

4.7 Eigenschaften der Cyclen

4.7.1 Kristallstrukturen der Cyclen

4.7.1.1 Kristallstruktur von Cyclus **88d**

Geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse von Cyclus **88d** konnten durch langsame Diffusion von Diethylether oder Ethanol in eine Lösung von Cyclus **88d** in Chloroform erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse wurde bei -100°C ausgeführt, da die Kristalle bei RT durch den Verlust eingeschlossener Lösemittelmoleküle zerfielen.⁸¹ Cyclus **88d** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1 mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Qualität der Strukturbestimmung leidet unter der teilweisen Mobilität der Chloroformmoleküle, so daß für das Modell mit den Solvensmolekülen ein R_1 von 0.135 gefunden wird. Bei der Kalkulation eines Modells ohne Berücksichtigung der Lösemittelmoleküle ergibt sich ein R_1 von 0.088.⁸⁶

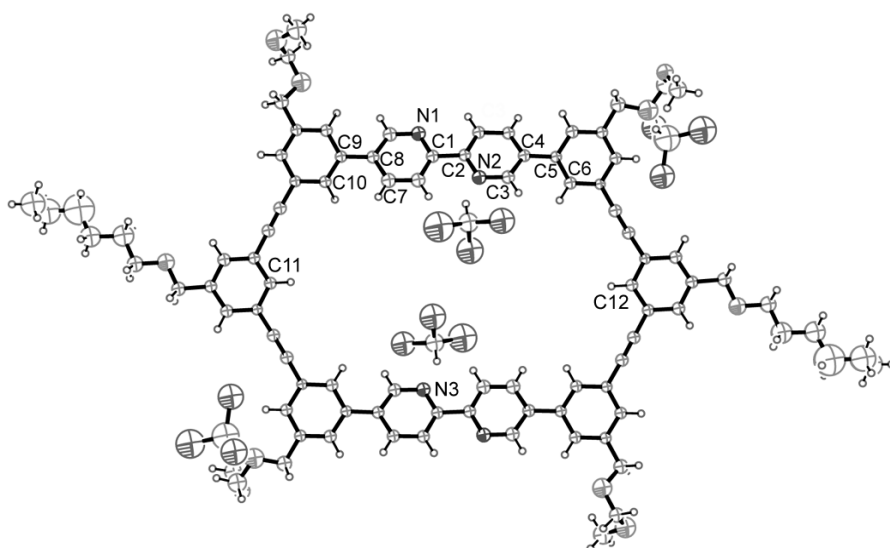


Abb. 41: Ortep-Plot von Cyclus **88d** mit den im Kristall eingeschlossenen Chloroformmolekülen.⁹⁶

Die Messung ergab, daß Cyclus **88d** mit vier Molekülen Chloroform pro Formeleinheit kristallisiert. In Abb. 41 ist die Position der vier Chloroformmoleküle gezeigt. Zwischen jeweils dem Wasserstoffatom der Chloroformmoleküle und einem Sauerstoffatom der Methoxymethylseitenkette (H-O, ca. 228 pm) sowie dem Stickstoffatom N2 (N3) der Bipyridineinheit (H-N, ca. 237 pm) werden die kürzesten intermolekularen Abstände

beobachtet. Die Chloroformmoleküle haben einen Raumbedarf von etwa 25 % des Zellvolumens.



Abb. 42: Ortep Plot von Cyclus **88d**, Seitenansicht (die Seitenketten wurden eliminiert).⁹⁶

Die Cyclen selbst sind planar (Abb. 42), wobei die Bipyridineinheiten leicht aus dieser Ebene herausgedreht sind (C3-C4-C5-C6, $-29.0(6)^\circ$, C7-C8-C9-C10, $-21.8(7)^\circ$). Die Bipyridineinheiten für sich genommen sind wiederum fast planar. Der NCCN-Torsionswinkel beträgt nahezu 180° (N1-C1-C2-N2, $-177.1(4)^\circ$), wie das auch für andere sterisch nicht belastete Bipyridinderivate beobachtet wird.^{12b,c} Die Bestimmung der Stickstoffatome beruht auf den Bindungslängen und den Temperaturfaktoren.⁸⁶ So wird beispielsweise von C3 zu C4 eine Bindungslänge von 140.1(6) pm gefunden, während die Bindungslänge von N2 zu C3 nur 134.3(6) pm beträgt. Der Innendurchmesser der Cyclen **88d** liegt im Nanometerbereich. So beträgt der Abstand der Kohlenstoffatome C11-C12 ca. 1.68 nm, während die Distanz zwischen den Stickstoffatomen N2-N3 ca. 1.04 nm beträgt.

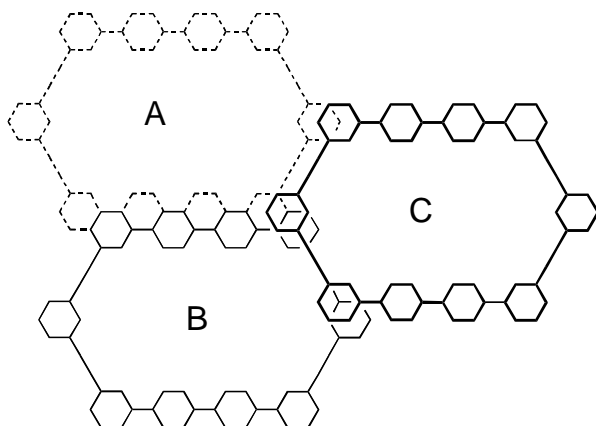


Abb. 43: Lage der Cyclen **88d** in den unmittelbar übereinanderliegenden Schichten mit Blickrichtung entlang der a-Achse.

Ähnlich zu Moores Phenylacetylenmacrocyclen⁸⁷ sind die Macrocyclen **88d** in Schichten angeordnet. Entlang der a-Achse werden Kanäle gebildet (Abb. 48a). Die Schichten haben eine ABCABC Sequenz, so daß jede dritte Lage genau übereinanderliegt (Abb. 48b). Der Abstand zwischen zwei Schichten A beträgt ca. 1.09 nm. Die Seitenketten befinden sich zum

Teil im Freiraum zwischen den aufeinanderfolgenden Seiten der Cyclen und zum Teil in den gebildeten Kanälen. In Abb. 49 ist gezeigt, wie Seitenketten und Chloroformmoleküle positioniert sind.

Die Cyclen sind leicht gegeneinander verschoben, wenn man entlang der a-Achse blickt. Dabei liegen die Acetyleneinheiten von Cyclen zweier unmittelbar aufeinanderfolgender Schichten nicht genau übereinander (Abb. 43).

