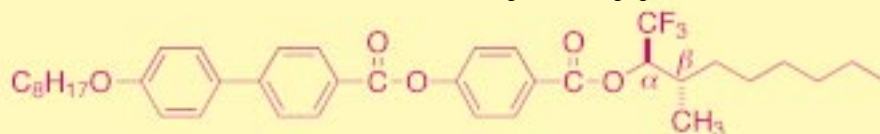


Vor etwa 150 Jahren fand Pasteur, daß Kristalle des Natriumammoniumsalzes von „acide racémique“ sich spontan in zwei enantiomere Formen auftrennten. Spontane Trennungen sind allerdings eher unüblich, insbesondere in fluiden

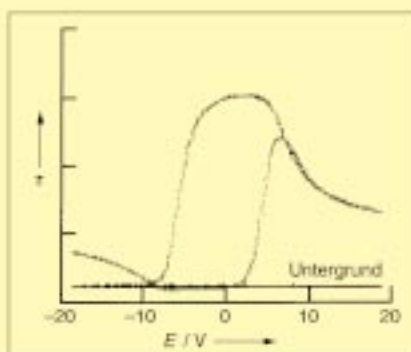
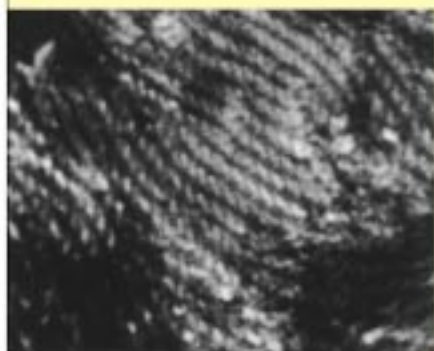
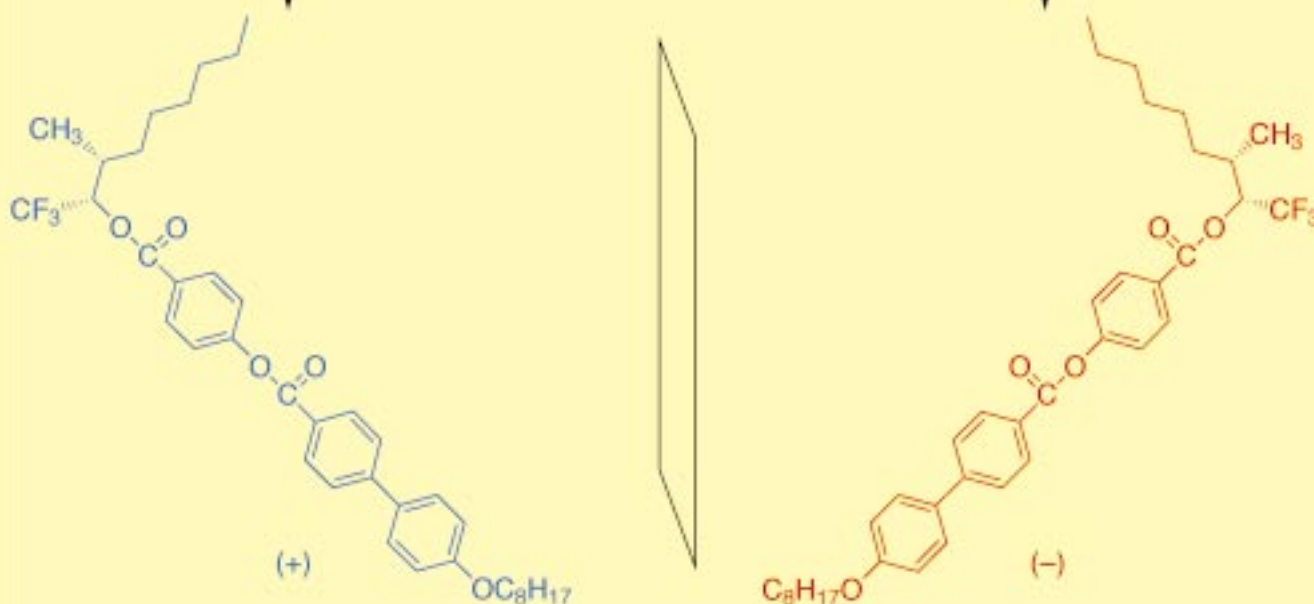
Systemen wie Flüssigkristallen wegen thermischer Fluktuationen und/oder molekularer Diffusion. Racemisches β -Me-TFMHPOBC weist elektrooptisches Verhalten auf und bildet Domänen mit Streifungen, die ihrerseits fein gestreift sind. Diese feineren Streifungen sind gegen-

