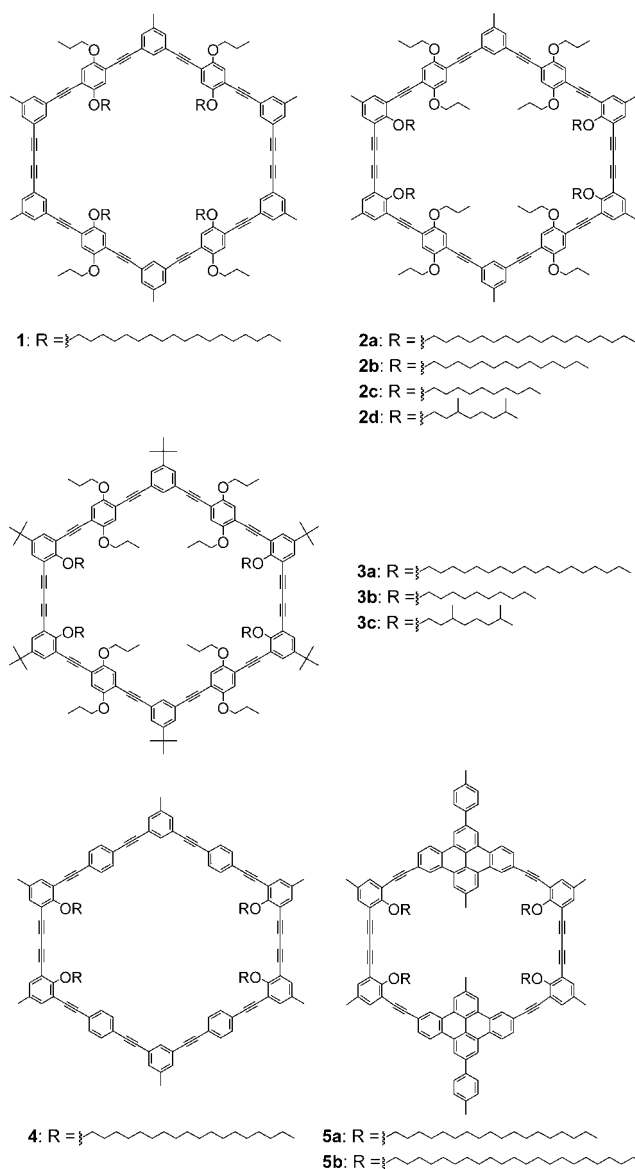


## Diskotische Flüssigkristalle mit invertierter Struktur\*\*

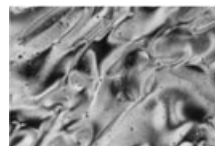
Sigurd Höger,\* Xiao Hong Cheng,  
Anne-Désirée Ramminger, Volker Enkelmann,  
Almut Rapp, Mihail Mondeshki und Ingo Schnell

Diskotische Flüssigkristalle, erstmals von Chandrasekhar vor mehr als 25 Jahren beschrieben, können für eine Vielzahl optischer oder elektronischer Anwendungen verwendet werden.<sup>[1]</sup> Diskoten in der kolumnaren Phase sind z.B. interessante Materialien für die Photovoltaik, und diskotisch nematische Flüssigkristalle finden als Kompensationsschichten in der Display-Technologie Verwendung.<sup>[2,3]</sup> Auf makrocyclischen Verbindungen basierende Diskoten gelten darüber hinaus als Kandidaten für den Aufbau von Kanalstrukturen.<sup>[4]</sup> Das gemeinsame Bauprinzip aller diskotischen Flüssigkristalle ist ein mehr oder minder starrer Kern (scheiben- oder ringförmig) mit nach außen weisenden flexiblen Seitengruppen. Vor einiger Zeit berichteten wir über erste Hinweise, dass Makrocyclen, die aus einem starren Gerüst mit nach innen weisenden flexiblen Seitengruppen aufgebaut sind, ebenfalls thermotrope Mesophasen ausbilden können (invertierte Flüssigkristalle).<sup>[5]</sup> Dieses neue Bauprinzip wurde aus der Kristallstrukturanalyse von Verbindung **1** abgeleitet, bei der im festen Zustand die langen Alkylketten nach innen weisen. Da diese an den adaptiven Positionen des Ringes angebracht sind, deren Orientierung leicht zwischen unterschiedlichen Konformationen geschaltet werden kann, war nicht klar, ob diese Konformation auch in der flüssigkristallinen Phase erhalten bleibt.<sup>[6]</sup> Im Folgenden beschreiben wir nun unzweifelhaft, dass diskotische Flüssigkristalle mit einer invertierten Struktur tatsächlich existieren.

