

Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 275 (1980) — © by Springer-Verlag 1980

Kristallstrukturen einiger mesogener Moleküle und mögliche Aussagen über den flüssig-kristallinen Zustand

W. Haase und H. Paulus

Inst. f. Physik. Chemie der Techn. Hochschule, Petersenstr. 20, 6100 Darmstadt

Crystal Structures of some Mesogenic Molecules and Possible Statements on the Liquid-Crystalline State

Key words: Kristallstrukturen; mesogene Moleküle, flüssig-krist. Zustand

Die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmungen von trans,-trans-4'-Alkylbicyclohexyl-4-carbonitrilen (Alkyl=Propyl,

Pentyl, Heptyl), 4'-Propylbiphenyl-4-carbonitril und 4-Cyanothiobenzoesäure-4'-pentylphenylester wurden dargestellt. Diese Verbindungen bilden in einem höheren Temperaturbereich smektische und/oder nematische flüssig-kristalline Phasen aus.

An Hand der eigenen Ergebnisse und der in der Literatur bekannten Kristallstrukturen anderer mesogener Moleküle wurde versucht, Aussagen über die Struktur des flüssig-kristallinen Zustandes abzuleiten.

Im kristallinen Zustand bilden die Moleküle — bedingt durch ihre gestreckte Molekülgestalt — klassifizierbare Strukturtypen aus, wobei die Parallelanordnung in Schichten praktisch immer auftritt. Ein Klassifizierungsmerkmal ist die Anordnung der Schichten zueinander. Die Ebenengruppen der Ebenen, die die Längsausdehnungen der Moleküle beschreiben, wurden abgeleitet, und sie wurden den Ordnungsvorstellungen über die jeweils auftretende smektische bzw. nematische Phase gegenübergestellt.

Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 275 (1980) — © by Springer-Verlag 1980

Konformationsanalyse von Ringverbindungen

D. Cremer

Lehrstuhl f. Theoret. Chemie der Univ., Greinstr. 4, 5000 Köln 41

Conformation Analysis of Cyclic Compounds

Key words: Konformationsanalyse von Ringverbindungen

Die exakte Konformationsbeschreibung eines Ringmoleküls verlangt die Festlegung einer geeigneten Referenzebene, mit deren Hilfe Grad und Art der Nichtplanarität des N-gliedrigen Ringes eindeutig bestimmt werden können.

Eine Lösung zu diesem Problem bietet das Konzept der „Ringwellungskoordinaten“ [2, 4]. Indem man die Ebene des planaren Ringmoleküls als Bezugsebene wählt, lassen sich aus den „out-of-plane“-Abweichungen der Ringatome N-3 charakteristische Parameter ableiten, welche den Grad und die Art der Nichtplanarität der betrachteten Ringverbindung definieren [2, 4]. Die Vorteile einer solchen Analyse zeigen sich nicht nur bei der experimentellen Konformationsanalyse, sondern auch bei der theoretischen Bestimmung des Konformationspotentials:

1. Es können Ringe unterschiedlicher Größe und Symmetrie hinsichtlich ihrer Konformation miteinander verglichen werden [2, 4].

2. Veränderungen der Konformation bei Ringinversion oder Ringpseudorotation werden über die Ringwellungsparameter erfaßt [1, 5].

3. Für einen N-gliedrigen Ring lassen sich N-3 Basiskonformationen definieren, die einen (N-3)-dimensionalen Konformationsraum des Ringes aufspannen [3].

4. Das Konformationspotential jeder beliebigen Ringverbindung kann als analytische Funktion der Ringwellungsparameter entwickelt werden [1].

5. Es ist erstmals möglich, Substituentenpositionen unabhängig von der Ringgröße zu definieren. Dies führt zu einer sinnvollen Verallgemeinerung der Begriffe „axial“ und „equatorial“ [3].

An Beispielen aus der Kohlenhydrat- und Nucleotid-Chemie wurden die Vorzüge 1–5 erläutert.

Literatur

1. Cremer, D.: J. Chem. Phys. **70**, 1898, 1911, 1928 (1979)
2. Cremer, D.: Quantum Chemical Exchange, Program No. **288**, Bloomington, Ind., USA
3. Cremer, D.: A General Definition of Ring Substituent Positions, in: Stereochemistry and Conformational Analysis, 1980 (im Druck)
4. Cremer, D., Pople, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **97**, 1354 (1975)
5. Cremer, D., Pople, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **97**, 1358 (1975)