

Auch mit starrer Peripherie und flexiblem Kern ist discotisch flüssig-kristallines Verhalten möglich, wie dieser Makrocyclus beweist. Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

**Alkylsubstituierte formtreue Makrocyclen:
der erste discotische Flüssigkristall mit starrer
Peripherie und flexibler Kern****

Sigurd Höger,* Volker Enkelmann, Klaus Bonrad und
Carsten Tschierske

Professor Gerhard Wegner zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor mehr als zwanzig Jahren fanden Chandrasekhar et al., dass scheibenförmige Moleküle, die aus einem flachen, starren Kern und nach außen weisenden, flexiblen Seitenketten aufgebaut sind (Discoten, Abbildung 1a), columnare, thermotrope Mesophasen bilden können.^[1] Später wurden diese Mesophasen auch bei Molekülarchitekturen nachgewiesen, die von denen der klassischen Discoten abweichen.^[2] Makrocyclische Verbindungen bieten zusätzlich die Möglichkeit, dass Kanalstrukturen entstehen, wenn ihr Rückgrat nicht

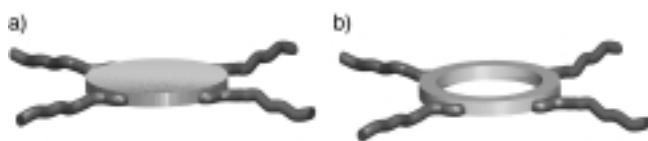
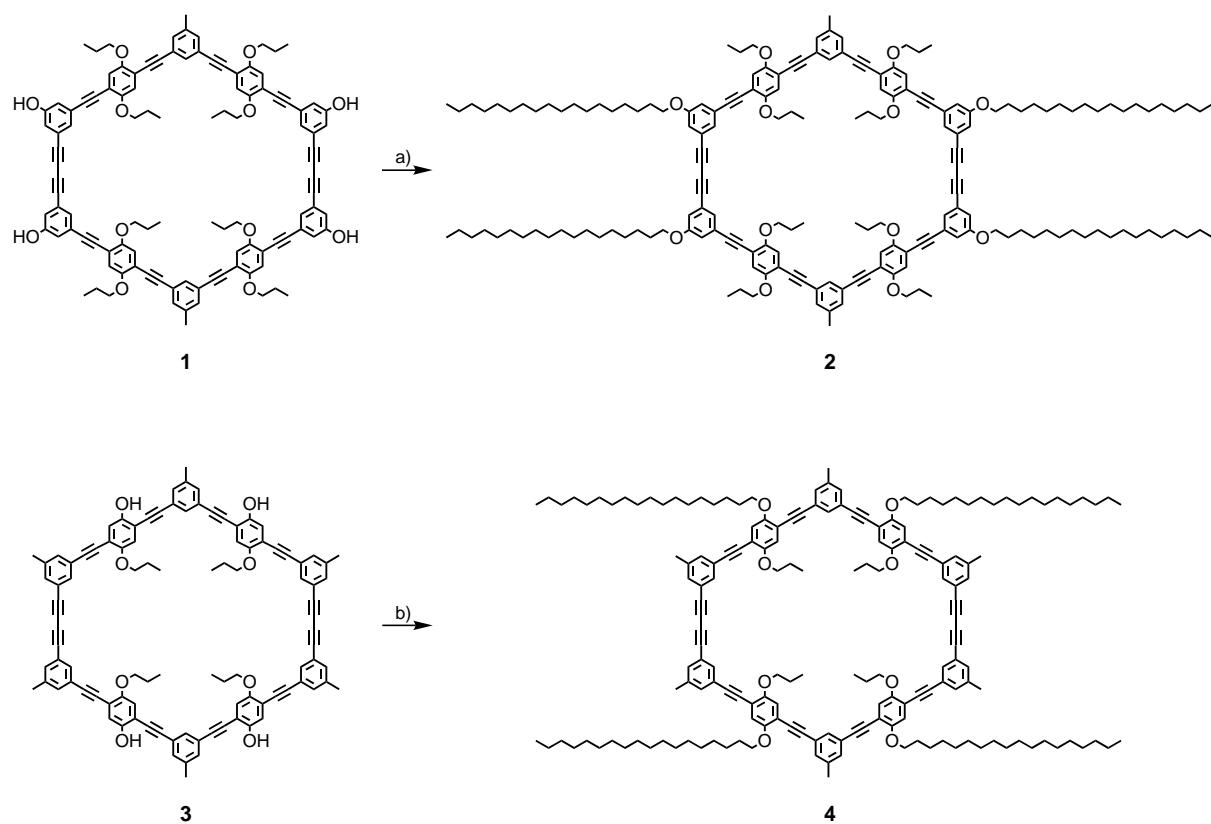


