

Formstabile, sterisch überfrachtete Sternmesogene – von ungewöhnlichen kolumnaren Dimerstapeln zu Supermesogenen**

Matthias Lehmann* und Philipp Maier

Abstract: Hexasubstituierte C_3 -symmetrische Benzolderivate mit drei Oligophenylvinyl-Armen und drei Pyridyl- oder Phenyl-Substituenten sind formtreue, im Zentrum sterisch überfrachtete Sternmesogene. Solche Molekülstrukturen weisen große Zwischenräume zwischen ihren Armen auf, die in kondensierten Phasen gefüllt werden müssen. Die reinen Materialien erreichen dies durch ungewöhnliche Dimerbildung und kurzreichweitige helikale Packung in kolumnaren Mesophasen. Für die Pyridylverbindung ist die Mesophase thermodynamisch stabil. Nur dieses Derivat bildet durch Zumi-schen von unterschiedlichen Carbonsäuren gefüllte, sternförmige Supermesogene. Diese packen nicht mehr als Dimere, sondern als Monomere in kolumnaren Stapeln. Da die Gäste in einer solchen Flüssigkristallphase (LC-Phase) vollständig umschlossen sind, kann man die Wirtmesogene auch als neuartige LC-Endorezeptoren bezeichnen, die zukünftig das Design von kolumnaren funktionalen Strukturen ermöglichen werden.

Die Selbstorganisation von nichtkonventionellen Mesogenen ist ein hochaktuelles Forschungsfeld, das eine große Zahl von neuen komplexen Packungsmustern aufklärt und damit entscheidend zur Strukturkontrolle in funktionalen Materialien beiträgt. Zu solchen außergewöhnlichen Mesogenen gehören unter anderem Bolaamphiphile, formtreue Makrocyclen und sternförmige Mesogene.^[1–3] Die letztgenannten Moleküle haben formal große Freiräume zwischen ihren Armen, die sie beim Packen in kondensierten Phasen mittels Faltprozessen zu *E*-förmigen und konischen Konformeren kompensieren und so eine Vielzahl von kolumnaren und kubischen Phasen bilden.^[3,4] Kürzlich gelang es zu zeigen, dass sogar formtreue sternförmige Mesogene in kolumnaren Phasen sehr dicht stapeln – Gäste, die kovalent im Freiraum zwischen den Armen gebunden waren, stabilisierten die Flüssigkristallphase (LC-Phase) erheblich und bildeten nanosegregierte Donor-Akzeptor-Aggregate.^[5] Einen ganz anderen Ansatz verfolgen wir mit den Titelverbindungen **1** und **2** (Abbildung 1). Mit diesen sterisch überfrachteten, hexasubstituierten Benzolderivaten möchten wir über supramolekulare Wechselwirkungen Gäste variabel einlagern und damit neue Funktionsmaterialien generieren. Zwar werden

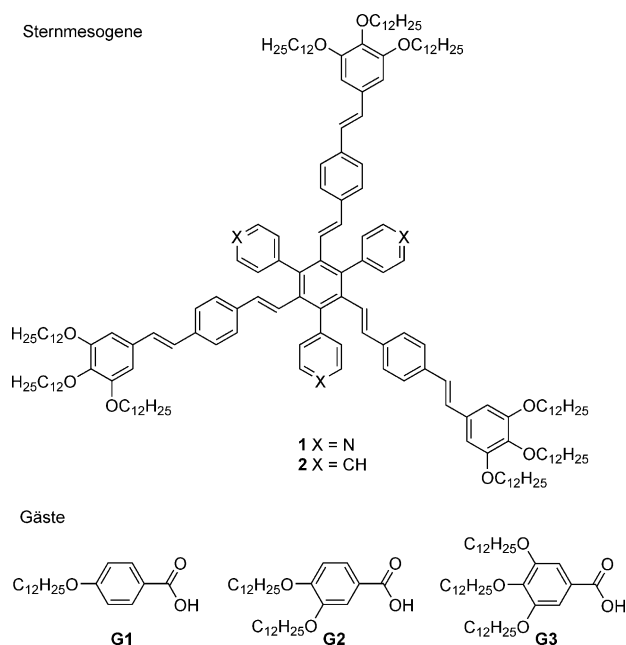


Abbildung 1. Sterisch überfrachtete, formstabile Sternmesogene und ihre Gäste.

