Gitters. Das Fehlen, sogar bei überbelichteten Aufnahmen, von Reflexen mit den Millerschen Indices *h*, *k* oder *l*, die gleichzeitig von null verschieden sind, zeigt, daß es keine dreidimensionale Ordnung gibt. Alle diese Merkmale sind charakteristisch für eine kolumnare hexagonale Mesophase. Wenn man eine Probe der Verbindung **3** im Bereich der Mesophase mecha-

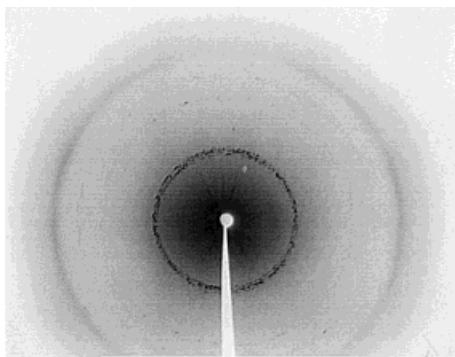


Abb. 3. Beugungsaufnahme von **4** bei 165 °C (Col_h-Mesophase).

nisch behandelt, erhält man außerdem ein orientiertes Muster, bei dem die Säulen entlang der Streckrichtung orientiert sind. Dies bestätigt, daß es sich um eine kolumnare Mesophase handelt. Die Schärfe aller Beugungsringe zeigt, daß es nicht nur in der Ebene des hexagonalen Gitters eine Fernordnung gibt, sondern auch in der Stapelrichtung. Deshalb kann die hexagonale kolumnare Mesophase als geordnet beschrieben werden (Col_{h0}-Mesophase). Das Diffraktogramm der Phase, die von Verbindung **4** zwischen 98 und 158 °C gebildet wird (siehe Tabelle 2), weist darauf hin, daß es sich entweder um einen ungeordneten Feststoff oder eine hochorganisierte Mesophase handeln könnte. Wir waren jedoch nicht in der Lage, diese Struktur eindeutig zu bestimmen.

Da die Verbindungen **1** und **2** bei sehr hohen Temperaturen eine Mesophase bilden, wurde nach sehr langen Belichtungszeiten Zerfall beobachtet. Die Mesophase von Verbindung **5** dagegen ist monotrop, d.h. sie ist thermodynamisch instabil und hat eine starke Tendenz zu kristallisieren. Folglich war es nicht möglich, für die Verbindungen **1**, **2** und **5** Aufnahmen mit langer Belichtungszeit zu erhalten. Aus diesem Grund werden auf ihren Diffraktogrammen eine geringere Zahl an Maxima beobachtet. Trotz der Abwesenheit einiger Reflexe, die bei den Verbindungen **3** und **4** beobachtet werden, stimmen dennoch alle Beugungsmuster mit einer kolumnaren hexagonalen Mesophase überein (siehe Tabelle 2).

Für alle Verbindungen außer **1**, bei der das Ausmaß des Zerfalls das Auftreten des entsprechenden Reflexes ausschließt, beträgt der Abstand in den Stapeln (die *c*-Achse des hexagonalen Gitters) 3.5–3.6 Å. Dagegen hängt die hexagonale Gitterkonstante, die *a*-Achse, von der einzelnen Verbindung ab (siehe Tabelle 2). Vergleicht man die experimentellen Werte, die man für *a* (Säulendurchmesser) erhält, mit den Molekülgrößen, die aus dem Dreiding-Stereomodell abgeschätzt werden, kann gefolgert werden, daß die Säulen einzelne Moleküle als Stapeleinheiten enthalten. Diese Schlußfolgerung führt zu vernünftigen Dichtewerten für die Mesphasen.

Diskotische Mesphasen sind das Ergebnis des Gleichgewichts zwischen Wechselwirkungen, die auf die zentrale Struktureinheit zurückgeführt werden können, und solchen, die von der flexiblen Peripherie („weicher“ Bereich) stammen. Die zentrale Struktureinheit sorgt für die kolumnare Stapelung, während der flexible Teil als Gleitmittel wirkt und die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Säulen verringert. Diese Rolle wird gewöhnlich von konformativ ungeordneten aliphatischen Ketten übernommen. In einigen kurzkettigen ionischen diskotischen Verbindungen hingegen ist die Bildung der Mesophase in Form von Rotationen von Tetrafluoroborat-Ionen erklärt worden, die die Wechselwirkungen zwischen den kationischen Säulen reduzieren.^[11] Bei den hier beschriebenen Verbindungen bilden die aromatischen Strukturen den harten Bereich, während sowohl die polarisierbaren Chlor- und Schwefelatome als auch die polare und polarisierbare Cyanogruppe sich als ungewöhnliche „weiche“ Bereiche verhalten, die über schwächere molekulare Kräfte wechselwirken.^[12] Im Feststoff sind diese Atome und Atomgruppen Ursache für starke intermolekulare Anziehungskräfte,^[9] und bei einer Temperaturerhöhung werden diese entsprechend schwächer. Beim Schmelzen wird die Packung der Moleküle gelockert, daher ist der Übergang vom Kristall zur Mesophase eng verbunden mit dem Beginn von Molekülrotation.