Schlüsselverbindungen unserer Untersuchungen sind die nanometergroßen formtreuen Makrocyclen **2–5**, bei denen flexible Seitengruppen an das formtreue Rückgrat geheftet sind. Die Untersuchung des thermischen Verhaltens von Verbindung **2a** mit dynamischer Differenzkalorimetrie



(DSC) und optischer Mikroskopie (gekreuzte Polarisationsfilter) zeigt, dass sie bei 134°C in eine Mesophase übergeht, die bei 159°C isotrop (I) wird. Die beobachtete Schliertextur (Abbildung 1, links) und die Beobachtung nur noch eines einzelnen breiten Reflexes bei etwa 4.5 Å weisen auf die Bildung einer nematischen Phase (N) hin, wie sie auch für Verbindung **1** beobachtet wurde. Anders als bei **1** befinden sich aber die Octadecyloxy-Seitengruppen an festen intraan-



**Abbildung 1.** Links: Nematische Schliertextur von **2a** bei 150°C. Mitte: Bauprinzip konventioneller cyclischer Moleküle, die thermotrope Mesophasen bilden können. Rechts: Schematische Wiedergabe der Alkylkettenanordnung in **2a**.

[\*] Prof. S. Höger, Dr. X. H. Cheng<sup>†</sup>  
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie  
Universität Karlsruhe  
Engesserstraße 18, 76131 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-3151  
E-mail: hoeger@chemie.uni-karlsruhe.de

A.-D. Ramminger, Dr. V. Enkelmann, Dr. A. Rapp,<sup>++</sup> M. Mondeshki,  
Dr. I. Schnell  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)

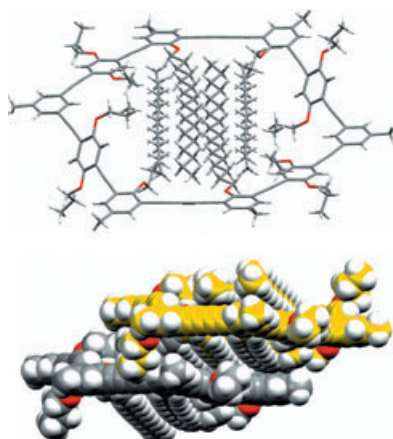
[<sup>†</sup>] Beurlaubt von der School of Chemistry and Materials Engineering,  
Yunnan University (China)

[<sup>++</sup>] Derzeitige Adresse:  
Department of Chemical Engineering  
Materials Research Laboratory  
University of California, Santa Barbara, CA 93106 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft  
unterstützt.

nularen Positionen, die *nicht* nach außen klappen können. Das bedeutet, dass **2a** das erste eindeutige Beispiel für einen diskotischen Flüssigkristall mit diesem neuen Bauprinzip ist: ein starrer Cyclus agiert als Rahmen für nach innen weisende, flexible Seitenketten (invertierter Flüssigkristall, Abbildung 1, rechts).

Die intraannulare Orientierung der Alkylketten in **2a** wird auch durch die Einkristall-Strukturanalyse bestätigt (Abbildung 2).<sup>[7]</sup> Wie in der Festkörperstruktur von **1** ist



**Abbildung 2.** Oben: Struktur von **2a** im Kristall. Unten: Das Packungsverhalten von **2a** im Kristall zeigt, dass die flexiblen Seitengruppen eine dichte Alkylkettenpackung bilden (zur besseren Übersicht unterschiedliche Tönung).