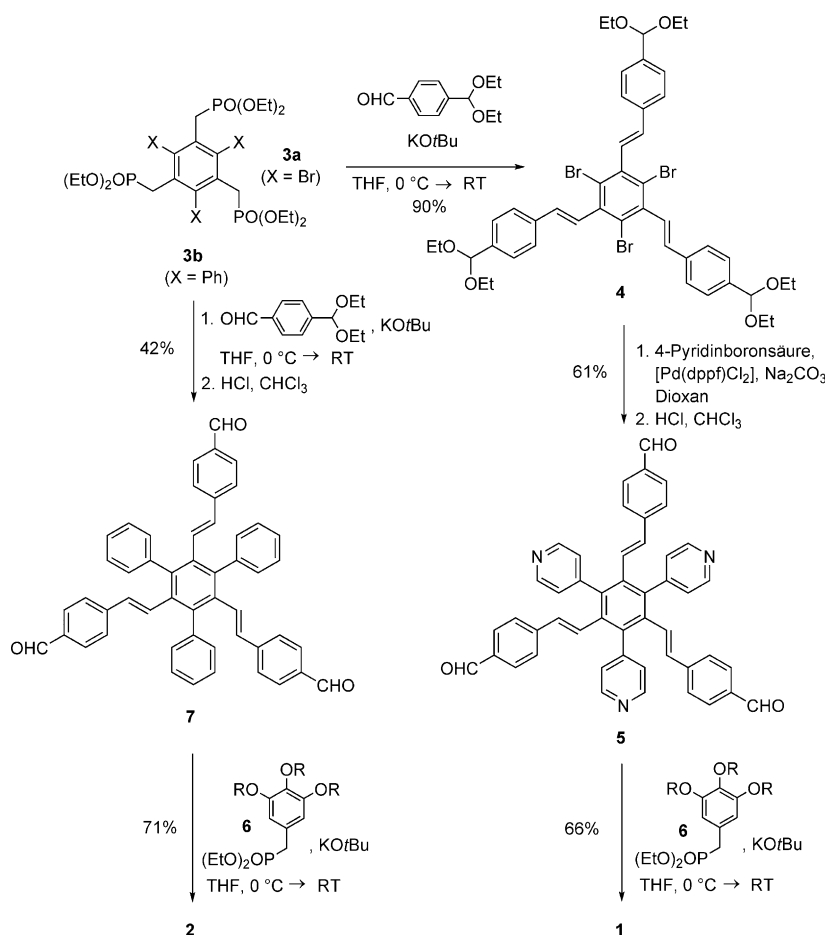
Wasserstoffbrücken schon lange genutzt, um Supermesogene herzustellen,^[6] jedoch besteht die Mehrzahl dieser Systeme aus nichtmesogenen Kernbausteinen, die als Exorezeptoren Gäste an ihre Peripherie binden.^[7] Lediglich Arbeiten von Janietz et al. und Serrano et al. zeigen flüssigkristalline Melaminderivate, die maximal einen Gast an einer freien Bindungsstelle aufnehmen und somit als flüssigkristalline Endorezeptoren bezeichnet werden können.^[8] LC-Materialien aus hexasubstituierten Benzolderivaten werden nur selten beobachtet, wenn die Arme aus formtreuen, konjugierten Bausteinen bestehen.^[9] Für solche Sternverbindungen, bei denen die Länge ihrer konjugierten Arme diejenige von Phenylgruppen überschritt, konnten jedoch LC-Phasen nachgewiesen werden.^[10,11]

Bei den Zielverbindungen **1** und **2** handelt es sich um C_3 -symmetrische Mesogene, in denen nur jeder zweite der sechs Arme verlängert ist, um so Kavitäten zu generieren. Hier zeigen wir, dass die neuen Sternmoleküle, trotz ihres sterisch überfrachteten Kerns, LC-Phasen aufweisen. In dieser Mesogenfamilie erfolgt das Füllen der Freiräume in der Phase der Reinsubstanzen durch eine außergewöhnliche Dimerbildung, wie mithilfe von Röntgenstreuungsmethoden, Röntgensimulation und Modellierung gezeigt wird. Die Dimere aus Mesogen **1** werden offenbar durch Dipol-Dipol-Wechselwir-

[*] Prof. Dr. M. Lehmann, P. Maier
Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: Matthias.Lehmann@uni-wuerzburg.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (LE 1571-5.1) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501988> zu finden.



Scheme 1. Synthese der Zielverbindungen **1** und **2** ($R = C_{12}H_{25}$).

kung der antiparallel orientierten Pyridyleinheiten stabilisiert, da **1** eine enantiotrope und **2** nur eine monotrope Mesophase bei niedrigen Temperaturen bildet. Die Mischung mit unterschiedlichen Gästen **G1–G3** führt nur für das neue Akzeptormesogen **1** zu stabilen neuen Flüssigkristallen.