4.7.1.2 Kristallstruktur von Cyclus **88a**

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Cyclus **88a** konnten durch langsame Diffusion von Ethanol in eine Lösung des Cyclus **88a** in Benzol erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse wurde wegen der eingeschlossenen Lösemittelmoleküle bei -110°C ausgeführt.⁸¹ Cyclus **88a** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1 mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Für die Kristallstruktur wurde ein R_1 -Wert von 0.070 gefunden.

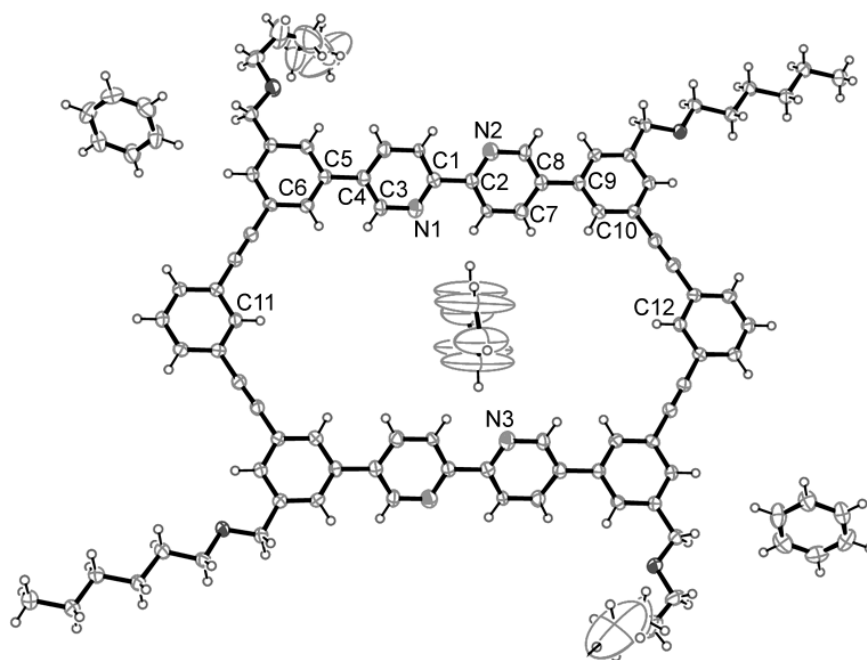


Abb. 44: Ortep-Plot von Cyclus **88a** mit den im Kristall eingeschlossenen Benzolmolekülen.⁹⁶

Die Messung ergab, daß Cyclus **88a** mit drei Molekülen Benzol pro Formeleinheit kristallisiert. Abb. 44 zeigt die Position der eingeschlossenen Lösemittelmoleküle. Dabei besitzt das Benzolmolekül im Inneren des Cyclus eine gewisse Beweglichkeit, wie aus den

Schwingungsellipsoiden hervorgeht. Die eindeutige Bestimmung der Stickstoffatome über die C-C und C-N Abstände war nicht möglich. Die hier getroffene Zuordnung lieferte jedoch einen geringfügig besseren R_1 -Wert.

Die Cyclen selbst sind wiederum fast planar (Abb. 45), wobei die Bipyridineinheit aus der Ebene verkippt ist (C3-C4-C5-C6 $-38.9(4)^\circ$, C7-C8-C9-C10 $-38.1(4)^\circ$). Die Bipyridineinheit selbst ist eben (N1-C1-C2-N2 $-175.4(3)^\circ$). Der Innendurchmesser der Cyclen entspricht wegen des ähnlichen Aufbaus etwa dem von Cyclus **88d**. So beträgt der Abstand der Kohlenstoffatome C11-C12 ca. 1.71 nm, während die Distanz zwischen den Stickstoffatomen N2-N3 ca. 1.04 nm beträgt.

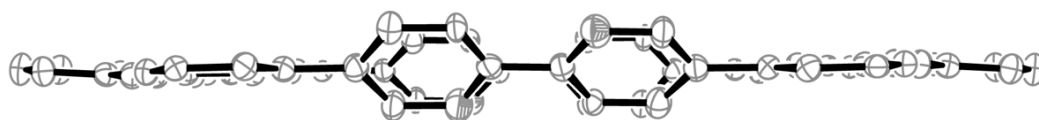


Abb. 45: Ortep-Plot von Cyclus **88a**, Seitenansicht (die Seitenketten wurden eliminiert).⁹⁶

Die Macrocyclen **88a** sind, wie schon bei Cyclus **88d** beobachtet, in Schichten angeordnet. Entlang der a-Achse werden Kanäle gebildet (Abb. 48c). Die Schichten haben im Gegensatz zu Cyclus **88d** eine ABAB Sequenz (Abb. 48d). Außerdem überlappen die Cyclen nur noch über die bipyridinhaltigen Schenkel. Der Abstand zwischen zwei Schichten A beträgt ca. 0.74 nm.

Zwei Hexylseitenketten befinden sich in der Ringebene und zwei sind vertikal zu den Schichten angeordnet. Die Seitenketten parallel zu den Schichten füllen gemeinsam mit eingeschlossenen Benzolmolekülen den Raum zwischen den durch die Überlappung entstehenden Stapeln. Die senkrecht zu den Schichten angeordneten Seitenketten befinden sich direkt in den durch die Cyclen gebildeten Kanälen. Der verbleibende Teil des Hohlraumes wird wiederum von Benzolmolekülen belegt (Abb. 50).

4.7.1.2 Kristallstruktur von Cyclus **88e**

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Diffusion von Ethanol in eine Lösung von Cyclus **88e** in Chloroform erhalten werden. Dabei muß bedacht werden, daß die Kristalle aus einer Mischung von 13 Stereoisomeren erhalten wurden. Die Röntgenstrukturanalyse wurde wegen der eingeschlossenen Lösemittelmoleküle bei -120°C ausgeführt.⁸¹ Cyclus **88e** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P-

1 mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Für die Kristallstruktur wurde ein R_1 von 0.192 gefunden. Die Messung ergab, daß Cyclus **88e** mit drei Molekülen Chloroform pro Formeleinheit kristallisiert. Ein Chloroformmolekül ist fehlgeordnet. Die eindeutige Zuordnung der Stickstoffatome sowie der Sauerstoffatome in den THP-Schutzgruppen war nicht möglich und erfolgte willkürlich (Abb. 46).

