

- nen $0.1 \times 0.1 \times 0.12$ mm. Datenreduktion mit dem SDP-Programmpaket [6], empirische Absorptionskorrektur mit Difabs [7]. Die Metallatome wurden mit Direkten Methoden gefunden, die übrigen Nicht-H-Atome über anschließende Differenz-Fourier-Synthese [8]. Für alle H-Atome wurden die Positionen berechnet, und sie wurden mit festen isotropen thermischen Parametern ($B = 5$ Å) in die Verfeinerung einbezogen. Die Struktur wurde mit Full-Matrix-Least-Squares-Methode verfeinert (4494 Reflexe mit $I/\sigma(I) \geq 6$; $R = 0.057$, $R_w = 0.062$, Fehler in der Beobachtung einer Einheitsmasse = 0.25. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53789, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] SDP Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft 1977.
 - [7] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 159.
 - [8] G. M. Sheldrick: *Programs for Crystal Structure Determination*, Göttingen 1976.
 - [9] T. Blum, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini in [1 a], S. 539, zit. Lit.
 - [10] a) R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7459; b) D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 551; c) F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 956.
 - [11] R. Hoffmann, *Science (Washington)* 211 (1981) 995.
 - [12] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36 (1962) 3179; *ibid.* 37 (1962) 2872.
 - [13] Rechnungen: Die Pt- und Au-Parameter für die Extended-Hückel-Rechnungen wurden aus [14] und [15] übernommen. In dieser Arbeit wurde die modifizierte Wolfsberg-Helmholtz-Formel [16] verwendet. Für 3–6 wurden idealisierte C_2 -symmetrische Strukturen angenommen.
 - [14] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7240.
 - [15] S. Komiyama, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7255.
 - [16] J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686.
 - [17] Die beiden d_{xz} -Orbitale sind nach außen, weg von der Metall-Metall-Bindung polarisiert, um das „out-of-phase“-Mischen mit den σ - und π -Orbitalen der beiden PPh_3 -Brückenliganden, das zur Abstoßung führt, zu minimieren.
 - [18] Die Minimierung der abstoßenden Wechselwirkungen mit dem einsamen Elektronenpaar der terminalen Phosphan-Liganden, die größer werden als die abstoßenden Wechselwirkungen mit den Orbitalen der Brückenliganden, erfordert diese umgekehrte Polarisierung.
 - [19] Das Überlappungsintegral zwischen dem sp-Hybridorbital von $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ und dem π -Orbital des PPh_3 -Fragments beträgt 0.31 (zum Vergleich: 0.26 und 0.28 für die Überlappung mit den d_{xz} -Komponenten von A bzw. B (Schema 2)).
 - [20] a) V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, E. R. Rossinskaja, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 338; b) G. A. Carriero, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, M. J. Went, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2545; c) A. D. Horton, M. J. Mays, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 424.
 - [21] Eine ähnliche Alkyverschiebung wurde für ein einkerniges Pd-System analysiert und erwies sich ebenfalls als symmetrieerlaubt: J. V. Ortiz, Z. Havlas, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1.

Induktion flüssigkristalliner Phasen: Discotische Systeme durch Dotierung amorpher Polymere mit Elektronenacceptoren

Von Helmut Ringsdorf*, Renate Wüstefeld, Elfriede Zerta,
Martina Ebert und Joachim H. Wendorff

Dotieren von Flüssigkristallen: Von den Zusammenhängen zwischen der Struktur und den Eigenschaften niedermolekularer wie polymerer Flüssigkristalle^[1] interessieren insbesondere die zwischen dem molekularen Aufbau und den Eigenschaften wie Farbe^[2a], Ferroelektrizität^[2b], Photoreaktivität^[2c] und nichtlinearer optischer Aktivität^[2d]. Diese Eigenschaften lassen sich durch chemische Synthese, aber auch durch das Mischen von Flüssigkristallen variieren^[2a, b, d].

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. R. Wüstefeld, Dipl.-Chem. E. Zerta
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz
Dipl.-Phys. M. Ebert, Prof. Dr. J. H. Wendorff
Deutsches Kunststoff-Institut
Schloßgartenstraße 6 R, D-6100 Darmstadt

Wir fanden nun, daß sich durch die Dotierung elektronenreicher discoider Polymere mit Elektronenacceptoren nicht nur Funktionalitäten einführen, sondern zugleich auch Mesophasen in nicht-flüssigkristallinen Polymeren induzieren lassen. Infolge der Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen ordnen sich die scheibenförmigen Molekülteile der Seitengruppen- oder Hauptkettenpolymere zu Kolumnen, was zu discotisch-columnaren Mesophasen führt (Abb. 1).

