

Abbildung 5. Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in den Caviplexen (oben) sowie zwei Ansichten der energieminierten<sup>[11]</sup> Struktur des Caviplexes aus **1** und eingeschlossenem Ad-NH-C(O)-CH<sub>3</sub> (unten). Längere Alkylketten und die CH-Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Gastmolekül und **1** ist durch Pfeile bezeichnet.

- [7] D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9911–9912; D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12216–12225. Ein weiteres Beispiel für die Resorcinaren-Wirt-Gast-Chemie wurde von Aoyama et al. beschrieben: a) Y. Kikuchi, Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1349–1354; b) K. Kobayashi, Y. Asakawa, Y. Kikuchi, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2648–2654.
- [8] Alle hergestellten Verbindungen wurden vollständig durch FT-IR, hochauflösende <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie hochauflösende FAB-Massenspektrometrie charakterisiert. Die reinen Amide wurden nach Umkristallisieren als farblose Feststoffe in 75–90 % Ausbeute nach Standardvorschriften der Peptidchemie erhalten. Die Komplexierungsexperimente wurden mit einem DRX-600-Spektrometer (Bruker, 600 MHz) in [D<sub>10</sub>]p-Xylol und [D<sub>12</sub>]Mesitylen bei 295 K durchgeführt.
- [9] Über Komplexe in Komplexen siehe: T. Heinz, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1206–1209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1136–1139.
- [10] Der Komplex **1**·Et<sub>3</sub>N···HOC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Phenol-Amin-Komplexe sind beschrieben worden: T. Mizutani, H. Takagi, Y. Ueno, T. Horiguchi, K. Yamamura, H. Ogoshi, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 737–742.
- [11] Molecular-Modeling-Rechnungen wurden mit dem Amber\*-Kraftfeld unter Verwendung des Programms MacroModel 5.5 durchgeführt: F. Mohamadi, N. G. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467.
- [12] Wichtige Arbeiten über chemisches Schalten sind: a) S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 425–430; b) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137; c) D.-L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, *388*, 454–456; d) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 752–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 728–732; e) A. S. Lane, D. A. Leigh, A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11092–11093; d) C. Gong, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2426–2428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2331–2333; f) D. M. Junge, D. V. McGrath, *Chem. Commun.* **1997**, 857–858; g) A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, G. Camillo Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam, R. H. Berg, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 699–706; Übersicht: B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267–8310.

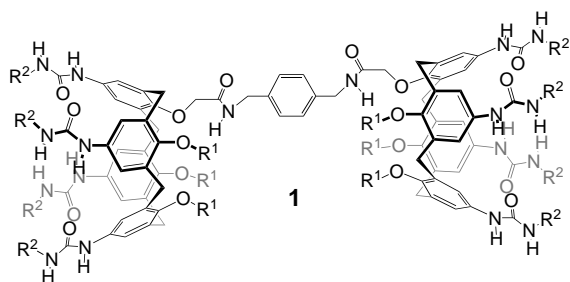
## Hierarchische Ordnung bei flüssigkristallinen Polykapseln\*\*

Ronald K. Castellano, Colin Nuckolls,  
S. Holger Eichhorn, Malcolm R. Wood,  
Andrew J. Lovinger und Julius Rebek, Jr.\*

Calixarene, die an ihrem oberen, weiteren Rand Harnstoffgruppen tragen, dimerisieren über Wasserstoffbrücken und bilden so Kapseln.<sup>[1]</sup> Wenn zwei solche Calixarenmoleküle wie in **1** an ihren unteren Rändern kovalent miteinander verknüpft werden, so weisen die Erkennungselemente in unter-

- [\*] Prof. J. Rebek, Jr., R. K. Castellano, Dr. C. Nuckolls, Dr. M. R. Wood  
The Skaggs Institute for Chemical Biology  
and Department of Chemistry  
The Scripps Research Institute  
10550 North Torrey Pines Road MB-26, La Jolla, CA 92037 (USA)  
Fax: (+1) 619-784-2876  
E-mail: jrebek@scripps.edu  
Dr. S. H. Eichhorn  
Department of Chemistry  
Massachusetts Institute of Technology  
77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139 (USA)  
Dr. A. J. Lovinger  
Bell Laboratories, Lucent Technologies  
Murray Hill, NJ 07974 (USA)

- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Skaggs Research Foundation und den National Institutes of Health gefördert. R.K.C. dankt der American Chemical Society Division of Organic Chemistry sowie Schering-Plough für ein Graduiertenstipendium (1998–1999) und C.N. den National Institutes of Health für ein Postdoktorandenstipendium (1999–2001). Die Autoren danken Professor M. Reza Ghadiri (The Scripps Research Institute) für die Möglichkeit, sein Lichtmikroskop zu benutzen, sowie für hilfreiche Diskussionen, Dr. Theresa Fassel für ihre Hilfe bei den Gefrierbruchexperimenten, Fraser Hof für die Unterstützung bei der Erstellung der Molekülgraphik und Professor Timothy M. Swager (Massachusetts Institute of Technology) für die Möglichkeit, seine Ausrüstung zu benutzen, und für seine Hilfe bei der Interpretation der Daten.



schiedliche Richtungen; die Selbstorganisation führt dann zu Polykapseln („Polycaps“), zu einer Polymerkette aus Kapseln (Abbildung 1).<sup>[2]</sup> Im Unterschied zu anderen wasserstoff-

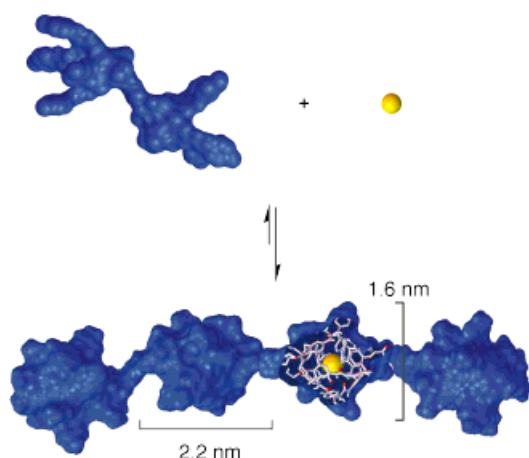


Abbildung 1. Moleküloberflächen-Darstellung (AVS-Programm) der Bildung eines Polymers aus Kapseln („Polycap“). Die Seitenketten wurden der Übersichtlichkeit halber gekürzt.

brückengebundenen Hauptkettenpolymeren<sup>[3–6]</sup> handelt es sich bei den Polykapseln um funktionelle Wirteinheiten, die sich nur bilden, wenn Gäste geeigneter Größe und Gestalt und mit passenden chemischen Oberflächeneigenschaften vorhanden sind.<sup>[2]</sup> Durch das Hinzufügen von Lösungsmitteln, die effektiv um die Wasserstoffbrückenbindungen konkurrieren können, kann die Bildung der Polykapseln verhindert oder rückgängig gemacht werden.<sup>[7]</sup> Im folgenden beschreiben wir die zunehmende Ordnung bei bestimmten Polykapseln, die sich spontan zu polymeren Flüssigkristallen<sup>[8]</sup> und dann weiter zu mikrometergroßen, faserigen Aggregaten organisieren.

Mesogenität (die Fähigkeit, Mesostrukturen zu bilden) kann erreicht werden, indem die Monomere mit langen Alkylketten versehen werden, die sterisch anspruchsvoll sind, die Löslichkeit erhöhen und eine flüssigkeitsähnliche Hülle um die Polymerketten bilden. Lösungen von **1a** ( $R^1 = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $R^2 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) in Chloroform (20–30 Gew.-%) sind deutlich viskos.<sup>[9]</sup> Sind die Konzentrationen von **1a** in Chloroform höher ( $\geq 36$  Gew.-%),<sup>[10]</sup> so sind die Lösungen trüb.<sup>[11]</sup> Bei Betrachtung dieser höher konzentrierten Proben zwischen gekreuzten Polarisatoren mit einem Lichtmikroskop erscheint das Material doppelbrechend und zeigt die in Abbildung 2 gezeigten Texturen. Solche Proben sind flüssigkeitsartig, da sie unter Druck deformiert werden können und