auch das cyclische Rückgrat von **2a** nicht vollständig planar. Daher sind die Alkylketten abwechselnd oberhalb und unterhalb der Ringebene angeordnet und bilden mit den Seitengruppen benachbarter Ringe eine dichte Alkylpackung. In **2a** existieren zwar kurze intermolekulare Kontakte zwischen den starren Teilen der Ringe, beim Aufschmelzen der Alkylketten werden die Moleküle aber gegeneinander beweglich und können durch Parallelanordnung die flüssigkristalline Phase bilden. In der flüssigkristallinen Phase (bei 145°C) findet man für die Makrocyclen dynamische Ordnungsparameter in der Größenordnung von  $S=0.1\ldots0.15$  (bestimmt durch Festkörper-NMR-Spektroskopie), und die Mobilität der Alkylketten steigt von den verankernden  $\text{OCH}_2$ -Gruppen (mit  $S\approx 0.1$ ) in Richtung auf die Kettenenden (mit  $S\rightarrow 0$ ) an.<sup>[8,9]</sup> Diese Mobilitätszunahme ist ein wohl bekanntes Phänomen, allerdings steigt die Segmentmobilität im vorliegenden Fall nicht allmählich entlang der  $\text{C}_{18}$ -Kette, vielmehr zeigen die meisten  $\text{CH}_2$ -Segmente eine weitgehend ähnliche und einheitliche Mobilität, die sich in einen gemeinsamen dynamischen Ordnungsparameter von  $S\approx 0.04$  fassen lässt, der erst am Kettenende auf 0 abfällt.

Eines der Ziele unserer Untersuchungen war es, die thermischen Parameter ( $T_m$ ,  $T_i$ ,  $\Delta T$ ) durch Änderung der Molekülstruktur zu beeinflussen. Behält man das makrocyclische Gerüst bei, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten hierzu: 1) Variation der Länge und des Verzweigungsgrads der intraannularen Seitengruppen und 2) die Einführung von voluminösen Gruppen am starren Gerüst des Moleküls, um den Abstand (die Wechselwirkung) zwischen den Ringen

einzustellen. Die Übergangstemperaturen und -enthalpien für die hier untersuchten Makrocyclen sind in Tabelle 1 angegeben.<sup>[10]</sup> Unter Beibehaltung aller anderen molekularen Parameter zeigt sich, dass für **2** Alkylketten mit etwa 14

**Tabelle 1:** Phasenverhalten der Makrocyclen 1–5.

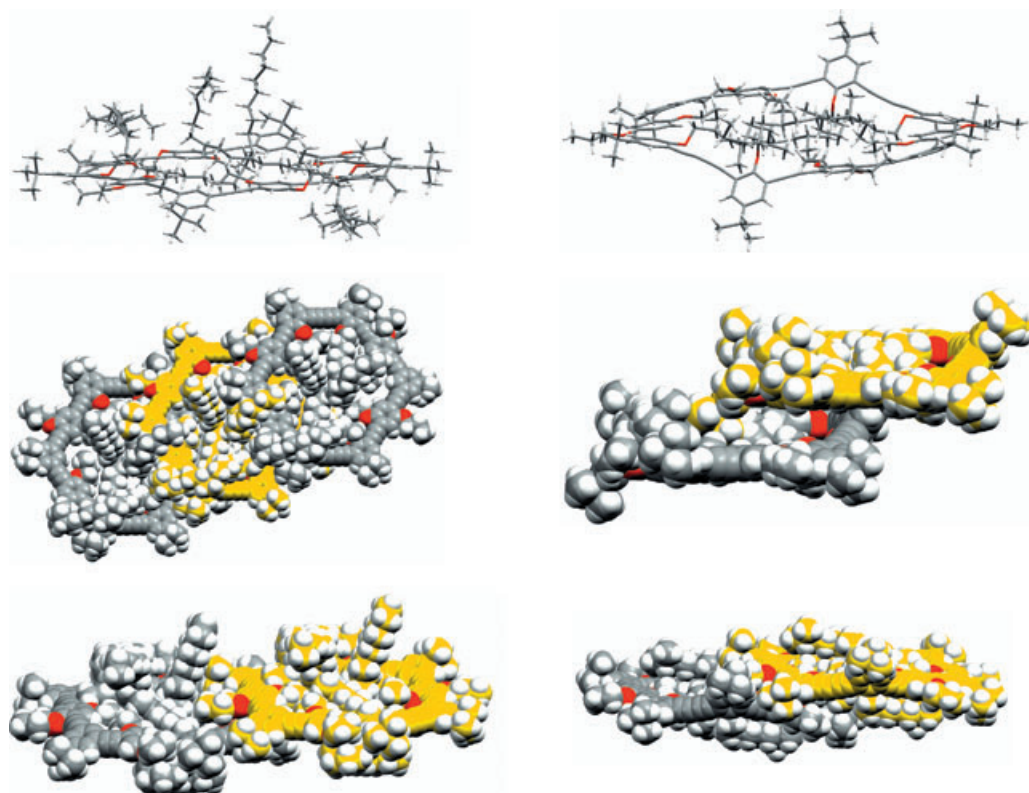
Verbindung	Phasenübergangstemperatur [°C] (Enthalpie [kJ mol <sup>-1</sup> ])			
<b>1</b>	185 (152.7)	N	207 (0.73)	I
<b>2a</b>	134 (71.5)	N	159 (1.82)	I
<b>2b</b>	148 (94.7)	N	222 (3.52)	I
<b>2c</b>	247 (106.3)	N	[a]	
<b>2d</b>	266 (87.7)	N	[b]	
<b>3a</b>	157 (126.4)	I	[c]	
<b>3b</b>	266 (115.5)	I	[b]	
<b>3c</b>	267 (39.3)	I	[b]	
<b>4</b>	185 (44.5)	I		
<b>5a</b>	226 (65.1)	N	[a]	
<b>5b</b>	218 (21.0)	N	[a]	

[a] Die Isotropisierungstemperatur liegt über der Zersetzungstemperatur. [b] Der Schmelzvorgang ist von Zersetzung begleitet. [c] Erstarrt beim Abkühlen als Glas.

Kohlenstoffatomen nötig sind, um Mesophasen in einem Temperaturbereich beobachten zu können, in denen eine auch partielle Zersetzung der Materialien vollständig ausgeschlossen werden kann. Auch das Anbringen verzweigter Seitengruppen (Dimethyloctyl) hatte keinen Einfluss auf dieses Verhalten.<sup>[11,12]</sup>

Versuche, das Temperaturintervall der Mesophasen dieser neuen Diskoten durch das Anbringen voluminöser Seitengruppen am Ringgerüst zu verbreitern, waren nicht erfolgreich. Wir erwarteten für die *tert*-Butyl-substituierten Makrocyclen **3** einen tieferen Schmelzpunkt als für die analogen Methyl-substituierten Ringe **2**, da die starren Teile der Makrocyclen stärker separiert sein sollten. Doch in allen Fällen beobachteten wir eine leichte Erhöhung der Schmelzpunkte.<sup>[11a]</sup> Darüber hinaus konnte bei keinem der Makrocyclen **3** eine flüssigkristalline Phase beobachtet werden, ein Befund, der von uns nicht erwartet wurde. Uns gelang aber die Aufklärung der Festkörperstruktur von **3a** und **3c** (Abbildung 3).

Zwar ist ein direkter Zusammenhang zwischen Kristallstrukturen und dem Ordnungszustand der Moleküle in der Mesophase fraglich, es sei aber darauf verwiesen, dass sich die Strukturen von **1** und **2a**, die Mesophasen bilden, und **3a** und **3c**, die keine Mesophasen bilden, signifikant unterscheiden. Wir nahmen an, dass die Alkylketten von **3a** auch eine dichte Alkylpackung bilden, so wie es schon für **2a** und **1** beobachtet wurde. Es stellte sich allerdings heraus, dass die Seitenketten von **3a** keinerlei Tendenz zeigen, sich in einem der gewöhnlich beobachteten Alkylpackungsmotive zu organisieren. Sie weichen von der erwarteten *all-trans*-Konformation ab und sind senkrecht zur Ringebene orientiert, sodass sie die starren Teile benachbarter Ringe umschließen. (Abbildung 3, Mitte links).<sup>[13]</sup> Dementsprechend weisen die Alkylketten in **3a** im kristallinen Zustand eine Restdynamik auf (ermittelt durch Festkörper-NMR-Spektroskopie), die durch eine kontinuierliche Zunahme der Segmentmobilität vom Ankerpunkt am



**Abbildung 3.** Oben links: Struktur von **3a** im Kristall. Mitte links: Aufsicht auf drei Moleküle **3a**, die die Verzahnung der Makrocyclen zeigt. Eine  $C_{18}$ -Kette umschließt den Schenkel eines benachbarten Ringes. Unten links: Die Seitenansicht zeigt, dass die starren Teile des Rings durch die voluminösen *tert*-Butylgruppen an den Ecken der Ringe verzahnt sind. Es ist anzumerken, dass zwei der vier  $C_{18}$ -Ketten fehlgeordnet sind, d. h., die terminalen elf C-Atome werden in zwei Orientierungen mit jeweils 50% Besetzungswahrscheinlichkeit gefunden (aus Gründen der Übersicht ist nur eine Orientierung dargestellt). Oben rechts: Struktur von **3c** im Kristall. Mitte rechts: Die Seitenansicht auf zwei Moleküle von **3c** zeigt, dass die *tert*-Butylgruppe des oberen Makrocyclen tief in das flexible Alkylinnere des anderen Ringes eintaucht. Unten rechts: Auch hier zeigt die Seitenansicht, dass starre Teile des Ringes durch die voluminösen *tert*-Butylgruppen an den Eckgliedern verzahnt sind (zur besseren Übersicht unterschiedliche Tönung).

Makrocyclen (mit  $S \approx 0.6$  bei  $T = 54^\circ\text{C}$ ) hin zum Kettenende (mit  $S \approx 0.3$ ) gekennzeichnet ist. Eine solche allmähliche Mobilitätszunahme findet sich nicht in **2a**, wo die Kettensegmente untereinander eine wesentlich einheitlichere Dynamik zeigen, die einem gemeinsamen (und höheren) dynamischen Ordnungsparameter von  $S \approx 0.65$  (bei  $T = 54^\circ\text{C}$ ) entlang der Ketten entspricht.

Darüber hinaus sind die Makrocyclen im Kristallgitter durch die großen *tert*-Butylgruppen verzahnt (Abbildung 3, unten links). Das deutet an, dass selbst nach dem thermischen Aufschmelzen der Alkylketten die vielfältigen Ring-Ring-Wechselwirkungen noch nicht aufgehoben sind und die mechanische Kupplung der Ringe in **3a** nicht aufbricht, bevor die Substanz vollständig (isotrop) geschmolzen ist.

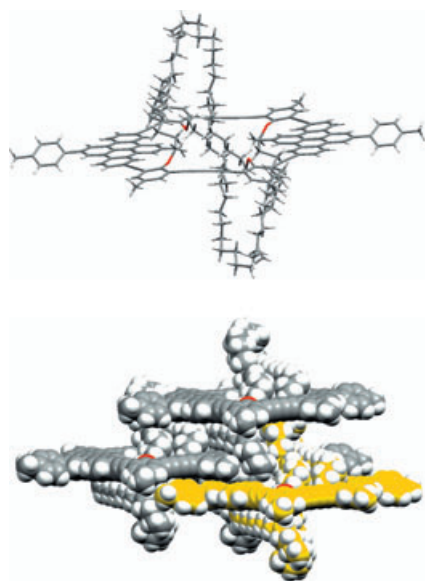
Im Falle von **3c** ist eine geordnete Seitenkettenpackung nicht zu erwarten. Hier weicht das makrocyclische Rückgrat stark von der Planarität ab, und zwei der Seitenketten sind oberhalb und unterhalb der Ringebene angeordnet (Abbildung 3, rechts). Dies führt zur Bildung von Kavitäten, in die die *tert*-Butylgruppen darüber und darunter gelegener Ringe hineintauchen. Wie auch bei **3a**, verzahnen die *tert*-Butylgruppen benachbarte Moleküle, sodass eine Unterbrechung der Ring-Ring-Wechselwirkung erst möglich ist, wenn das Material vollständig geschmolzen ist. Darüber hinaus verlei-

hen die voluminösen Seitengruppen den Makrocyclen eine mehr sphärische Gestalt, was zur Destabilisierung flüssigkristalliner Phasen führen kann.<sup>[11a,14]</sup>