Die Kombination einer dreifachen Wittig-Horner-Reaktion mit einer dreifachen Suzuki-Kupplung führte zur Synthese der hexasubstituierten Zielverbindungen **1** und **2** (Schema 1). Die Synthese von **1** startete mit der Umsetzung von Trisphosphonat **3a** zum Trisacetal **4** in einer Wittig-Horner-Reaktion. Nach der anschließenden Suzuki-Kupplung der Pyridylgruppen und Hydrolyse der Acetale wurde der Trisaldehyd **5** in 61 % Ausbeute isoliert. Die abschließende Wittig-Horner-Reaktion mit Phosphonat **6** lieferte das gewünschte Produkt. Für die Präparation von **2** erwies sich die Umkehrung der ersten beiden Schritte – zunächst Einführung der Phenyl-Gruppe mittels Suzuki-Kupplung, dann Wittig-Horner-Reaktion zum Trisacetal – als optimal. Die Isolierung der Materialien ist anspruchsvoll, da Moleküle mit weniger als sechs Armen abgetrennt werden müssen, was sich bei anderen hexasubstituierten Verbindungen schon als schwierig herausgestellt hatte.^[12] Die Reinheit der Materialien wurde durch Standardmethoden (NMR, Elementaranalyse und Massenspektrometrie) belegt. Charakteristisch für die Verbindungen **1** und **2** ist die enorme Hochfeldverschiebung der Dubletts der Protonen der inneren Doppelbindung

von $\delta = 7.14/7.20$ ppm für die Stammverbindung mit ausschließlich drei Oligophenylvinyl(POV)-Armen^[5b] zu $\delta = 6.4$ (6.5) und 5.8 (5.8) ppm, verursacht durch den Anisotropieeffekt der benachbarten aromatischen Bausteine (siehe Hintergrundinformationen).

Die thermotropen Eigenschaften der sternförmigen Verbindungen **1** und **2** sowie ausgewählter Mischungen mit den Gästen **G1–G3** wurden mithilfe optischer Polarisationsmikroskopie (POM), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Röntgenstreuungen untersucht und sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Beide Sterne **1** und **2** bilden eine hexagonal-kolumnare Flüssigkristallphase, die durch die charakteristische pseudo-fokal-konische Textur und das reziproke Abstandsverhältnis der Röntgenreflexe ($d_{100}^{-1}/d_{110}^{-1}/d_{200}^{-1} = 1:\sqrt{3}:2$) bestätigt werden (Abbildung 2). Die Scherbarkeit der Proben, die Abwesenheit von Röntgenreflexen im Weitwinkelbereich und der Halo mit einem Maximum bei 4.6 Å (**1**) bzw. 4.8 Å (**2**) – Werten, die den mittleren Abständen der ungeordneten Alkylketten zugeordnet werden – belegen die flüssigkristalline Natur dieser Phasen. Der relativ geringe Strukturunterschied an den inneren Arylringen führt bei **1** und **2** zu völlig unterschiedlichen Phasenstabilitäten. Während **2** mit Phenylringen im Zentrum nur eine monotrope Mesophase bei niedrigen Temperaturen bildet (Klärtemperatur $T_{Cl} = 34^\circ\text{C}$), stabilisiert offenbar das Dipolmoment der Pyridylgruppen in **1** die Aggregation in kolumnaren Phasen und resultiert in einer enantiotropen Col_h -Phase mit einer über 100°C höheren Klärtemperatur ($T_{Cl} = 139^\circ\text{C}$).

Tabelle 1: Thermotrope Eigenschaften der Sterne und Mischungen.

	$T_{\text{Übergang}}$ (Onset) [$^\circ\text{C}$]/ ΔH [kJ mol^{-1}] ^[a]	a [Å] ^[b] (T [$^\circ\text{C}$])	d_{halo} [Å]	c [Å] ^[c]	Z ^[c]
1	Col_h 85 (T_g) Col_h 139/5.7 l	46.7 (93)	4.5	4.6	2.0
2	Cr 55/47.8 (Col_h 34/0.8) l	44.8 (23)	4.8	4.8	2.0
1G1 ₁₁	Col_h 144/6.3 l	45.4 (93)	4.5	5.4	2.0
1G1 ₁₂	Cr 60/12.6 Col_h 143/5.8 l	45.3 (93)	4.5	6.0	2.0
1G1 ₁₃	Cr 71/103.2 Col_h 136/6.8 l	45.0 (93)	4.5	3.3	1.0
1G2 ₁₃	Cr 95/56.6 Col_h 124/2.8 l	44.5 (101)	4.6	3.9	1.0
1G3 ₁₃	Col_h 89/6.0 l	44.0 (93)	4.6	4.6	1.0

[a] Daten des zweiten oder dritten Heizzyklus der DSC. Cr: Kristall; Col_h : kolumnar-hexagonale Phase; Col_{hg} : glasartig erstarrte kolumnar-hexagonale Phase; l: isotrope Phase; **1GX** ($X = 1-3$): Mischung von **1** mit Gast **GX**; Index (11, 12, 13): Mischungsverhältnis (1:1, 1:2, 1:3) zwischen Wirt **1** und Gast **GX**. [b] a = Zellparameter der hexagonalen Elementarzelle (Kolumnendurchmesser). [c] c = Höhe des Kolumnenabschnitts, der von Z Molekülen bei einer Dichte von 1 g cm^{-3} gefüllt wird ($c = MZ/(\rho N_A A)$; M : molare Masse, Z : Anzahl der Moleküle, ρ : Dichte, N_A : Avogadro-Konstante, A : Fläche der Elementarzelle ($A = a^2 \sin 60^\circ$)); die minimale Dichte wurde für **1** mithilfe der Auftriebsmethode zu 0.98 g cm^{-3} bei 22°C bestimmt (siehe Hintergrundinformationen).