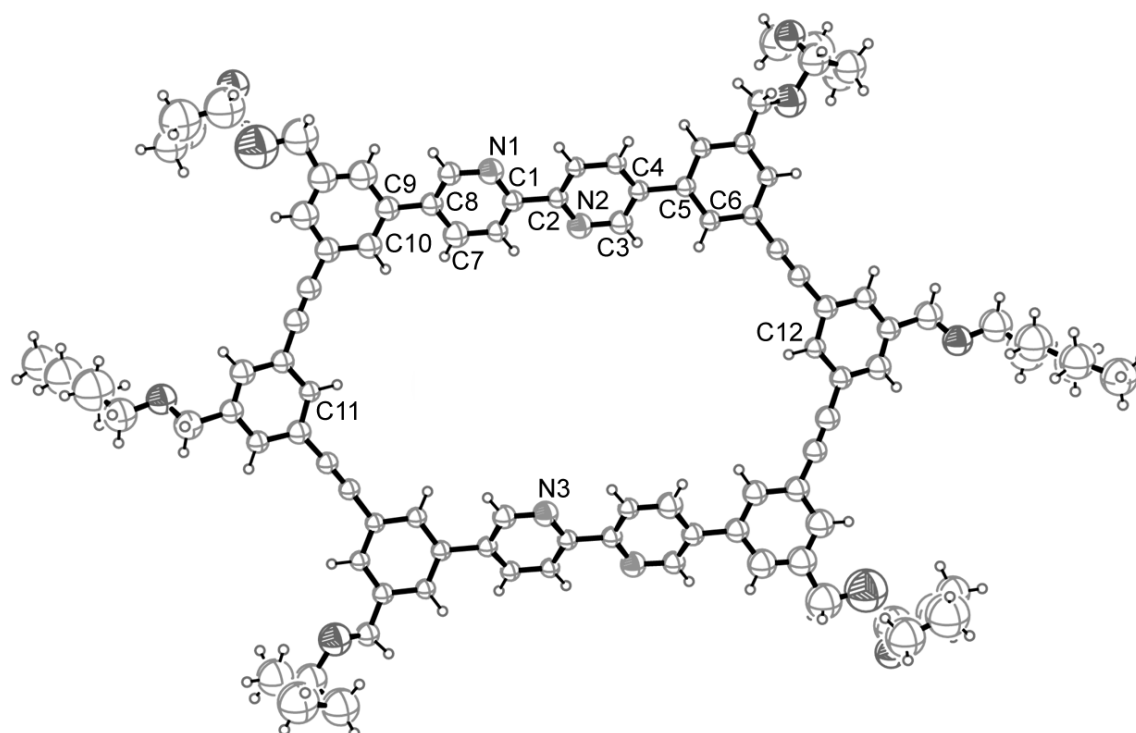


Abb. 46: Ortep-Plot von Cyclus **88e**.⁹⁶

Die Cyclen **88e** selbst sind planar, wobei sich die jeweils hexyloxymethylsubstituierten Phenylringe etwas ober- und unterhalb der Ebene befinden (Abb. 49).

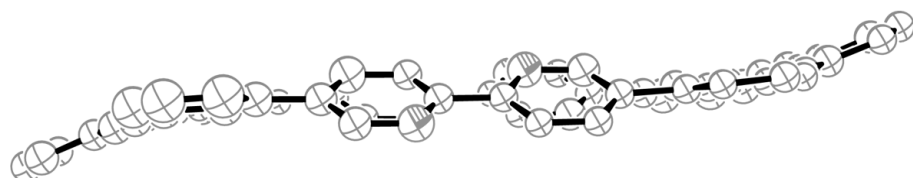


Abb. 47: Ortep Plot von Cyclus **88e**, Seitenansicht (die Seitenketten wurden eliminiert).⁹⁶

Die Bipyridineinheit selbst ist eben ($N1-C1-C2-N2$ $-175.94(1.48)^\circ$), aber relativ zu den benachbarten Phenylringen verkippt ($C3-C4-C5-C6$ $-31.03(2.22)^\circ$, $C7-C8-C9-C10$ $-36.60(2.50)^\circ$).

Der Abstand der Kohlenstoffatome C11-C12 beträgt ca. 1.70 nm, während die Distanz zwischen den Stickstoffatomen N2-N3 ca. 0.97 nm beträgt.

Die Anordnung der Cyclen zueinander ist schwer zu interpretieren. Im Gegensatz zu den Cyclen **88d** und **88e** befinden sich die Translationsvektoren a und b nicht in der Ringebene. Aufgrund dieser Anordnung resultieren je nach Blickrichtung drei Arten von verschiedenen großen Kanälen. Die größten Kanäle werden in Richtung der c-Achse ausgebildet (Abb. 48e).

In diese Richtung blickend kann man die Struktur als Abfolge von vier verschiedenen Schichten interpretieren (Abb. 48f). Der Abstand zwischen zwei übereinanderliegenden Schichten beträgt ca. 1.78 nm. In Abb. 50 ist ein kleiner Ausschnitt aus dem Kristallgitter gezeigt, aus dem die Lage der THP-Gruppen und der fehlgeordneten Chloroformmoleküle hervorgeht.

4.7.1.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse gelang es, einen weiteren Konstitutionsbeweis für die Cyclen **88d**, **88a** und **88e** zu führen. Dabei konnten die Dimensionen der Cyclen genau bestimmt werden. Aus diesen Daten können wichtige Hinweise für die Darstellung geeigneter Komplexe mit den Cyclen gewonnen werden.

Die Cyclen können wegen ihrer Rigidität keine geknäulte Form annehmen und füllen die dadurch im Kristallverband entstehenden Lücken durch den Einschluß von Lösemittelmolekülen. Es wurden für die einzelnen Cyclen **88d**, **88a** und **88e** diverse Kristallisationsversuche mit einer Reihe von verschiedenen Lösemitteln durchgeführt. Dabei konnten jeweils aus verschiedenen Solventien Mikrokristalle erhalten werden, die sich jedoch mit Ausnahme der in den Abschnitten 4.7.1.1-4.7.1.3 beschriebenen Kristalle nicht für eine Einkristallstrukturanalyse eignen. Darüber, inwieweit die Kristallpackung von der Art der eingeschlossenen Lösemittelmoleküle abhängt, kann deshalb nur spekuliert werden.

Alle kristallographisch untersuchten Cyclen bilden Schichtstrukturen mit mehr oder weniger großen Kanälen aus, wobei die Kanäle von Seitenketten und eingeschlossenen Lösemittelmolekülen gefüllt sind. In allen Packungen sind die bipyridinhaltigen Schenkel der Cyclen jeweils übereinander angeordnet. Dabei gibt es scheinbar attraktive Wechselwirkungen.^{6b} Aussagen über die Abhängigkeit der Kristallpackung von Seitenkettenart und Substitutionsmuster können jedoch aufgrund des vorliegenden Materials noch nicht getroffen werden.