über den primären in zwei unterschiedliche Richtungen verkippt, was auf eine spontane Trennung in „dreidimensionale Konglomerate“ in fluider kondensierter Materie hinweist. Über Einzelheiten berichten Mikami et al. auf den folgenden Seiten.



(±)- β -Me-TFMHPOBC, racemisch!

Spontane Trennung in
flüssigkristalliner Phase



Spontane Enantiomerentrennung in einer fluiden smektischen Phase eines Racemats

Yoichi Takanishi, Hideo Takezoe,* Yoshiichi Suzuki, Ichiro Kobayashi, Tomoko Yajima, Masahiro Terada und Koichi Mikami*

Vor 150 Jahren fand Pasteur, daß Kristalle des Natriumammoniumsalzes der „acide racémique“ (Natriumammoniumtartrat-Tetrahydrat) sich spontan in zwei enantiomorphe Formen auftrennten.^[1] Pasteurs Entdeckung begründete das Konzept der molekularen Dissymmetrie in der Natur.^[2] Trotz erheblicher Anstrengungen ist es bisher niemandem gelungen, dasselbe Phänomen in einer fluiden statt in einer statischen kristallinen Phase zu beobachten.^[3] Hier berichten wir über die spontane Trennung der racemischen, CF₃-Gruppen enthaltenden flüssigkristallinen Verbindung (*R*,S**)- β -Me-TFMHPOBC (Abbildung 1), das eine große spontane Polarisation P_s beim Übergang in ein dreidimensionales Konglomerat aufweist. Ausgelöst wird diese Trennung durch eine genaue enantiomere Diskriminierung^[4, 5] des Racemats, wobei die Anwesenheit zweier stereogener Zentren genutzt wird.

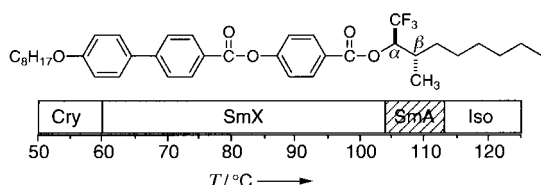


Abbildung 1. Die Struktur des *unlike*-Diastereomers (*R*,S**)- β -Me-TFMHPOBC und die beim Erwärmen durchlaufene Phasensequenz. Das Material wurde zwischen zwei Glasplatten plaziert, durch Reiben wurde eine 2.7 μ m dicke Zelle mit homogen orientierten Molekülen erhalten. Cry: kristallin, Sm: smektisch, Iso: isotrop.

Einige Verbindungen weisen eine SmC-Phase auf, in der die Moleküle in bezug auf die Ebenennormale verkippt sind. Wenn das System chiral ist, so weist es C_2 -Symmetrie auf, wobei die zweizählige Achse senkrecht auf der Ebene der molekularen Verkipfung steht. Somit ergibt sich entlang dieser Richtung eine spontane Polarisation.^[6] In dieser ferroelektrischen Phase können die Moleküle durch die

ferroelektrische Wechselwirkung mit einem angelegten elektrischen Feld geschaltet werden. Dieses elektrooptische Schalten kann sogar bei einer antiferroelektrischen Phase beobachtet werden, in der die Moleküle benachbarter Schichten in entgegengesetzte Richtungen verkippt sind und keine Netto-Polarisation auftritt.^[7] In solchen Fällen ist das Schaltphänomen an die feldinduzierte Phasenumwandlung von der antiferroelektrischen zur ferroelektrischen Phase gebunden.^[8] Liegt aber ein racemisches System vor, so sind die enantiomeren *R*- und *S*-konfigurierten Moleküle in jeder smektischen Schicht vollständig miteinander vermischt. Daher weist das Racemat in einer Schicht im Prinzip keine spontane Netto-Polarisation und auch keine signifikanten elektrooptischen Eigenschaften auf, und zwar weder in der SmC- noch in der SmC_A-Phase.

Unter den antiferroelektrischen Flüssigkristallen wurden das α -methylsubstituierte MHPOBC und das α -Trifluormethylanalogon TFMHPOBC (die β -methylsubstituierte Verbindung ist in Abbildung 1 gezeigt), die größere P_s -Werte aufweisen, intensiv untersucht,^[9] vor allem im Hinblick auf mögliche Anwendungen in elektrooptischen Baueinheiten wie Flüssigkristall-Displays (LCDs).^[10] Die Racemate von MHPOBC und TFMHPOBC, die nur ein stereogenes Zentrum enthalten, wiesen keine signifikanten elektrooptischen Effekte auf. Dagegen zeigten die analogen (*R*,S**)- β -Me-TFMHPOBC^[11]-Verbindungen (Abbildung 1) eindeutig ein elektrooptisches Schaltverhalten, und dies sogar bei der racemischen Zusammensetzung, was auf eine spontane Enantiomerentrennung hindeutet.

Abbildung 2a zeigt das elektrooptische Verhalten, wie es in einer homogenen Zelle beobachtet wird. Die beim Anlegen eines Gleichspannungsfeldes von +3 und -3 V erhaltenen mikroskopischen Bilder sind in den Abbildungen 2b bzw. 2c wiedergegeben. Im allgemeinen reagieren die Moleküle, die sich in einer SmC-Phase achiraler oder racemischer Verbindungen befinden, nur bei großen Feldern mit dielektrischen Wechselwirkungen; ein ferroelektrisches Schalten findet aber, wie oben bereits angemerkt, nicht statt. Daher ist es recht überraschend, daß ferroelektrisches Schalten bei einer elektrochemischen Zelle der racemischen Mischung auftritt, wie dies die Abbildungen 2b und c zeigen; einheitliche Domänen sind entstanden, die bei ihrem Wachstum die anderen Gebiete verschlungen haben. Die Helligkeit dieser Domänen kann durch Umpolen des Feldes geschaltet werden: Wurde das angelegte Feld verstärkt, so drehten sich die Moleküle aufgrund ihrer dielektrischen Anisotropie und veränderten so die Extinktion senkrecht zur smektischen Schicht. Dieses Ergebnis ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß eine teilweise chirale Trennung auftritt und die *R,S*- und *S,R*-Moleküle jeweils ihre eigenen enantiomeren Domänen bilden. Mit der Methode des invertierten Feldes fanden wir eine kleine spontane Polarisation, die allerdings weniger als 10^{-2} nCcm⁻² betrug.^[12] Diese Art des Schaltens wurde weder bei racemischem MHPOBC noch bei TFMHPOBC mit nur einem stereogenen Zentrum beobachtet.

Der zweite Nachweis für die Enantiomerentrennung ergibt sich aus der beobachteten Textur einer homöotrop orientierten Zelle. In der racemischen Mischung von β -Me-TFMHPOBC treten zusätzlich zur normalen Schlierentextur

[*] Prof. Dr. H. Takezoe, Dr. Y. Takanishi

Department of Organic and Polymeric Materials
Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 (Japan)
Fax: (+81) 3-5734-2876
E-mail: htakezoe@o.cc.titech.ac.jp

Prof. Dr. K. Mikami, Dr. T. Yajima, Dr. M. Terada
Department of Chemical Technology
Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 (Japan)
Fax: (+81) 3-5734-2776
E-mail: kmikami@o.cc.titech.ac.jp

Y. Suzuki, I. Kobayashi
Central Research and Development Laboratory
Showa Shell Sekiyu K.K.
123-1 Shimokawairi, Atsugi, Kanagawa 243-0206 (Japan)

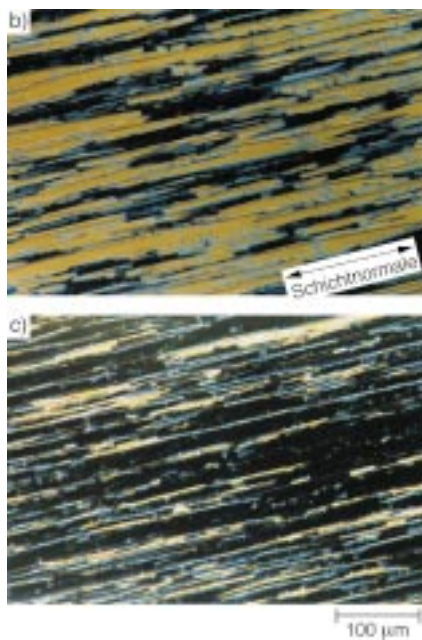
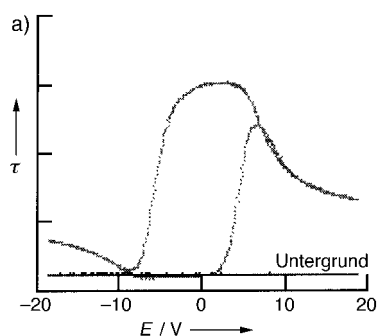


Abbildung 2. a) Die optische Durchlässigkeit τ (in willkürlichen Einheiten) bei $T = 90^\circ\text{C}$ als Funktion des angelegten elektrischen Feldes E , das eine Dreieckswellencharakteristik hat. Das elektrooptische Signal wurde gemessen, indem bei gekreuzten Polarisatoren das elektrische Feld (eine mit 1 Hz oszillierende Dreieckswelle) an die Zelle angelegt wurde, so daß eine der beiden einheitlichen Domänen dunkel wurde. b), c) Mikroskopische Aufnahmen der Texturen, die an der $2.7\text{ }\mu\text{m}$ dicken homogenen Zelle beim Anlegen elektrischer Felder von -1.1 bzw. $+1.1\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ erhalten wurden.

periodische Streifentexturen auf (Abbildung 3). Diese Streifen weisen zusätzlich feinere Streifungen mit einer kleineren

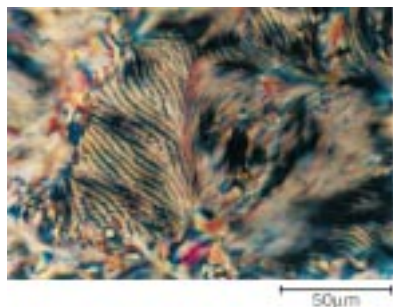


Abbildung 3. Mikroskopische Aufnahme einer $25\text{ }\mu\text{m}$ dicken, homöotrop orientierten Zelle, bei der die smektische Schicht parallel zur Substratoberfläche liegt. Das Racemat von β -Me-TFMHPOBC gibt periodische Streifentexturen; in jedem Streifen treten feinere Streifungen mit einer kleineren Periodizität auf. Diese feinere Streifung ist gegenüber den primären Streifen verdreht.

Periodizität auf. Die feinere Streifung ist in bezug auf die primären Streifen verkippt, und zwar in einigen Bereichen im Uhrzeigersinn (Abbildung 4a), in anderen entgegen dem Uhrzeigersinn (Abbildung 4b), was auf zwei enantiomere Domänen hindeutet.

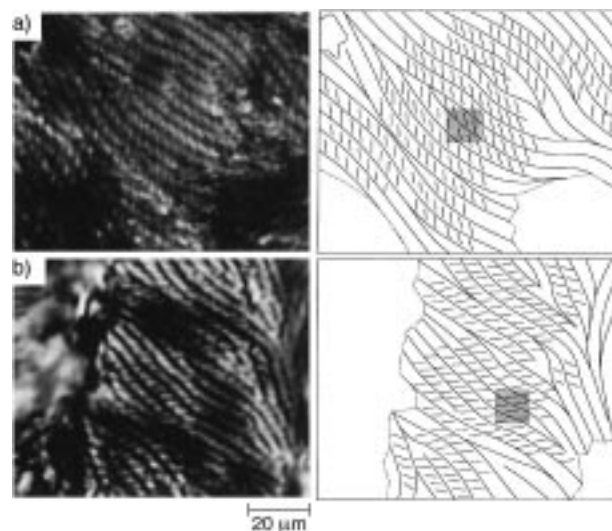


Abbildung 4. Mikroskopische Aufnahmen (links) der Streifentextur mit der sekundären Streifung; rechts sind die Streifenmuster schematisch dargestellt. Die feinere Streifung ist gegenüber der primären verkippt, und zwar in einigen Bereichen im Uhrzeigersinn (a), in anderen im Gegen-uhrzeigersinn (b).

Diese Textur ist jenen recht ähnlich, die bei enantiomerenreinem MHPOBC und anderen ferroelektrischen Flüssigkristallverbindungen von Gorecka et al.^[13] sowie von Glogarova et al.^[14] beobachtet wurden. Diese Autoren berichteten, daß solche Muster aufgrund einer Modulation des Direktors, die mit dem Abwickeln der Helix verbunden ist, in der Ebene der smektischen Schichten auftreten; die Richtung der Verkipfung bei der sekundären Streifung hängt danach von der Chiralität ab. Demgemäß weisen die in den hier behandelten Materialien beobachteten Texturen deutlich darauf hin, daß sich aus dem Racemat enantiomere Domänen abscheiden. Tatsächlich zeigen die Mikroskop-Circulardichroismus(CD)-Spektren der beiden Domänen einander entgegengesetzte CD-Verläufe; diese wurden an den in der homöotrop orientierten Zelle vorliegenden, in der Abbildung 4 (rechts) gekennzeichneten, jeweils $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ großen Quadraten gemessen.

Warum kann diese Art der Enantiomerentrennung, die bisher noch nie beobachtet wurde, an dem hier behandelten Racemat beobachtet werden? Der entscheidende Einfluß könnte der Energieunterschied der Enantiomere sein. Die Konformation an jenem Teil des Moleküls, das die beiden stereogenen Zentren trägt, ist in der gebogenen Konformation stärker fixiert^[15] als in anderen Molekülen wie MHPOBC und TFMHPOBC, die nur ein stereogenes Zentrum aufweisen. Somit wäre es der doppelt stereogene Charakter des Moleküls, der im vorliegenden Fall für die spontane Enantiomerentrennung sorgt. Tatsächlich zeigen auch die racemischen Flüssigkristalle der (S^*,S^*) - β -Me-TFMHPOBC-Analoga^[11] elektrooptische Effekte, was darauf hinweist, daß eine

Enantiomerentrennung auftritt. Ähnliche Streifenmuster wurden sogar an racemischen Gemischen von Flüssigkristallverbindungen wie MHPOBC und TFMHPOBC beobachtet, die nur ein stereogenes Zentrum aufweisen; die Stabilität und scharfe Abgrenzung der Streifen waren aber geringer als beim Diastereomer. Die Tendenz zur spontanen Trennung fällt damit in der Reihe: β -Me-TFMHPOBC (doppelt stereogen) > TFMHPOBC (einfach stereogen) > MHPOBC.

Wir haben damit wir die spontane Trennung in einer fluiden Flüssigkristallphase durch elektrooptische Messungen und Untersuchungen der Textur nachgewiesen. Durch elektrooptische Messungen fanden wir, daß die Domänen teilweise geschaltet werden können, ein Hinweis darauf, daß Moleküle mit derselben Chiralität sich teilweise zu homochiralen Domänen selbstorganisieren. Des weiteren beobachteten wir Streifentexturen mit unterschiedlich orientierten Sekundärstreifen. Da diese Orientierungen jeweils dem Chiralitätssinn der Enantiomere entsprechen, schließen wir, daß hier enantiomere Domänen nebeneinander koexistieren.

Eingegangen am 4. Januar,

veränderte Fassung am 27. Mai 1999 [Z12867]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2354–2356

Stichwörter: Enantiomerentrennung • Flüssigkristalle • Molekulare Erkennung • Phasenumwandlungen

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539; Übersicht: J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York, **1981**.
- [2] L. Pasteur, „*Researches on the Molecular Asymmetry (sic) of Natural Organic Products*“ („*Recherches sur la Dissymétrie Moléculaire des Produits Organiques Naturels*“) *Alembic Club Reprint*, No. 14 (Hrsg.: W. F. Clay), Edinburgh, Großbritannien, **1860**.
- [3] Ein Monoschichtfilm auf einem Glimmersubstrat bildet ein zweidimensionales Konglomerat: C. J. Echardt, N. M. Peachy, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J.-H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614–616; P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 457–460; H. Möhwald, A. Dietrich, C. Böhm, G. Brezenski, *Mol. Membr. Biol.* **1995**, 12, 29–38. Ein ähnliches zweidimensionales Konglomerat wurde an einer racemischen flüssigkristallinen Verbindung beobachtet; allerdings handelte es sich hierbei nicht um eine fluide smektische Phase, sondern die Substanz befand sich auf einer kristallinen Graphitoberfläche: F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900–901. Wichtige Arbeiten auf dem Gebiet der spontanen Trennung von Enantiomeren in Kristallen: I. Kuzmenko, I. Weissbuch, E. Gurovich, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Chirality* **1998**, 10, 415; I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 933–942.
- [4] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 49–69.
- [5] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, Kap. 6.
- [6] R. B. Meyer, L. Lieber, L. Strzelcki, P. Keller, *J. Phys.* **1975**, 36, L69–L71.
- [7] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L1265–L1268.
- [8] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L729–L732.
- [9] Y. Suzuki, T. Hagiwara, I. Kawamura, N. Okamura, T. Kitazume, M. Kakimoto, Y. Imai, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 167–174.
- [10] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 997–1016.

- [11] K. Mikami, T. Yajima, M. Terada, Y. Suzuki, I. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1997**, 57–58.
- [12] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, 22, L661–L663.
- [13] E. Gorecka, M. Glogarova, L. Lejeck, H. Sverenyak, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 4047–4050.
- [14] M. Glogarova, E. Gorecka, L. Lejeck, H. Sverenyak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 301, 325–336.
- [15] K. Mikami, T. Yajima, M. Terada, S. Kawachi, Y. Suzuki, I. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1996**, 861–862.


Auf dem Weg zur vollständigen Kontrolle der sechsfachen Funktionalisierung von Buckminsterfulleren (C_{60}) an oktaedrischen Positionen**

Wenyuan Qian und Yves Rubin*

Im Hinblick auf unsere Fullerenöffnungsstrategien^[1] erforderte der Zugang zum Bis-Cobalt-Komplex [$Cp_2Co_2-(C_{68}H_8)$] eine leistungsfähige Methode zur Funktionalisierung der beiden gegenüberliegenden Doppelbindungen von C_{60} (*trans*-1-Positionen) durch zweifache Diels-Alder-Reaktion. Des weiteren waren wir an der Entwicklung selektiver C_{60} -Funktionalisierungsreaktionen interessiert, welche die Synthese ungewöhnlicher, multifunktionaler Moleküle mit räumlich definierten Addenden^[1–5] ermöglichen. Aktuelle Methoden werden durch die Bildung regioisomerer Nebenprodukte und die Schwierigkeit der Erhaltung der stereochemischen Kontrolle während der Additionsschritte limitiert. Infolgedessen sind Methoden, die eine vollständige Kontrolle von Grad und Regiochemie von Additionen an C_{60} sowie der Art der Addenden gewährleisten, für die Konstruktion hochorganisierter dreidimensionaler Gerüste erforderlich (z. B. **I**, mit X, X', Y, Y', Z und Z' sind unterschiedliche Gruppen bezeichnet). Die hier vorgestellte Methode bietet ausgehend vom verbrückten *trans*-1-Bisaddukt **3a** (siehe Schema 1) einen schnellen Zugang zu einer Vielfalt von Mehrfachaddukten in hohen Ausbeuten. Das Bisaddukt **3a** weist temporär dirigierende Gruppen auf, die Reaktanten unter Nutzung sterischer und elektronischer Effekte in nur drei aufeinanderfolgende Positionen eines oktaedrischen Gerüsts lenken (**II**, Addenden X, Z, X'). Die Trisaddukte **5a**, **b** und **13** sowie die gemischten Hexakisaddukte **7a**, **b**, welche einzigartige, anderweitig nicht zugängliche Additionsmuster aufweisen, können auf diese Weise erhalten werden (siehe Schema 1 sowie 3 und 4).

[*] Prof. Y. Rubin, W. Qian
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-206-7649
E-mail: rubin@chem.ucla.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch einen National Science Foundation Young Investigator Award (CHE-9457693) gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.