

bei -20°C mehrere Wochen) mit nur einer Aminogruppe am Phosphor ist.

Alle Carbene wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tabelle 1). Die auffallendsten Merkmale sind sicherlich die Hochfeldverschiebungen der ^{31}P - ($\delta = -24.1$ bis -49.7) und der ^{29}Si -Resonanzsignale ($\delta = -2.8$ bis -21.3), die Tieffeldverschiebungen der ^{13}C -Resonanzsignale ($\delta = 120.7$ bis 145.5) sowie die großen Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PC}}$ (147 bis 203 Hz) und $^2J_{\text{PSi}}$ (27 bis 70 Hz). Fazit: Phosphino(silyl)carbene können – die richtigen Substituenten vorausgesetzt – „stabiler“ sein als ihre Diazoausgangsverbindungen!

Experimentelles

In einem typischen Versuch wurden 4.72 mL einer 1.6 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan (7.6 mmol) einer Lösung von Trimethylsilyldiazomethan (0.86 g, 7.6 mmol) in 10 mL THF bei -78°C zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei -78°C gerührt, dann wurde Chloro(dimethylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)phosphan (1.92 g, 7.6 mmol) unverdünnt mit einer Spritze zugegeben. Die entstandene Lösung wurde langsam (3 h) auf Raumtemperatur gebracht, danach wurden die flüchtigen Stoffe im Vakuum entfernt. Aufnehmen des Rückstands in Pentan, Filtrieren und Einengen ergab 2.4 g (96 %) der Diazoverbindung **4a**. Das Carben **4b** wurde durch einstündiges Erwärmen einer Lösung von 2.4 g **4a** in 10 mL Toluol auf 35°C hergestellt.

Eingegangen am 6. Juli 1990 [Z 4057]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 97135-48-3; **1b**, 115797-19-8; **1c**, 130195-59-4; **2a**, 130148-60-6; **2c**, 130148-62-8; **2d**, 130168-01-3; **2e**, 130148-61-7; **3a**, 130148-63-9; **3b**, 130148-66-2; **4a**, 130148-64-0; **4b**, 130148-67-3; **4e**, 130148-70-8; **5a**, 130148-65-1; **5b**, 130148-68-4; **5e**, 130148-71-9; **6a**, 130168-02-4; **6b**, 130148-69-5; **6e**, 130148-72-0; ^{29}Si , 14304-87-1.

- [1] O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* 92 (1980) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 883; b) G. Bertrand, J. P. Majoral, A. Baceiredo, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 17; c) D. Christen, H. G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatte, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4009.
[2] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 101 (1989) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 621.
[3] a) H. Keller, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 925; b) H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *ibid.* 27 (1986) 1903; c) T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 314; d) H. Keller, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1988; e) T. Facklam, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1989.
[4] T. Aoyama, S. Inoue, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 433.
[5] J. Böske, E. Niecke, E. Ocampo-Mavarez, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2695.

Oxidativer Abbau aromatischer Schadstoffe durch chemische Ligninase-Modelle auf Porphyrin-Basis**

Von Gilles Labat, Jean-Louis Seris und Bernard Meunier*

Mikroorganismen in Gewässern und Böden wandeln viele anthropogene organische Chemikalien in anorganische Substanzen um^[1]. Einige Verbindungen sind allerdings schwer abbaubar und werden im Gewebe von Pflanzen und Tieren bioakkumuliert. Zu diesen Verbindungen gehören Organohalogenid-Umweltgifte (z. B. DDT, Lindan^[2]), die mikro-

[*] Dr. B. Meunier, Dr. G. Labat
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Dr. J.-L. Seris
ELF-GRL
BP 34 Lacq, F-64170 Artix (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der ELF-Aquitaine gefördert. Caroot® und Currox® wurden von Degussa bzw. Interlox zur Verfügung gestellt.

biell überhaupt nicht abgebaut werden^[1,3]. Mangelnde Penetration verbunden mit dem Fehlen geeigneter extrazellulärer Enzyme (häufig eher eine Peroxidase als eine Monooxygenase) ist eine allgemein anerkannte Grundvoraussetzung dafür, daß eine Verbindung schwer abbaubar ist. *Phanerochaete chrysosporium* kann außer Lignin, der oxidationsstabilen Komponente holziger Pflanzen, auch Organohalogenide mit einer extrazellulären Peroxidase, der Ligninase, abbauen^[4]. Wir haben kürzlich ein chemisches Ligninase-Modell entwickelt, das auf der Assoziation eines Sauerstoffatom-Donors mit wasserlöslichen Eisen- und Manganporphyrinkomplexen basiert^[5]. Das verwendete anorganische Peroxid löst sich bei pH = 7 in Wasser und ist ein effizientes Reagens zur Erzeugung von Oxo-Metalloporphyrinen^[6].