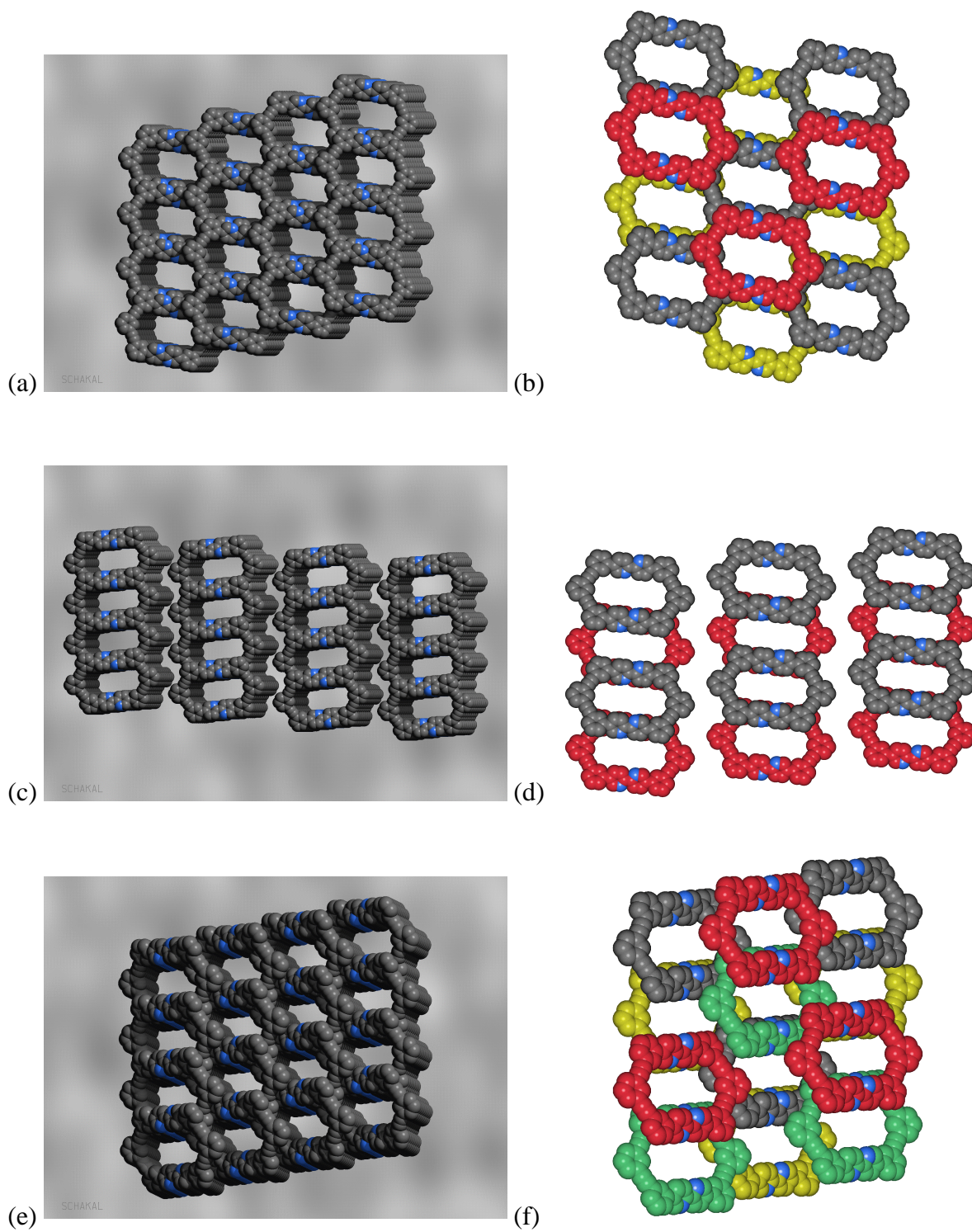


Abb. 48: Ausschnitt aus dem Kristallgitter (a) **88d** (c) **88a** (e) **88e** ohne eingeschlossene Lösemittelmoleküle und Seitenketten. Die Cyclen bilden Schichtstrukturen: (b) **88d** ABC-Abfolge, (d) **88a** AB-Abfolge, (f) **88e** ABCD-Abfolge, Blick parallel: zur a-Achse (b), (d), c-Achse (f).⁹⁷