Um den Einfluss der Substituenten am Ring auf das thermische Verhalten der Verbindungen kennenzulernen, wurde der Makrocyclen **4** hergestellt, der keine adaptiven Substituenten am starren Rückgrat trägt. Auch bei **4** wurde die Bildung einer Mesophase nicht beobachtet. Es ist anzunehmen, dass das Fehlen der adaptiven Substituenten freien Raum im Inneren des Ringes schafft und der daraus resultierende Konflikt zwischen molekularer Anisotropie und dem ungefüllten Inneren die Mesophasenbildung verhindert.<sup>[15]</sup> Alternativ ist aber auch möglich, dass adaptive flexible Seitengruppen oder auch kleine extraannuläre Substituenten prinzipiell notwendige Elemente für die Beobachtung von flüssigkristallinen Phasen bei diesen Verbindungen sind. Um diese Frage zu beantworten, wurden die Makrocyclen **5a** und **5b** untersucht, die keinerlei solche Gruppen tragen.<sup>[16]</sup> Bei beiden Verbindungen konnte das Auftreten einer nematischen Phase beobachtet werden.<sup>[17]</sup> Mit obiger Argumentation kann man annehmen, dass das polycyclische aromatische Rückgrat das Lumen der Ringe reduziert und dadurch ein Verzahnen der Moleküle verhindert wird. **5a** konnte aus Tetrachlorethan (TCE) in Form eines Solvats kristallisiert



werden, das vier Moleküle TCE pro Ring enthält (Abbildung 4).



**Abbildung 4.** Oben: Struktur von **5a** im Kristall (Lösungsmittel nicht gezeigt). Unten: Seitenansicht auf vier Moleküle **5a** im Kristall, die zeigt, dass die polycyclischen aromatischen Teile der Ringe durch die Alkylketten separiert sind. Obwohl ein Teil der Alkylketten stark von der Ringebene abweicht, kann keine Verzahnung der Moleküle beobachtet werden. Darüber hinaus wird diese auch nicht durch die extraannularen Methyl- oder Phenylsubstituenten hervorgerufen (zur besseren Übersicht unterschiedliche Tönung).

Der Innenraum des Ringes, der relativ eben ist, wird bereits durch die wenigen Atome der intraannularen Seitengruppen ausgefüllt. Die übrigen Teile der Alkylketten sind ober- und unterhalb des Ringgerüsts angeordnet. Zwei der C<sub>18</sub>-Ketten sind parallel zur Ringebene orientiert und kristallisieren paarweise mit den Alkylketten benachbarter Ringe. Diese Alkylkettenpaare sind zwischen den starren Teilen zweier Makrocyclen eingebettet und separieren diese voneinander. Die übrigen beiden Alkylketten weichen in ihrer Orientierung stärker von der Ringebene ab und füllen den Zwischenraum zwischen den Makrocyclen. Es kann keine Verzahnung der Ringe durch die Wechselwirkung starrer und flexibler Teile benachbarter Ringe beobachtet werden, jedoch sind auch hier einige enge  $\pi$ - $\pi$ -Kontakte zu finden. Weiterhin kann keine Verzahnung der Moleküle durch die extraannularen Substituenten beobachtet werden. Zwar konnte **5a** nur in Form des Solvats kristallisiert werden, die Struktur zeigt aber eindeutig, dass der Makrocyclus seinen Innenraum mit den eigenen Alkylketten ausfüllt. Das bedeutet, dass die Ringe beim Erhitzen beweglich werden, bevor das Material vollständig (isotrop) geschmolzen ist.<sup>[18]</sup> Die Existenz einer Mesophase bei den Makrocyclen **5a** und **5b** zeigt, dass das hier beschriebene Bauprinzip nicht auf das Phenylenethinyl-Rückgrat der Makrocyclen **1** und **2** beschränkt ist, und darüber hinaus dass Substituenten an den adaptiven Positionen des Rings keine notwendige Voraussetzung für die Mesophasenbildung sind.

Zusammenfassend wurde gefunden, dass formtreue Ringe mit nach innen weisenden flexiblen Gruppen ein bis jetzt nicht bekanntes Bauprinzip für diskotische Flüssigkristalle beschreiben. Aus der Untersuchung des thermischen Verhaltens der Verbindungen und den Einkristall-Strukturuntersuchungen lassen sich einige vorläufige Leitlinien für die Synthese von Flüssigkristallen mit einer invertierten Struktur ableiten: 1) Die Bildung einer Mesophase ist mit der Möglichkeit des Systems verknüpft, seinen Innenraum mit den eigenen Alkylketten mehr oder minder auszufüllen. 2) Die Moleküle dürfen keine voluminösen raumerfüllenden Gruppen tragen, die zum einen zu einer Verzahnung der Moleküle führen und zum anderen die Asymmetrie der Moleküle vermindern. 3) Die tatsächliche Konformation der Alkylketten in der Festkörperstruktur liefert keinen Hinweis auf das thermische Verhalten der Makrocyclen. Entscheidend ist, dass es nicht zu einer Verzahnung der Moleküle kommt. Unsere Untersuchungen deuten darauf hin, dass dieses Bauprinzip recht allgemein anzuwenden ist, und dass adaptive Substituenten keine strukturelle Voraussetzung sind. Es ist daher zu erwarten, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Makrocyclen, auch mit anderen Achsenverhältnissen, flüssigkristallin sind.<sup>[19]</sup>