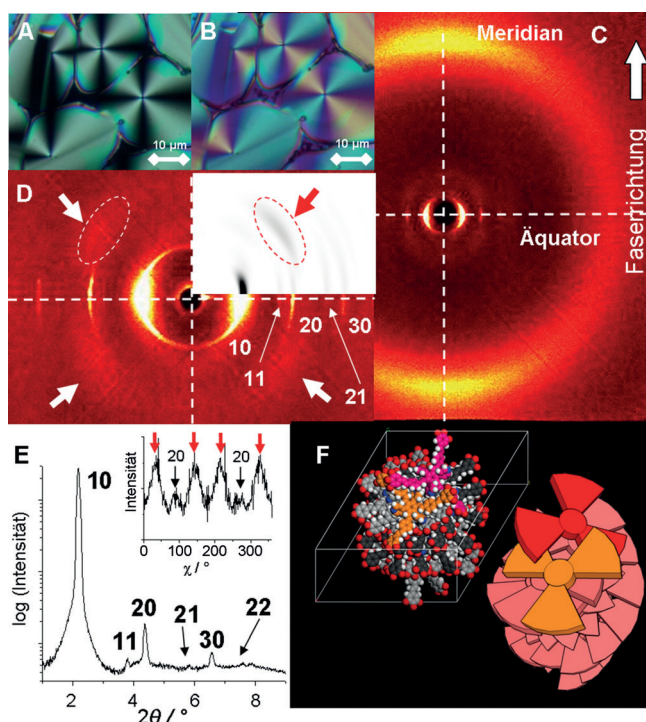


Abbildung 2. POM-Texturen von **1** bei 125 °C A) ohne und B) mit λ -Kompensator in der Col_h -Phase (Maßstabsbalken: 10 μm); C) WAXS und D) MAXS einer orientierten Probe **1** bei 93 °C. Der Einschub hebt die Simulation (Programm Clearer) basierend auf dem helikalen Modell (F) hervor. E) Integration des Röntgendiffraktogramms entlang des Äquators und χ -Scan des Satzes der vier diffusen Streusignale aus (D) (Einschub, fette Pfeile). F) Modell der helikal gepackten Dimerstapel (Materials Studio) und schematische Darstellung der Selbstorganisation der Dimere; auf die Darstellung der Ketten wurde verzichtet.

Um die Selbstorganisation dieser außergewöhnlichen Mesogene zu verstehen, wurde zunächst die Anzahl der Moleküle Z in einem Kolumnenabschnitt unter der Annahme einer Dichte von $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ mit $Z = \rho N_A V / M$ berechnet, wobei das Volumen gemäß $V = a^2 c \sin 60^\circ$ (Höhe $c = 4.6$ bzw. 4.8 \AA für **1** bzw. **2**) bestimmt wurde (Tabelle 1). In einem solchen Abschnitt der Höhe c finden zwei Moleküle Platz. Da die Mesogene formtreu sind und einen sterisch anspruchsvollen Kern aufweisen, können sie in solch kleinen Kolumnenhöhen nicht übereinander stapeln. Eine plausible Lösungsmöglichkeit ist die Organisation zu einem sich verzahnenden Dimer (Abbildung 2F). In diesem Aggregat sind die Dipole von zwei Pyridylgruppen in **1** antiparallel orientiert und können damit zur Stabilität beitragen, während eine solche Stabilisierung für **2** fehlt. Um detailliertere Informationen über das Packungsverhalten zu erhalten, wurden orientierte Fasern von **1** mittels Röntgenbeugungsmethoden (Weit- (WAXS) und Mittelwinkelröntgenstreuung (MAXS)) umfassend studiert (Abbildung 2C,D). Die ausschließlich äquatorialen intensiven Reflexe belegen die gute Orientierung der kolumnaren Phase. Die höhere Intensität des Halos auf dem Meridian zeigt, dass die Mesogene im Mittel orthogonal zur Kolumnenachse mit einem mittleren Kohlenwasserstoffabstand von 4.6 \AA orientiert sind. Daneben wird ein Satz von vier diffusen Signalen links und rechts des Meridians sowie ober- und unterhalb der 20 Reflexe beobachtet. Ein χ -