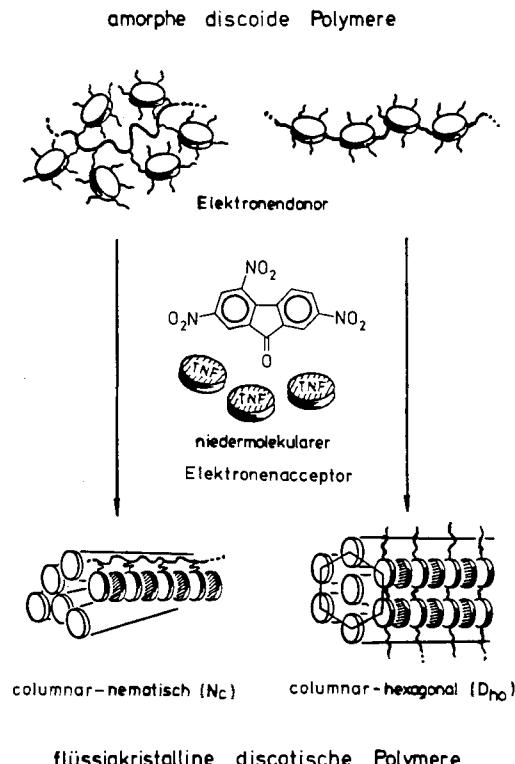


Abb. 1. Schematische Darstellung der Induktion von discotischen Mesophasen in amorphen discoiden Polymeren über Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit niedermolekularen Elektronenacceptoren. Links: Seitengruppenpolymere; rechts: Hauptkettenpolymere; TNF = 2,4,7-Trinitrofluorenone als Acceptor. D_{6o} = discotic hexagonal ordered (hexagonale Fernordnung von Kolumnen, deren Scheiben in regelmäßigen Abständen (ordered) gestapelt sind); N_c = nematic columnar (nematische Ordnung, d. h. ausschließlich eine Orientierungsfernordnung von Kolumnen, deren Scheiben ebenfalls in regelmäßigen Abständen gestapelt sind). Anders als in der N_c -Phase liegen in der bekannten discotisch-nematischen N_D -Phase [3] nicht Kolumnen, sondern einzelne Scheiben in nematischer Ordnung vor.

Während die Funktionalisierung von Flüssigkristallen durch Dotierung intensiv untersucht wurde^[2a, b, d], ist die Bildung von Mesophasen durch Mischung nicht-flüssigkristalliner Substanzen bisher nur durch wenige Beispiele stabförmiger niedermolekularer Verbindungen belegt^[4]. Die hier diskutierte Induktion von Mesophasen in amorphen discoiden Polymeren hat besondere Bedeutung, da zwar zahlreiche amorphe discoide^[5], jedoch nur wenige discotische Polymere^[6, 7] bekannt sind.

Für die Induktionsversuche wurden Polyacrylate^[8] und Polyester^[9] verwendet, die scheibenförmige, elektronenreiche Triphenylene-Einheiten enthalten. Induktionsmittel waren Fluorenonderivate^[10] unterschiedlicher Acceptorstärke: 2,4,7-Trinitrofluorenone (TNF) und 2,4,7-Trinitrofluoren-9-ylidenmalonsäuredinitril (TNF-CN). Die Dotierung der Polymere erfolgte durch Mischen in Lösung^[11], die Charakterisierung der funktionalisierten Polymere durch Polarisationsmikroskopie, Differentialkalorimetrie und Röntgenbeugung^[12].

Induktion von columnaren Mesophasen in amorphen Seitengruppenpolymeren: Als amorphe Polymere mit Triphenylen-Seitengruppen wurden das Polymethacrylat **1** ($T_g = 30^\circ\text{C}$) und das Polyacrylat **2** ($T_g = -6^\circ\text{C}$) verwendet [5a, 8]. Versetzt man sie mit TNF [11], so können durch die CT-Wechselwirkungen discotische Phasen induziert werden. Bereits bei einer Zugabe von nur 25 Mol-% TNF werden Mesophasen erhalten, die bei 170 (1/TNF) bzw. 88 °C (2/TNF) klären (Abb. 2).

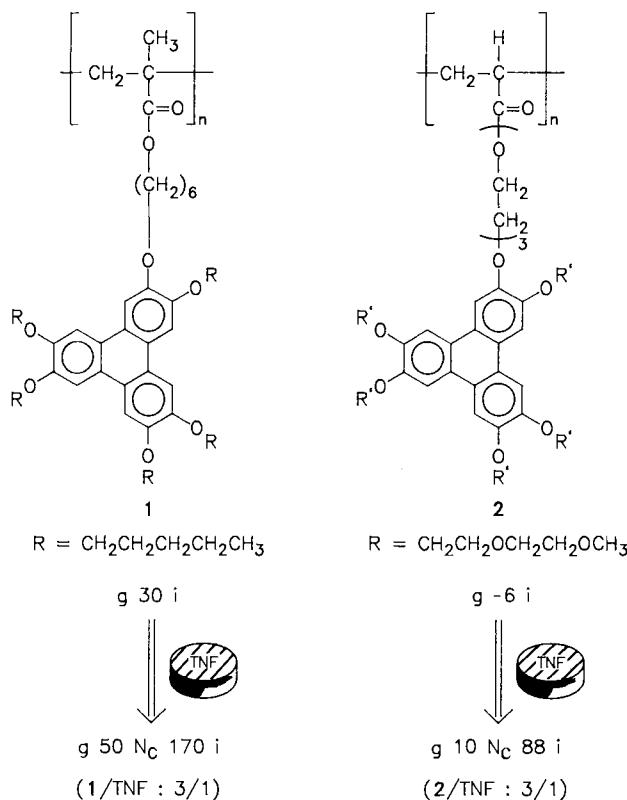


Abb. 2. Induktion von nematisch-columnaren Mesophasen (N_c) in den amorphen discoiden Seitengruppenpolymeren **1** und **2** über CT-Wechselwirkungen mit dem niedermolekularen Elektronenacceptor TNF.