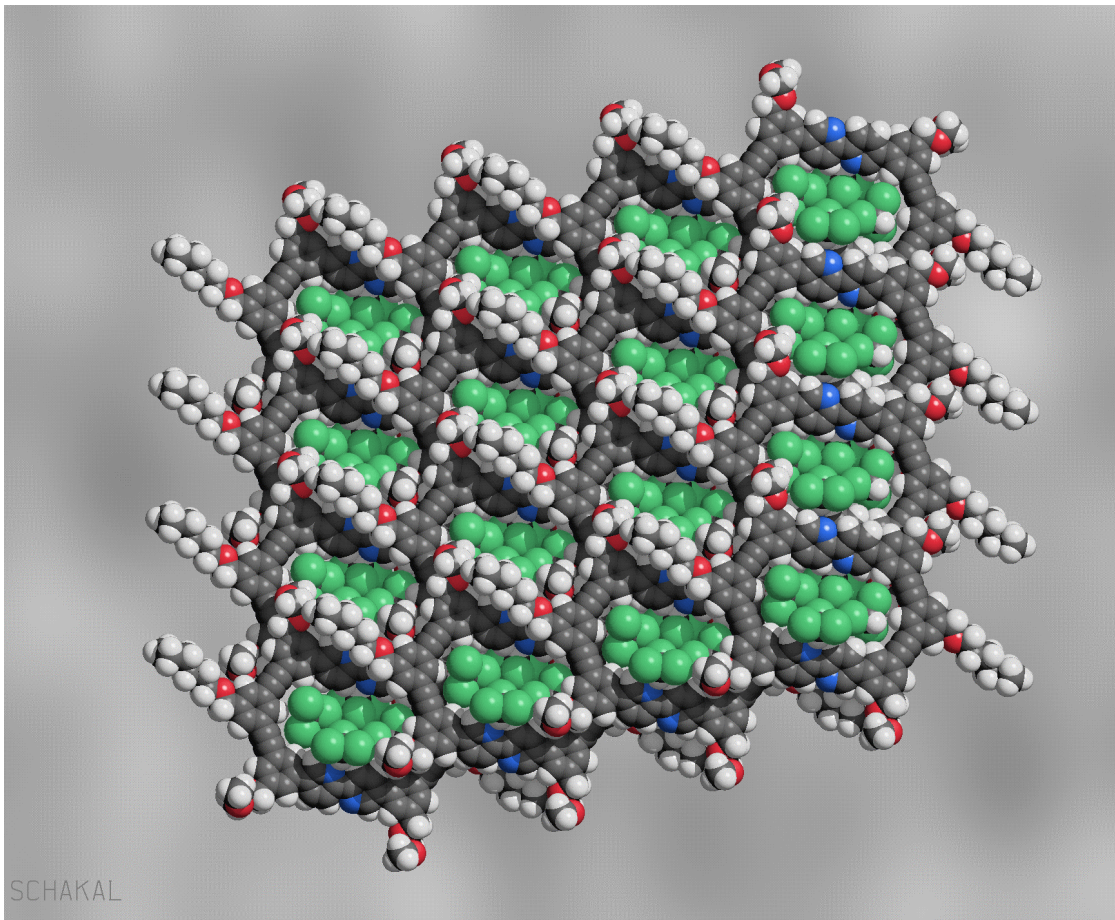


Abb. 49: Kristallpackung von **88d** mit eingeschlossenen Chloroformmolekülen gefüllt (Blick entlang der a-Achse).⁹⁷

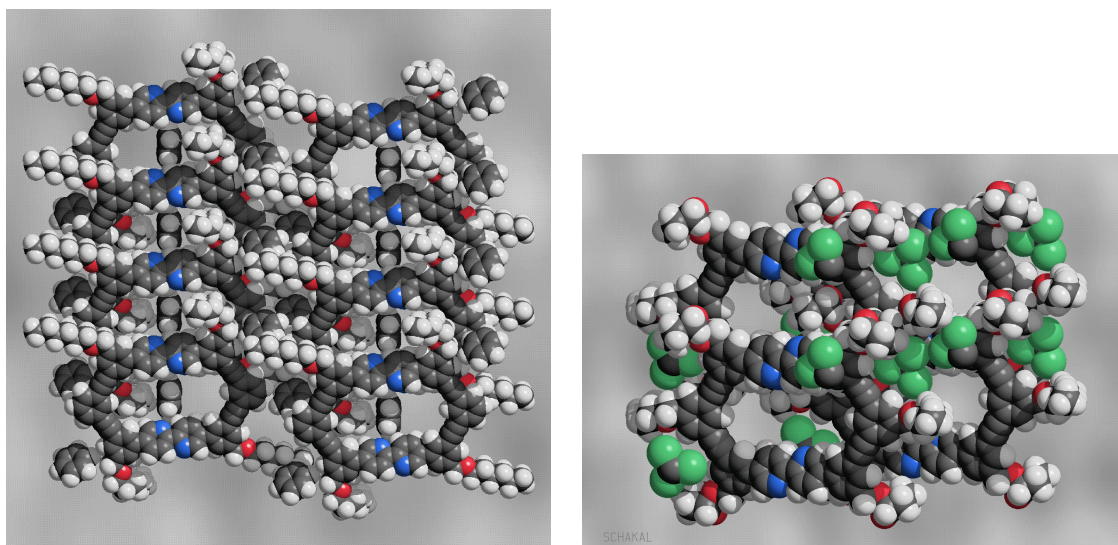


Abb. 50: Kristallgitter von **88a** (links, Blick entlang a-Achse) und **88e** (rechts, Blick entlang c-Achse) mit eingeschlossenen Lösemittelmolekülen und Seitenketten.⁹⁷

4.7.2 Flüssigkristallines Verhalten

4.7.2.1 Allgemeines

Moore et al beobachteten die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen für Phenylacetylen-macrocyclen, die in Form und Größe den Cyclen **88a-f** ähneln.^{7,88} Die Phasen wurden als thermotrop discotisch beschrieben, was mit einer columnaren münzstapelähnlichen Anordnung der Cyclen gleichzusetzen ist (Abb. 1).^{7a} Dabei wurde die Frage aufgeworfen, was sich im Inneren der tubulären Stapel befindet. Es gelang, die diskotischen Mesophasen mit Silbertriflat zu dotieren, ohne daß die Mesophase zerstört wurde.^{7b} Der Aufbau der entsprechenden Flüssigkristalle macht es wahrscheinlich, daß sich das Silbersalz in den tubularen Stapeln befindet. Das eröffnet Möglichkeiten des Ladungstransports durch Ionenwanderung oder aber durch Übergang von Elektronen von einem Ion zum anderen.

Die Existenz von entsprechenden diskotischen Phasen bei den Cyclen **88a-f** analog zu denen von Moore beobachteten wäre gleichbedeutend mit einer Stapelung der Cyclen in columnare Strukturen. Das wäre vor allem dann von großer Bedeutung, wenn es gelänge, metallbestückte Cyclen in ähnlicher Weise zu orientieren. Durch Überlappung der Metallorbitale in der Form, wie sie zum Beispiel bei den Phtalocyaninen⁸⁹ beobachtet wird, wäre dann eine die Ausbildung von Materialien mit anisotroper Leitfähigkeit denkbar.

Für die Charakterisierung und Identifizierung von flüssigkristallinen Phasen stehen mehrere Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die meist erst durch ihre Kombination sichere Aussagen über die Art der Mesophase zulassen. So ist die Betrachtung der Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren im Polarisationsmikroskop die einfachste Methode, um Materialien auf flüssigkristalline Eigenschaften zu testen. Durch Vergleich mit Abbildungen und Angaben von schon bestimmten Mesophasen ist hier häufig auch eine Klassifizierung möglich. Da das mikroskopische Bild jedoch von der Vorgeschichte des Materials abhängt (Aufheizen/Abkühlen der Probe, Geschwindigkeit der Temperaturänderung, Betrachtung mit und ohne Deckglas, Schichtdicke sowie Beschaffenheit der Glasoberfläche), muß die Klassifizierung dann in der Regel mit anderen Methoden bestätigt werden.

Insbesondere durch die Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC), sowie die Differenzthermoanalyse (DTA) können Übergänge zwischen dem festen Zustand, den einzelnen Mesophasen und der isotropen Schmelze häufig detektiert werden. Dabei nutzt man aus, daß die zu- oder abgeführte Wärme bei Phasenumwandlungen nicht zu einem Anstieg oder einem Abfallen der Temperatur führt.

Eine Phasenzuordnung kann auch anhand von Röntgenkleinwinkelstreuversuchen vorgenommen werden.^{5,7} Aus den erhaltenen Streureflexen können bei Kenntnis der Molekülgröße Rückschlüsse auf die Art der Orientierung gezogen werden. Ein Modell gibt dann Aufschluß über die relative Lage der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase.