Scan verdeutlicht, dass die Intensität dieser zunächst kaum sichtbaren Signale sogar größer ist als die der 20 Reflexe. Diese diffusen Reflexe liegen auf einer Schichtlinie des Diffraktogramms, die einer Periodizität von 32.1 \AA entlang der Kolumnenrichtung entspricht. In einem Kolumnenstück dieser Dimension finden exakt sieben Dimere Platz. Stapel mit einer so großen Periodizität, mit Mesogenen orthogonal zur Kolumnenachse, können nur durch eine helikale Packung erhalten werden. Aufgrund der Symmetrie des Dimers bildet sich eine Doppelhelix, und die Periodizität wird schon nach einer halben Ganghöhe erreicht. Die volle Ganghöhe beträgt damit 64.2 \AA . Es finden sich jedoch keine Röntgenreflexe, die diesem Abstand entsprechen, da die Reflexe der ersten Schichtlinie für eine Doppelhelix systematisch ausgelöscht sind.^[13] Die sehr diffusen Signale befinden sich daher auf der zweiten Schichtlinie. Die Breite der Reflexe lässt auf eine nur geringe Korrelationslänge der helikalen Packung entlang der Kolumnen schließen. Dieses Modell der kolumnar-hexagonalen Phase wurde mit dem Programmpaket Materials Studio realisiert und energieminiert (Abbildung 2F). Die anschließende Simulation des Faserdiffraktogramms mithilfe des Programms Clearer^[14] stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein (Abbildung 2D, Einschub). Dies verifiziert das Modell, in dem die formtreuen sternförmigen Mesogene den Freiraum zwischen ihren Armen durch Dimerbildung füllen und dicht helikal entlang der Kolumnen packen.

Die Zwischenräume der Sterne sollten auch mithilfe von Gastmolekülen kompensierbar sein und zu stabilen Mesophasen führen können. Pyridyl-Bausteine binden dabei über Wasserstoffbrücken die Carbonsäuren zwischen den Armen. Die Ergebnisse der Mischstudien von Sternmesogen **1** mit Gast **G1** zeigt Abbildung 3. Mit steigendem Molenbruch des Gastes $x(\text{G1})$ nimmt die Klärtemperatur der hexagonal-kolumnaren Phase zunächst um 5°C zu (Wirt/Gast = 1:1; $x = 0.5$), fällt danach um 1°C für die 1:2-Mischung ($x = 0.67$) und weitere 7°C beim Erreichen einer 1:3-Mischung ($x = 0.75$). Bei höheren Gastanteilen wird die Col_h -Phase bis $x = 0.83$ (Wirt/Gast = 1:5) zunächst stark destabilisiert, bevor bei noch

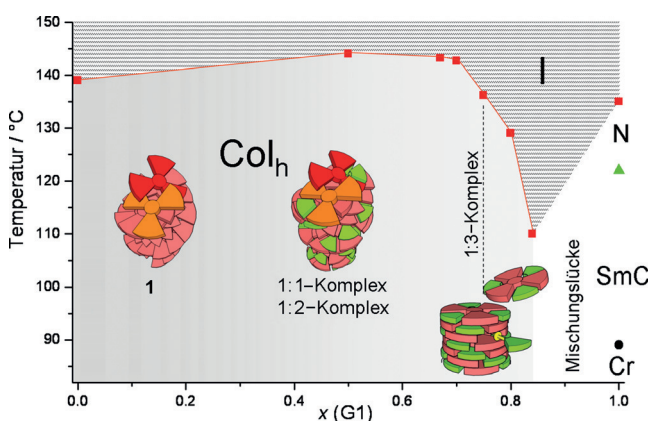


Abbildung 3. Phasendiagramm für die Mischung von Mesogen **1** mit Gast **G1**; Auftragung der Übergangstemperatur (Onset/°C, DSC) gegen den Molenbruch des Gastes **G1**. Thermisches Verhalten des Gastes **G1** ($x = 1$): Cr 89 °C SmC 122 °C N 135 °C I;^[15] Cr: Kristall, SmC: smektisch C, N: nematische Phase.

