

Molekulares Design flüssigkristalliner Blockmoleküle: teilfluorierte Pentaerythrittetrabenzoate mit lamellaren, columnaren und kubischen Mesphasen**

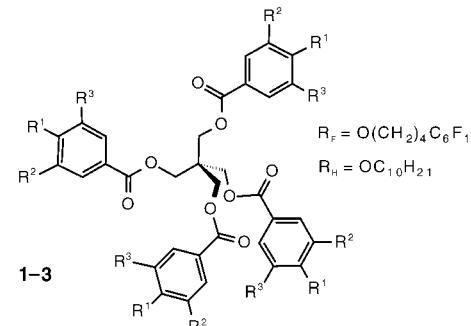
Xiao Hong Cheng, Siegmar Diele und Carsten Tschierske*

Die spontane Organisation von Einzelmolekülen zu fluiden supramolekularen Überstrukturen mit gut definierten Morphologien (Schichten, bikontinuierliche Netzwerke, Säulen und sphäroidische Aggregate) hat große Bedeutung für die Strukturbildung in biologischen Systemen und für die Entwicklung neuer Materialien. Die Untersuchung der fundamentalen Triebkräfte dieser Selbstorganisationsprozesse und das gezielte Design von Molekülen, welche in der Lage sind, definierte supramolekulare Strukturen unterschiedlicher Größenordnungen zu bilden, sind daher wichtige Schwerpunkte der gegenwärtigen chemischen Forschung. Man kennt drei Hauptklassen von Molekülen, die geordnete fluide Systeme bilden können: formanisotrope Moleküle (stäbchen- oder scheibenförmig), amphiphile Moleküle (Lipide/Detergentien)^[1] und Blockcopolymeren.^[2] Thermotrope Flüssigkristalle werden beispielsweise in elektrooptischen Displays eingesetzt, lyotrope Mesphasen von Tensid/Wasser-Systemen können als Template zur Erzeugung mesoporöser Materialien verwendet werden, und die geordneten Strukturen von Blockcopolymeren erlauben z. B. den Aufbau von geordneten Gittern aus Edelmetall- und Halbleiter-Nanopartikeln.

In niedermolekularen Systemen wie thermotropen Flüssigkristallen ist die Molekülgestalt ein wichtiges Designprinzip. So organisieren sich calamitische Moleküle zu Schichtstrukturen (smektische Phasen), und scheibenförmige Moleküle können sich zu Säulen stapeln (columnare Phasen). Amphiphile^[3] oder dendritische Moleküle^[4] mit keilförmiger oder konischer Gestalt sind befähigt, columnare oder micellar kubische Mesphasen zu bilden. Im Falle der Blockcopolymeren ist dagegen keine spezifische Molekülgometrie notwendig, um eine große Vielfalt unterschiedlicher Morphologien zu realisieren. Diese können vielmehr relativ einfach durch Variation der Zahl und Größe der inkompatiblen Polymerblöcke maßgeschneidert werden.^[2] Eine ähnliche Vielfalt unterschiedlicher Mesphasen wird in Amphiphil/Lösungsmittel-Systemen in Abhängigkeit von der Lösungsmittelkonzentration und der Temperatur gefunden.^[1]

Es stellte sich die Frage, ob es möglich ist, die von Blockcopolymeren und lyotropen Systemen bekannten supramolekularen Strukturen auch mit niedermolekularen

„Blockmolekülen“ zu realisieren. Darunter verstehen wir kleine Moleküle, die aus unterschiedlichen, zueinander inkompatiblen Bausteinen aufgebaut sind, aber weder eine spezifische anisotrope Gestalt noch eine ausgeprägte Amphiphilie aufweisen. Tatsächlich konnte kürzlich gezeigt werden, dass sternförmige Pentaerythrittetraakis(3,4-dialkoxybenzoate) wie **2H** (Schema 1)^[5, 6] und verwandte lineare Molekü-