Bei der Elektronenmikroskopie wird die Probe mit Elektronenwellen durchstrahlt. Im Gegensatz zu Röntgenmethoden hat man hier neben dem Beugungswinkel noch eine Phaseninformation. Das ermöglicht die direkte Abbildung von Objekten mit bis zu 30000facher Vergrößerung. Leider gibt es häufig Wechselwirkungen der Elektronenstrahlung insbesondere mit organischen Materialien. Das äußert sich meist in einer Zerstrahlung der Probe nach nur kurzer Einwirkung. Dem kann durch Kühlung der Probe sowie durch Verwendung etwas weniger energiereicher Elektronenstrahlung entgegengewirkt werden. Dann sind 60000fache Vergrößerungen realistisch. In diesem Zusammenhang kann natürlich auch ein Elektronenbeugungsexperiment durchgeführt werden, welches analog zu den Röntgenmethoden ein Beugungsmuster liefert, in dem periodische Abstände verschlüsselt sind.

Als weitere Möglichkeit sei hier noch die Identifizierung mittels der sogenannten Kontaktmethode genannt. Diese ist zwar wenig aufwendig, erfordert aber ein hohes Maß an Erfahrung. Man macht sich hier zunutze, daß nur flüssigkristalline Phasen mit einheitlicher Kennzeichnung lückenlos (in jedem Verhältnis) miteinander mischbar sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Cyclen **88a** und **88d** auf flüssigkristalline Eigenschaften hin untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

4.7.2.2 Differenzthermocalorimetrie

Abb. 51 zeigt das Ergebnis der DSC-Messungen an den Cyclen **88a** und **88d**. Die Messung wurde nach dem Tempern des Materials für 1 Stunde unter Sauerstoffausschluß bei 150 °C durchgeführt.⁹⁰ Man erkennt, daß bei Cyclus **88a** zwei endotherme Übergänge stattfinden, bei 215 °C ein Übergang in eine erste flüssigkristalline Phase und bei 230 °C in eine zweite LC-Phase oder in die isotrope Schmelze.

Bei Cyclus **88d** findet im Temperaturbereich von 200 bis 250 °C ebenfalls mindestens ein Übergang statt. Durch geringere Aufheizraten sollte eine bessere Auflösung erreicht werden. Es zeigte sich jedoch, daß bei einer geringeren Aufheizgeschwindigkeit die Übergänge mit der beginnenden Zersetzung konkurrieren.

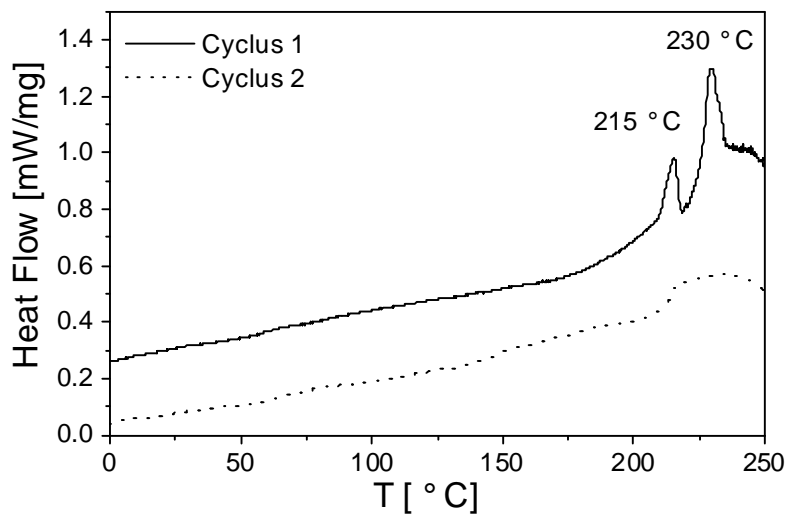


Abb. 51: DSC-Kurven der Cyclen **88a** und **88d**.

4.7.2.3 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Die Cyclen **88a** und **88d** wurden polarisationsmikroskopisch untersucht.^{91a} Dabei wurde das bei der Gefriertrocknung anfallende Pulver von Cyclus **88a** mit einer Geschwindigkeit von 20°C/min unter dem Mikroskop bei gekreuzten Polarisatoren aufgeheizt. Es konnten verschiedene Texturen beobachtet werden. Die Untersuchungen wurden jeweils von einer Probe auf einem Objektträger vorgenommen, die mit einem Deckgläschen abgedeckt wurde. Maßgebend für die Interpretation der Phasen sind die Texturen, die beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze beobachtet werden.

Deswegen wurde die isotrope Schmelze dann mit wiederum einer Geschwindigkeit von 20°C/min abgekühlt. Dabei konnten Texturen beobachtet werden, die sich von denen beim Aufheizen signifikant unterschieden. Alle beim Abkühlvorgang beobachteten Texturen und die zugehörigen Temperaturen sind in Abb. 52a-c gezeigt. Bei 247°C erfolgte der Übergang in die isotrope Schmelze.

Ein ähnliches Experiment mit derselben Aufheiz- und Abkühlrate wurde mit gefriergetrocknetem Material von Cyclus **88d** durchgeführt. Im Bereich von 280-300°C konnte dabei nur eine charakteristische Textur beobachtet werden (Abb. 52d). Bei 300°C erfolgte der Übergang in die isotrope Schmelze.