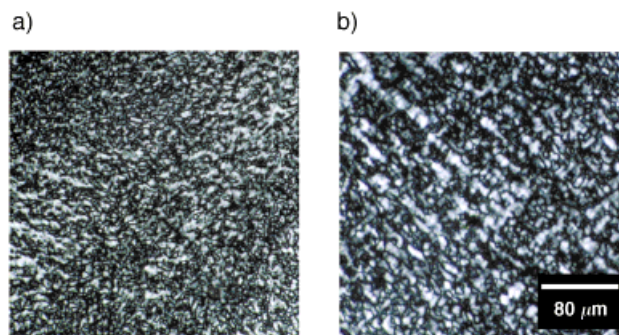


Abbildung 2. Mikrophotographien von typischen Schlierentexturen, die mit **1a** in a) Chloroform und b) *p*-Difluorbenzol mit gekreuzten Polarisatoren beobachtet wurden.

selbstheilend sind, zwei typische Eigenschaften von Flüssigkristallen.

Die in Abbildung 2 gezeigten Schlierentexturen erstrecken sich über jede der Proben. Sie sind charakteristisch für lyotrope nematische flüssigkristalline Phasen<sup>[12]</sup> und ähneln jenen von anderen Polymeren, die ebenfalls nematische Mesogene sind.<sup>[13]</sup> Die Texturen treten sowohl mit Chloroform (Abbildung 2a) als auch mit *p*-Difluorbenzol (Abbildung 2b)<sup>[14]</sup> als Lösungsmittel/Gast auf. Auch während des Eindampfens einer verdünnten Lösung von **1a** in Chloroform wurde eine typische zweiphasige, nematische und isotrope Tropfentextur beim Übergang zur Mesophase beobachtet. Die Bildung einer nematischen Phase deutet darauf hin, daß jede durch Selbstorganisation entstandene Polymerkette ein individuelles Mesogen ist und mit ihren nächsten Nachbarn durch eine mittlere Vorzugsorientierung in Beziehung steht. Die Doppelbrechungsmuster bleiben auch bestehen, wenn das Lösungsmittel vollständig verdampft wird, wahrscheinlich weil der Gast noch eingeschlossen ist. Andere Moleküle, die als Gäste dienen können, wie Nopinon (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-on), bilden ebenfalls doppelbrechende Materialien, bei denen es sich wohl um flüssigkristalline Phasen handelt.

In Abbildung 3a ist das Röntgenbeugungsmuster einer flüssigkristallinen Probe von **1a** (ca. 67 Gew.-%<sup>[15]</sup> in Chloroform) bei 50 °C gezeigt. Die beiden Hauptpeaks bei 2.4 und 1.6 nm können der Selbstorganisation des Mesogens zugeschrieben werden. Molecular-Modeling-Untersuchungen<sup>[16]</sup> geben Hinweise auf die Ursachen dieser Beugungsmaxima: Anhand der Moleküloberflächen-Darstellung der Polykapsel in Abbildung 1 wird deutlich, daß die 2.4-nm-Periodizität der Wiederholungseinheit entlang der Polymerkette und die 1.6-nm-Periodizität dem Abstand zwischen den Polymerketten entspricht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Befunden an anderen nematischen flüssigkristallinen Polymeren, die ähnliche Röntgenbeugungspeaks aufweisen.<sup>[17]</sup>

Bei Durchführung der Messung bei 90 °C treten ebenfalls diese beiden Reflexe auf, aber die Intensität des Peaks bei 2.4 nm nimmt gegenüber der des anderen ab. Bei höheren Temperaturen behalten die Polykapseln ihren flüssigkristallinen Charakter, aber die Fluidität nimmt zu, was durch die höhere Intensität der den Abständen zwischen den Ketten zugeordneten Beugungsmaxima nachgewiesen wird. Bei niedrigerer Konzentration (ca. 38 Gew.-%), nahe am Übergang

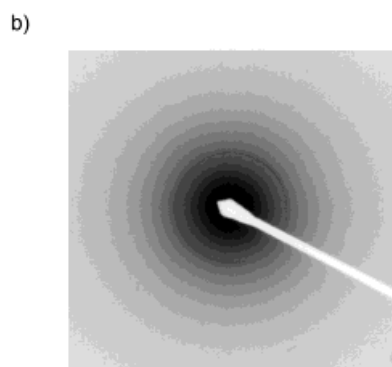
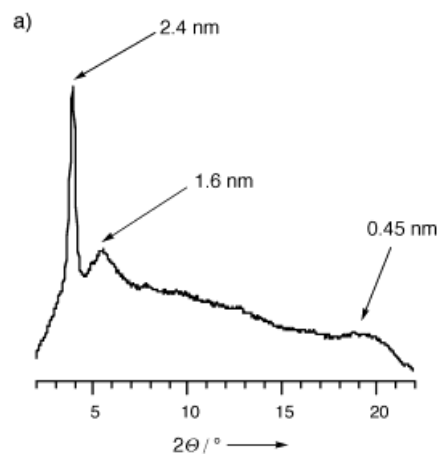