Schema 1. Grundgerüst aller hier diskutierten Verbindungen. Die Verbindungen **1** sind nur an den R¹-Positionen, die Verbindungen **2** an den R¹- und R²-Positionen und die Verbindungen **3** an den Positionen R¹–R³ substituiert. Die Substituenten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Substituenten, Phasenumwandlungstemperaturen (T/°C) und -enthalpien (ΔH/kJ mol⁻¹, in eckigen Klammern) der Verbindungen **1F**–**3F** und **1H**–**3H**.^[5b]

Verb.	R ¹	R ²	R ³	Phasenumwandlungen ^[a]
1H	R _H	H	H	Cr 42 Iso
1F	R _F	H	H	Cr 59 [30.5] S _A 88 [2.2] Iso
2H	R _H	R _H	H	Cr 54 (Col _{h2} 47) Iso
2F ^[9]	R _F	R _F	H	Cr 88 [86.5] Col _{h2} 131 [5.6] Iso
3H	R _H	R _H	R _H	Cr 41 (Col _{h2} 8) Iso
3F	R _F	R _F	R _F	Cr 36 [46.6] Cub ₁₂ 101 ^[b] [1.8] Iso

[a] Abkürzungen: Cr = kristalline Phase, Col_{h2} = invers hexagonal columnare Mesophase, Cub₁₂ = invers micellar kubische Mesophase; S_A = smektische A-Phase; Iso = isotrop flüssige Phase; Werte in runden Klammern kennzeichnen monotrope (metastabile) Phasen. [b] Beim Aufheizen ermittelt, beim Kühlen erfolgt diese Phasenumwandlung bei 85 °C.

le^[5b, 7] flüssigkristalline Phasen bilden können. Ihre Mesogenität ist die Folge der Mikrosegregation der polaren zentralen Benzoateinheiten von den unpolaren Alkylketten.^[5, 7, 8]

Mit den Pentaerythritderivaten konnten jedoch ausschließlich columnare Mesphasen realisiert werden. Versuche, den Mesphasentyp durch Variation der Zahl der Alkylketten zu verändern, schlugen bisher fehl. So bewirkte die Einführung weiterer Alkylketten (**2H**→**3H**) eine signifikante Destabilisierung der columnaren Phase, und bei dem Versuch, die Zahl der Alkylketten zu verringern (**2H**→**1H**), gingen die flüssigkristallinen Eigenschaften vollständig verloren.^[5b]

Es ist bekannt, dass Mesphasen durch perfluorierte Alkylketten stabilisiert werden können.^[9] Daher hofften wir, dass die analogen Verbindungen **1F** und **3F** mit teilfluorierten Alkylketten anstelle der Kohlenwasserstoffketten mesogene Eigenschaften aufweisen könnten. Tatsächlich bilden alle drei Verbindungen **1F**–**3F** enantiotrope (thermodynamisch stabile) flüssigkristalline Phasen (siehe Tabelle 1). Am wichtig-

[*] Prof. Dr. C. Tschierske, X. H. Cheng
Institut für Organische Chemie der Universität
06120 Halle (Deutschland)
Fax: (+49) 345-5527030
E-mail: coqfx@mlucom6.urz.uni-halle.de

Dr. S. Diele
Institut für Physikalische Chemie der Universität
06118 Halle (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

sten dabei ist, dass die drei Verbindungen ganz unterschiedliche Mesphasen aufweisen.

Die Verbindungen wurden zunächst polarisationsmikroskopisch untersucht. Im Falle der Vierkettenverbindung **1F** konnte beim Abkühlen der isotropen Schmelze unter 88 °C die Ausbildung einer Fächertextur beobachtet werden. Das Verreiben der Probe ergab eine typische „Oily-Streaks“-Textur mit ausgedehnten homeotrop orientierten Bereichen, wie es typisch für eine Mesophase mit Schichtstruktur (S_A) ist. Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigten diese Phasenzuordnung. Es traten ein scharfer Reflex im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich auf; die Kleinwinkelstreuung entspricht einer Schichtperiode von $d = 3.2 \text{ nm}$. Dieser Wert stimmt gut mit einer Anordnung überein, in der sich mikrosegregierte Schichten der polaren Molekülteile (Benzooateinheiten) und der teilfluorierten Ketten abwechseln.