Eingegangen am 15. Oktober 2004,  
veränderte Fassung am 14. Januar 2005  
Online veröffentlicht am 30. März 2005

**Stichwörter:** Flüssigkristalle · Makrocyclen · Mesophasen · Substituenteneffekte · Supramolekulare Chemie

- [1] a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471–480; 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. 749–780; c) R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 343–354.
- [2] a) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haeussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141–143; b) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2081–2086; c) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119–1122.
- [3] a) H. Mori, Y. Itoh, Y. Nishiura, T. Nakamura, Y. Shinagawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1997**, 36, 143–147; b) M. Okazaki, K. Kawata, H. Nishikawa, M. Negoro, *Polym. Adv. Technol.* **2000**, 11, 398–403; c) S. Kumar, S. K. Varshney, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3270–3272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3140–3142.
- [4] a) J. P. Behr, J.-M. Lehn, A.-C. Dock, D. Moras, *Nature* **1982**, 295, 526–527; b) J.-M. Lehn, J. Malthete, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794–1796; c) J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2655–2656; d) O. Mindyuk, M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. C. Nelson, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1363–1366.
- [5] S. Höger, V. Enkelmann, K. Bonrad, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2356–2358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2268–2270.
- [6] a) S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2917–2920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2713–2716; b) D. L. Morrison, S. Höger, *Chem. Commun.* **1996**, 2313–2314; c) S. Höger, D. L. Morrison, V. Enkelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6734–6736.