Aus **2** und TNF wurden Proben mit unterschiedlichen TNF-Anteilen hergestellt und untersucht (Tabelle 1): die mit TNF-Anteilen von 20 und 25 Mol-% zeigen flüssigkristalline Phasen. Eine Mischung mit 10 Mol-% TNF ist, wie das reine Polymer **2**, amorph; die Mischungen mit hohen TNF-Gehalten (2/1 und 1/1) entmischen bei der Herstel-

Tabelle 1. Induktion von discotischen Phasen in amorphen Seitengruppenpolymeren über CT-Wechselwirkungen: Struktur und Temperaturbereich von Mischungen aus TNF und den amorphen Polyacrylaten **1** und **2**.

Polymer	Polymer/ TNF [a]	Temperatur- bereich [$^\circ\text{C}$]	Phase	Struktur		
				Abstände innerhalb der Ko- lumnen [b]	zwischen den Ko- lumnen [c]	Halo [d]
2	9/1	$\text{g } -6^\circ\text{i}$	amorph	[e]	[e]	[e]
2	4/1	$\text{g } 10^\circ\text{N}_c 47^\circ\text{i}$	nematisch- columnar	3.40	19.3	4.1
2	3/1	$\text{g } 10^\circ\text{N}_c 88^\circ\text{i}$		3.40	19.0	4.2
2	2/1	$(\text{g } -7^\circ\text{i})$	amorph	—	—	—
2	1/1	$(\text{g } -5^\circ\text{i})$		—	—	—
1	3/1	$\text{g } 50^\circ\text{N}_c 170^\circ\text{i}$	nematisch- columnar	3.42	19.3	4.6

[a] Molverhältnis. [b] $\pm 0.03 \text{ \AA}$. [c] $\pm 0.3 \text{ \AA}$. [d] $\pm 0.1 \text{ \AA}$. [e] Nicht-orientierte, diffuse Reflexe.

lung [11]. Die Klärenthalpien der flüssigkristallinen Phasen sind sehr klein ($< 0.4 \text{ J g}^{-1}$).

Die Strukturen der induzierten Mesophasen ergeben sich aus Röntgenbeugungsuntersuchungen (Abb. 3 und Tabelle 1). Die Flachkammeraufnahme in Abbildung 3a zeigt drei Reflexe. Aus dem scharfen orientierten Reflex im Weitwin-

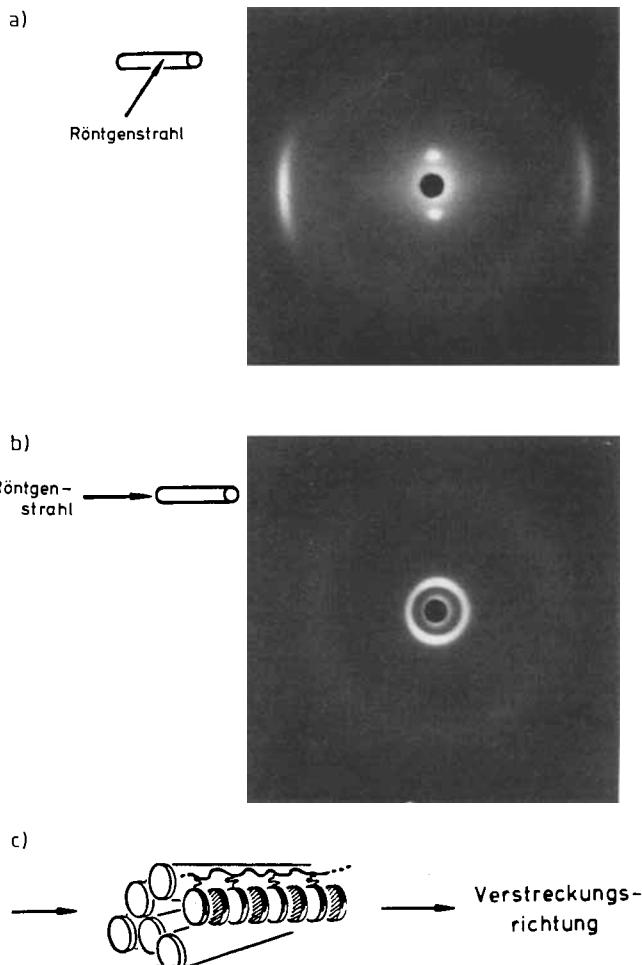
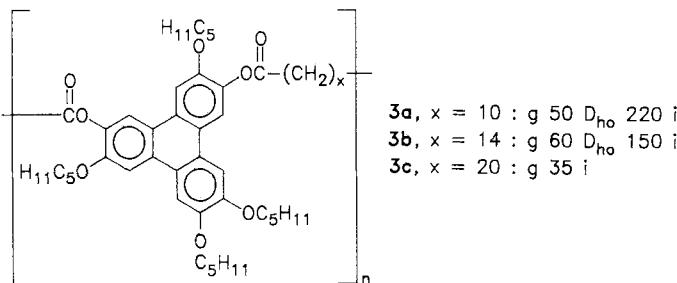


Abb. 3. Röntgenflachkammeraufnahmen der im amorphen Seitengruppenpolymer **2** induzierten nematisch-columnaren Mesophase (N_c) bei einem Molverhältnis **2/TNF** von 4/1. Einfall des Röntgenstrahls a) senkrecht und b) parallel zur Verstreckungsrichtung. c) Die Kolumnen sind mit den Kolumnenachsen in Verstreckungsrichtung orientiert.