Bei Verbindung **2F** mit acht Alkylketten tritt eine hexagonal columnare Mesophase (Col_h , $a_{hex} = 3.6 \text{ nm}$ bei $T = 80^\circ\text{C}$) auf.^[10] Hier bilden die polaren Regionen Zylinder, die von den teilfluorierten Ketten umgeben sind.

Beim Abkühlen der isotropen Schmelze der Verbindung **3F** mit zwölf Ketten konnte keine Doppelbrechung beobachtet werden. Allerdings wurde bei 85 °C eine signifikante Erhöhung der Viskosität registriert. Kalorimetrische Untersuchungen ergaben beim Aufheizen eine endotherme Phasenumwandlung bei 101 °C und beim Abkühlen eine exotherme Phasenumwandlung mit dem gleichen Betrag der Umwandlungsenthalpie bei 85 °C (Heizgeschwindigkeit 10 K min⁻¹). Offensichtlich kann die Phasenumwandlung zu dieser hochviskosen, optisch isotropen Phase signifikant unterkühlt werden, was auf eine Mesophase mit einem dreidimensionalen Gitter hinweist. Das Röntgenbeugungsbild dieser Mesophase ist durch zwei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich charakterisiert. Zusammen mit den anderen Beobachtungen (optische Isotropie, Viskosität, Unterkühlbarkeit) bestätigt das das Vorliegen einer kubischen Mesophase.

Die Vergrößerung der Zahl teilfluorierter Ketten führt also zur Phasensequenz $S_A \rightarrow Col_h \rightarrow Cub$. Da aber die Größe der polaren Molekülteile annähernd konstant bleibt, wird die Polar/apolar-Grenzfläche zwischen den mikrosegregierten Bereichen in dieser Reihenfolge immer stärker negativ gekrümmt. Da eine weitere Krümmung zylindrischer Grenzflächen zu Sphäroiden führt, sollte das kubische 3D-Gitter der Verbindung **3F** aus sphäroidischen Teilchen aufgebaut sein, in deren Zentren die polaren Molekülteile lokalisiert sind (invers micellar kubische Phase, Cub_{12}). Um diese Phasenzuordnung zu bestätigen, untersuchten wir binäre Mischungen der Verbindungen **1F** und **3F** mit unterschiedlicher Konzentration der Mischungspartner polarisationsmikroskopisch. Die Ergebnisse sind im Phasendiagramm von Abbildung 1 zusammengefasst. Die wichtigste Beobachtung ist, dass ein breites Gebiet ($X_{3F} = 0.15 - 0.85$) einer columnaren Mesophase (zylindrische Aggregate) zwischen der smektischen Phase von **1F** (planare Aggregate) und der kubischen Phase von **3F** induziert wird. Da der Betrag der Polar/apolar-Grenzflächenkrümmung durch Zugabe von **1F** verringert wird, müssen die die kubische Phase aufbauenden Aggregate stärker ge-