Abbildung 1. Bauprinzip scheiben- (a) und ringförmiger Moleküle (b), die Mesophasen bilden können.

kollabiert vorliegt.^[3] Bei flexiblen Cyclen kann dies durch die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen erreicht werden,^[4, 5] bei formtreuen Cyclen ist der Hohlraum notwendig vorgegeben (Abbildung 1b).

Als Teil unserer Arbeiten zu Synthese und Eigenschaften formtreuer makrocyclischer Amphiphile untersuchten wir auch deren nichtpolare Derivate **2** und **4**.^[6] **2** ist durch Alkylierung des entsprechenden Phenols **1** mit 1-Octadecylbromid unter basischen Bedingungen zugänglich (Schema 1).



Schema 1. Synthese der nichtpolaren Amphiphilderivate **2** und **4**. a) 1-Octadecylbromid, K_2CO_3 , DMF, $70^\circ C$, 4 d (14 %); b) 1-Octadecanol, PPh_3 , THF, RT, 4 h (63 %).

[*] Dr. S. Höger, Dr. V. Enkelmann, Dr. K. Bonrad
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-100
E-mail: hoeger@mpip-mainz.mpg.de
Prof. Dr. C. Tschierske
Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, 06099 Halle (Deutschland)

[**] Ein Teil dieser Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert.
S.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft
Deutscher Chemiker (Dr. Hermann Schnell-Stiftung) für ihre Unter-
stützung.

Die Synthese von **4** gelang unter diesen Bedingungen nicht – nach Aufarbeitung wurde nur ein nicht genau charakterisierbares Produktgemisch erhalten. Dagegen erhält man beim Umsetzen von **3** mit 1-Octadecanol unter Mitsunobu-Bedingungen **4** in guten Ausbeuten (Schema 1).

Beide Moleküle sind in erster Näherung aus dem gleichen formtreuen Makrocyclus aufgebaut und unterscheiden sich lediglich in den Positionen, an denen die Octadecyl-Seitengruppen angebracht sind. Sowohl **2** als auch **4** entsprechen augenscheinlich den genannten Bauprinzipien für thermotrope Flüssigkristalle.^[7] Entgegen ersten Erwartungen ergab die

polarisationsmikroskopische Untersuchung von **2** aber, dass diese Verbindung bei ca. 220 °C isotrop schmilzt, und auch beim schnellen Abkühlen dieser Schmelze konnte keine für eine Mesophase typische Textur beobachtet werden.^[8] Im Gegensatz dazu ließ sich bei **4** das Auftreten einer thermotropen Phase bestätigen. Die Verbindung geht beim Erhitzen auf 185 °C in eine Mesophase ($\Delta H = 152.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) über, die bei 207 °C isotrop wird ($\Delta H = 0.73 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die beobachtete Schlierentextur (Abbildung 2) spricht für die Bildung einer

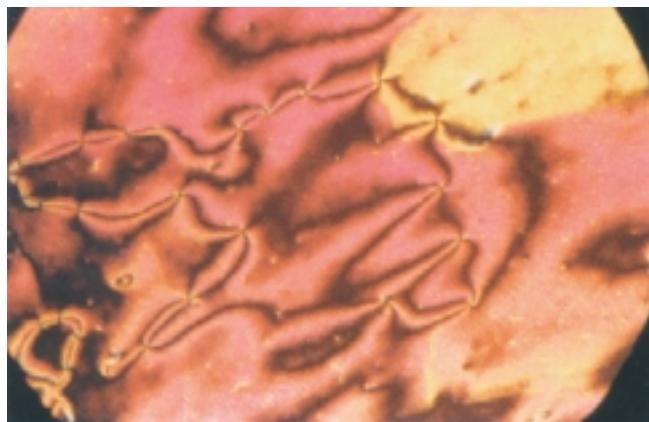


Abbildung 2. Polarisationsmikroskopisch betrachtete Textur von **4** bei 200 °C.