Abbildung 3. a) Röntgenbeugungsmuster, das an einer flüssigkristallinen Probe von **1a** in Chloroform bei 50°C erhalten wurde ( $2\theta$  = Beugungswinkel). b) Elektronenbeugungsbild eines dünnen Films von **1a**, der aus Chloroform abgeschieden wurde.

zur isotropen Lösung, verschwindet der Reflex bei 2.4 nm, während der bei 1.6 nm bestehen bleibt, wenn auch verbreitert und weniger intensiv. Wie im Falle des Aufheizens bilden auch hier die fluideren, verdünnten Proben eine lyotrope, nematische Mesophase. In Abbildung 3b ist das Elektronenbeugungsmuster eines dünnen Films von **1a** gezeigt, der durch Verdampfen einer Chloroformlösung präpariert wurde. Ein ähnlicher, scharfer Reflex, der der Periodizität entlang der Polymerkette entspricht, tritt hier bei 2.2 nm auf; dagegen fehlt ein Reflex, der auf eine regelmäßige Beziehung zwischen den Ketten zurückschließen ließe (ca. 1.6 nm). Auch hier behalten die Polykapseln die Ordnung der Lösungsphase bei, selbst wenn das überschüssige Chloroform entfernt wird. Dies ist offensichtlich auf die Maskierung der Lösungsmittelmoleküle durch die Kapseln zurückzuführen.

Von gefriergebrochenen Proben von **1a** (ca. 10 Gew.-% in Chloroform)<sup>[18]</sup> angefertigte Oberflächenabdrucke wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht und lieferten Mikrographien wie die in Abbildung 4 gezeigte. Überall in der Probe sind rundliche Strukturen zu sehen; diese weisen mit etwa 1.6 nm × 2.2 nm die Abmessungen der Calixarenkapseln auf und stimmen damit mit jenen aus der Röntgenbeugung und aus den Molecular-Modeling-Untersuchungen überein. In einigen Bereichen in Abbildung 4 sind ausgedehnte, an Perlenketten erinnernde Strukturen zu erkennen, die man als entlang einer Polymerkette aufgereichte

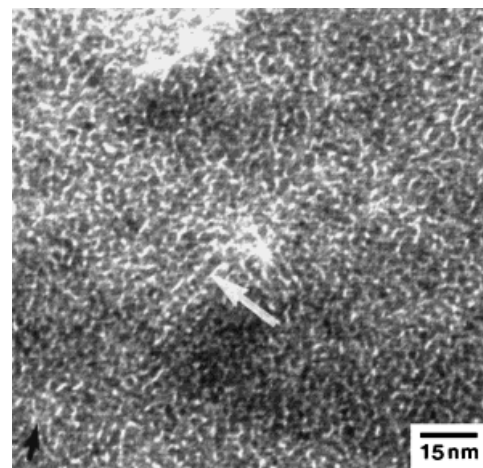


Abbildung 4. Transmissionselektronenmikroskopisches Bild von **1a**. Die Probe wurde mit der Gefrierbruchtechnik aus einer konzentrierten Lösung in Chloroform hergestellt. Der schwarze Pfeil unten links zeigt die Richtung der Schägbedampfung mit Platin an. Weitere Einzelheiten siehe Text.

Kapseln identifizieren kann (weißer Pfeil in Abbildung 4). Da auf die Polymerlösung während der Präparation der Gefrierbruchprobe keine äußeren ordnungserzeugenden Kräfte einwirken, sind die Ketten in der Probe zufällig orientiert. Kontrollexperimente ohne Monomer oder mit **1a**, das aus einem Lösungsmittel (Tetrahydrofuran/Methanol, 9/1, v/v)<sup>[2]</sup> abgeschieden wurde, in dem keine Aggregatbildung erfolgt, lieferten keine solchen rundlichen Strukturen, wie sie in Abbildung 4 zu sehen sind.