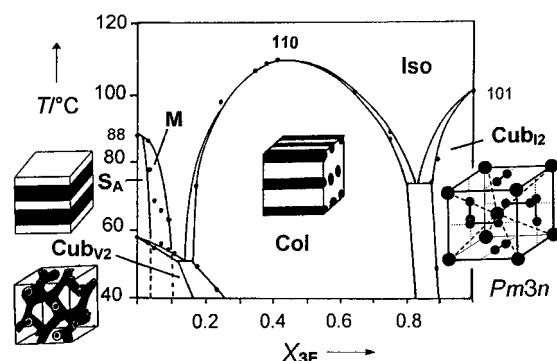


Abbildung 1. Phasendiagramm des binären Systems **1F/3F** und schematische Darstellung der Mesphasen; kristalline Phasen sind im Phasendiagramm nicht berücksichtigt. Abkürzungen: M = doppelbrechende Mesophase unbekannter Struktur^[14, 15]; Cub_{v2} = invers bicontinuerlich kubische Mesophase; die anderen Abkürzungen sind bei Tabelle 1 erläutert. In den abgebildeten Mesphasen entsprechen die schwarzen Bereiche den mikrosegregierten polaren Regionen. Als Beispiel für eine Cub_{v2} -Phase ist ein Gyroid-Labyrinth dargestellt; die reale Struktur kann aber davon abweichen. Die Positionen der Micellen im $Pm3n$ -Gitter der Cub_{12} -Phase sind als Punkte wiedergegeben (die Größe der Punkte spiegelt jedoch nicht die Micellengröße wider), wobei zwei Micellen eines Typs auf den Ecken und im Zentrum der Elementarzelle und sechs Micellen eines anderen Typs paarweise auf den Mittellinien der Flächen der Elementarzelle lokalisiert sind; letztere können auch eine nichtkugelförmige Gestalt haben.^[3c,d, 4a, 13]

krümmt sein als die zylindrischen Aggregate in der induzierten columnaren Phase. Dies bestätigt die vorgeschlagene invers micellare Struktur der kubischen Mesophase (Cub_{12} -Phase) der Verbindung **3F**.

Für derartige thermotrope Cub_{12} -Phasen wurden bisher fast ausschließlich $Pm3n$ -Gitter gefunden.^[3, 4, 11] Tatsächlich entspricht die relative Lage der Kleinwinkelreflexe in der kubischen Phase der Verbindung **3F** bei $\Theta = 1.57^\circ$ und 1.73° den relativen Positionen der intensivsten Reflexe anderer Cub_{12} -Phasen vom $Pm3n$ -Typ.^[3] Nimmt man ein solches $Pm3n$ -Gitter auch für **3F** an, können die Reflexe als 200- und 210-Reflexe indiziert werden, womit man einen kubischen Gitterparameter a_{cub} von 5.6 nm berechnen kann. Die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle kann mit der Gleichung $n = a_{cub}^3 (N_A/M) \rho$ (N_A = Avogadro-Zahl, M = relative Molekulmasse) zu ca. 28 bestimmt werden, wenn man eine Dichte ρ von 1.4 g cm^{-3} ^[12] annimmt.

Auch wenn die genaue Gestalt der die $Pm3n$ -Phasen aufbauenden Aggregate noch nicht vollständig klar ist, gilt doch als sicher, dass deren Elementarzellen aus acht diskreten micellaren Aggregaten zweier unterschiedlicher Typen aufgebaut sind (siehe Abbildung 1).^[3c,d, 4a, 13] Zwei Micellen des einen Typs befinden sich in den Ecken und im Zentrum der Elementarzelle und bauen ein innenzentriertes Untergitter auf. Sechs Micellen des anderen Typs sind paarweise auf den Mittellinien der Flächen des Würfels lokalisiert (siehe Abbildung 1). Die 28 Moleküle müssen also auf 8 Micellen verteilt sein, die die Elementarzelle bilden. Das kubische Gitter sollte demzufolge aus micellaren Aggregaten aufgebaut sein, die jeweils aus drei bis vier Molekülen **3F** bestehen. Dies bedeutet, dass die Einzelmoleküle zu einer im Durchschnitt konischen Gestalt deformiert sind.