größeren Gastanteilen eine Mischungslücke beobachtet wird. Dieses außergewöhnliche Verhalten lässt sich mithilfe detaillierter Röntgenstreuuntersuchungen und der Berechnung der Anzahl der Moleküle pro Kolumnenuntereinheit verstehen (Tabelle 1). Alle untersuchten Mischungen (**1G1** = 1:1 (**1G1₁₁**), 1:2 (**1G1₁₂**) und 1:3 (**1G1₁₃**)) zeigen nahezu identische Streudiagramme bei 93 °C. Die Zellparameter *a* der Col_h-Phasen betragen (45.3 ± 0.3) Å, und die Halos zeigen ihre höchste Intensität auf dem Meridian mit einem mittleren Kohlenwasserstoffabstand von 4.5 Å. Im Vergleich zur reinen Dimerphase von **1** nehmen die Kolumnendurchmesser in den Mischungen geringfügig ab, obwohl die molekularen Massen der entstehenden Wasserstoffbrückenkomplexe steigen. Die kolumnaren Phasen der Mischungen müssen sich jedoch, unter der Annahme einer gleichbleibenden Dichte von 1 g cm^{-3} der LC-Phasen, bei Aufnahme von Gastmolekülen ausdehnen. Bei konstanten Kolumnendurchmessern kann dies nur noch entlang der Kolumnenachse geschehen. Ausgehend vom Dimermodell können so anfangs bis zu zwei Gäste pro Molekül in die Kolumnenstapel integriert werden, ohne dass sich die Struktur der kolumnaren Aggregate grundsätzlich ändern muss. Die Gäste stabilisieren die Stapel entlang der Kolumne durch zusätzliche supramolekulare Wechselwirkungen, wodurch die Klärpunkte der Mesophasen steigen. Bei der Aufnahme von Gästen vergrößern sich die Kolumnenabschnitte *c*, in denen die Dimere mit ihren Gästen Platz finden, von 4.6 Å (**1**) auf 6.0 Å (**1G1₁₂**; Tabelle 1). In den stöchiometrischen Mischungen nimmt aus stochastischen Gründen (siehe Hintergrundinformationen) gleichzeitig der Anteil der 1:3-Komplexe zu, die keine Dimere mehr bilden können und so die Dimerphase zunehmend destabilisieren (Abbildung 3). Für die Mischung **1G1₁₃** sind alle Kavitäten gefüllt. Die Verbindung **1** bildet auf diese Weise neue Supermesogene.^[16] Die neuen einzelnen Bausteine, die eine Col_h-Phase mit etwas niedrigerer Klärtemperatur, aber gleichem Kolumnendurchmesser wie die Dimerphase bilden (Abbildung 4), füllen einen Kolumnenabschnitt mit einer Höhe von 3.3 Å (Tabelle 1). Wegen der Strukturähnlichkeit zur Dimerphase (Col_h-Phase, vergleichbarer Kolumnendurchmesser *a*) sind diese vollständig mischbar. Abbildung 4D,E präsentiert ein Modell auf Grundlage der Röntgenstreuendaten. Die Mesogene passen perfekt in die hexagonale Zelle. Die aliphatischen Ketten ragen auch in die benachbarten Zellen und füllen dort den freien Raum. Das schematische Modell verdeutlicht, dass die Gäste entlang der Säule vom Wirt und benachbarten Supermesogenen umhüllt sind. Damit kann man das Mesogen **1** als neuartigen Endorezeptor bezeichnen, der bis zu drei Gäste in die Kavitäten aufzunehmen vermag. Für das Füllen der Kavitäten ist jedoch die spezifische Wechselwirkung der Wasserstoffbrücken notwendig. Sternmesogen **2** hat keine Wasserstoffbrückenakzeptoren, die mit den Wasserstoffbrücken der cyclischen Carbonsäuredimere von **G1–G3** konkurrieren können. Versuche, stabile Mesophasen von **2** mit verschiedenen angepassten Gästen zu generieren, schlugen fehl (siehe Hintergrundinformationen).

Außer der Umsetzung von **1** mit dem Gast **G1** wurde auch die Bildung von Mesophasen der 1:3-Mischungen von **1** mit **G2** und **G3** untersucht (**1G2₁₃** und **1G3₁₃**), die mehr als eine

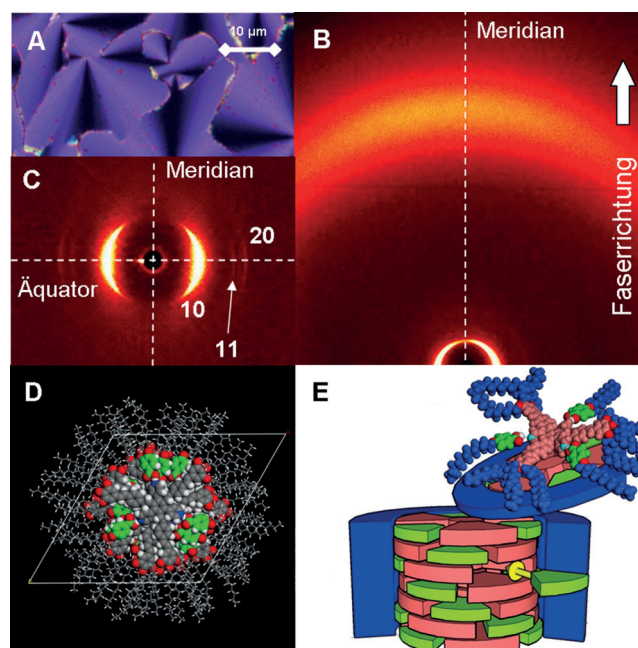


Abbildung 4. A) Die pseudo-fokal-konische Textur von **1G1₁₃** bei 106 °C lässt auf die kolumnare Phase schließen. B) Das WAXS-Diffraktogramm zeigt einen Halo mit höchster Intensität auf dem Meridian. C) Die Reflexe der MAXS-Studie bei 93 °C belegen die hexagonale Symmetrie. (D) und (E) illustrieren Modelle der kolumnaren Phase des Supermesogens **1G1₁₃**. D) Modell auf Basis einer Kraftfeldenergieminimierung (Compass, Materials Studio). Die Kerne sind in einer raumfüllenden, die Ketten in einer Strich-Darstellung abgebildet, die gebundenen Gäste sind grün eingefärbt. E) Schematische Darstellung des Supermesogenstapels. Die Gäste (grün) sind in der Kolumne vollkommen umschlossen, daher kann das Mesogen **1** als LC-Endorezeptor bezeichnet werden.

periphere Dodecyloxykette tragen. Auch diese Mischungen bilden stabile kolumnare Mesophasen. Die starke Erhöhung der Molekülmassen der Supermesogene führt, wie schon für die Mischungen **1G1**, nicht zur Vergrößerung der Kolumnendurchmesser – im Gegenteil: Die Durchmesser verringern sich sogar geringfügig (Tabelle 1). Die Supermesogene können daher nur Platz finden, wenn sich die Kolumne entlang ihrer Achse ausdehnt. Die berechneten Werte in Tabelle 1 zeigen, dass sich die Kolumnenabschnitte, die ein Mesogen bei einer Dichte von 1 g cm^{-3} füllt, von 3.3 Å (**1G1₁₃**) über 3.9 Å (**1G2₁₃**) bis 4.6 Å (**1G3₁₃**) erweitern. Durch den größeren Anteil der flexiblen Ketten verringert sich die Klärtemperatur der kolumnaren Mesophasen.

Die Stabilität der Aggregate von **1** und der Mischung **1G1₁₃** wurde mittels Röntgenstreuung der LC-Phase am Klärpunkt und in der isotropen Phase untersucht. Darüber hinaus wurde die Stabilität der Wasserstoffbrücken-gebundenen Supermesogene und ihrer Aggregate mithilfe temperaturabhängiger FT-IR-Spektroskopie studiert. Die Röntgenstudien belegen, dass die ursprünglichen Korrelationslängen zwischen den Kolumnen, die über die Scherrer-Formel aus den Halbwertsbreiten berechnet werden können,^[17] von 32–53 Kolumnen- oder Moleküldurchmessern in den LC-Phasen auf 4–6 in den isotropen Phasen sinken. Dabei verringert sich auch der Abstand zwischen den Molekülen von

43–44 Å bei 129 °C auf 32–36 Å in den isotropen Phasen, da die Konformationen der Ketten in kleinen Aggregaten oder Einzelmolekülen nicht mehr durch die Packung entlang der Spalten eingeschränkt sind. Im Unterschied zur Dimerphase von **1** zeigt die Mischung **1G1₁₃** in der isotropen Phase einen sehr viel intensitätsstärkeren Halo bei kleinen Winkeln. Die Kurvenangleichungen der Halos der Mischung **1G1₁₃** in den isotropen Phasen bei steigenden Temperaturen legen ein zweites Signal offen, das mit einem zugehörigen Abstand von 38 Å dem der kolumnaren Phase entspricht (siehe Hintergrundinformationen). Dieses Signal der isotropen Phase stammt offenbar von kolumnaren Aggregaten mit einer Korrelationslänge von 8–9 Spaltendurchmessern. Der Anteil dieses Signals nimmt mit steigender Temperatur ab, ist jedoch noch bei 215 °C beobachtbar. Es ist bekannt, dass nach dem Klären einer kolumnaren Phase die Spalten nicht vollständig in Einzelmoleküle zerfallen, sodass die isotrope Phase zunächst aus kleineren Spaltenbruchstücken besteht.^[18] Daher bestätigen die Befunde unserer Studie eine höhere Stabilität von kolumnaren Aggregaten in der isotropen Phase der Supermesogene **1G1₁₃** gegenüber derjenigen der kolumnaren Dimeraggregate von **1**. Dies ist vermutlich auf die Form und Stabilität der unterschiedlichen Spaltenbildenden Bausteine zurückzuführen. Während die Dimere nur über relativ schwache dipolare Wechselwirkungen der Pyridyle verbunden sind, haben die Supermesogene eine kompaktere, scheibenförmige Struktur, die über stabile Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird. Diese Annahme wird durch die temperaturabhängigen FT-IR-Untersuchungen von **1G1₁₃** gestützt. In der kolumnaren Phase zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ sowie Schultern bei $\tilde{\nu} = 1700$ und 1734 cm^{-1} , dass im Gleichgewicht mehrere unterschiedliche Wasserstoffbrücken ($\tilde{\nu} = 1680, 1700 \text{ cm}^{-1}$) neben einer geringen Menge an freier Säure ($\tilde{\nu} = 1734 \text{ cm}^{-1}$) auftreten.^[6] Der Anteil an freier Säure steigt von 5 % bei 90 °C auf nur 9 % in der isotropen Phase am Klärpunkt (140 °C). Selbst bei 200 °C sind noch 50 % der Wasserstoffbrücken intakt (siehe Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend gelang die anspruchsvolle Synthese neuer, formtreuer und sterisch überfrachteter Sternmesogene. Das Pyridylderivat bildet nicht nur eine neuartige kolumnare Dimerphase, deren helikale Struktur durch Röntgenstreuung und Simulation belegt wurde, sondern wirkt auch als dreifacher Wasserstoffbrückenakzeptor. Dieser bildet mit verschiedenen Carbonsäuren Wirt-Gast-Mesogene und ab einer 1:3-Mischung eine kolumnare Phase aus Supermesogenen mit drei Gästen. Die Gäste sind in der hexagonalen Phase vollständig umschlossen, weshalb das Mesogen **1** als neuer LC-Endorezeptor bezeichnet werden kann. Diese Art der Mesogene eröffnet einen neuen supramolekularen Zugang zu hoch organisierten flüssigkristallinen Materialien. Das Anpassen von konjugierten Oligomerarmen und Kavitätengrößen an ausgewählte funktionale Gäste wird zukünftig zu neuen LC-Materialien führen. Arbeiten mit größeren stilbenoiden Armen und Chromophoren als Gäste werden derzeit durchgeführt.

Stichwörter: Endorezeptoren · Flüssigkristalle · Hexasubstituierte Benzole · Kolumnare Phasen · Sternmesogene

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9710–9714
Angew. Chem. **2015**, *127*, 9846–9850

- [1] C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828–8878; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8992–9047.
- [2] M. Fritzsche, A. Bohle, D. Dudenko, U. Baumeister, D. Sebastiani, G. Richardt, H. W. Spiess, M. R. Hansen, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3030–3033; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3086–3089.
- [3] M. Lehmann, *Star-shaped Mesogens in Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 5, 2. Aufl., (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes), Wiley-VCH, Weinheim, Kap. 5, **2014**.
- [4] M. Lehmann, M. Jahr, B. Donnio, R. Graf, S. Gemming, I. Popov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3562–3576.
- [5] a) M. Lehmann, M. Hügel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4110–4114; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4183–4187; b) M. Lehmann, B. Scharrel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377–13394.
- [6] a) T. Kato, T. Yasuda, Y. Kamikawa, M. Yoshio, *Chem. Commun.* **2009**, 729–739; b) T. Kato, T. Uryu, F. Kaneuchi, C. Jin, J. M. J. Fréchet, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1311–1317.
- [7] a) J.-F. Xiong, S.-H. Luo, J.-P. Huo, J.-Y. Liu, S.-X. Chen, Z.-Y. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8366–8373; b) J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J.-L. Serrano, T. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4487–4492.
- [8] a) D. Janietz, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 265–274; b) D. Goldmann, D. Janietz, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1521–1525; c) J. Barberá, L. Puig, J.-L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3308–3317; d) S. Coco, C. Cordovilla, C. Domínguez, B. Donnio, P. Espinet, D. Guillon, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3282–3289.
- [9] H. Detert, M. Lehmann, H. Meier, *Materials* **2010**, *3*, 3218–3330.
- [10] Z. Tomović, J. van Dongen, S. J. George, H. Xu, W. Pisula, P. Leclère, M. M. Smulders, S. De Feyter, E. W. Meijer, A. P. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16190–16196.
- [11] a) S. Ito, H. Inabe, N. Morita, K. Ohta, T. Kitamura, K. Imafuku, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1669–1680; b) S. Ito, M. Ando, A. Nomura, N. Morita, C. Kabuto, H. Mukai, K. Ohta, J. Kawakami, A. Yoshizawa, A. Tajiri, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3939–3949.
- [12] J. Nierle, D. Barth, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 867–872.
- [13] C. Knupp, J. M. Squire, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 832–835.
- [14] O. Sumner Makin, P. Sikorski, L. C. Serpell, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 966–972.
- [15] S. S. Sastry, T. V. Kumari, C. N. Rao, K. Mallika, S. Lakshminarayana, H. S. Tiong, *Adv. Cond. Matter Phys.* **2012**, 527065.
- [16] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, **1995**.
- [17] a) „Introduction to X-ray Powder Diffractometry“ R. Jenkins, R. L. Snyder, *Chemical Analysis*, Bd. 138, Wiley, New York, **1996**; b) P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* **1918**, *2*, 98–100.
- [18] a) C. Krause, R. Zorn, F. Emmerling, J. Falkenhagen, B. Frick, P. Huber, A. Schönhals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7324–7333; b) W. K. Lee, P. A. Heiney, J. P. McCauley, A. B. Smith III, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *198*, 273–284; c) R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4097–4102.

Eingegangen am 3. März 2015,
veränderte Fassung am 17. April 2015
Online veröffentlicht am 23. Juni 2015