kelbereich ergibt sich ein regelmäßiger Abstand von 3.4 \AA zwischen den Molekülen (Triphenyl-Einheiten, TNF) innerhalb der Kolumnen [13]. Der gleiche Wert wurde auch für den intracolumnaren Abstand in nicht-induzierten discotischen Phasen von Polysiloxanen mit Triphenyl-Seitenketten gefunden [6e]. Der intensitätsschwache Halo bei 4.2 \AA wird der flüssigkeitsähnlichen Nahordnung der Alkylketten zugeordnet [14]. Der intensitätsstarke Kleinwinkelreflex bei 16.7 \AA hängt mit der Ordnung der Kolumnen zusammen. Er ist auffallend diffus, ebenso fehlen Reflexe höherer Ordnungen. Dies spricht gegen eine Positionsfernordnung der Kolumnen wie z. B. in einer D_{ho} -Phase. Es liegt jedoch eine Orientierungsfernordnung der Kolumnen vor, da die Proben makroskopisch orientierbar sind. Diese Ergebnisse deuten auf nematisch-columnare Phasen (N_c , Abb. 1) hin, die bisher lediglich für lyotrope [15], nicht jedoch für thermotrope Flüssigkristalle gefunden wurden. Die nematischen N_c -Phasen orientieren sich so, daß die Kolumnen in Verstreckungsrichtung liegen (Abb. 3c). Eine gleichsinnige Ausrichtung von Kolumnen und Polymerkette wurde auch für

höher geordnete columnare Phasen (D_{ho}) von undotierten discotischen Seitengruppenpolymeren beobachtet^[6e].

Induktion von columnaren Mesophasen in amorphen Hauptkettenpolymeren: Die Induktion columnarer Mesophasen in discoiden Hauptkettenpolymeren wurde am Beispiel des Polyesters **3c** mit Triphenylen-Einheiten in der Hauptkette untersucht. Die drei Polymere **3a**^[5], **3b**^[5, 6e] und **3c** unterscheiden sich lediglich durch die Länge des Spacers: **3a** und **3b** mit den kürzeren Spacern bilden D_{ho} -Phasen, das Polymer **3c** ist amorph ($T_g = 35^\circ\text{C}$).



Dotiert man **3c** jedoch mit TNF, so werden infolge der CT-Komplexierung die Wechselwirkungen zwischen den polymerfixierten Scheiben erhöht und discotische Phasen induziert. Nach dem Phasendiagramm (Abb. 4) genügen

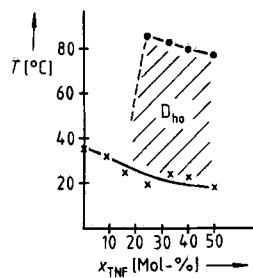


Abb. 4. Phasenverhalten von Mischungen aus dem amorphen discoiden Hauptkettenpolymer **3c** und TNF. Ab einem Gehalt ≥ 25 Mol-% TNF werden höher geordnete discotische Phasen induziert. Bei den Mischungsverhältnissen **3c**/TNF von 1/1 und 2/1 liegen D_{ho} -Phasen vor; für die Mischungsverhältnisse 1.5/1 (40 Mol-% TNF) und 3/1 (25 Mol-% TNF) konnte der Mesophasentyp noch nicht genauer bestimmt werden.

dazu bereits 25 Mol-% TNF. Die Klärtemperatur nimmt mit steigendem TNF-Gehalt von 83 auf 76°C schwach ab. Gleichzeitig sinkt die Glastemperatur von 35°C beim undotierten Polymer **3c** auf 17°C , so daß die Phasenbreite über den ganzen Dotierungsbereich (bis 50 Mol-%) erhalten bleibt. Die Klärenthalpien ($0.6 - 1.3 \text{ J g}^{-1}$) sind um den Faktor 10 kleiner als bei undotierten discotischen Polymeren. Verwendet man anstelle von TNF einen stärkeren Elektronenacceptor wie TNF-CN, so steigen die Klärtemperaturen an. Beispielsweise erhöht sich die Klärtemperatur bei einem 2/1-Verhältnis **3c**/Elektronenacceptor von 83°C für TNF auf 165°C für TNF-CN. Durch den Elektronenacceptor können also nicht nur Mesophasen induziert werden, sondern es kann auch der Temperaturbereich, in dem sie existieren, stark beeinflußt werden.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben, daß bei den TNF-haltigen discotischen Hauptkettenpolymeren höher geordnete columnare Phasen (D_{ho}) vorliegen (Abb. 1 und 5). Derartige Phasen sind bereits von undotierten discotischen Hauptkettenpolymeren wie **3a**, **b**^[6, 7] bekannt, so daß Strukturmerkmale, z. B. die Werte für inter- und intraco-

lumnare Abstände, von dotierten und undotierten discotischen Polymeren verglichen werden können (Tabelle 2).

Tabelle 2. Induktion von discotischen Phasen in amorphen Hauptkettenpolymeren über CT-Wechselwirkungen: Struktur und Temperaturbereich von Mischungen aus TNF und dem amorphen Polyester **3c** sowie Vergleich mit den flüssigkristallinen Polyesterestern **3a** und **3b**.