Eine detailliertere Analyse des binären Phasendiagramms (Abbildung 1) ergab weiterhin, dass im Bereich hoher Kon-

zentration an **1F** ($X_{3F}=0.10-0.15$) neben der induzierten columnaren Mesophase eine weitere, optisch isotrope Mesophase auftritt. Unterhalb ca. 50°C ist diese isotrope Phase hoch viskos (plastisch), was ebenfalls auf das Vorliegen einer kubischen Mesophase hindeutet. Da diese kubische Phase zwischen einer smektischen und einer invers columnaren Phase auftritt, sollte es sich bei ihr – in Analogie zu lyotropen Systemen – um eine invers bikontinuierlich kubische Phase, bestehend aus interpenetrierenden Netzwerken verzweigter Säulen, handeln. Die verzweigten Säulen enthalten wiederum die polaren Regionen und sind von einem unpolaren Kontinuum der teilfluorierten Ketten umgeben (Cub_{V2}).^[14]

In Bereichen mit noch geringerer Konzentration an **3F** ($X_{3F}=0.05-0.10$), unmittelbar neben der smektischen Phase, kann die Induktion einer zusätzlichen doppelbrechenden Mesophase (M) beobachtet werden. An einer verriebenen Probe dieser Mesophase wurden polarisationsmikroskopisch stets helle, homogen orientierte Bereiche gefunden, wohingegen dunkle, homeotrop orientierte Bereiche nicht nachgewiesen werden konnten. Wir nehmen an, dass es sich bei dieser Phase um eine weitere Zwischenphase mit einem zweidimensionalen oder dreidimensionalen Gitter handelt.^[15]

Diese Beobachtungen zeigen, dass eine Vielfalt vollständig unterschiedlicher Mesphasen durch Selbstorganisation von Molekülen mit einer – durch die tetraedrische Zentraleinheit vorgegebenen – sternförmigen, nichtmesogenen Molekülgeometrie realisiert werden können. Da die Moleküle flexibel sind, können ganz verschiedene Konformationen eingenommen werden. Die tatsächliche Durchschnittskonformation kann sich also im Prozess der Selbstorganisation ändern. Dabei sind Konformationen begünstigt, welche die von den Polar/apolar-Grenzflächen vorgegebenen Räume am besten ausfüllen können. Die Geometrie der Grenzflächen wiederum kann durch Veränderung der Volumina der inkompatiblen Segmente gesteuert werden. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu klassischen thermotropen Flüssigkristallen und auch zu den von keilförmigen oder konischen amphiphilen oder dendritischen Molekülen gebildeten Mesphasen. Bei diesen Molekülen wird die Selbstorganisation zu bestimmten Mesphasen zusätzlich durch eine inhärent vorgegebene komplementäre Molekülgestalt begünstigt.^[3, 4]

Dass die fluorierten Verbindungen **1F–3F** generell eine höhere Mesphasenstabilität aufweisen als die verwandten Kohlenwasserstoffe **1H–3H** sollte hauptsächlich durch den vergrößerten intramolekularen Polaritätskontrast der inkompatiblen Molekülsegmente begründet sein. Der größere Querschnitt^[16] fluorierter Alkylketten sollte für den Übergang von der columnaren zur micellar kubischen Phase bei Ersatz der Alkylketten der Verbindung **3H** durch die teilfluorierten Ketten verantwortlich sein. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass **3F** das erste fluorierte Molekül mit einer thermotropen, micellar kubischen Mesophase ist. Darüber hinaus konnte mit der Phasensequenz $\text{S}_\text{A} \leftrightarrow (\text{M}) \leftrightarrow \text{Cub}_{V2} \leftrightarrow \text{Col}_{h2} \leftrightarrow \text{Cub}_{l2}$ erstmals die gesamte Folge inverser lyotroper Phasen von Amphiphil/Solvans-Systemen in einem lösungsmittelfreien System realisiert werden, welches nur aus zwei unterschiedlichen niedermolekularen Blockmolekülen besteht. Diese Resultate zeigen, dass es tatsächlich möglich ist, alle Mesphasentypen (smektisch,

columnar, bikontinuierlich kubisch und micellar kubisch) ohne die klassischen Konzepte von Rigidität, Formanisotropie und Amphiphilie^[17] zu realisieren. Weiterhin stellen diese neuen Moleküle einen Übergang zwischen den klassischen niedermolekularen Amphiphilen und den Blockcopolymeren dar.