Wir berichten hier über die hohe katalytische Aktivität des „Metalloporphyrin/KHSO₅“-Systems bei der Oxidation von 2,4,6-Trichlorphenol **1**^[7] (Tabelle 1) und anderen substi-

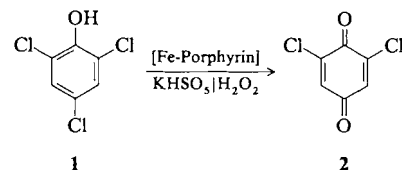


Tabelle 1. Durch Eisenporphyrine katalysierte Oxidation von **1** zu **2** [9].

Versuch	Katalysator	% Katalysator	pH	Oxidationsmittel	Ausbeute an 2 [%] nach	
					1 min	15 min
1	FeTPPS	0.3	3.0	KHSO ₅	95[a]	-
2	FeTPPS	0.3	3.0	H ₂ O ₂	11	68
3	FeTPPS	0.1	3.0	KHSO ₅	90	92
4	FeTMPS	0.3	3.0	KHSO ₅	95	-
5	FeTMPS	0.3	6.0	KHSO ₅	25[b]	10[b]
6	FeTDCPPS	0.3	3.0	KHSO ₅	92	-
7	FeTPPS-Ad	10	3.0	KHSO ₅	11	30
8	FeTMPS-Ad	10	3.0	KHSO ₅	15	36
9	MnTPPS	10	6.0	KHSO ₅	25[b]	-

[a] 89 % **2** nach 15 s; katalytische Aktivität = 20 Cyclen pro Sekunde. [b] **2** polymerisiert bei pH = 6.

tuerten Arenen (Tabelle 2). Die in den Tabellen aufgeführten Daten wurden unter folgenden experimentellen Bedingungen erhalten: Eine Lösung von 20 µmol Substrat und 60 nmol Metalloporphyrin^[9] in 500 µL Acetonitril und 1 mL Pufferlösung (0.1 M Citrat-Phosphat-Puffer für Reaktionen bei pH = 3, 0.5 M Phosphatpuffer für solche bei pH = 6) wurde mit 100 µmol KHSO₅ (30.7 mg^[11]) in 500 µL des entsprechenden Puffers versetzt (Endvolumen 2 mL). In einigen Versuchen haben wir KHSO₅ durch H₂O₂ als primäres Oxidationsmittel ersetzt (12 µL einer 8.6 M Lösung von H₂O₂ in Wasser). Ferner wurden auch an Amberlite® adsorbierte Katalysatoren, FeTPPS-Ad und FeTMPS-Ad^[12], verwendet. In diesem Fall wurden 2 µmol Metalloporphyrin, adsorbiert an 100 mg Harz, zur Reaktionsmischung gegeben. Die Entstehung des Chinons wurde durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) auf einer analytischen C₁₈-Bondapak-Säule überwacht (Eluent: Methanol/Wasser 1/1 (Volumenverhältnis), Fließgeschwindigkeit 1 mL min⁻¹; UV-Detektion bei 280 nm).

Bei Raumtemperatur wurde **1** mit Eisenporphyrin-Katalysatoren (0.3 % Katalysator bezogen auf **1**) innerhalb einer Minute zu 2,6-Dichlor-1,4-benzochinon **2** oxidiert (Tabelle 1, Versuche 1 und 4). In Versuch 1 mit FeTPPS wurde innerhalb von 15 s 89 % **2**, entsprechend einer katalytischen Akti-