Polymer	Polymer/ TNF [a]	Temperatur- bereich [°C]	Phase	Struktur		
				innerhalb der Ko- lumnen [b]	zwischen den Ko- lumnen [c]	Halo
3c	—	g 35 i	amorph	[d]	[d]	[d]
3c	9/1	g 32 i	amorph	[d]	[d]	[d]
3c	5/1	g 25 i	amorph	[d]	[d]	[d]
3c	3/1	g 20 D ₂ 85 i	D ₂	[e]	[e]	[e]
3c	2/1	g 22 D _{ho} 83 i	D _{ho}	3.40	26.9	4.4
3c	1/1	g 17 D _{ho} 76 i	D _{ho}	3.41	26.6	4.4
3a [5a]	—	g 50 D _{ho} 220 i	D _{ho}	3.50	20.4	4.2
3b [6b, f]	—	g 60 D _{ho} 150 i	D _{ho}	3.50	21.3	4.2

[a] Molverhältnis. [b] $\pm 0.03 \text{ \AA}$. [c] $\pm 0.1 \text{ \AA}$. [d] Nicht-orientierte, diffuse Reflexe. [e] Bisher sind nur die Bragg-Abstände bekannt: 3.40, 21.6/15.5, 4.4 \AA ; die Kolumnenabstände können nicht angegeben werden, da der Phasentyp (D_2) noch unbekannt ist.

Abbildung 5 zeigt Röntgenflachkammeraufnahmen der induzierten Mesphasen des Polyesters **3c** mit 50 und 33 Mol-% TNF. Der scharfe Weitwinkelreflex ist dem intracolumnaren Scheibenabstand zuzuordnen; die Reflexschärfe spricht für eine regelmäßige Anordnung mit Abständen zwischen 3.38 und 3.40 \AA . Die hexagonale Anordnung der Kolumnen in der D_{ho} -Phase wird besonders gut an dem Hexagon der Röntgenaufnahme in Abbildung 5b deutlich. Aus den Bragg-Abständen der Kleinwinkelreflexe in Abbildung 5 berechnen sich Abstände von ca. 27 \AA zwischen den Kolumnen (hexagonale Gitterkonstante). Sie sind um 6–7 \AA größer als die Kolumnenabstände in den nicht-induzierten discotischen Phasen von **3a**^[5a] (20.4 \AA) und **3b**^[6f] (21.3 \AA). Auffallend ist, daß diese Abstände sogar größer sind als der Durchmesser der hexasubstituierten Triphenylen-Scheiben mit gestreckten Pentyloxyketten (23–24 \AA). Zieht man zur Erklärung dieses Ergebnisses Dichtemessungen^[16] hinzu, so scheint eine Struktur wahrscheinlich, in der sich TNF-Moleküle nicht ausschließlich innerhalb der Kolumnen, sondern auch im Flügelkettenbereich zwischen den Kolumnen anordnen.

Induktion von columnaren Mesphasen in Polymerblends: CT-Wechselwirkungen tragen dazu bei, daß sonst unverträgliche Polymere mischbar werden und einphasige Polymerblends bilden^[17]. Es lag nahe, die über CT-Wechselwirkungen verbesserte Mischbarkeit von Polymeren mit der Induktion discotischer Mesphasen in Polymeren zu verbinden. Für die ersten Versuche wurden TNF und zwei nicht-flüssigkristalline discoidale Polymere mit Triphenylen-Seitengruppen (Polyacrylat **2**^[8] und Polymalonat **4**^[18]) verwendet (Abb. 6). **2** und **4** sind nicht miteinander mischbar. Durch Zugabe von TNF wird nicht nur eine Mischbarkeit der beiden unverträglichen Polymere erreicht, sondern zugleich die Bildung columnarer Mesphasen induziert. Das Polymerblend **5** weist bei einem Molverhältnis **2/4/TNF** von 1/1/1.2 analog dem Polyacrylat **2/TNF**-System eine nematisch-columnare N_c-Phase auf (Temperaturbereich: –13 bis 89 $^\circ\text{C}$).

Induktion und Funktionalisierung von flüssigkristallinen Phasen: Mit der Induktion von Mesphasen durch CT-Wechselwirkungen eröffnen sich für polymere discotische Flüssigkristalle breite Perspektiven. Zur Synthese polymerer

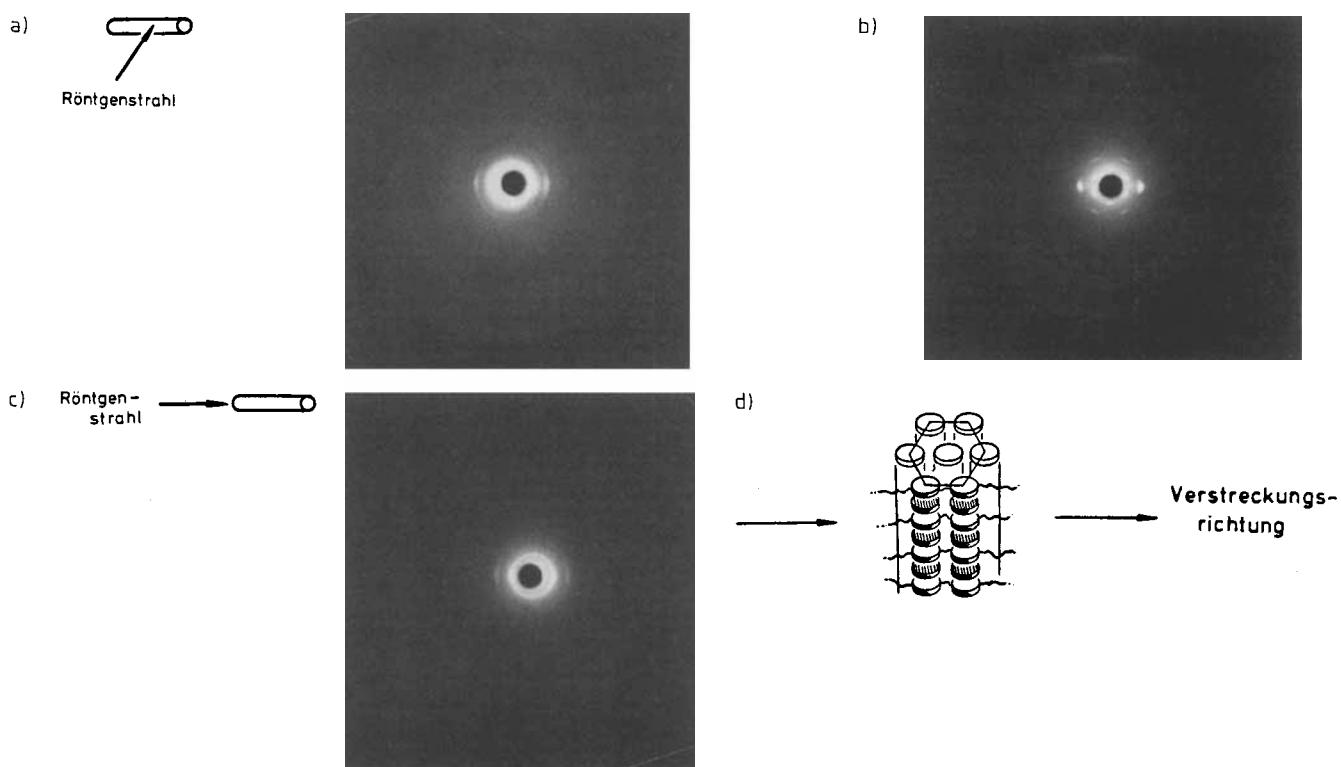


Abb. 5. Röntgenflachkammeraufnahmen der im amorphen Hauptkettenpolymer **3c** induzierten hexagonal-columnaren Mesophase (D_{ho}) bei einem Molverhältnis **3c**/TNF von 1/1 (a und c) sowie 2/1 (b). Einfall des Röntgenstrahls a), b) senkrecht und c) parallel zur Verstreckungsrichtung. d) Im Gegensatz zu den Seitengruppenpolymeren **1** und **2**, aber analog zu den undotierten discotischen Hauptkettenpolymeren [6b, f] orientieren sich die Kolumnen senkrecht zur Verstreckungsrichtung. Dies bedeutet, daß beim Verstrecken nicht Kolumnen sondern Polymerketten ausgerichtet werden.

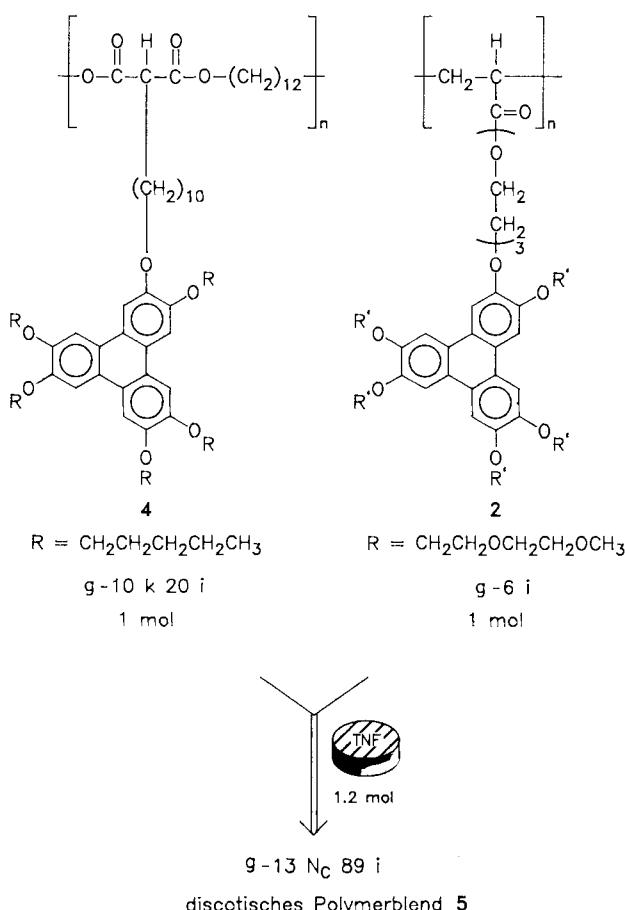


Abb. 6. Induktion von discotischen Mesophasen und Mischbarkeit in Polymerblends über CT-Wechselwirkungen mit dem Elektronenacceptor TNF.

und auch niedermolekularer^[19] discotischer Flüssigkristalle ist man nicht mehr auf die klassischen scheibenförmigen Mesogene beschränkt. Mit den TNF-Derivaten wurden bereits nicht-mesogene Elektronenacceptoren benutzt. Zudem ist auch bei den scheibenförmigen Elektronendonoren eine größere Strukturvariation möglich, z. B. die Einführung von normalerweise sterisch störenden funktionellen Gruppen. Phasentyp und Phasenbreite lassen sich durch die Wahl der Polymersysteme und der Mischungsverhältnisse in einem weiten Bereich variieren. Die Mesophaseninduktion über CT-Wechselwirkungen zeigt auch Wege zu flüssigkristallinen Polymerblends auf. Neben Blends aus polymeren discoiden Donoren und niedermolekularen Acceptor sind weitere Kombinationen denkbar, wie Mischungen aus Haupt- und Seitenkettenpolymeren oder aus discoiden Acceptor- und Donorpolymeren. Hervorzuheben ist der vergleichsweise einfache Weg, gleichzeitig mit der Induktion der flüssigkristallinen Phase Funktionalitäten wie Farbe, Polarität und Photoreaktivität einzuführen. Gerade dieser leichte Zugang zu funktionellen discotischen Flüssigkristallen macht die Induktion von columnaren Phasen über CT-Wechselwirkungen auch anwendungstechnisch, z. B. im Bereich elektrisch leitfähiger und photoleitfähiger Systeme, interessant.

Eingegangen am 2. Februar 1989 [Z 3185]

- [1] a) H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980; b) H. Finkelmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 816.
- [2] a) A. V. Ivashchenko, V. G. Rumyantsev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 150 (1987) 1; b) L. A. Beresnev, L. M. Blinov, M. A. Osipov, S. A. Pikan, *ibid.* 158 (1988) 979; c) I. Cabrera, V. Kronegauz, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1178; d) D. J. Williams, *ibid.* 96 (1984) 637 bzw. 23 (1984) 690.
- [3] Nguyen Huu Tinh, C. Debrade, H. Gasparoux, *Phys. Lett. A* 72 (1979) 251.

- [4] a) K. Araya, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3079; b) Y. Matsunaga, N. Kamiyama, Y. Nakayasu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 147 (1987) 85.
[5] a) W. Kreuder, *Dissertation*, Universität Mainz 1986; b) O. Karthaus, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1988.
[6] Discotische Polymere mit Triphenylen-Mesogenen: a) W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 807; b) O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf, *ibid.* 7 (1985) 97; c) W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *ibid.* 6 (1985) 97; d) G. Wenz, *ibid.* 6 (1985) 577; e) B. Hüser, H. Spiess, *ibid.* 9 (1988) 337; f) O. Herrmann-Schönherr, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1987.
[7] Discotische Polymere mit Benzol- und Phthalocyanin-Mesogenen: a) C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 379; b) A. Beck, H. Hanack, H. Lehmann, *Synthesis* 1987, 703; c) [6c].
[8] Die discoiden Seitengruppenpolymere wurden durch radikalische Polymerisation der Acrylate und Methacrylate in Lösung gewonnen. Relatives Molekulargewicht des discoiden Polymethacrylates **1** aus GPC-Messungen: $M_{GPC1} = 3\,800\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (Polystyrol(PS)-Standards, THF, Messung des Brechungsindex (RI-Detektion)), $M_{GPC2} = 4\,300\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (Polymethylmethacrylat-Standards, THF, RI-Detektion); dies entspricht Polymerisationsgraden P von 3900 bzw. 5500. Relatives Molekulargewicht des discoiden Polyacrylates **2**: $M_{GPC} = 380\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (PS-Standards, CHCl_3 , UV-Detektion); dies entspricht $P = 370$.
[9] Die Hauptkettenpolyester **3a–3c** wurden jeweils durch Schmelzkondensation von einem Isomerengemisch^[6a, 6c] zweier Triphenylenacetate und der entsprechenden 1,ω-Dicarbonsäure (Katalysator: *p*-Toluolsulfonsäure) erhalten. **3c**: $M_{GPC} = 13\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (PS-Standards, CHCl_3 , UV-Detektion); dies entspricht $P = 14$.
[10] J. E. Kuder, J. M. Pochan, S. R. Turner, D. L. F. Hinman, *J. Electrochem. Soc.* 11 (1978) 1750.
[11] Beim Zusammengenben der farblosen bzw. gelben Lösungen von Polymer und Elektronenacceptor (in Dichlormethan oder THF) schlug die Farbe nach rot (**3/TNF**) oder violett (**1, 2/TNF**) um. Die Mischungen wurden mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt; beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich ein schwarzer Film ab, der ein bis zwei Tage im Ölumpenvakuum getrocknet wurde.
[12] Polarisationsmikroskopische Untersuchungen mit dem Mikroskop Ortholux II POL-BK (Leitz); differentialkalorimetrische Untersuchungen mit dem Kalorimeter DSC-4 (Perkin-Elmer). Heiz- und Kühlrate = 20 K min⁻¹ (als Schmelz- und Klärtemperaturen werden die Temperaturen der Peakmaxima, als Glasübergangstemperaturen die der Wendepunkte der Kurven angegeben); Röntgenbeugungsuntersuchungen mit Nickel-gefilterter Cu_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) (orientierte Proben wurden durch Verstreichen aus der Schmelze oder über Druck bei vorgegebener Fließrichtung [6b] erhalten).
[13] Die interplanaren Abstände vieler niedermolekularer CT-Komplexe aus TNF und polycyclischen Arenen liegen zwischen 3.1 und 3.5 Å; siehe beispielsweise L. J. E. Hofer, W. C. Peebles, *Analyt. Chem.* 24 (1952) 822.
[14] A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* 40 (1979) 81.
[15] N. Boden, R. J. Bushby, L. Ferris, C. Hardy, F. Sixl, *Liq. Cryst.* 1 (1986) 109.
[16] Mit dem hexagonalen Gitterparameter und dem intracolumnaren Abstand (siehe Tabelle 2) können die Dichten ρ_1 und ρ_2 für unterschiedliche Anordnungen der TNF-Moleküle in der Flüssigkristallphase berechnet werden (Tabelle 3). $\rho_1 \cong$ alle TNF-Moleküle sind in die Kolumnen eingebaut; $\rho_2 \cong$ kein TNF-Molekül ist in die Kolumnen eingebaut, d. h. alle TNF-Moleküle befinden sich im Flügelkettenbereich zwischen den Kolumnen. Für die 1/1-Mischung stimmt der gemessene Wert ρ_3 mit dem

Tabelle 3. Berechnete und gefundene Dichten von Flüssigkristallphasen des Polymers **3c** mit TNF.