Experimentelles

Zur Synthese von **1F** und **3F** wurden die geeignet substituierten Benzoesäuren (1.2 mmol), *N*-Cyclohexyl-*N'*-(2-morpholinoethyl)carbodiimid-methyl-*p*-toluolsulfonat (1.4 mmol, 0.61 g) und eine katalytische Menge 4-Dimethylaminopyridin (10 mg) zu einer Suspension von Pentaerythrit (0.3 mmol, 41 mg) in einer 1:1-Mischung aus wasserfreiem CH_2Cl_2 und Freon 113 (40 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 72 h bei 20°C gerührt und anschließend einmal mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 (20 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt mittels präparativer fliehkraftvermittelter Dünnschichtchromatographie (Chromatotron, Harrison Research) mit CHCl_3 gereinigt.

1F: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 1.74-2.25$ (m, 24 H, CH_2), 4.04 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.7$ Hz, 8 H, OCH_2), 4.62 (s, 8 H, CCH_2), 6.83 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz, 8 H, H_{ar}), 7.92 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.0$ Hz, 8 H, H_{ar}); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 18.14$ (CH_2), 29.46 (CH_2), 31.56 (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 22.4$ Hz, CH_2CF_2), 43.99 (quart. C), 64.41 (CH_2OOC), 68.39 (OCH_2), 115.24 (HC_{ar}), 123.08 (HC_{ar}), 132.87 (C_{ar}), 164.01 (C_{ar}), 166.94 (C=O); $^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3 , 25°C, CF_3Ph): $\delta = -82.42$ (t, $^3J(\text{F},\text{F}) = 9.1$ Hz, 12 F, CF_3), -116.00 (t, $^3J(\text{F},\text{H}) = 14.7$ Hz, 8 F, CF_2CH_2), -123.52 (br.s, 8 F, CF_2), -124.48 (br.s, 8 F, CF_2), -125.14 (br.s, 8 F, CF_2), -127.72 (br.s, 8 F, CF_2); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{75}\text{H}_{56}\text{F}_{52}\text{O}_{12}$ (2113): C 41.49; H 2.67; gef. C 41.40, H 2.92

3F: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 1.7-2.3$ (m, 72 H, CH_2), 3.92–3.99 (m, 24 H, OCH_2), 4.64 (s, 8 H, CCH_2), 7.17 (s, 8 H, H_{ar}); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): $\delta = 18.12$ (CH_2), 29.64 (CH_2), 30.57 (CH_2), 31.69 (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 22.4$ Hz, CH_2CF_2), 43.99 (quart. C), 65.00 (CH_2OOC), 69.44 (OCH_2), 109.11 (C_{ar}), 125.35 (C_{ar}), 143.57 (C_{ar}), 153.78 (CH_{ar}), 166.69 (C=O); $^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3 , 25°C, CF_3Ph): $\delta = -82.73$ (br.s, 36 F, CF_3), -116.38 (m, 24 F, CH_2CF_2), -123.78 (br.s, 24 F, CF_2), -124.47 (br.s, 24 F, CF_2), -125.31 (br.s, 24 F, CF_2), -128.03 (br.s, 24 F, CF_2); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{153}\text{H}_{112}\text{F}_{156}\text{O}_{20}$ (5234): C 35.11; H 2.16; gef. C 34.91, H 2.23.

Eingegangen am 11. März 1999 [Z13145]
veränderte Fassung am 22. September 1999

- [1] Übersicht: J. M. Seddon, R. H. Templer in *Handbook of Biological Physics*, Vol. 1 (Hrsg.: R. Lipowsky, E. Sackmann), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 97.
- [2] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**, S. 24.
- [3] a) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 237; b) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Müller, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 427; c) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2087; d) K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 529.
- [4] a) V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1539; b) S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science* **1997**, 278, 449; c) V. Percec, C.-H. Ahn, W.-D. Cho, A. M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Möller, S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8619.
- [5] a) A. Pegenau, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 2563; b) A. Pegenau, P. Göring, S. Diele, C. Tschierske, *Eur. J. Chem.* **1999**, 5, 1643.