Bemerkenswert sind die ähnlichen Enthalpieänderungen, die bei diesen Verbindungen sowohl für den Schmelz- als auch für den Klärprozeß gemessen wurden. Typische geordnete hexagonale diskotische Flüssigkristalle zeigen Col_h-I-Enthalpien im gleichen Bereich wie die hier vorgestellten.^[4, 10, 13] Die Übergänge vom festen zum Col_h-Zustand, die dem Schmelzen der flexiblen Ketten zugeschrieben werden, umfassen Energiewerte, die zweimal so groß sind wie die, über die hier berichtet wird.

Das Pseudoazulen **5** hat eine hexagonale Kristallstruktur mit den Gitterkonstanten $a = 15.57 \text{ \AA}$ und $c = 6.815 \text{ \AA}$ und sechs Molekülen pro Elementarzelle.^[9] Die Molekülpackung entspricht einer pseudo-hexagonalen Anordnung, bei der die Zentren der eng benachbarten Moleküle einen Abstand von

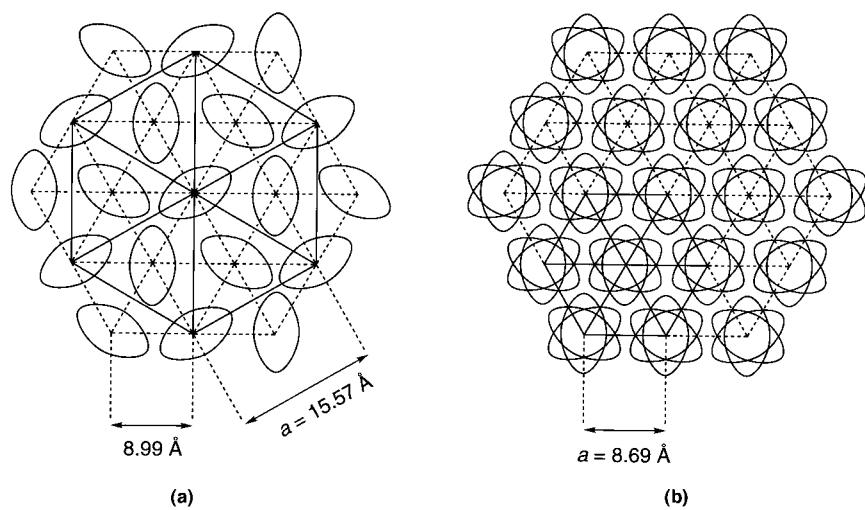


Abb. 4. Schematische Darstellung der Struktur der kristallinen Phase (a) und der Col_h-Mesophase (b) von **5**; Blick in Richtung *c*-Achse. Der Übergang vom Kristall zur Mesophase ist eng verbunden mit dem Beginn der Molekülrotation; benachbarte Säulen sind weniger korreliert.

$15.57/\sqrt{3} = 8.99 \text{ \AA}$ aufweisen (siehe Abb. 4 a). Im Festkörper werden die Moleküle durch starke Anziehungskräfte in einer fixierten Orientierung gehalten. Beim Übergang in die Mesophase hingegen werden diese Kräfte schwächer und erlauben so die Rotation der Molekülebenen um die *c*-Achse (Abb. 4 b) auf eine Art und Weise, daß die Moleküle im Mittel um die Säulenachse (*c*-Achse) einen Kreis beschreiben. Der Übergang zum flüssigkristallinen Zustand beinhaltet, daß benachbarte Säulen unkorreliert werden. Man erhält eine hexagonale Struktur, bei der die Wechselwirkungen der Scheiben in den Säulen immer noch vorhanden sind. Der interkolumnare Parameter (8.69 Å) der in der Mesophase gemessen wird, ähnelt dem intermolekularen Abstand (8.99 Å) im hexagonalen Kristall.

Wir haben die ersten Beispiele thermotroper DLCs ohne lange endständige Substituenten beschrieben, was neue und interessante Möglichkeiten für das Studium und das Design dieser Art von Verbindungen eröffnet. Die Frage nach der Beziehung zwischen Struktur und Flüssigkristallbildung ist Gegenstand unserer aktuellen Forschung, und dazu werden weitere entsprechende Verbindungen synthetisiert. Mit den neuen weichen Einheiten innerhalb der scheibenförmigen Systeme eröffnen sich vielversprechende Möglichkeiten für neue Forschungsgebiete. Dazu muß auch geklärt werden, wie Position und Zahl der Substituenten das mesomorphe Verhalten und andere physikalische Merkmale wie elektrische und optische Eigenschaften beeinflussen.

Eingegangen am 9. Juli 1997 [Z10664]

Stichwörter: Flüssigkristalle • Materialwissenschaften • Mesophasen • Supramolekulare Chemie

- [1] a) F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1991; b) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Properties*, VCH, Weinheim, 1995; c) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. M. Lehn), Pergamon, Oxford, 1996.
- [2] a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; b) *Liquid Crystals* (Hrsg.: H. Stegemeyer), Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1994.
- [3] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *7*, 471–480.
- [4] Übersicht über DLCs: a) S. Chandrasekhar in *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 5 (Hrsg.: G. H. Brown), Academic Press, New York, **1982**, S. 47–78; b) C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N.-H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthéte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *106*, 121–146; c) S. Bauer, T. Plenivy, H. Ringsdorf, P. Schumacher, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *64*, 19–32; d) S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 3–14.
- [5] a) D. Adams, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemsmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141–143; b) E. Dalcanale in *Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J. M. Lehn), Pergamon, Oxford, 1996, S. 583–635; c) M. B. Ros in *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, 1996, S. 419–480.
- [6] J. Barberá in *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, 1996, S. 131–192.
- [7] a) J. E. Zimmer, J. L. White in *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 5 (Hrsg.: G. H. Brown), Academic Press, New York, **1982**, S. 157–213; b) H. Honda, *Carbon* **1988**, *26*, 139–156.
- [8] a) J. S. G. Cox, G. D. Woodard, W. C. McCrone, *J. Pharm. Sci.* **1971**, *60*, 1458–1465; b) N. H. Hartshorne, G. D. Woodard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, *23*, 343–368.

- [9] O. A. Rakitin, C. W. Rees, D. J. Williams, T. Torroba, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9178–9185.
- [10] a) E. Keinan, S. Kumar, S. P. Singh, R. Ghirlando, E. J. Wachtel, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 157–173; b) S. Kumar, E. J. Wachtel, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3821–3827; c) A. G. Serrette, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2252–2268.
- [11] M. Veber, P. Sotta, P. Davidson, A. M. Levelut, C. Jallabert, H. Strzelecka, *J. Phys. (Paris)* **1990**, *51*, 1283–1301.
- [12] a) D. S. Reddy, K. Panneerselvam, T. Pilati, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 661–662; D. S. Reddy, B. S. Goud, K. Panneerselvam, G. R. Desiraju, *ibid.* **1993**, 663–664; b) J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 232–233; c) O. Navon, J. Berstein, V. Khodorkovsky, *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 601–602.
- [13] N.-H. Tinh, M. C. Bernaud, G. Sigaud, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *65*, 307–316.

β-Homoalanyl-PNAs: Synthese und Hinweise auf Überstrukturen**

Ulf Diederichsen* und Harald W. Schmitt

Peptidnucleinsäuren (PNAs) sind Oligomere mit Polyamid-Rückgrat und den Nucleobasen der DNA/RNA als Erkennungseinheiten. Die Wechselwirkung von PNAs mit DNA-Doppelsträngen oder RNA erfährt ein erhebliches Interesse wegen der potentiellen Verwendung von PNAs als Antigen- oder Antisense-Wirkstoffe.^[1] Daneben haben sich die helicalen^[2] oder linearen PNA-PNA-Selbstpaarungskomplexe^[3] als ungeladene Modelle für die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Nucleobasen sowie zwischen Nucleobasen und Aminosäuren^[4] und zum Studium von Intercalation^[5] bewährt. Unsere bisherigen Untersuchungen befaßten sich mit α -Alanyl- und α -Homoalanyl-PNAs, die durch Linearität zweier komplementärer Stränge gekennzeichnet sind. Diese beruht darauf, daß zwei Aminosäureseitenketten im β -Faltblatt mit 3.6 Å etwa die gleiche Entfernung aufweisen wie gestapelte Basenpaare in der DNA. Wir berichten hier über die Synthese von Boc- β -Homoalanyladenin **1** und dessen Oligomerisierung zu β -PNAs. UV- und CD-spektroskopische Untersuchungen deuten dabei auf eine Organisation von Hexa- und Pentameren in höheren Aggregaten hin, die nach Modellvorstellungen strukturimmanent ist.

Für die Herstellung von β -Aminosäuren existieren zahlreiche Methoden.^[6] Nucleo- β -aminosäuren wurden dagegen bisher nicht beschrieben. Soll die Nucleobase in γ -Position einer β -Aminosäure eingeführt werden, ergeben sich folgende Schwierigkeiten (Schema 1):

- 1) Die Nucleobasen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich.
- 2) Der nucleophile Angriff ist nicht nur – wie gewünscht –

[*] Dr. U. Diederichsen, H. W. Schmitt
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. +89/2891-3210
E-mail: ud@linda.org.chemie.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Hermann-Schlosser-Stiftung (Promotionsstipendium für H.W.S.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Di5422-1) gefördert. Wir danken Herrn Professor H. Kessler, Garching, für seine Unterstützung.