In weiteren Experimenten wurde der Zusammenhang zwischen dem einzigartigen optischen Verhalten von **1a** und seiner chemischen Struktur untersucht. Konzentrierte Lösungen von **1b** ( $R^1 = C_3H_7$ ,  $R^2 = p\text{-CH}_3C_6H_4$ ) in Chloroform weisen kein flüssigkristallines Verhalten auf. Offensichtlich reichen die kurzen Alkylketten nicht aus, um dem Polymer eine ausreichend flüssigkeitsähnliche Umgebung zu schaffen. Auch einfache vierfach Harnstoff-substituierte Calixarene, die nicht polymerisieren können, bilden in Chloroform und in *p*-Difluorbenzol nur isotrope Lösungen. Erwartungsgemäß tritt beim Auflösen von **1a** in um die Wasserstoffbrückenzentren konkurrierenden Lösungsmitteln wie THF, DMF oder Chloroform/Methanol (9/1, v/v) keine flüssigkristalline Ordnung auf. Auch wird, wenn man Methanol in Proben wie die in Abbildung 2 gezeigte eindiffundieren lässt, die Doppelbrechungstextur zerstört, und die Probe wird zu einer isotropen Flüssigkeit.

Der kovalente Linker zwischen den beiden Calixarenen im Monomer **1** beeinflusst ebenfalls das Verhalten der intermediären Phasen. Wird der Phenyl-Spacer durch eine flexible Alkylkette ersetzt, ist das Material nicht länger flüssigkristallin. In der energieminierten Struktur<sup>[16]</sup> von **1a** liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amid-NH-Gruppe des Linkers und dem Sauerstoffatom der benachbarten Phenolethereinheit am unteren Rand des Calixarens vor.<sup>[19]</sup> Diese konformative Starrheit<sup>[20]</sup> könnte dafür sorgen, daß sich die Polykapseln linear anordnen, was der Bildung calamitischer Flüssigkristalle förderlich ist.<sup>[21]</sup>

Äußere Kräfte können dazu genutzt werden, um die Flüssigkristall-Präparationen von **1a** zu orientieren. Übt

man auf Proben wie die in Abbildung 2 gezeigte Scherkräfte aus, so bilden sich orientierte faserige Aggregate.<sup>[3, 4, 6]</sup> Ein mit einem konfokalen Mikroskop aufgenommenes Bild eines solchen Bereichs ist in Abbildung 5a gezeigt. Die Fasern sind

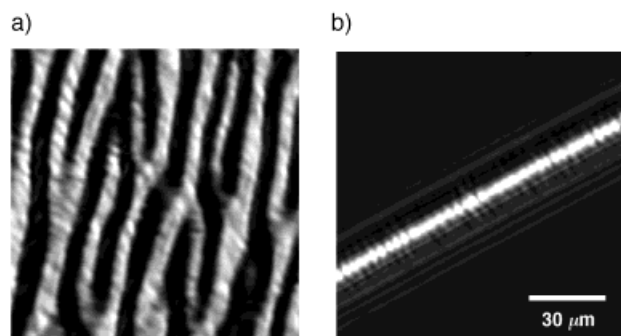


Abbildung 5. Mit einem konfokalen Lasermikroskop aufgenommene Bilder von Fasern, die aus flüssigkristallinen Phasen von **1a** in Chloroform durch a) Scherung der Probe oder b) Ziehen einer Faser aus der Probe erhalten wurden.

unendlich lang und weisen nahezu einheitliche Dicken von 6 µm auf, was einigen tausend Molekülen entspricht. Die Abbildung 5b zeigt das konfokale Bild einer Faser, die mit einer Nadel aus einer flüssigkristallinen Probe von **1a** in Chloroform gezogen wurde. Fasern wie diese ließen sich bis zu einer Länge von einigen Zentimetern ziehen. Ihre Dicke (ca. 6 µm) ähnelte bemerkenswerterweise sehr der von Fasern gescherter Proben. Sind die in Abbildung 5b gezeigten Fasern parallel zum Polarisator oder Analysator orientiert, tritt kein Licht mehr durch; dies bedeutet, daß die Untereinheiten innerhalb der Fasern einheitlich ausgerichtet sind. Die Tatsache, daß sich aus polymeren Flüssigkristallen Fasern ziehen lassen, ist auch für andere wasserstoffbrückegebundene Polymere<sup>[4]</sup> sowie für kovalent verknüpfte Polymere wie Kevlar (Poly(*p*-phenylenterephthalamid)<sup>[11, 22]</sup> und Spinnenseide charakteristisch.<sup>[23]</sup>