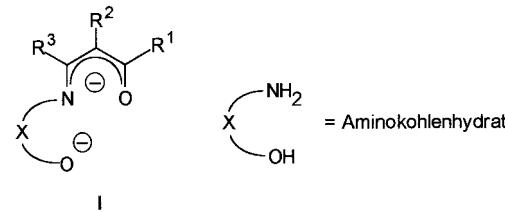
- [6] Bei allen bisher beschriebenen flüssigkristallinen Pentaerythritderivaten war die Mesogenität durch ausgedehnte formanisotrope (calamitische, scheibenförmige oder keilförmige) Strukturelemente bedingt; calamitische Einheiten: R. Eidenschink, F.-H. Kreuzer, W. H. de Jeu, *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 879; K. Zab, D. Joachimi, O. Agert, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 489; J. Andersch, S. Diele, D. Lose, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 103; K. Praefcke, P. Psaras, A. Eckert, *Liq. Cryst.* **1993**, 13, 551; scheibenförmige Einheiten: J. L. Schulte, S. Laschat, V. Vill, E. Nishikawa, H. Finkelmann, M. Nimitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 4, 2499; keilförmige Einheiten: J. Malthéte, *New J. Chem.* **1996**, 20, 925.
- [7] Einige lineare Oligoalkylenamide ohne inhärente Möglichkeit zur Wassertoffbrückenbindung bilden columnare oder smektische Mesophasen: U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 607.
- [8] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.
- [9] a) C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russell, L. E. Depero, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 1783; b) T. Doi, Y. Sakurai, A. Tamatani, S. Takenaka, S. Kusabashi, Y. Nishihata, H. Terauchi, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 169; c) H. T. Nguyen, G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, R. J. Twieg, K. Betterton, *Liq. Cryst.* **1991**, 10, 389; d) S. Pensec, F.-G. Tournilhac, P. Bassoul, *J. Phys. II France* **1996**, 6, 1597; e) S. V. Arehart, C. Pugh, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3027; f) S. Takenaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1748; g) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, K. Smith, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 164; h) U. Dahn, C. Erdelen, H. Ringsdorf, R. Festag, J. H. Wendorff, P. A. Heiney, N. C. Maliszewskyj, *Liq. Cryst.* **1995**, 19, 759; i) V. Percec, D. Schlüter, Y. K. Kwon, J. Blackwell, M. Möller, P. J. Slanger, *Macromolecules* **1995**, 28, 8807; j) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9855.
- [10] A. Pegenau, X. H. Cheng, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *New J. Chem.* **1999**, 23, 465.
- [11] Bisher wurde nur in einem Fall eine Phasenumwandlung von einer thermotropen *Pm3n*-Phase in eine andere kubische Phase erwähnt; siehe Lit. [4c].
- [12] Ca. 61 % des Molekülvolumens von **3F** belegen die Perfluoralkylketten (berechnet über Volumeninkremente; siehe: A. Immirzi, B. Perini, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, 33, 216). Für diesen Teil wurde die Dichte von Perfluorhexan ($\rho = 1.682 \text{ g cm}^{-3}$) zugrunde gelegt. Für die verbleibenden 39% wurde eine Dichte von 1.0 g cm^{-3} angenommen, was zu dem Durchschnittswert von 1.4 g cm^{-3} führte.
- [13] a) J. Charvolin, J. F. Sadoc, *J. Phys. (Paris)* **1988**, 49, 521; b) K. Fontell, K. K. Fox, E. Hansson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, 1, 9; c) R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik, V. Luzzati, *J. Mol. Biol.* **1992**, 225, 137; d) H. Delacroix, T. Gulik-Krzywicki, P. Mariani, V. Luzzati, *J. Mol. Biol.* **1993**, 229, 526; e) P. Saka, J. M. Seddon, R. H. Templer, R. J. Mirkin, G. J. T. Tiddy, *Langmuir* **1997**, 13, 3706.
- [14] Die Bildung der Cub_{v2} -Phase aus der S_A -Phase und aus der M-Phase ist kinetisch gehindert. Daher kann die M-Phase bis auf Raumtemperatur unterkühlt werden, wobei sich die kubische Phase nur langsam bildet. Bei deren Aufheizen findet man bei $54-56^\circ\text{C}$ den Übergang in die M-Phase.
- [15] Diese Phase könnte entweder eine zweidimensional modulierte S_A -Phase (Bänderstruktur) oder eine nichtkubische 3D-Mesophase, z. B. eine tetragonale Phase, sein: A. M. Levelut, B. Donnio, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 753; M. C. Holmes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, 3, 485. Wegen der relativ geringen Viskosität scheint eine Bänderphase wahrscheinlicher. In einer solchen Phase sind die smektischen Schichten in regelmäßigen Abständen zu bandförmigen Segmenten aufgebrochen, wobei die Bänder in einem 2D-Gitter angeordnet sind.
- [16] B. E. Smart in *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow), Plenum, New York, **1994**, S. 57.
- [17] Im weiteren Sinne sind auch die Verbindungen **1H-3H** und **1F-3F** amphiphil, da sie aus inkompatiblen Einheiten aufgebaut sind. Im Unterschied zu klassischen Amphiphilen können die Mesophasen der Verbindungen **1F-3F** jedoch nicht durch Zugabe protischer Lösungsmittel beeinflusst werden.

