

unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $R1 = 0.1252$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.3544$  (alle Daten). Die Silylgruppen sind fehlgeordnet, As- und Si-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Lagen eingegeben. Die Zelle enthält noch einige Atome (5–6 in der asymmetrischen Einheit), die wahrscheinlich zu fehlgeordneten Solvensmolekülen ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) gehören, sich aber nicht eindeutig zuordnen lassen. – **7a** ist isotyp mit **8a**, aber seine Kristallqualität ist sehr gering. – Die Intensitäten wurden mit einem Bruker-axs-SMART-Diffraktometer (**5**, **3a**, **7a**) und mit einem Siemens-P4-Diffraktometer (**6**, **8a**) gemessen ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71707 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -Scan,  $T = 203 \text{ K}$ ). Strukturlösungen erfolgten mit der Direkten Methode (SHELXS97), Verfeinerungen gegen  $F^2$  mit allen gemessenen Reflexen (SHELXL97). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-119661 (**3a**), -119662 (**5**) und -119663 (**8a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[7] Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 277, Tabelle 35.

[8] M. Driess, T. Schaller, A. Sebal, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *9*, 219.

[9] S. Martin, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1995**.

## Einfluß von Perfluoraren-Aren-Wechselwirkungen auf das Phasenverhalten von flüssigkristallinen und polymeren Materialien\*\*

Marcus Weck, Alex R. Dunn, Kozo Matsumoto, Geoffrey W. Coates, Emil B. Lobkovsky und Robert H. Grubbs\*

Die supramolekulare Chemie – Chemie basierend auf nichtkovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, ionischen Wechselwirkungen oder dem hydrophoben Effekt – ist die Grundlage für eine Vielzahl von Prozessen in biologischen und synthetischen Systemen. Beispiele umfassen die molekulare Erkennung, die Katalyse, Transportphänomene sowie die Selbstorganisation.<sup>[1, 2]</sup> Während supramolekulare Strukturen auf der Basis von Wasserstoffbrücken und/

oder Metallionen-Koordination gut untersucht und verstanden sind,<sup>[1–5]</sup> steigt aufgrund ihrer wichtigen Rolle für unterschiedlichste Phänomene in Chemie und Biologie das Interesse an supramolekularen Systemen, die auf nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen aromatischen Molekülen beruhen.<sup>[1, 2, 4, 6–13]</sup> Zwar haben supramolekulare Systeme, die auf Stapelwechselwirkungen zwischen Benzolringen basieren, einige Beachtung gefunden,<sup>[4, 6–13]</sup> doch gibt es nur wenige Berichte über die Nutzung von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Aren- und Perfluorarengruppen oder deren Derivaten<sup>[14–21]</sup> für den Aufbau solcher Aggregate. Ein experimenteller Nachweis für die Stärke und die Bedeutung dieser elektrostatischen Wechselwirkungen wurde kürzlich durch die Arbeiten von Siegel, Cozzi et al. über die Rotationsbarriere in 1,8-Diarylnaphthalinen erbracht,<sup>[17]</sup> und Coates et al. haben die Verwendung von Aren-Perfluoraren-Wechselwirkungen zur Vororientierung von 1,3-Dienen im Festkörper für deren Photopolymerisation beschrieben.<sup>[16]</sup> Im folgenden stellen wir Aren-Perfluoraren- (im besonderen Triphenylen-Perfluortriphenylen-) Wechselwirkungen als neues supramolekulares Synthon zur Beeinflussung des Phasenverhaltens von flüssigkristallinen und polymeren Materialien vor.<sup>[22–24]</sup>

Smith und Massey stellten 1969 fest, daß aus einer 1:1-Mischung aus Perfluortriphenylen **2** und Triphenylen ein Komplex gebildet wird, der einen höheren Schmelzpunkt ( $250$ – $252^\circ\text{C}$ ) aufweist als die jeweiligen Einzelsubstanzen (Perfluortriphenylen  $109^\circ\text{C}$  und Triphenylen  $199^\circ\text{C}$ ). Dies war der erste Hinweis auf eine mögliche 1:1-Aggregatbildung durch Aren-Perfluoraren-Wechselwirkungen.<sup>[21]</sup> Ausgehend von diesen Arbeiten haben wir zur Aufklärung dieser Wechselwirkung Kristalle aus einer 1:1-Mischung aus Perfluortriphenylen und Triphenylen gezüchtet und kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Die Strukturanalyse zeigte eine stapelförmige, säulenartige Anordnung der Perfluortriphenylen- und Triphenylenmoleküle (Abbildung 1).<sup>[25]</sup> Die Neigungswinkel in den Kohlenstoffgerüsten des reinen Perfluortriphenylens sowie Triphenylens betragen ungefähr  $40^\circ$  bzw.



Abbildung 1. Struktur eines 1:1-Aggregats aus Perfluortriphenylen und Triphenylen im Kristall. Die Atomkoordinaten wurden röntgenstrukturanalytisch ermittelt. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der zentralen Ringe benachbarter Moleküle beträgt  $3.698 \text{ \AA}$ . Der kürzeste intermolekulare C–C-Abstand beträgt  $3.369 \text{ \AA}$  und der längste  $4.029 \text{ \AA}$ .

[\*] Prof. R. H. Grubbs, Dr. M. Weck, A. R. Dunn, Dr. K. Matsumoto Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis Division of Chemistry and Chemical Engineering California Institute of Technology Pasadena, CA 91125 (USA) Fax: (+1) 626-564-9297 E-mail: rhg@cco.caltech.edu

Prof. G. W. Coates, Dr. E. B. Lobkovsky Baker Laboratory Department of Chemistry & Chemical Biology Cornell University Ithaca, NY 14853-1301 (USA) Fax: (+1) 607-255-4137 E-mail: gc39@cornell.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der United States Air Force gefördert. A.R.D. dankt dem California Institute of Technology für ein Summer Undergraduate Research Fellowship (SURF).

2°<sup>[26]</sup> gegenüber 33° bzw. 16° im Cokristall.<sup>[25]</sup> Es scheint, daß die Anziehung zwischen Triphenylen und Perfluortriphenylen stark genug ist, um Konformationsänderungen in beiden Molekülen auszulösen. Daher untersuchten wir mögliche supramolekulare 1:1-Wechselwirkungen zwischen funktionalisierten Triphenylenen, im besonderen zwischen dem chiralen, flüssigkristallinen Triphenylen **1**<sup>[26]</sup> sowie einem Polymer mit Triphenyleneinheiten in der Seitenkette (**4**) und Perfluortriphenylen **2**.

Die Triphenylene **1** und **2** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.<sup>[21, 27, 28]</sup> Das Polymer **4** wurde durch Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) aus dem Mo-

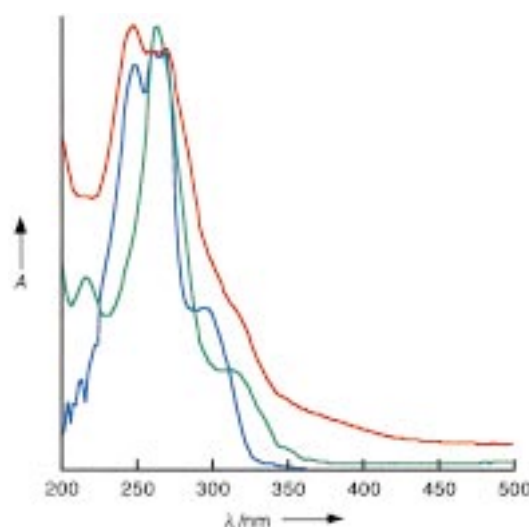
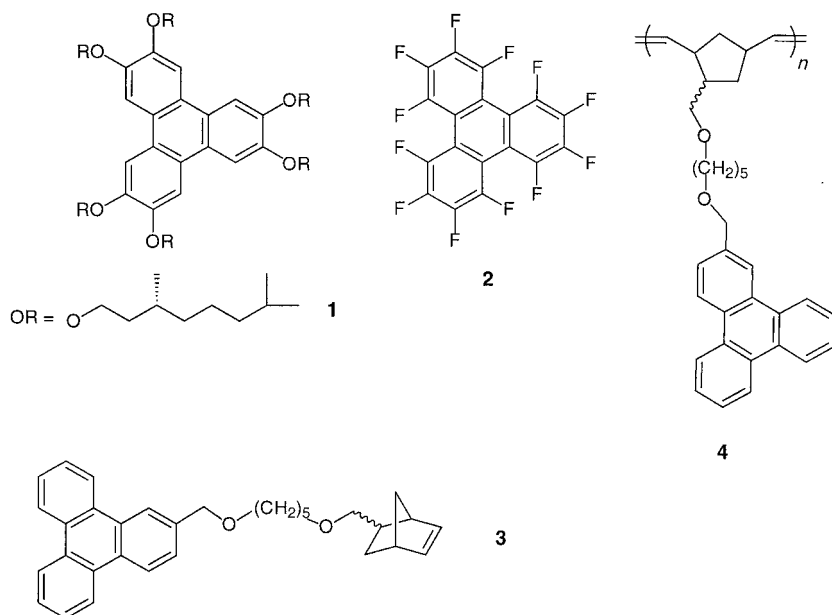


Abbildung 2. UV-Vis-Absorptionsspektren von **1** (grün), **2** (blau) und einer 1:1-Mischung aus **1** und **2** (rot). Die Spektren wurden auf einem Hewlett-Packard-8452A-Diodenarray-Spektrometer aufgenommen. Verbindung **1** und die 1:1-Mischung aus **1** und **2** wurden als dünne Filme auf Quarz vermessen, die durch „Spin-casting“ aus Dichlormethan aufgetragen wurden. Das Spektrum von **2** wurde in Dichlormethan aufgenommen,  $\lambda_{\text{max}} = 268$ ,  $\epsilon = 7.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ .

durchgeführt.<sup>[28, 32]</sup> In allen 1:1-Komplexen waren die für die Reinsubstanzen charakteristischen Signale nicht mehr vorhanden, und es traten neue Signale auf (Tabelle 1). In Abbildung 3 sind die DSC-Kurven von **1**, **2** und einer 1:1-Mischung aus **1** und **2** als repräsentative Beispiele unserer Ergebnisse mit den niedermolekularen Verbindungen **1** und **2** wiedergegeben. Die DSC-Kurve von **1** weist zwei Über-

nomer **3** mit  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$  **5** (Cy = Cyclohexyl) als Katalysator synthetisiert, es wies ein Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 15000 und einem Polydispersitätsindex von 1.54 auf.<sup>[29]</sup> **3** wurde in vier Stufen synthetisiert: Ausgehend von Triphenylen wurde durch Friedel-Crafts-Acylierung und anschließende Reduktion der Aldehydfunktion ein Alkohol erhalten, der mit dem Produkt der Alkylierung von Norborn-5-en-2-methanol mit 1,5-Dibrompentan zu **3** (62 % Gesamtausbeute) umgesetzt wurde.<sup>[30]</sup>

Dichlormethanolösungen von 1:1-Mischungen aus **2** und **1** oder **4**, basierend auf den Triphenylenfunktionalitäten, wurden sofort nach dem Mischen unter Bildung von Feststoffen eingeeengt. Erste Anzeichen einer Wechselwirkung zwischen **1** und **2** waren durch einen spontanen Farbwechsel von Weiß (Reinsubstanzen) nach Hellgelb (1:1-Komplex) erkennbar. Die beim 1:1-Komplex beobachtete schwache, breite Absorption um 360 nm tritt im Falle der Reinsubstanzen nicht auf (Abbildung 2).<sup>[31]</sup> Die 1:1-Mischung aus **2** und **4** blieb farblos. Während die 1:1-Mischung aus **2** und **4** nur auf Perfluoraren-Aren-Wechselwirkungen basiert, hat der 1:1-Komplex aus **1** und **2** wahrscheinlich etwas Charge-Transfer-Charakter.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen **2** und **1** oder **4** wurden differenzkalorimetrische (DSC) Untersuchungen von allen 1:1-Komplexen sowie den Reinsubstanzen

Tabelle 1. DSC-Analyse von **1**, **2**, **4** und den 1:1-Mischungen aus **2** und **1** sowie aus **2** und **4** (es sind jeweils die zweiten Heizzyklen angegeben; Aufheizgeschwindigkeit 10 Grad min<sup>-1</sup>).

Verb.	Phasenübergänge [°C]	Verb.	Phasenübergänge [°C]
<b>1</b>	K19D <sub>hd</sub> 36i	<b>1:2</b> (1:1)	D <sub>hd</sub> 121D <sub>hd</sub> 104i
<b>2</b>	k109i	<b>2:4</b> (1:1)	k123i
<b>4</b>	g41i		

gänge erster Ordnung bei 19 bzw. 36°C auf, die DSC-Kurve von **2** dagegen nur einen endothermen Übergang erster Ordnung bei 109°C. Im Falle der 1:1-Mischung von **1** und **2** konnte keiner der für die Reinsubstanzen charakteristischen Übergänge erster Ordnung festgestellt werden, sondern zwei neue Übergänge erster Ordnung bei 21 und 104°C.

Die Mesophasen der 1:1-Mischungen aus **1** und **2** wurden mittels Polarisationsmikroskopie und Pulverröntgenbeugung identifiziert.<sup>[32, 33]</sup> Die beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze beobachteten fächerförmigen Texturen sind für eine hexagonale ( $D_h$ ) diskotische Mesophase charakteristisch (Abbildung 4). Diese Ergebnisse wurden durch pulverröntgenographische Untersuchungen bestätigt, bei denen in allen Fällen hochgeordnete, kolumnare Anordnungen der Mesogene nachgewiesen wurden, was Mesophasenänderungen

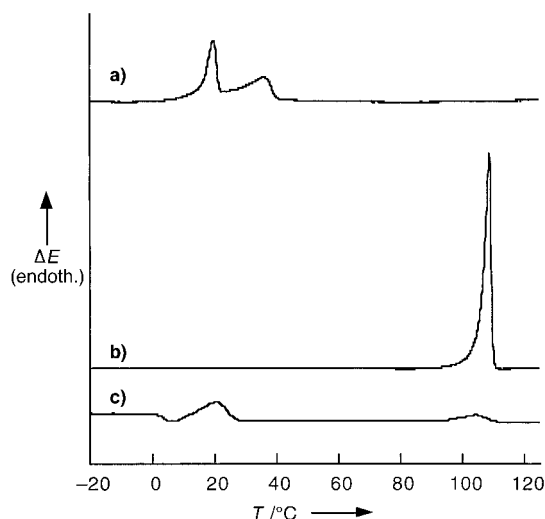


Abbildung 3. Normalisierte DSC-Kurven von a) dem flüssigkristallinen Mesogen **1**, b) Perfluortriphenylen **2** und c) einer 1:1-Mischung aus **1** und **2**. Alle Kurven wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 Gradmin<sup>-1</sup> aufgenommen.



Abbildung 4. Beim Abkühlen einer 1:1-Mischung von **1** und **2** aus der isotropen Schmelze bei 90,8 °C beobachtete fächerförmige Textur (50fache Vergrößerung).

nach dem Mischen von **2** mit **1** ausschließt; die säulenförmige Anordnung der Mesogene bleibt also erhalten. Dies zeigt deutlich, daß die flüssigkristalline Mesophase durch Perfluoraren-Aren-Wechselwirkungen stabilisiert wird, was zu einer Erhöhung des Klärpunkts um 70 Grad führt.<sup>[34, 35]</sup>

Der gleiche Trend zur Mesophasenstabilisierung kann auch im Falle der 1:1-Mischung aus **2** und **4** nachgewiesen werden (Abbildung 5). Während das reine Polymer **4** nur einen Glasübergang bei 41 °C aufweist, tritt im Falle der 1:1-Mischung aus **4** und **2** ein endothermer Übergang erster Ordnung bei 123 °C auf (Kristallisationstemperatur). Wie im Falle mit **1** waren auch hier bei der 1:1-Mischung keine für die Reinsubstanzen charakteristischen Signale festzustellen. Dementsprechend kann man das Polymer **4** durch Zugabe des niedermolekularen Perfluortriphenylens **2** in stöchiometrischer Menge, bezogen auf die Triphenylenfunktionalitäten

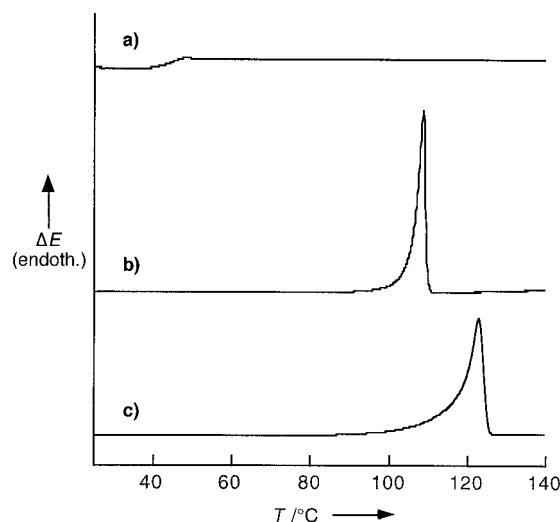


Abbildung 5. Normalisierte DSC-Kurven von a) dem Polymer **4**, b) Perfluortriphenylen **2** und c) einer 1:1-Mischung aus **4** und **2**. Alle Kurven wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 Gradmin<sup>-1</sup> aufgenommen.

von **4**, auskristallisieren. Dies unterscheidet sich von der gewöhnlichen durch niedermolekulare Verbindungen induzierten Plastifizierung von Polymeren.

Wir haben hier ein neues Konzept zur Modifizierung von Phasenübergängen von Triphenylenverbindungen vorgestellt, das auf Perfluoraren-Aren-Wechselwirkungen beruht. Es konnte gezeigt werden, daß der Temperaturbereich der flüssigkristallinen hexagonalen diskotischen Mesophase durch Zugabe eines Perfluorarens erweitert wird und daß ein triphenylenhaltiges Polymer, welches als Reinsubstanz nur einen Glasübergang aufweist, durch Zugabe einer niedermolekularen perfluorierten Verbindung auskristallisiert werden kann. Zur Zeit führen wir Untersuchungen durch mit dem Ziel, dieses Konzept auf andere Flüssigkristallklassen auszuweiten. Gelingt uns dies, könnte dieser Ansatz eine neue Strategie zur Erweiterung des Temperaturbereichs kristalliner Mesophasen von Flüssigkristallen sein und somit ein Haupthindernis zur technischen Anwendung dieser Materialien überwinden helfen.

Eingegangen am 18. Januar 1999 [Z12928]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2741–2745

**Stichwörter:** Arene • Flüssigkristalle • Polymerisationen • Stapelwechselwirkungen • Supramolekulare Chemie

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, zit. Lit.
- [2] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.
- [4] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154.
- [5] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37.
- [6] Ein hervorragender Übersichtsartikel über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und ihre Bedeutung und Verwendung in Chemie und Biologie: C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 101, zit. Lit.
- [7] a) S. C. Zimmerman, Z. Zeng, W. Wu, D. E. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 183; b) J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**,

- 114, 9701; c) S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4497.
- [8] G. Jones, B. J. Chapman, *Synthesis* **1995**, 475, zit. Lit.
- [9] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141.
- [10] M. Luhmer, K. Batrik, A. Dejaegere, P. Bovy, J. Reisse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 603.
- [11] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- [12] V. Ramamurthy, D. F. Eaton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1128.
- [13] T. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 95.
- [14] A. P. West, Jr., S. Mecozzi, D. A. Dougherty, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 347.
- [15] C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1960**, *187*, 1021.
- [16] a) G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 248; b) G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Ziller, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3641.
- [17] F. Cozzi, F. Ponzini, R. Annunziata, M. Cinquini, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1092; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1019.
- [18] J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593.
- [19] T. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42*, 1, zit. Lit.
- [20] a) J. Hernández-Trujillo, M. Costas, A. Vela, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2441; b) J. H. Williams, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1655; c) J. Vrbancich, L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 648; d) J. M. Steed, T. A. Dixon, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4940; e) R. E. Gillard, J. F. Stoddart, A. J. P. White, B. J. Williams, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4504.
- [21] a) V. B. Smith, A. G. Massey, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5495; b) M. B. Hursthouse, V. B. Smith, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 145.
- [22] Eine allgemeine Übersicht über die Stabilisierung von Flüssigkristallen durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen: a) K. Praefcke, J. D. Holbrey, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *24*, 19; b) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals Vol. 2 B*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, zit. Lit.
- [23] Beispiele zur Phasentabilisierung in kalamitischen Flüssigkristallen: a) G. Pelzl, D. Demus, H. Sackmann, *Z. Phys. Chem.* **1968**, *238*, 22; b) N. Homura, Y. Matsunaga, M. Suzuki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *131*, 273; c) W. H. De Jeu, L. Longa, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 6410.
- [24] Beispiele zur Stabilisierung von Mesophasen mit Trinitrofluorenonen: a) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 914; b) K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmam, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 147; c) R. Lunkwitz, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1998**, *25*, 403.
- [25] a) Kristallstrukturdaten für die Triphenylen-Perfluortriphenylen-Cokristalle (Einkristall aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{F}_6$ ,  $M_r = 336.23$ , Kristallabmessungen  $0.4 \times 0.2 \times 0.05$  mm, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 7.3899(7)$ ,  $b = 20.9871(19)$ ,  $c = 16.9977(15)$  Å,  $\beta = 95.255(1)$ ,  $V = 2625.1(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.701$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 43.92^\circ$ , SMART-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator),  $\omega$ -Scans,  $T = 295(2)$  K, 4971 gemessene Reflexe, davon wurden 1603 in der Verfeinerung verwendet, Lorentz- und Polarisationskorrektur,  $\mu = 1.58$  cm<sup>-1</sup>, Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden (SHELXS-97), Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-97). 241 Parameter. Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert.  $R = 0.044$  mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.0685$  mit  $F_o^2 > 0$ ,  $wR = 0.1101$ , max./min. Restelektronendichte  $0.164/-0.229$  e Å<sup>-3</sup>. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-120572“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). c) In diesem Falle ist der Neigungswinkel definiert als die End-zu-End-Krümmung zwischen dem zentralen und einem äußeren Ring, welche von der  $C_2$ -Achse des Moleküls halbiert werden. Wir haben festgestellt, daß verschiedene Softwareprogramme geringfügig unterschiedliche Werte für diese Diederwinkel ergaben.
- [26] Einführung von Chiralität in hexagonale diskotische Flüssigkristalle: a) K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 757; b) N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, G. Headdock, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 601; c) K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 113. Zur Einführung permanenter Chiralität in Perfluortriphenylen müßte man dieses chemisch so modifizieren, daß die schnelle Inversion zwischen den Stereoisomeren verhindert wird.
- [27] Synthese von **1**: a) P. G. Schouten, J. F. Van der Pol, J. W. Zwikker, W. Drenth, S. J. Picken, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *195*, 291; b) N. Boden, R. C. Borner, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, M. V. Jesudason, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 851.
- [28] Synthese von **2**: a) M. B. Hursthouse, V. B. Smith, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 145; b) C. S. Frampton, D. D. MacNicol, S. J. Rowan, *J. Mol. Struct.* **1997**, *405*, 169.
- [29] Übersicht über bei Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisationen verwendeten Katalysatoren und Monomeren: K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1996**.
- [30] Eine detaillierte experimentelle Beschreibung der Synthese von **3** wird an andere Stelle publiziert werden.
- [31] Bedauerlicherweise war wegen der unzureichenden Größe der Einkristalle der 1:1-Komplexe keine Röntgenstrukturanalyse möglich.
- [32] Die kalorimetrischen Untersuchungen wurden mit einem Perkin-Elmer-DSC-7-Gerät mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $10 \text{ Grad min}^{-1}$  vorgenommen. Die gelpermeationschromatographischen Analysen wurden mit einem HPLC-System bestehend aus einer Altex-Pumpe, Modell 110A, einem Rheodyne-Modell-7125-Injektor mit einer 100-µL-Schleife, einem Knauer-Differentialrefraktometer und zwei American-Polymer-Standards-10-Mikron-Mischbett-Säulen durchgeführt. Die Molekulargewichte und Polydispersitätsindizes wurden gegen monodisperse Polystyrolstandards vermessen. Die mikroskopischen Bilder der Texturen wurden mit einem Zeiss-Universal-Polarisationsmikroskop mit aufgesetzter Minolatte-Kamera aufgenommen. Die pulverröntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma SCINTAC Inc. (USA), Modell XDS-2000, mit einer Hochtemperatureinheit aufgenommen.
- [33] Triphenylen **1** weist hexagonales diskotisches flüssigkristallines Mesophasenverhalten auf. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen zeigen fächerförmige Texturen beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze, die für eine hexagonale diskotische Anordnung der Mesogene charakteristisch sind.
- [34] Wäre eine Phasentrennung beim Mischen aufgetreten, würde man die für die Reinsubstanzen charakteristischen Signale detektieren.
- [35] Ein geringer Überschuß einer Substanz kann mittels DSC nachgewiesen werden. Man würde die für die Reinsubstanz charakteristischen Signale detektieren.

## Enzymatische Regeneration von 3'-Phosphoadenosin-5'-phosphosulfat mit Aryl-Sulfotransferase zur präparativen enzymatischen Synthese von sulfatierten Kohlenhydraten

Michael D. Burkart, Masayuki Izumi und Chi-Huey Wong\*

Sulfotransferasen umfassen eine Familie von Enzymen, die den Transfer einer Sulfogruppe ( $-\text{SO}_3^-$ ) vom Cofaktor 3'-Phosphoadenosin-5'-phosphosulfat (PAPS) **1** auf ein Acceptor-

[\*] Prof. C.-H. Wong, M. D. Burkart, M. Izumi  
Department of Chemistry  
and  
The Skaggs Institute for Chemical Biology  
The Scripps Research Institute  
10550 N. Torrey Pines Rd., La Jolla, CA 92037 (USA)  
Fax: (+1)858-784-2409  
E-mail: wong@scripps.edu