vität von 20 Cyclen pro Sekunde, gebildet. Die gleiche oxidative Dechlorierung^[4a] wird von Ligninase mit nur 1.5 Cyclen pro Sekunde durchgeführt. Bei pH = 6 neigt 2 zur Polymerisation. Deshalb beträgt bei diesem pH-Wert die Ausbeute an 2 nach 1 min nur 25% und nach 5 min nur noch 10% (Versuch 5). Mit Wasserstoffperoxid, einem umweltverträglichen Oxidationsmittel, verläuft die Reaktion bei pH = 3 langsamer als mit KHSO₅, das Chinon 2 kann nach 15 min aber noch mit einer Ausbeute von 68% isoliert werden (Versuch 2). Der sehr robuste, wasserlösliche Porphyrin-Katalysator FeTDCPPS ist ebenfalls äußerst effizient (Versuch 6); der Verlust an Katalysator am Ende der Reaktion beträgt nur 5%. Adsorbierte Metalloporphyrine können ebenfalls eingesetzt werden, sind jedoch weniger aktiv: 10% Katalysator bezogen auf 1 liefern nach 15 min 30–36% 2 (Versuche 7 und 8). Mangankomplexe sind offensichtlich weniger aktiv als Eisenkomplexe (Versuch 9).

Das hohe Redoxpotential von 1 ($E_{1/2} = 1.7$ V; Ag/AgCl) deutet auf die Fähigkeit des FeTPPS/KHSO₅-Peroxidase-modellsystems hin, auch andere oxidationsresistente Moleküle zu oxidieren. Wir haben deshalb dieses Modellsystem bei einer Serie methoxylierter Arene (Tabelle 2) eingesetzt, von denen einige dafür bekannt sind, daß sie von Ligninase oxidiert werden^[13]. Die Reaktionen wurden, wie oben be-

Tabelle 2. Aktivität des FeTPPS/KHSO₅-Systems bei der Oxidation von methoxylierten Arenen zu Chinonen bei einem Katalysator/Substrat-Verhältnis von 3/1000 (Reaktionszeit 5 min).

Substrat	$E_{1/2}$ [a]	Chinon	Ausbeute [%]
Anisol 3	1.69	1,4-Benzochinon	20[b]
1,2-Dimethoxybenzol 4	1.36	2-Methoxy-1,4-benzochinon	30[b]
1,4-Dimethoxybenzol 5	1.25	1,4-Benzochinon	32[b]
2-Methoxyphenol (Guajacol) 6	1.23	2-Methoxy-1,4-benzochinon	45
3,4,5-Trimethoxyphenol 7	0.96	2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon	63(43[c])
1,3,5-Trimethoxybenzol 8	1.45	2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon	55
5-Chlor-1,3-dimethoxybenzol 9	0.96	2-Chlor-6-methoxy-1,4-benzochinon	28[b]
1-Methoxynaphthalin 10	1.30	1,2- und 1,4-Naphthochinone[d]	22[b]

[a] $E_{1/2}$ [V] (Ag/AgCl), gemessen durch lineare Voltamperometrie. [b] Andere Produkte sind nachweisbar. [c] Mit H₂O₂ als Oxidationsmittel. [d] Das Verhältnis von 1,4- zu 1,2-Chinon beträgt 1.75:1.

schrieben, bei Raumtemperatur und pH = 3 mit 0.3% FeTPPS, bezogen auf das Substrat, durchgeführt. Die in Tabelle 2 aufgeführten Ausbeuten gelten für eine Reaktionszeit von 5 min. Alle Verbindungen wurden durch ihre ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und UV/VIS-Spektren identifiziert. Sämtliche methoxylierten Arene (3–5, 7–10) wurden zu Chinonen umgesetzt. Im Falle von Meerrettichperoxidase^[14] und Ligninase^[13] konnte gezeigt werden, daß solche O-Demethylierungen über ein Radikalkation mit anschließender Addition eines Wassermoleküls verlaufen. Nach 5 min (maximale Ausbeuten werden nach 20–30 min erreicht) beträgt die Chinon-Ausbeute 20–63%. Wie am Beispiel von 7 gezeigt wurde, vermindert die Verwendung von H₂O₂ als Sauerstoff-Donor die Ausbeute nicht sehr stark (43% statt 63%).

Es ist anzumerken, daß auch methoxylierte Benzolderivate mit einem Redoxpotential über 1.4 V von FeTPPS/KHSO₅ ($E_{1/2}$ -Werte bezogen auf Ag/AgCl sind in Tabelle 2 aufgeführt) oxidiert werden. Wir haben die fünf methoxylierten Arene 6, 5, 4, 8 und 3 (zunehmender $E_{1/2}$ -Wert) ausgewählt, um das Oxidationspotential dieses Peroxidasemodell-

systems zu quantifizieren und seine Oxidationskraft mit der von Ligninase und Meerrettichperoxidase zu vergleichen (Tabelle 3). Unter diesen Verbindungen können von Meerrettichperoxidase nur 6, von Ligninase nur 6 und Dimethoxybenzole oxidiert werden, nicht aber Substrate mit einem $E_{1/2}$ -Wert über 1.4 V, während FeTPPS/KHSO₅ alle fünf Verbindungen oxidiert. Dies läßt darauf schließen, daß

Tabelle 3. Vergleich der Redoxaktivität des FeTPPS/KHSO₅-Systems und der Peroxidasen LiP und HRP bei der katalytischen Oxidation von Methoxybenzolderivaten[a].