Neue Bausteine zum Design von Mehrkern-Kupferkomplexen auf der Basis von Aminokohlenhydraten**

Rainer Wegner, Michael Gottschaldt, Helmar Görls, Ernst-G. Jäger* und Dieter Klemm*

Professor Dirk Walther zum 60. Geburtstag gewidmet

Kupfer ist neben Eisen das wichtigste Biometall für die Bindung, den Transport und die Aktivierung von molekularem Sauerstoff. Kupferhaltige Oxidasen für die Vierelektronenreduktion von Sauerstoff leiten sich meist von zweikernigen (z. B. Catecholoxidase^[1]) oder mehrkernigen Aktivzentren (z. B. Ascorbatoxidase^[2]) ab. Die große biologische Bedeutung derartiger Kupferkomplexe hat intensive Studien an mehrkernigen Modellverbindungen ausgelöst.^[3] Unser Konzept zum Design mehrkerniger Komplexe sieht vor, anstelle der im biologischen System als „Rückgrat“ dienenden Proteine strukturell modifizierte Aminoderivate von Kohlenhydraten zu verwenden und das Metall über dreizähnige, anionische Ligandstrukturen des allgemeine Typs **I** anzubinden.



Die protonierten Formen derartiger Chelatliganden **I** sind durch Kondensation von Hydroxyalkylaminen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen allgemein leicht zugänglich. Bereits an den ersten Prototypen^[4] wurde die hohe Tendenz ihrer Metallkomplexe zu koordinativer Absättigung unter Bildung zwei- oder vierkerniger Komplexe nachgewiesen.^[5] Besondere Aufmerksamkeit fanden die Kupferkomplexe^[5-16] wegen der stark vom Chelatliganden abhängigen, magnetischen Wechselwirkungen ihrer Metallzentren. Zur Steuerung der für katalytische Reaktionen solcher Komplexe wichtigen Eigenschaften, wie des Redoxverhaltens und der Lewis-Acidität der Zentralatome, eignen sich sowohl die Substituenten R^1-R^3 als auch die Brücken X .^[17]

[*] Prof. Dr. E.-G. Jäger, Dr. R. Wegner, Dr. H. Görls
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
August-Bebel-Strasse 2, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-948102
E-mail: cej@rz.uni-jena.de

Prof. Dr. D. Klemm, M. Gottschaldt
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität
Humboldtstraße 10, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-948202
E-mail: c5koan@rz.uni-jena.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 436 „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“), vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Thüringer Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kultur gefördert.