Bei Molekülen wie **1a** kann eine hierarchische Ordnung durch geeignete Gäste und Substituenten sowie durch äußere Einwirkungen wie Scherung oder Ziehen erreicht werden. Natürliche<sup>[23]</sup> und synthetische Systeme,<sup>[3, 4, 6, 24]</sup> bei denen Wasserstoffbrückenbindungskräfte mit anderen nichtkovalenten Wechselwirkungen zusammenwirken, führen zu Aggregaten, die über große Volumina hinweg wohldefiniert aufgebaut sind und die Eigenschaften und Funktionen aufweisen, die sich von jenen der einzelnen konstituierenden Moleküle gänzlich unterscheiden.<sup>[25]</sup> Angesichts der vielen verschiedenen molekularen Kapseln, die bereits bekannt sind,<sup>[26]</sup> darf man eine neue Familie von funktionellen Polymeren erwarten. Der hohe Ordnungsgrad, den die Polykapseln ihren eingeschlossenen Gästen vermitteln, sollte ihnen einzigartige photophysikalische Eigenschaften verleihen.<sup>[27]</sup>

### Experimentelles

Die Verbindungen **1a** und **1b** wurden wie in Lit. [28] bzw. Lit. [2] beschrieben hergestellt.

Lichtpolarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Leica-DMRXP-Polarisationsmikroskop durchgeführt, das mit einer Wild-

Leitz-MPS46-Kamera ausgestattet ist. Ausgewählte Proben wurden mit einer Linkam-Scientific-LTS350-Heiztisch erhitzt, der von einem Linkam-TP92-Zentralprozessor kontrolliert wurde. Für die polarisierte, konfokale Laser-Raster-Mikroskopie der faserigen Proben wurde ein Bio-Rad-MRC-1024-Gerät in Verbindung mit einem Zeiss-Axiovert-S100-TV-Mikroskop verwendet.

Oberflächenabdrücke für die Gefrierbruchuntersuchungen wurden hergestellt, indem einige wenige Tropfen einer konzentrierten Lösung von **1a** im geeigneten Lösungsmittel (1 mg µL<sup>-1</sup>) zwischen zwei Aluminiumplatten gebracht wurde. Die Probe wurde in flüssigem Stickstoff (−196 °C) abgekühlt und dann in einen Balzers-BAF-400T-Gefrierbruchapparat überführt. Die Probe wurde bei −150 °C und einem Druck von 10<sup>-7</sup> Torr gebrochen. Danach wurde Platin unter einem Winkel von 45° bis zu einer Tiefe von etwa 20 Å aufgedampft und anschließend eine Kohlenstoffträgerschicht (250–300 Å) unter senkrechtem Einfall aufgetragen. Die Abdrücke wurden im Falle der Chloroform-haltigen Proben mit Chloroform/Methanol (1/1) und im Falle der Vergleichsproben mit Tetrahydrofuran/Methanol (9/1) gewaschen. Nach der Überführung der Abdrücke auf Kupfernetze wurden sie mit einem Philips-CM100-Transmissionselektronenmikroskop untersucht.

Für die Elektronenbeugungsuntersuchungen wurde ein JEOL-Transmissionselektronenmikroskop benutzt, das bei einer Spannung von 100 keV betrieben wurde und mit einem dreh- und kippbaren Probenhalter ausgestattet war. Die Proben wurden hergestellt, indem dünne Filme von **1a** aus einer Lösung in Chloroform auf eine frisch gespaltene Glimmeroberfläche aufgebracht wurden. Die Proben wurden unter einem schrägen Winkel von tan<sup>-1</sup>0.5 mit Pt bedampft und mit einem Überzug aus amorphem Kohlenstoff versehen. Mit einem solchen Trägermaterial versehen, sollten sich die Proben im Elektronenstrahl nicht wesentlich verformen. Schließlich wurden die Proben in Wasser auf die Kupfernetze aufgebracht.