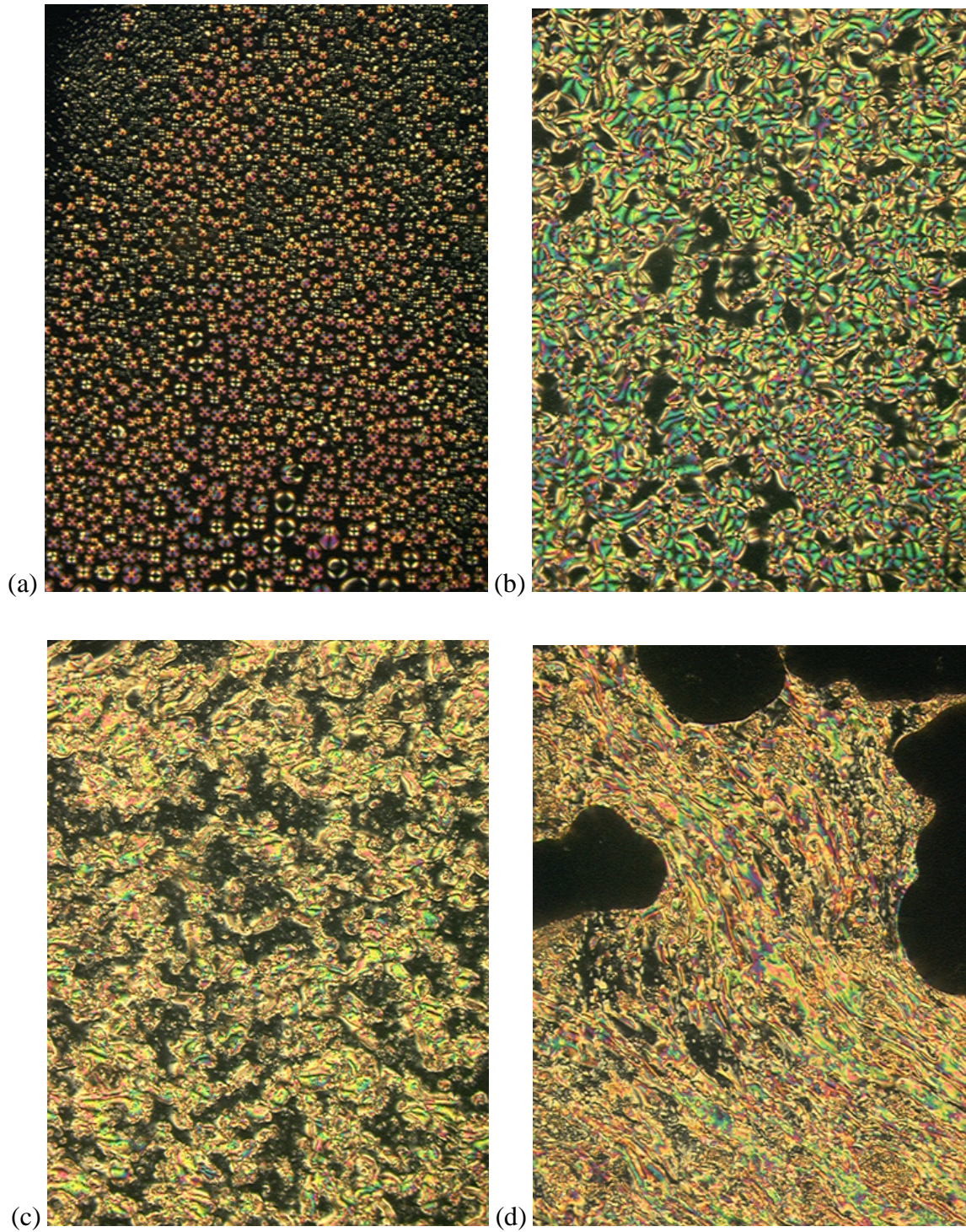


Abb. 52: Beobachtete Texturen beim Abkühlen aus der Schmelze, (a) **88a** bei 235°C, (b) **88a** bei 225°C, (c) **88a** bei 203°C, (d) **88d** bei 283°C.

Die erhaltenen Texturen belegen eindeutig das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen. Beim raschen Abkühlen auf RT blieben die jeweiligen Texturen erhalten. Das ist eine typische Eigenschaft von polymeren Flüssigkristallen, die im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen nicht kristallisieren und zeigt, daß die Macrocyclen aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes bereits polymere Eigenschaften aufweisen. Die Interpretation und Zuordnung der Texturen zu bestimmten Phasen konnte nicht vorgenommen werden.

4.7.2.4 Röntgenkleinwinkelstreuung

Um Aufschluß über die relative Anordnung der Moleküle in den flüssigkristallinen Phasen zu erhalten, wurden bei verschiedenen Temperaturen Röntgenkleinwinkelstreuversuche an den Mesophasen von Cyclus **88a** durchgeführt (Abb. 53).⁸⁰

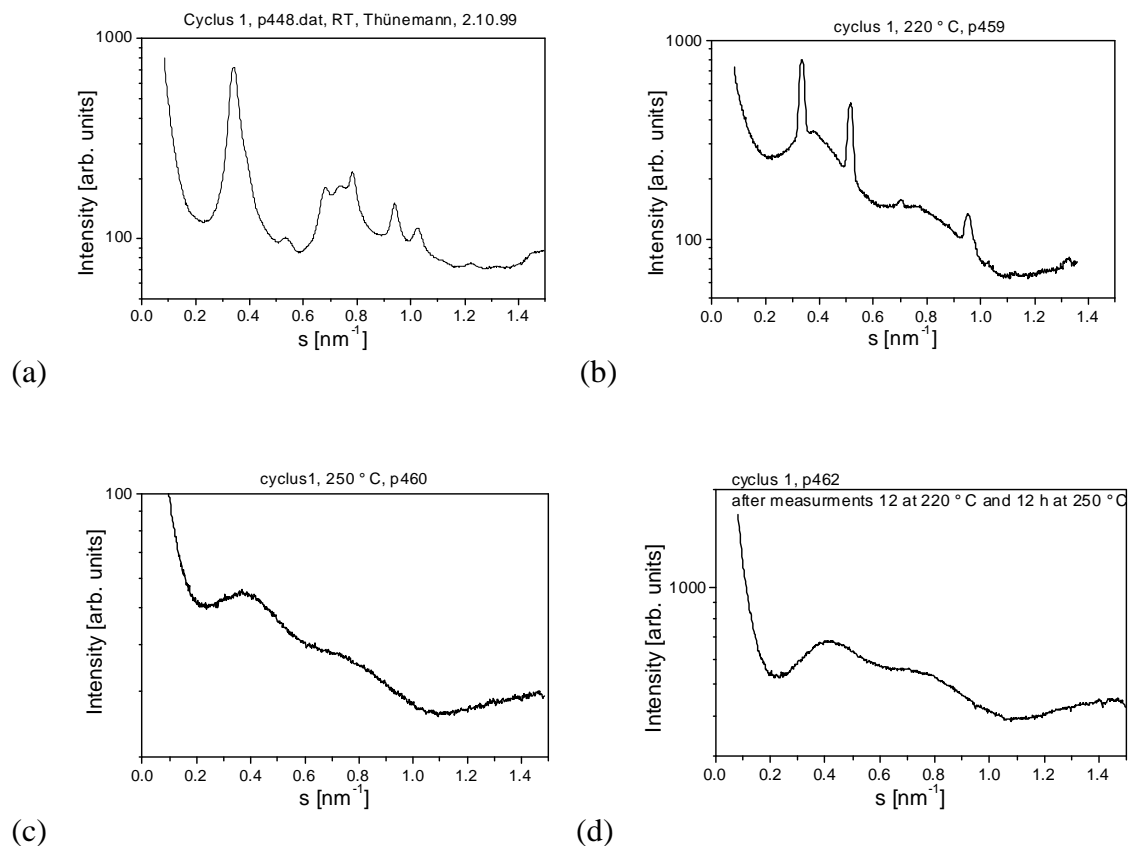


Abb. 53: SAXS von Cyclus **88a** (a) RT (nach Temperrn), (b) 220 °C, (c) 250 °C, (d) RT nach der Meßserie.