nematischen Phase. Dies ist in Einklang mit der Beobachtung, dass am Phasenübergang die Reflexe des kristallinen **4** verschwinden und nur noch ein breiter Reflex bei etwa 4.5 Å existiert, wie er bei dem für Flüssigkristalle und Flüssigkeiten typischen Streuverhalten von Paraffinketten zu erwarten ist.^[9]

Der deutliche Unterschied im thermischen Verhalten von **2** und **4** lässt sich durch die unterschiedliche molekulare Architektur erklären. Es ist anzunehmen, dass im festen Zustand die Innenräume der (solvatfrei vorliegenden) Makrocyclen mit Alkylketten gefüllt sind. Da diese in **2** nach außen weisen und eine Rückfaltung aus enthalpischen und entropischen Gründen sehr unwahrscheinlich ist, ist zu erwarten, dass der Hohlraum eines Ringes mit den Alkylketten benachbarter Ringe gefüllt ist. Die Hohlräume der Makrocyclen bewirken demnach eine Verzahnung der Moleküle („physikalische Vernetzungspunkte“). Anhand der Strukturformeln in Schema 1 würde man eigentlich für **4** ein ähnliches Verhalten erwarten. Dagegen belegt die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in **4** eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen Ringen und Alkylketten, wobei jedes Molekül seinen Hohlraum durch die *eigenen* Seitenketten auffüllt (Abbildung 3a).^[10] In diesem Fall sind die Moleküle beim Aufschmelzen der Alkylketten gegeneinander beweglich und können durch Parallelordnung der starren Makrocyclen die flüssigkristalline Phase bilden, während die mechanische Kupplung durch die intermolekulare Vernetzung in **2** erst beim vollständigen Aufschmelzen aufgehoben wird.^[11]

Es sei an dieser Stelle betont, dass der Makrocyclus im festen Zustand nicht planar ist. Daher sind die in Abbil-

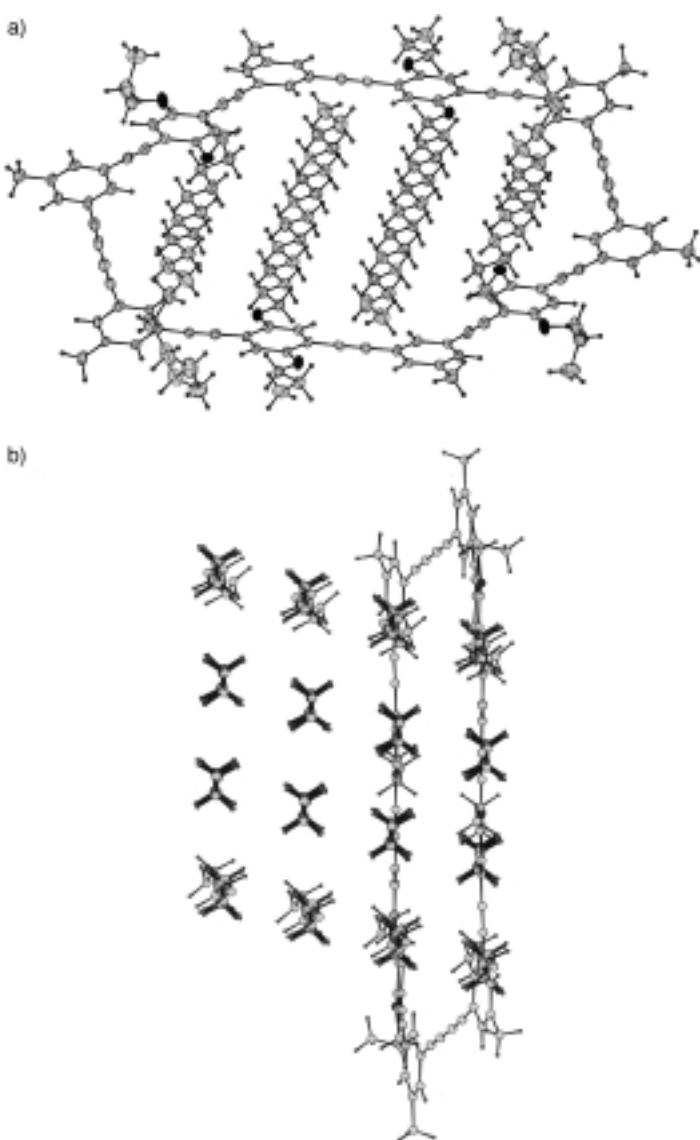


Abbildung 3. Oben: Struktur von **4** im Kristall. Projektion entlang *a*. Unten: Ansicht der Packung der Alkylketten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Makrocyclus mit eingezeichnet.