3c/TNF	$\rho_1 \text{ [g cm}^{-3}]$	$\rho_2 \text{ [g cm}^{-3}]$	$\rho_3 \text{ [g cm}^{-3}]$
1/1	0.50	1.00	1.04
2/1	0.57	0.86	1.04

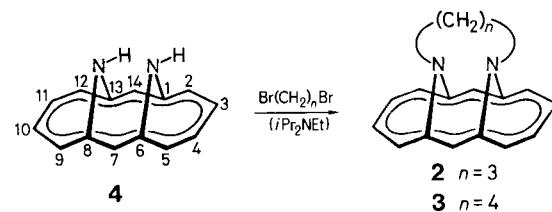
Wert ρ_2 überein. Für die 2/1-Mischung liegt die gemessene Dichte ρ_3 über dem Wert ρ_2 ; hier scheint die Strukturordnung noch komplexer zu sein.

- [17] a) T. Sulzberg, R. J. Cotter, *J. Polym. Sci. Part A-1* 8 (1970), 2747; b) J. M. Rodriguez-Parada, V. Percec, *Macromolecules* 19 (1984) 55; c) C. Pugh, V. Percec, *ibid.* 19 (1984) 65.
[18] Das Polymalonat **4** wird über die Umlagerung eines Triphenylenmalonats mit Dodecanediol unter Ti^{IV}-Katalyse gewonnen [5b].
[19] Discotisch-columnare Phasen lassen sich auch in niedermolekularen discoiden Systemen über CT-Wechselwirkungen induzieren, z. B. durch Zugabe von TNF zu nicht-flüssigkristallinen Triphenylenderivaten oder zu discotisch-nematischen Hexaphenylethinylenbenzolen: M. Ebert, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, E. Zerta, unveröffentlicht.

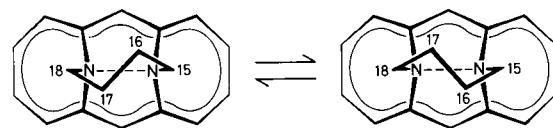
Das Radikalkation von *N,N'*-Tetramethylen-syn-1,6:8,13-diimino[14]annulen – ein experimenteller Beitrag zur Struktur der N-N-Dreielektronen-σ-Bindung **

Von Fabian Gerson*, Georg Gescheidt, Urs Buser, Emanuel Vogel, Johann Lex, Margareta Zehnder und Andreas Riesen

Die N-N-Dreielektronen-σ-Bindung in Radikalkationen ist Gegenstand zahlreicher experimenteller^[11–41] und theoretischer^[51] Arbeiten. Liegt eine derartige Bindung intramolekular vor, so sollte der N-N-Abstand im Radikalkation beträchtlich kürzer sein als im entsprechenden neutralen Molekül. Das konnte bislang nur für 1,6-Diazabicyclo[4.4.4]tetradecan **1**^[1e] und *N,N'*-Trimethylen-syn-1,6:8,13-diimino[14]annulen **2**^[2b] experimentell bestätigt werden, da es nur bei diesen beiden Diaminen gelang, auch die Strukturen der zugehörigen Radikalkationen **1**^{•+} und **2**^{•+} röntgenkristallographisch zu bestimmen. Hier berichten wir über eine Röntgenstrukturanalyse, die am Perchloratsalz des Radikalkations von *N,N'*-Tetramethylen-syn-1,6:8,13-diimino[14]annulen **3** durchgeführt wurde. Wie unten gezeigt wird, hat **3**^{•+} ebenfalls eine N-N-Dreielektronen-σ-Bindung. Die Verlängerung der Polymethylenkette beim Übergang von **2**^{•+} zu **3**^{•+} bewirkt, daß sich die Struktur der N-Atome wesentlich ändert.



Das Tetramethylen-Derivat **3**^[6] wurde aus der Stammverbindung **4**^[7] auf dem gleichen Weg synthetisiert wie sein Trimethylen-Homologes **2**^[2b]. Nach dem cyclischen Voltamogramm von **3**^[8] findet eine reversible Oxidation bereits bei $E_{1/2} = +0.29 \text{ V}$ (vs. SCE) statt, und dementsprechend läßt sich **3** ebenso leicht wie **2** ($E_{1/2} = +0.24 \text{ V}$ ^[2b]) mit mannigfältigen Reagentien (Tl(OAc)_3 , AgClO_4 , $(p\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{NSbCl}_6$) in sein Radikalkation überführen. Die ESR-Spektren von **3**^{•+} ($g = 2.0035 \pm 0.0001$) bei mehreren Temperaturen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Temperaturabhängigkeit ist auf einen Austausch zwischen zwei äquivalenten Konformationen der Tetramethylenkette zurückzuführen, durch den die Kopplungskonstanten der β-Protonen moduliert werden:



* Prof. Dr. F. Gerson, Dr. G. Gescheidt, U. Buser
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel
Prof. Dr. E. Vogel, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Priv.-Doz. Dr. M. Zehnder, Dr. A. Riesen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

** Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.