Man erkennt, daß sich erwartungsgemäß die Streubilder mit steigender Temperatur verändern. Leider erkennt man an Abbildung 53d, daß sich die Streuung nach der Meßserie vollkommen von der in Abbildung 53a gefundenen unterscheidet. Da Strahlenschäden ausgeschlossen werden können, bedeutet dies, daß sich das Material im Verlauf der Messungen thermisch zersetzt. Es bleibt nach der Zersetzung noch eine Struktur erhalten, diese konnte jedoch nicht bestimmt werden.

Um trotz der langsamen Zersetzung Aussagen über die Strukturen treffen zu können, wäre eine Verkürzung der Meßzeiten bis in den Minutenbereich notwendig. Das wäre mit Hilfe eines Synchrotrons möglich.

4.7.3 STM-Untersuchungen

Durch STM-Untersuchungen an den Cyclen **88a** und **88d** konnten weitere Informationen über das Aggregationsverhalten der Cyclen gesammelt werden.^{91b} Dabei wurden die Moleküle aus einer Lösung der Macrocyclen in Trichlorbenzol auf einer Graphitoberfläche adsorbiert und die gebildeten Monoschichten untersucht, ohne das überstehende Lösungsmittel zu entfernen. Es ist klar, daß dabei die Ordnung der Macrocyclen durch die Wechselwirkung mit der Abtastspitze und durch kinetische Effekte in der Lösung leicht beeinflußt wird. Trotzdem konnten die individuellen Macrocyclen aufgelöst werden.

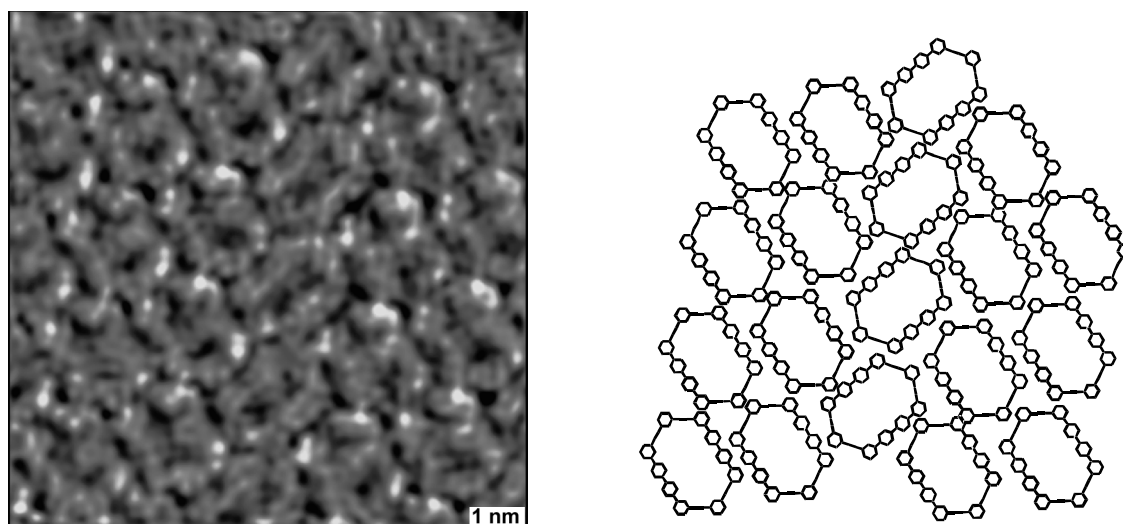


Abb. 54: (a) STM-Aufnahme von Cyclus **88a**, (b) Schematische Darstellung des gleichen Ausschnittes.

Die Dimensionen der hexagonalen Formen betragen für die von Cyclus **88a** aufgenommenen Bilder 1.73 nm entlang der Hauptachse und 1.06 nm entlang der lateralen Achse. Die Seitenketten konnten nicht aufgelöst werden. Eine typische Anordnung der Cyclen in der Monoschicht zeigt Abb. 54.

In den von **88d** gebildeten Monoschichten konnten die Hexyloxymethylseitenketten aufgelöst werden (Abb. 55). Die Dimensionen der detektierten Hexagons betragen 2 nm entlang der Haupt- und 1.24 nm entlang der lateralen Achse.

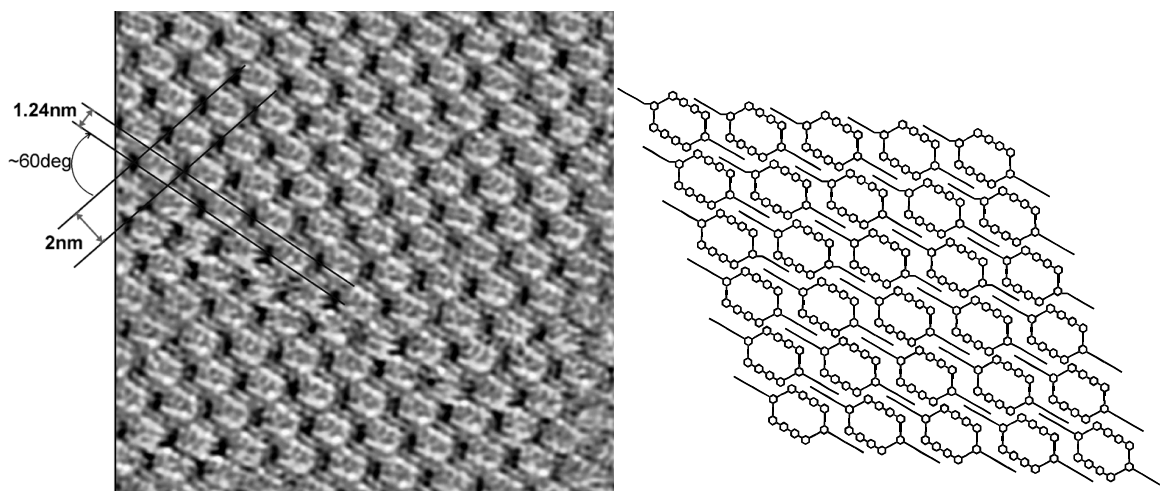


Abb. 55: (a) STM-Aufnahme von Cyclus **88d**, (b) Schematische Darstellung der Anordnung.

Für die entsprechenden Experimente mit den Cyclen **88e** und **88g** sowie mit den Komplexen **92a**, **92e** und **92f** liegen die Ergebnisse leider noch nicht vor. Über die jeweiligen Anordnungen kann deshalb nur spekuliert werden.