dung 3a gezeigten Alkylketten nicht in einer Ebene angeordnet, sondern liegen abwechselnd über und unter der Betrachtungsebene. Mit den Seitenketten benachbarter Ringe bilden sie eine dichte Packung (Abbildung 3b). Die Parameter der Alkylketten-Subzelle sind $a = 4.22$, $b = 4.66$, $c = 2.56 \text{ \AA}$, $\alpha = 87.5^\circ$, $\beta = 108.4^\circ$, $\gamma = 105.2^\circ$.^[12] Sie stimmen damit gut mit denen der triklinen Struktur von Polyethylen überein ($a = 4.26$, $b = 4.46$, $c = 2.55 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107^\circ$, $\gamma = 101^\circ$), was belegt, dass die Seitenketten in **4** unabhängig von der Anbindung an den Makrocyclus in der Lage sind, eine Packung geringer Energie einzunehmen.^[13] Die Packung der Seitenketten separiert benachbarte Makrocyclen und verhindert intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Atomen des aromatischen Gerüsts.

Anders als bei **2** fungiert also der Hohlraum bei **4** nicht als Vernetzungspunkt, sondern wird intramolekular durch die eigenen Alkylketten gefüllt. Es sei betont, dass dafür ursächlich die schon in früheren Arbeiten gezeigte freie



Abbildung 4. Schematische Wiedergabe der Alkylkettenanordnung in 4.

Gerüst für nach *innen* weisende, flexible Seitenketten (Abbildung 4).^[15]

Eingegangen am 27. Januar 2000 [Z14605]

- [1] a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *7*, 471; b) S. Chandrasekhar in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 749.
- [2] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485.
- [3] O. Y. Mindyuk, M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. C. Nelson, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1363.
- [4] a) J.-M. Lehn, J. Malthéte, A. M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794; b) G. Lattermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *182B*, 299.
- [5] A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1375.
- [6] a) S. Höger, A.-D. Meckenstock, S. Müller, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2421; b) S. Höger, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 2685.
- [7] Eine der Voraussetzungen für die Bildung columnarer flüssigkristalliner Phasen ist ein optimales Ausfüllen der Peripherie des zentralen Kerns mit lateral angebrachten Seitenketten (B. Kohnke, K. Praefcke, *Chem. Z.* **1985**, *109*, 121). Wegen der Größe unserer starren Strukturen ist daher bei der Anbindung von nur vier Octadecyloxyketten das Auftreten dieser Phasen eher unwahrscheinlich.
- [8] Bei längerem Tempern von **2** über 220°C, einer Temperatur, die deutlich über dem Klärpunkt von **4** liegt, ist eine partielle Zersetzung nicht auszuschließen.
- [9] Die genaue Art der nematischen Phase (nematisch-discotisch, nematisch-columnar usw.) konnte bisher nicht bestimmt werden.
- [10] Kristalle von **4** wurden durch langsames Eindampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung erhalten: $\text{C}_{174}\text{H}_{220}\text{O}_8$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 9.729(4)$ \AA , $b = 16.124(4)$ \AA , $c = 24.746(7)$ \AA , $\alpha = 106.248(21)$, $\beta = 98.083(29)$, $\gamma = 89.741(20)$ °, $V = 3687.6$ \AA^3 , $\rho_{\text{ber}} = 1.069$ g cm^{-3} , $\mu = 4.633$ cm^{-1} , $T = 165$ K. Nonius-CAD4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Cu_{Ka} -Strahlung, $\lambda = 1.5418$ \AA , $\theta/2\theta$ -Scans, 5958 unabhängige Reflexe, davon 3028 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), empirische Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C- und O-Atome verfeinert; die H-Atome wurden mit einem Reitermodell berücksichtigt. Die Rechnungen konvergierten bei $R = 0.0569$, $R_w = 0.0571$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-139443“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Nematische und smektische Phasen werden auch bei einer Reihe anderer alkylierter formstabiler Makrocyclen beschrieben, z.B.: a) C. C. Ling, R. Darcy, W. Risse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 438; b) N. Usol'tseva, K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 601. In all den Fällen ist aber die lichte Weite der Ringe deutlich geringer, so dass eine vollständige intraanulare Anordnung der Seitenketten auszuschließen ist.
- [12] V. Enkelmann in *Electronic Materials: The Oligomeric Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 295.
- [13] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 1, Academic Press, New York, **1973**, S. 91.
- [14] a) S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2713; b) D. L. Morrison, S. Höger, *Chem. Commun.* **1996**, 2313.
- [15] Die Untersuchung der Konformation von **4** in der Schmelze sowie die weiterer Makrocyclen mit intraanularen flexiblen Gruppen ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Voraussage anorganischer Strukturen durch automatisierte Anordnung von Sekundärbausteinen (AASBU-Verfahren)**

Caroline Mellot Draznieks,* John M. Newsam, Alan M. Gorman, Clive M. Freeman und Gérard Férey*

Die Simulation der Kristallstrukturen und Eigenschaften von Festkörpern ist ein wichtiges Thema in den Materialwissenschaften und wurde früh als große Herausforderung gesehen. Eine Vielzahl an Ansätzen zur Voraussage von Kristallstrukturen ist mittlerweile beschrieben:

- 1) Die lokale Optimierung von genäherten, vorkonstruierten Modellen durch Potentialmethoden oder First-Principles-Ansätze.^[1, 2]
- 2) Der Monte-Carlo-Ansatz oder genetische Algorithmen, der auf der Packung von Molekülkristalle beruht.^[3]
- 3) Das Anordnen von Atomen oder Ionen bei vorgegebener Elementarzelle und Symmetrie durch simuliertes Tempern^[4-9] oder einen genetischen Algorithmus.^[10]
- 4) Rechenoperationen, mit denen zweidimensionale periodische Schichten verbunden werden.^[11]
- 5) Die Spezifizierung von Gerüststrukturen^[12-14] bei vorgegebener Einschränkung von Symmetrie und Konnektivität.^[15]

Die Motivation für diese Berechnungen ist, den oft schwierigen Prozess der Kristallstrukturaufklärung zu erleichtern, eine Vorstellung von unterschiedlichen, aber verwandten Strukturen zu ermöglichen und die Zahl wahrscheinlicher Strukturen in einem System einzuschränken.^[5] In bestimmten Fällen können diese Methoden durch die Kombination des molekularen Aufbaus mit anderen gewünschten Struktureigenschaften, z.B. der Mikroporosität, auch für wirkliches Strukturdesign eingesetzt werden.

Allein die Kenntnis der Kristallstruktur eines Materials ermöglicht es im Allgemeinen noch nicht, verlässliche Routen zu seiner Synthese zu entwickeln. Inspiriert durch den heutigen Stand der Molekülchemie, in der sinnvolle Synthesekonzepte mittlerweile selbstverständlich sind, ist es eine interessante Frage, wie sich derartige Konzepte auf die Herstellung anorganischer Festkörper, z.B. von Zeolithen^[16, 17] oder größer porigen Materialien,^[18-21] übertragen lassen. Der Wunsch, virtuelle Kataloge von Strukturen zu entwickeln, die durch rationale Synthesen zugänglich werden könnten, wird verstärkt durch die moderne Entwicklung von kombinatori-

[*] Dr. C. Mellot Draznieks, Prof. G. Férey
Institut Lavoisier – UMR CNRS 8637
Université de Versailles St. Quentin
45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 1-3925-4358
E-mail: mellot@chimie.uvsq.fr, ferey@chimie.uvsq.fr
Prof. J. M. Newsam, Dr. A. M. Gorman, Dr. C. M. Freeman
Molecular Simulations, Inc.
9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt. Wir danken F. J. J. Leusen, G. Engel und A. K. Cheetham für wertvolle Hilfe und Diskussionen.