

Chirale Silica-Spiralen durch Sol-Gel-Polykondensation von Tetraethoxysilan in einem Cholesterin-Organogel-System

Jong Hwa Jung, Yoshiyuki Ono und Seiji Shinkai*

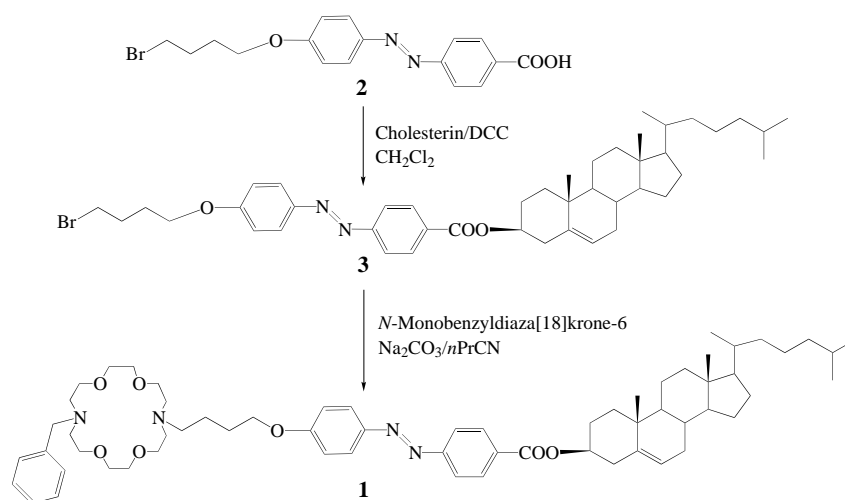
Die Entwicklung neuer organischer Gelbildner, die verschiedene organische Lösungsmittel gelieren können, ist zu einem intensiv bearbeiteten Forschungsgebiet geworden.^[1–11] Diese Organogele sind besonders deswegen interessant, weil sie sich von Polymergelen unterscheiden. Für die Gelierungsphänomene sind hier faserige Aggregate verantwortlich, die aus niedermolekularen Verbindungen durch nichtkovalente Wechselwirkungen gebildet werden. Die verschiedenen Überstrukturen der Xerogele spiegeln daher die Monomerstruktur jedes Gelbildners wider. Daher wird das Studium der Organogele als neues Gebiet der supramolekularen Chemie betrachtet.^[11]

Kürzlich wurde entdeckt, dass einige Cholesterinderivate sogar Tetraethoxysilan (TEOS) gelieren können, woraus mittels Sol-Gel-Polykondensation ein Silicamaterial erhalten wird.^[12, 13] Die Sol-Gel-Polykondensation gelierter TEOS-Lösungen liefert neuartige Silicamaterialien mit einer Hohlfaserstruktur, denn die Organogelfasern wirken beim TEOS-Polykondensationsprozess als Template, um die herum sich Röhren bilden.^[12, 13] Es sollte somit möglich sein, die einzigartigen Überstrukturen von Organogelfasern in Strukturen des Silicamaterials zu übersetzen: Überstrukturen organischer Aggregate, die vorübergehend durch nichtkovalente Wechselwirkungen entstehen, sollten im anorganischen Silicamaterial permanent fixiert werden können. Später wurde bewiesen, dass eine positive Ladung in den Organogelfasern zur Transkription der Organogelüberstruktur in die Struktur des Silicamaterials unverzichtbar ist.^[13] Diese Voraussetzung kann mit einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem oligomeren „anionischen“ Silicamaterial und den „kationischen“ Organogelfasern während des Sol-Gel-Polykondensationsprozesses erklärt werden.