Substrat	$E_{1/2}$ [b]	Oxidation mit:		
		FeTPPS/ KHSO ₅ [c]	LiP [d]	HRP
Anisol 3	1.69	+	–	–
1,3,5-Trimethoxybenzol 8	1.45	+	–	–
1,2-Dimethoxybenzol 4	1.36	+	+	–
1,4-Dimethoxybenzol 5	1.25	+	+	–
Guajacol 6	1.23	+	+	+

[a] LiP = Ligninase, HRP = Meerrettichperoxidase; + Oxidation, – keine Aktivität. b) $E_{1/2}$ [V] (Ag/AgCl). [c] 0.3% Katalysator, Citrat-Phosphat-Puffer bei pH = 3. [d] Nach Kirk et al.[13].

das Redoxpotential der Oxo-Spezies mit hochvalentem Eisenzentrum mehr als 1.7 V betragen könnte. Der $E_{1/2}$ -Wert für die entsprechende Oxoeisen-Einheit in Cytochrom P-450 wurde kürzlich auf 1.7–2.0 V geschätzt (gegen eine Kalomelektrode; der Unterschied von 45 mV zwischen den beiden Referenzsystemen kann im Vergleich zu den hier diskutierten Werten jedoch vernachlässigt werden)^[15]. Im Falle eines Oxo-Komplexes mit hochvalentem Manganzentrum wurde ein Wert von 1.6 V ermittelt^[16].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das auf sulfonierten Porphyrinliganden basierende Fe-Porphyrin/KHSO₅-System die oxidative Dechlorierung von Phenolen und die O-Demethylierung methoxylierter Arene, die normalerweise gegenüber vielen Mikroorganismen (mit Ausnahme der Ligninase produzierenden) als beständig gelten, katalysieren kann. Da es sich bei der Ligninase um ein relativ empfindliches Enzym handelt (vgl.^[17] für die Inaktivierung von Ligninase durch Wasserstoffperoxid im Überschuß), könnte sich das hier beschriebene Peroxidase-modellsystem als zukunftssträftig für den oxidativen Abbau organischer Schadstoffe erweisen.

Eingegangen am 27. Juli 1990 [Z 4097]

CAS-Registry-Nummern:

1, 88-06-2; 3, 100-66-3; 4, 91-16-7; 5, 150-78-8; 6, 90-05-1; 7, 642-71-7; 8, 621-23-8; 9, 7051-16-3; 10, 2216-69-5; FeTPPS, 83006-36-4; FeTMPS, 130434-28-5; FeTDCPPS, 120751-65-7; MnTPPS, 73215-30-2; KHSO₅, 10058-23-8; Ligninase, 42613-30-9; Peroxidase, 9003-99-0.

- [1] M. Alexander, *Science (Washington D. C.)* 211 (1981) 132.
- [2] Bei DDT und Lindan handelt es sich um 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)ethan bzw. 1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β -Hexachlorcyclohexan.
- [3] W. Reineke in D. T. Gibson (Hrsg.): *Microbial Degradation of Aromatic Compounds*, Dekker, New York 1984, S. 319–360.
- [4] a) K. Lundquist, T. K. Kirk, W. J. Connors, *Arch. Microbiol.* 112 (1977) 291; b) M. Tien, T. K. Kirk, *Science (Washington D. C.)* 221 (1983) 661; c) J. K. Glenn, M. A. Morgan, M. B. Mayfield, M. Kuwahara, M. H. Gold, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 114 (1983) 1077; d) J. A. Bumpus, M. Tien, D. Wright, S. D. Aust, *Science (Washington D. C.)* 228 (1985) 1434; e) K. E. Hammel, P. J. Tardoue, *Biochemistry* 27 (1988) 6563.
- [5] a) G. Labat, B. Meunier, *New J. Chem.* 13 (1989) 801; b) *J. Org. Chem.* 54 (1989) 5008.
- [6] a) A. Robert, B. Meunier, *New J. Chem.* 12 (1988) 885; b) J. Bernadou, G. Pratiel, F. Bennis, M. Girardet, B. Meunier, *Biochemistry* 28 (1989) 7268.
- [7] 1 gehört zu den wichtigsten Schadstoffen, die in den Abwässern von Kraftpapier-Fabriken nachgewiesen werden^[8].
- [8] V. B. Huynh, H. M. Chang, T. W. Joyce, T. K. Kirk, *Tappi* 68 (1985) 98.

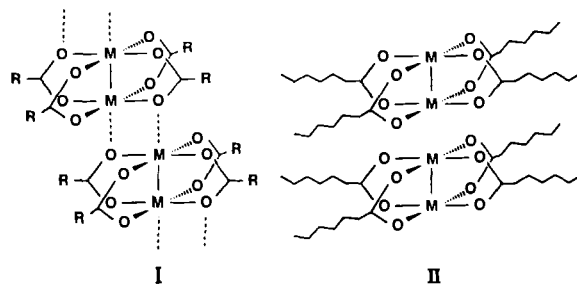
- [9] FeTPPS[10a], FeTMPS[10b], FeTDCPPS[10b] und MnTPPS[10b] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. TPPS, TMPS und TDCPPS stehen für *meso*-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato-, *meso*-Tetrakis(3,5-disulfonatomesityl)porphyrinato- bzw. *meso*-Tetrakis(2,6-dichlor-3-sulfonatophenyl)porphyrinato-Ligand.
- [10] a) T. S. Srivastava, M. Tsutsui, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2103; b) G. Labat, *Dissertation*, Université Paul Sabatier, Toulouse 1989.
- [11] Bei Kaliummonopersulfat handelt es sich um das Tripelsalz $2 \text{KHSO}_5 + \text{KHSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$, das unter mehreren Handelsnamen angeboten wird: Oxone®, Curox® und Caroat® (Du Pont, Interlox bzw. Degussa).
- [12] Siehe [5], zit. Lit.
- [13] P. J. Kersten, M. Tien, B. Kalyanaraman, T. K. Kirk, *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 2609.
- [14] a) G. Meunier, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2558; b) *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 10 576.
- [15] T. L. Macdonald, N. G. Gutheim, R. B. Martin, F. P. Guengerich, *Biochemistry* 28 (1989) 2071.
- [16] O. Bortolini, M. Ricci, B. Meunier, P. Friant, I. Ascone, J. Goulon, *New J. Chem.* 10 (1986) 39.
- [17] H. Wariishi, M. H. Gold, *FEBS Lett.* 243 (1989) 165.

Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen in geordneten Aggregaten: Flüssigkristalle mit Mo-Mo-Vierfachbindungssystemen

Von Roger H. Cayton, Malcolm H. Chisholm* und Frank D. Darrington

Struktur, Reaktivität und elektronische Eigenschaften von Verbindungen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen sind seit etwa einem Vierteljahrhundert von erheblichem Interesse^[1]. Eine auf M-M-Mehrfachbindungen basierende Makromolekulare Chemie steckt jedoch noch in den Anfängen. Unser Interesse gilt den makroskopischen Eigenschaften von Stoffen, die auf dinuclearen Übergangsmetallkomplexen mit elektronisch veränderbaren M-M-Mehrfachbindungssystemen basieren, und deren Beeinflussung auf molekularer Ebene. In dieser Arbeit beschreiben wir Darstellung und Charakterisierung der ersten flüssigkristallinen Verbindungen mit M-M-Vierfachbindungen^[2].

In zahlreichen dimeren Übergangsmetall-Carboxylatkomplexen der Zusammensetzung $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ treten bei bestimmten MO-Konfigurationen M-M-Mehrfachbindungen auf, z. B. $\sigma^2\pi^4\delta^2(\text{M}\equiv\text{M})$ für $\text{M}=\text{Cr}$, Mo , W und $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^*\pi^2(\text{M}=\text{M})$ für $\text{M}=\text{Ru}$. Bei Fehlen eines axialen Donorliganden liegen im festen Zustand leiterartige Strukturen I vor, in denen das Sauerstoffatom eines Carboxylatliganden schwach am Metallatom einer benachbarten $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ -Einheit gebunden ist^[3]. Diese Verbindungen sollten bei geeigneten Substituenten R thermotrope discotische flüssigkristalline Phasen II aufweisen, in denen die makroskopische Ordnung der „Scheiben“ eher durch die Wechselwirkung der Substituenten als durch intermolekulare $\text{M}\cdots\text{O}$ -Bindungen aufrechterhalten wird. Discotische Mesophasen sind von $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4](\text{M}-\text{M})$ ^[4], $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4](\text{M}\cdots\text{M})$ ^[5] und seit kurzem auch von $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4](\text{M}=\text{M})$ ^[6] bekannt ($\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).



Wir stellten eine Anzahl von Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_4]$ mit $n=1-11$ und 16 durch Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ mit der entsprechenden Carbonsäure in Diglyme (Diethylenglycoldimethylether) als Lösungsmittel her^[7]. Alle Substanzen sind bei Raumtemperatur kristallin und unter N_2 bis über 250°C stabil. Wie aus DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) im Temperaturbereich von $22-250^\circ\text{C}$ folgt, weisen die Verbindungen mit $n=3$ bis 9 eine flüssigkristalline Phase zwischen dem kristallinen Zustand und der isotropen Flüssigkeit auf. Einsatzpunkt und Temperaturbereich der Mesophase sind deutlich von der Länge der Kohlenwasserstoffkette abhängig. (Abb. 1). Bei der kürzesten Kette mit einer Flüssigkri-

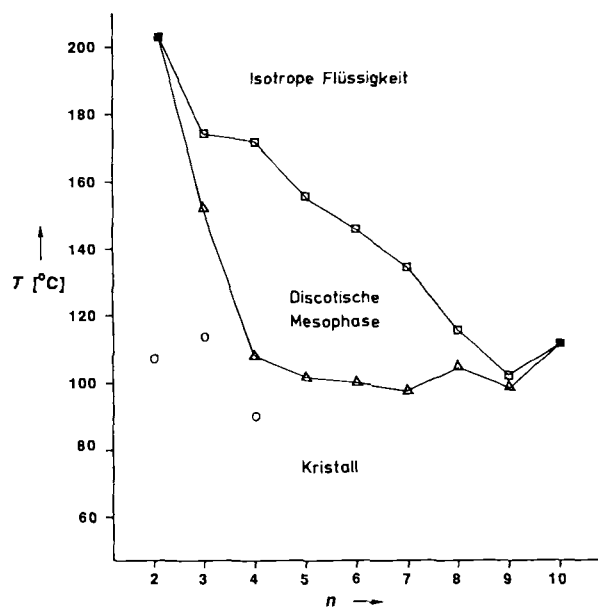


Abb. 1. Umwandlungstemperatur als Funktion der Carboxylat-Kettenlänge für die Komplexe $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_4]$ mit $n=2-10$. □: $\text{LC} \leftrightarrow \text{IL}$; △: $\text{K} \leftrightarrow \text{LC}$; ○: $\text{K} \leftrightarrow \text{K}$; ■: $\text{K} \leftrightarrow \text{IL}$. K = Kristall, LC = Flüssigkristall, IL = Isotrope Flüssigkeit.

stallphase ($n=3$, Pentanoat) setzt die Mesophase bei 152°C ein und bleibt bis 174°C stabil. Bei $n=4$ (Hexanoat) beträgt die Einsatztemperatur nur 108°C , und die Mesophase ist über einen Temperaturbereich von 64 K beständig. Mit zunehmender Kettenlänge variiert die Einsatztemperatur nur leicht, während der mesomorphe Bereich kleiner wird, bis bei $n=10$ (Dodecanoat) ein scharfer Schmelzpunkt auftritt, d. h. die Verbindung direkt vom Kristall in eine isotrope Flüssigkeit übergeht.

Wie polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen, bleibt in der Mesophase ein erheblicher Ordnungszustand erhalten. Abbildung 2 zeigt die Mesophase von $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3)_4]$, die durch Abkühlen der isotropen

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, Dr. R. H. Cayton
Department of Chemistry, Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)
F. D. Darrington
Amoco Research Center
Naperville, IL 60566 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Postdoktoranden-Stipendium für R. H. C.) gefördert. Unser Dank gilt weiterhin Jodi Wesemann für die Hilfe bei der Herstellung mehrerer Verbindungen sowie Dr. Ken Robinson und Dr. Cynthia Ontiveros am Amoco für ihre Ermutigung und Unterstützung.