- [7] CCDC-252531 bis CCDC-252534 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Ausgewählte Kristallstrukturdaten: **2a** ( $T=250$  K): triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a=14.888(1)$ ,  $b=17.448(1)$ ,  $c=18.262(1)$  Å,  $\alpha=71.501(1)$ ,  $\beta=75.386(1)$ ,  $\gamma=70.278(1)^\circ$ ,  $V=4178.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $\rho_x=1.056$  g cm<sup>-3</sup>, 31555 unabhängige Reflexe, 6336 Reflexe beobachtet,  $R=0.0863$ ,  $R_w=0.1043$ . **3a** ( $T=120$  K): triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a=16.519(1)$ ,  $b=16.652(1)$ ,  $c=18.742(1)$  Å,  $\alpha=108.824(2)$ ,  $\beta=102.745(2)$ ,  $\gamma=103.448(2)^\circ$ ,  $V=4494.5(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $\rho_x=1.058$  g cm<sup>-3</sup>, 17332 unabhängige Reflexe, 6702 Reflexe beobachtet,  $R=0.0730$ ,  $R_w=0.0761$ . **3c** ( $T=120$  K): triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a=13.707(2)$ ,  $b=17.783(2)$ ,  $c=17.952(2)$  Å,  $\alpha=62.568(2)$ ,  $\beta=87.979(2)$ ,  $\gamma=87.306(1)^\circ$ ,  $V=3879.3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $\rho_x=1.060$  g cm<sup>-3</sup>, 9887 unabhängige Reflexe, 2856 Reflexe beobachtet,  $R=0.0684$ ,  $R_w=0.0710$ . **5a-4TCE** ( $T=220$  K): triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a=15.9580(6)$ ,  $b=16.0040(7)$ ,  $c=17.7550(7)$  Å,  $\alpha=96.7810(12)$ ,  $\beta=103.2770(14)$ ,  $\gamma=102.9350(14)^\circ$ ,  $V=4232.1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $\rho_x=1.213$  g cm<sup>-3</sup>, 17818 unabhängige Reflexe, 6577 Reflexe beobachtet,  $R=0.0882$ ,  $R_w=0.0901$ .
- [8] Die dynamischen Ordnungsparameter  $S$ , wie sie hier diskutiert werden, spiegeln die Restanisotropie eines bestimmten Molekülsegments wider, die NMR-spektroskopisch aus der dipolaren Restkopplung zwischen zwei Kernen im Segment (z. B. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H in CH<sub>2</sub> oder <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H in CH oder CH<sub>3</sub>) bestimmt wird. Formal kann  $S$  in der Form von Gleichung (1) geschrieben werden, wobei  $P(\theta, \theta_0)$  die Verteilungsfunktion der Orientierungen  $\theta$  angibt, die ein Segment während seiner Bewegung durchläuft, ausgehend von einer Anfangsorientierung  $\theta_0$ .
- $$S(\theta_0) = \int_0^1 \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) P(\theta, \theta_0) d \cos \theta \quad (1)$$
- Wenn die Proben nicht makroskopisch orientiert sind (wie in unserem Fall), müssen die Parameter  $S(\theta_0)$  über alle möglichen Anfangsorientierungen  $\theta_0$  gemittelt werden, um den dynamischen Ordnungsparameter zu ermitteln [Gl. (2)]:
- $$S = \langle S(\theta_0) \rangle_{\theta_0} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_0 - 1 \rangle_{\theta_0} \quad (2)$$
- Diese dynamischen Ordnungsparameter  $S$  sollten nicht mit den Orientierungs-Ordnungsparametern verwechselt werden, die häufig zur Beschreibung des Orientierungsgrades in Flüssigkristallen Verwendung finden. Die beiden Größen sind nicht identisch, es besteht aber ein Zusammenhang zwischen ihnen: Die dynamischen Ordnungsparameter werden sowohl von lokalen Bewegungen einzelner Segmente als auch von der Gesamtbewegung der Moleküle als ganzes beeinflusst. Im Unterschied dazu sind für Orientierungsordnungsparameter nur die Gesamtbewegungen der Moleküle entscheidend, sodass dynamische Ordnungsparameter durch lokale Segmentbewegungen kleiner ausfallen können als der molekulare Orientierungsordnungsparameter entsprechen würde, was sie in unserem Fall auch tun.
- [9] a) I. Schnell, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2004**, *45*, 145–207; b) A. Rapp, I. Schnell, D. Sebastiani, S. P. Brown, V. Percec, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13284–13297.
- [10] Wenn nicht anders angegeben, wurden die Mesophasen anhand ihrer Texturen bestimmt.
- [11] a) D. M. Collard, C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8577–8583; b) S. Kumar, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2751–2754.
- [12] Die thermogravimetrische Analyse (TGA) von **2d** zeigt bis 300 °C keinen Gewichtsverlust. Trotzdem sollte man mit einer langsamen Zersetzung oberhalb von 230–250 °C rechnen.
- [13] Dieses ungewöhnlich Packungsverhalten ist möglicherweise auf die zunehmende Ringdicke zurückzuführen, die eine optimale Raumerfüllung mit *all-trans*-konfigurierten Alkylketten nicht zulässt.
- [14] Unter der Annahme eines ähnlichen Packungsverhaltens für **2d** führen die kleineren Methylsubstituenten nicht zu einer Verzahnung der Moleküle und erlauben so die Bildung einer Mesophase.
- [15] a) S. Höger, K. Bonrad, A. Mourran, U. Beginn, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5651–5659; b) M. Fischer, G. Lieser, A. Rapp, I. Schnell, W. Mamdouh, S. De Feyter, F. C. De Schryver, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 214–222.
- [16] X. H. Cheng, S. Höger, D. Fenske, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2587–2589.
- [17] Es wurde beobachtet, dass **5a** bei 194 °C ( $\Delta H=27.3$  kJ mol<sup>-1</sup>) in eine andere, bis jetzt nicht identifizierte Mesophase übergeht.
- [18] Zusätzlich kann man annehmen, dass die großen polycyclischen Aromaten eine Orientierungskorrelation der Moleküle in der Mesophase stabilisieren: P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London, **1997**, S. 83. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass das makrocyclische Rückgrat in **5** weniger flexibel als die anderen Makrocyclen ist.
- [19] K. Praefcke, D. Blunk, D. Singer, J. W. Goodby, K. J. Toyne, M. Hird, P. Styring, W. D. J. A. Norbert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *323*, 231–259.