Organogelfasern aus Gelbildnern auf Cholesterinbasis weisen oft eine helicale Struktur auf.^[3, 7] Dies brachte uns auf den Gedanken, die helicale Organogelfaserstruktur auf das anorganische Silicamaterial zu übertragen. Wir haben allerdings bemerkt, dass diese Systeme beim Vorliegen einer kationischen Gruppe schlechter gelieren und nur selten eine Helixstruktur bilden.^[12] Zur Lösung dieses Dilemmas kamen wir auf die Idee, die positive Ladung in Form einer Metall-Kronenether-Einheit einzubauen. Wir entwarfen daher die

Verbindung **1** (Schema 1), die ein Cholesterin-Gerüst als chiralen, aggregatbildenden Teil und eine Azakronenether-Einheit zur Metallbindung aufweist.^[14] Wir fanden, dass **1** nicht nur verschiedene organische Lösungsmittel geliert, sondern bei der Sol-Gel-Polykondensation von TEOS in Gegenwart von Metallkationen auch als Template zur Bildung eines neuartigen chiralen spiralförmigen Silicamaterials wirkt. Es handelt sich hierbei um eines der sehr seltenen Beispiele für den Aufbau von „Chiralität“ in einem anorganischen Silicamaterial durch die Organogel-Template-Methode.^[15]

Verbindung **1** (Schmp. 113.3–115.2 °C) wurde nach Schema 1 synthetisiert und IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert. Für 17 organische Lösungsmittel, die jeweils



Schema 1. Synthese von **1**. DCC = Dicyclohexylcarbodiimid.

$5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ **1** enthielten, wurde die Gelbildungsfähigkeit bestimmt.^[16] Wie in Tabelle 1 zusammengefasst ist, kann **1** 8 der 17 Lösungsmittel gelieren und ist somit ein vielseitiger Gelbildner für organische Solventien. Für Alkohole ist seine Gelbildungsfähigkeit generell ausgezeichnet.

Zur Charakterisierung der Chiralität des Organogels wurde das Circular dichroismus (CD)-Spektrum des aus **1** ohne und in

Tabelle 1. Die Gelbildungsfähigkeit^[a] von **1** in organischen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Ergebnis ^[b]	Lösungsmittel	Ergebnis ^[b]
Methanol	I	Aceton	I
Ethanol	I	Acetonitril	I
1-Propanol	G	Cyclohexan	PG
1-Butanol	G	Methylcyclohexan	PG/R
<i>tert</i> -Butylalkohol	G	Acetanhydrid	G
Isobutanol	G	Essigsäure	S
1-Octanol	G	Dichlormethan	S
Dimethylsulfoxid	G		
1,2-Diaminoethan	PG		
1,3-Diaminopropan	G		

[a] Die Konzentration des Gelbildners betrug 5.0 Gew.-%. [b] G = Bildung eines stabilen Gels bei Raumtemperatur; I = Bildung eines unlöslichen Niederschlags; PG = partielle Gelbildung; R = Umkristallisation; S = Bildung einer Lösung.

[*] Prof. Dr. S. Shinkai, Dr. J. H. Jung, Y. Ono
Chemotransfiguration Project
Japan Science and Technology Corporation (JST)
2432 Aikawa, Kurume, Fukuoka 839-0861 (Japan)
Fax: (+81) 942-39-9012
E-mail: seijitcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

Gegenwart von AgNO_3 oder CsClO_4 gebildeten Organogels gemessen (Abbildung 1). Weil in den CD-Spektren die λ -Werte bei einer Elliptizität θ von 0 (365 bzw. 358 nm in

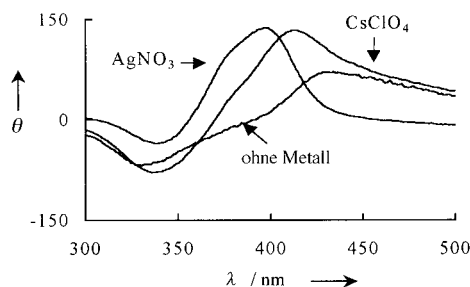


Abbildung 1. CD-Spektren von **1** ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) in 1-Butanol ohne und mit CsClO_4 ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) oder AgNO_3 ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; die Konzentrationen sind für die Gelphase angegeben). Die zur Gelierung erforderliche Konzentration von **1** in 1-Butanol war so groß, dass die CD-Spektren nicht mit konventionellen optischen Zellen aufgenommen werden konnten. Sie wurden an einer dünnen Schicht des Gels gemessen, die sich zwischen zwei Glasplatten befand. Die Elliptizität θ ist daher in willkürlichen Einheiten angegeben.

Gegenwart von $3.15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ CsClO_4 bzw. AgNO_3 sehr nahe beim Absorptionsmaximum λ_{max} (360 nm) liegen, kann man diese Banden als positive Exciton-Kopplungsbanden betrachten: Die Verbindung **1** bildet Aggregate, in denen die Dipole der chromophoren Azobenzoleinheiten im Uhrzeigersinn ausgerichtet sind (d.h., das Aggregat ist *R*-konfiguriert). Ohne Metallsalz war das Gel zwar CD-aktiv, aber das Spektrum zeigte keine eindeutige Exciton-Kopplungsbande.

Abbildung 2 zeigt Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Bilder der Xerogele, die nach einer Gefrier-Abpump-Methode aus den Gelphasen-Lösungen von **1** in *tert*-Butylalkohol unterhalb der Sol-Gel-Phasenübergangstemperatur erhalten wurden ($[\mathbf{1}] = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).^[17] Ohne Metallsalz liegen hauptsächlich filmartige Lamellen mit z.T. pseudo-zyklischer Struktur vor (Abbildung 2A). In Gegenwart von AgNO_3 oder CsClO_4 entstehen sowohl die Faser- als auch die Lamellenstruktur (Abbildung 2B bzw. C). Zusammen mit den CD-Spektren weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass die Exciton-Kopplungsbande durch die Chiralität der Faserstruktur hervorgerufen wird.

Die Sol-Gel-Polykondensation von TEOS wurde in der Gelphase von **1** ohne und mit AgNO_3 oder CsClO_4 durchgeführt. Eine typische Mischung enthält 1-Butanol (98 mg), TEOS (16 mg), Wasser (5.7 mg) und Benzylamin (5.6 mg) als Katalysator. Diese Mischung wurde einen Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen. Abbildung 3 zeigt die REM-Bilder, die anschließend aufgenommen wurden. Das Silicamaterial, das ohne Metallsalz erhalten wurde, wies die gewöhnliche, wenig beeindruckende körnige Struktur auf, die auch bei der konventionellen TEOS-Polykondensation in Lösung entsteht (nicht gezeigt). Zwei Schlussfolgerungen lassen sich aus diesen Befunden ziehen: 1) Die positive Ladung ist für die Transkription der Organogelstruktur in die Struktur des Silicamaterials unverzichtbar,^[12, 14] und 2) die ohne Metallsalz gebildeten Aggregate sind, wie aus dem CD-Spektrum in Abbildung 1 ersichtlich ist, nicht ausreichend orientiert, um die Struktur des Silicamaterials zu beeinflussen.

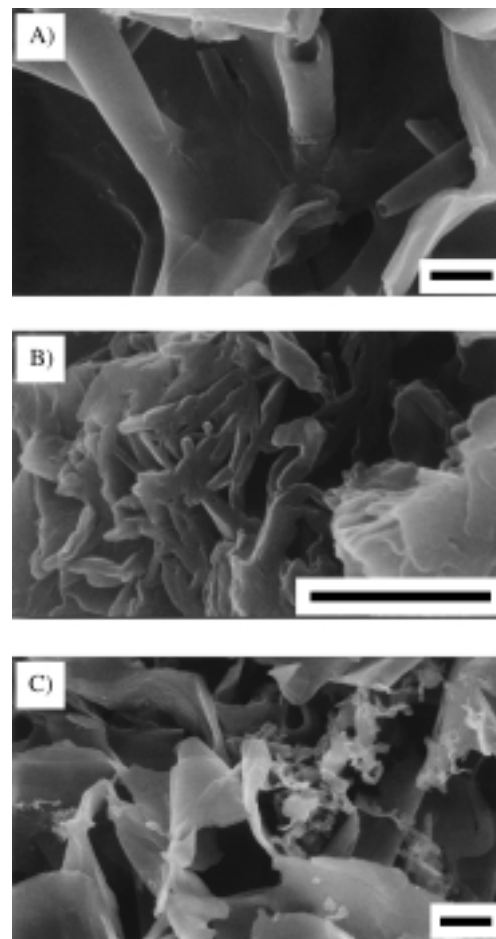


Abbildung 2. REM-Bilder der Xerogele, die aus der Gelphasen-Lösung von **1** ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) in *tert*-Butylalkohol ohne (A) und mit AgNO_3 ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) (B) oder CsClO_4 ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) (C) erhalten wurden. Das Gel wurde zunächst mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und das Lösungsmittel dann im Vakuum bei 15°C abgezogen. Die Länge des Balkens entspricht jeweils $1.5 \mu\text{m}$.

Demgegenüber weist das Silicamaterial, das in Gegenwart von AgNO_3 erhalten wird, eine neuartige Spiralstruktur auf (Abbildung 3A). Soweit erkennbar, handelt es sich bei allen Spiralen um rechtsgängige Helices. Da die Exciton-Kopplungsbande des Organogels in Gegenwart von AgNO_3 ebenfalls auf *R*-Helizität hinweist, nehmen wir an, dass sich die mikroskopische Helizität in der makroskopischen widerspiegelt. Abbildung 3B zeigt das REM-Bild des Silicamaterials, das mit CsClO_4 erhalten wurde; auch hier zeigen sich gut gewachsene rechtsgängig-helicale Spiralen. In diesem Bild erkennt man darüber hinaus eine filmartige Struktur, die vermutlich dadurch entstanden ist, dass die Lamellenstruktur des Organogels, die ebenfalls in Abbildung 2C zu sehen ist, übertragen wurde. Das mit NaClO_4 oder KClO_4 gebildete Silicamaterial (nicht gezeigt) weist eine Hohlfaserstruktur auf, wie sie bereits zuvor beschrieben wurde,^[12, 14] die Spiralstruktur wurde unter diesen Bedingungen nicht gebildet.

Dass die Organogelfasern tatsächlich als Templat für das Wachstum von Silica-Spiralen fungieren, zeigen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bilder, die nach dem zur Entfernung von **1** durchgeführten Calcinieren aufgenommen wurden.^[12, 14] Bei den Spiralen handelt es sich demnach um

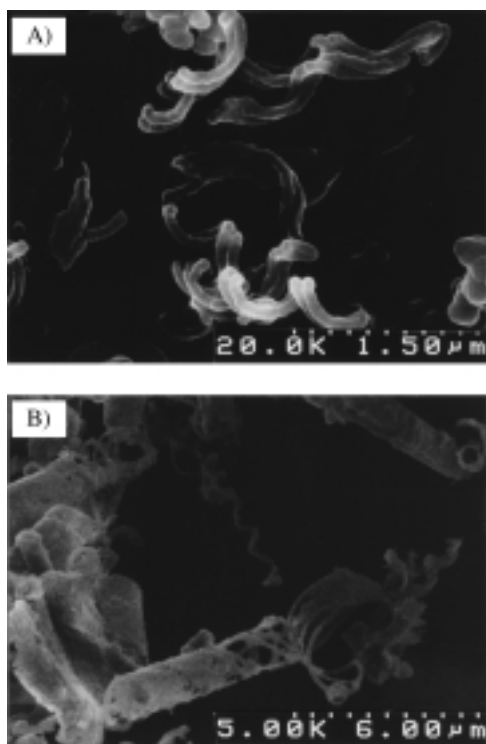


Abbildung 3. REM-Bilder des mit **1** ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) in Gegenwart von A) AgNO_3 ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) und B) CsClO_4 ($5.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) erhaltenen Silica-Spiralen vor dem Calcinieren. Eine ähnliche Struktur liegt auch nach dem Calcinieren vor, was darauf hinweist, dass die Organogelfasern vom Silicamaterial umgeben sind.

Röhren mit einem Innendurchmesser von 25–50 nm (Abbildung 4). Diese Ergebnisse stützen die Vorstellung, dass anionische oligomere Siloxane an den metallhaltigen, kationischen Organogelfasern adsorbiert werden und auf diese Weise die Chiralität der Organogelfasern auf die Silica-Spiralen übertragen wird.

Die Sol-Gel-Polykondensation von TEOS in der durch einen Cholesterin-Gelbildner mit einer Azakronenether-Einheit erhaltenen Gelphase liefert einzigartige rechtsgängig-helicale Silica-Spiralen. Dies ist ein sehr seltenes Beispiel für die Übertragung von Chiralität auf ein anorganisches Material. Die Ergebnisse verdeutlichen die Vielseitigkeit der Templatmethode beim Aufbau unterschiedlichster Silica-Strukturen.^[15]

Eingegangen am 1. Oktober 1999 [Z14089]
veränderte Fassung am 27. Dezember 1999

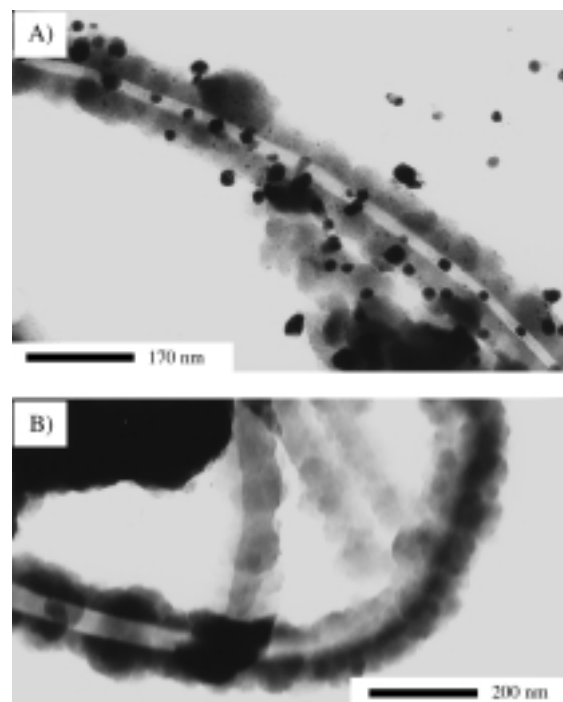


Abbildung 4. TEM-Bilder der mit **1** in Gegenwart von A) AgNO_3 (bei den Kügelchen handelt es sich um Silberpartikel) und B) CsClO_4 erhaltenen Silica-Spiralen nach dem Calcinieren (4 h bei 500 °C an der Luft). Die Zusammensetzung des Silicamaterials aus dem Experiment mit CsClO_4 wurde durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse bestimmt: Si 45.45, O 44.34, Cs 9.32 Gew.-%.

- [1] a) E. J. de Vries, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 238; b) M. de Loos, J. van Esch, I. Stokroos, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12675.
- [2] M. Aoki, K. Nakasima, H. Kawabata, S. Tsutsui, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 347.
- [3] a) K. Hanabusa, K. Okui, K. Karaki, T. Koyoma, H. Shirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1371; b) K. Hanabusa, A. Kawakami, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1997**, 191, zit. Lit.; c) K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2086; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1499.
- [4] J.-E. S. Sohna, F. Fages, *Chem. Commun.* **1997**, 327.
- [5] E. Ostun, P. Kamaras, R. G. Weiss, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1324, zit. Lit.
- [6] P. Terech, I. Furman, R. G. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9558, zit. Lit.

- [7] K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto, K. Ueda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6664, zit. Lit.
- [8] T. D. James, K. Murata, T. Harada, K. Ueda, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 273.
- [9] S. W. Jeong, K. Murata, S. Shinkai, *Supramol. Sci.* **1996**, 3, 83.
- [10] T. Brotin, R. Utermohlen, F. Fages, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 416.
- [11] Übersichten: a) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, 3133; b) S. Shinkai, K. Murata, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 485.
- [12] a) Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1998**, 1477; b) Y. Ono, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1999**, 23.
- [13] a) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, 396, 152; b) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56; c) E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2154; d) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [14] J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1289.
- [15] Mehrere anorganische Materialien mit helicalen Strukturen sind bekannt, aber keines wurde unter Verwendung eines chiralen Templates, wie im hier vorgestellten Beispiel, hergestellt. a) K. Robbie, M. J. Brett, A. Lakhtakia, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, 13, 2991; b) Y. Akiyama, F. Mizukami, Y. Kiyozumi, K. Maeda, H. Izutsu, K. Sakaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 111, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1420; c) H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1997**, 386, 692.
- [16] Experimentelle Einzelheiten zur Untersuchung der Gelbildungsfähigkeit und zur Herstellung der Xerogele sind in Lit. [7] beschrieben.
- [17] Weil zur Herstellung der Xerogele für die REM eine Gefrier-Abpump-Methode angewendet wurde, wurde hier *tert*-Butylalkohol (Schmp. 25.7 °C) statt 1-Butanol (Schmp. –90 °C) als Lösungsmittel verwendet.