Die Probe für die Röntgenbeugung wurde hergestellt, indem eine 1.5-mm-Lindemann-Kapillare mit **1a** in Chloroform (ca. 67 Gew.-%) gefüllt wurde. Diese wurde dann in einen Heizblock überführt, dessen Temperatur auf ±1 °C genau mit einer Minco-CT-137-Kontrolleinheit geregelt wurde. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit Ni-gelilterter CuK<sub>α</sub>-Strahlung aufgenommen, die von einem XRG-2000-Röntgengenerator mit einer Feinfokus-Röntgenröhre stammte. Ein positionsempfindlicher Inel-CPS-120-Detektor wurde mit einem Glimmerstandard des National Bureau of Standards geeicht.

Eingegangen am 28. April 1999 [Z13327]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2603–2606

**Stichwörter:** Calixarene • Flüssigkristalle • Molekulare Erkennung • Polymere • Supramolekulare Chemie

- [1] a) K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 12403–12407; b) B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, *35*, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1326–1329; c) R. K. Castellano, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10002–10003; d) O. Mogck, V. Böhmer, W. Vogt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8489–8496; e) O. Mogck, E. F. Paulus, V. Böhmer, I. Thondorf, W. Vogt, *Chem. Commun.* **1996**, 2533–2534; f) O. Mogck, M. Pons, V. Böhmer, W. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5706–5712.
- [2] a) R. K. Castellano, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 7132–7137; b) R. K. Castellano, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3657–3663; c) R. K. Castellano, J. Rebek, Jr., *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 16–17.
- [3] a) C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *5*, 254–257; b) T. Gulik-Krzywicki, C. Fouquey, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 163–167; c) M. Kotera, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 197–199.
- [4] a) P. Bladdon, A. C. Griffin, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6604–6610; b) C. Alexander, C. P. Jariwala, C.-M. Lee, A. C. Griffin, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 283–294; c) C.-M. Lee, C. P. Jariwala, A. C. Griffin, *Polymer* **1994**, *35*, 4550–4554; d) C. B. St. Pourcain, A. C. Griffin,

- Macromolecules* **1995**, 28, 4116–4121; e) C.-M. Lee, A. C. Griffin, *Macromol. Symp.* **1997**, 117, 281–290.
- [5] a) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, 278, 1601–1604; b) B. J. B. Folmer, E. Cavini, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **1998**, 1847–1848; c) B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, 80, 20–21; d) J. H. K. K. Hirschberg, F. H. Beijer, H. A. van Aert, P. C. M. M. Magusin, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, 32, 2696–2705.
- [6] a) N. Yamaguchi, D. S. Nagvekar, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2518–2520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2361–2364; b) N. Yamaguchi, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 195–199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 143–147.
- [7] DMSO, DMF und Methanol stören die Aggregation zu Polykapseln.
- [8] Gastabhängige Flüssigkristallinität wurde für molekulare Klammern beschrieben: J. L. M. van Nunen, B. F. B. Folmer, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 283–291.
- [9] Einzelheiten zum Anstieg der Viskosität bei zunehmender Konzentrationen von **1a** in Chloroform werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [10] Für die konzentrationsabhängigen Experimente wurde **1a** in Glaskapillaren eingewogen, die nach Zugabe von Chloroform abgeschmolzen und erneut gewogen wurden. Proben mit weniger als 36 Gew.-% **1a** waren isotrop.
- [11] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaefgen, L. W. Gulrich, *Macromolecules* **1977**, 10, 1390–1396.
- [12] F. D. Saeva, *Liquid Crystals: The Fourth State of Matter*, M. Dekker, New York, **1979**.
- [13] C. Ober, J.-I. Jin, R. W. Lenz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, 4, 49–51.
- [14] Sowohl Chloroform als auch *p*-Difluorbenzol sind geeignete Gäste für die Polykapseln.<sup>[2]</sup>
- [15] Bei niedrigeren Konzentrationen (ca. 38 Gew.-%) ist das Beugungsmuster weniger stark ausgeprägt.
- [16] Die Molecular-Modeling-Untersuchungen wurden mit dem Programm MacroModel, Version 5.5, und dem MM2\*-Kraftfeld durchgeführt: F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, C. Caulfield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 440–467.
- [17] a) R. W. Lenz, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 977–984; b) J. M. Seddon in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1, Fundamentals* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 635–679.
- [18] Die Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie ist eine allgemein angewendete Methode zur Untersuchung von gelbildenden organischen Verbindungen: a) C. S. Snijder, J. C. de Jong, A. Meetsma, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 594–597; b) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133–3159.
- [19] Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1a** weist auch auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin. Das den Amidprotonen zugeschriebene Signal tritt in allen untersuchten Lösungsmitteln bei  $\delta = 8.5$ –9.0 auf und ist konzentrationsunabhängig.
- [20] Es wurde gezeigt, daß die Knüpfung von Wasserstoffbrückenbindungen in Polymeren deren Starrheit erhöht und so zur Bildung von flüssigkristallinen Phasen führen kann: a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 311–326, zit. Lit.; b) T. Kato, *Supramol. Sci.* **1996**, 3, 53–59, zit. Lit.; c) T. Kato, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2b, Low Molecular Weight Liquid Crystals II* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Speiss, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 969–979.
- [21] P. J. Collings, *Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton University Press, Princeton, **1990**.
- [22] a) S. C. Simmens, J. W. S. Hearle, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, 18, 871–876; b) K. K. Chawla, *Fibrous Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**, S. 79–95.
- [23] A. H. Simmons, C. A. Michal, L. W. Jelinski, *Science* **1996**, 271, 84–87.
- [24] Siehe z. B.: a) C. M. Paleos, D. Tsiourvas, *Angew. Chem.* **1995**, 34, 1839–1855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1696–1711; b) V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 247–311.
- [25] a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312–1319; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; c) M. Muthukumar, C. K. Ober, E. L. Thomas, *Science* **1997**, 277, 1225–1232.
- [26] a) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1647–1668; b) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 278–286.
- [27] Die räumliche Organisation von Farbstoffchromophoren mit Hilfe von Polymerrückgraten hat eine erhebliche Auswirkung auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung: a) W. Lin, W. Lin, G. K. Wong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8034–8042; b) S. Di Bella, G. Lanza, I. Fragalà, S. Yitzchaik, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3003–3006.
- [28] C. A. Schalley, R. K. Castellano, M. S. Brody, D. M. Rudkevich, G. Siuzdak, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4568–4579.

## Ein gemischtvalentes molekulares magnetisches Material mit gemischtem Spin: $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}]_6[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7][\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 19.5\text{H}_2\text{O}^{**}$

Amandeep Kaur Sra, Marius Andruh, Olivier Kahn,\* Stéphane Golhen, Lahcène Ouahab und J. V. Yakhmi

Die Cyanobrücke in einem effizient und vielseitig magnetisch koppelnden Material kann sowohl antiferromagnetische als auch ferromagnetische Wechselwirkungen vermitteln. Diese Fähigkeit ist ausschlaggebend für die erstaunlichen magnetischen Eigenschaften der dimetallischen Preußisch-Blau-Phasen.<sup>[1–7]</sup> Diese Phasen können sich sowohl ferri- als auch ferromagnetisch verhalten, wobei die kritischen Temperaturen bis zu 340 K betragen. Sie haben jedoch auch einige Nachteile. Insbesondere weisen sie eine flächenzentrierte kubische Struktur auf,<sup>[8]</sup> so daß eine magnetische Anisotropie nicht erwartet werden kann. Aus diesem Grund haben wir statt einer Hexacyanometallat-Vorstufe das Heptacyanometallat  $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$  eingesetzt. Die siebenfache Koordination ist mit einer kubischen Symmetrie nicht in Einklang zu bringen. Die Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$  mit  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen

[\*] Prof. O. Kahn, A. Kaur Sra  
Laboratoire des Sciences Moléculaires  
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
UPR CNRS No 9048  
F-33608 Pessac (Frankreich)  
Fax: (+33) 5-56-84-26-49  
E-mail: kahn@icmcb.u-bordeaux.fr  
Prof. M. Andruh  
Inorganic Chemistry Laboratory  
University of Bucharest, Chemistry Faculty  
RO-70254 Bukarest (Rumänien)  
Dr. S. Golhen, Dr. L. Ouahab  
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire  
UMR CNRS No 6511  
Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)  
Dr. J. V. Yakhmi  
Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Center  
400085 Mumbai (Indien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Indo-French Centre for the Promotion of Advanced Research (IFCPAR, Projektnr. 1308–4) unterstützt. L = 2,13-Dimethyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaen.