

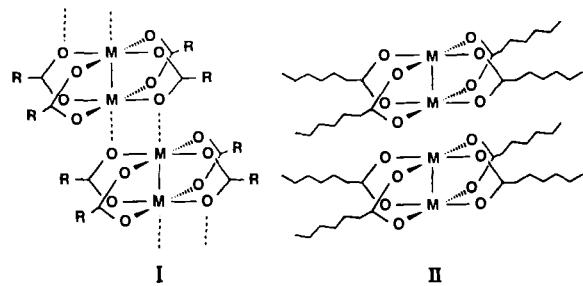
- [9] FeTPPS[10a], FeTMPS[10b], FeTDCPPS[10b] und MnTPPS[10b] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. TPPS, TMPS und TDCPPS stehen für *meso*-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato-, *meso*-Tetrakis(3,5-disulfonatomesityl)porphyrinato- bzw. *meso*-Tetrakis(2,6-dichlor-3-sulfonatophenyl)porphyrinato-Ligand.
- [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, Interrox 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) 10576.
- [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-Vierfachbindungssystemen^[2].

In zahlreichen dimeren Übergangsmetall-Carboxylatokomplexen 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 $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}(\text{M}=\text{M})$ für $\text{M}=\text{Ru}$. Bei Fehlen eines axialen Donorliganden liegen im festen Zustand leiterartige Strukturen I vor, in denen das Sauerstoffatom eines Carboxylatoliganden 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], $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4](\text{M}=\text{M})$ ^[5] und seit kurzem auch von $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4](\text{M}=\text{M})$ ^[6] bekannt ($\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).



I

II

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-

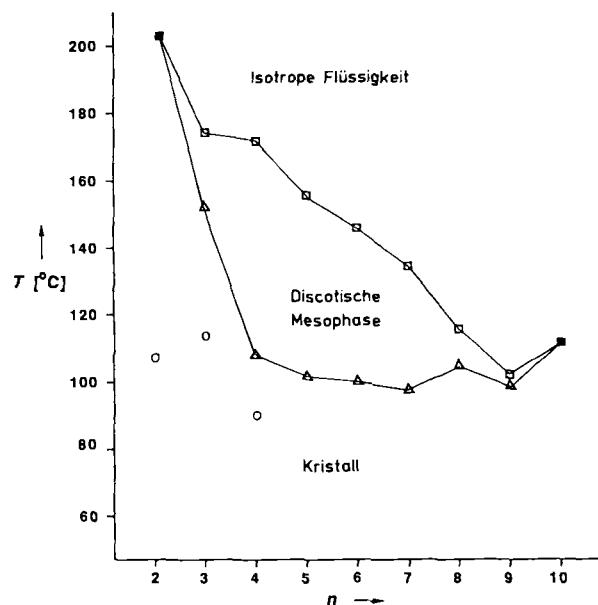


Abb. 1. Umwandlungstemperatur als Funktion der Carboxylat-Kettenlänge für die Komplexe $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_4]$ mit $n=2-10$. □: $\text{LC} \leftrightarrow \text{IL}$; △: $\text{K} \leftrightarrow \text{LC}$; ○: $\text{K} \leftrightarrow \text{IL}$. K = Kristall,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

Flüssigkeit erhalten wurde. Die fächerartigen Domänen mit einer Ausdehnung von mehr als 200 Mikrometer deuten auf eine discotische Mesophase hin^[8].

Die der Kristall-Flüssigkristall-Umwandlung zugeordnete Endotherme ist wesentlich länger als die Flüssigkristall-isotrope-Flüssigkeit-Endotherme (siehe Tabelle 1). Zur Deu-

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und ΔH -Werte in Klammern [kcal mol⁻¹] für Verbindungen der Zusammensetzung $[M_2(O_2C(CH_2)_nCH_3)_4]$ [a].

M	n	Phasenprofil
Mo	2	K → 203(5.2) → IL
Mo	3	K ← 152(4.0) → LC ← 174(0.6) → IL
Mo	4	K ← 108(5.1) → LC ← 172(0.6) → IL
Mo	5	K ← 101(10.4) → LC ← 155(0.6) → IL
Cr	6	K ← 99(10.1) → LC ← > 300 → Zers.
Mo	6	K ← 100(13.6) → LC ← 147(0.6) → IL 90(13.7)
W	6	K ← > 290 → IL
Ru	6	K ← 107(12.0) → LC ← > 290 → Zers.
Rh[b]	6	K ← 95(6.6) → LC ← > 220 → Zers.
Mo	7	K ← 98(12.0) → LC ← 134(0.4) → IL
Mo	8	K ← 105(12.8) → LC ← 116(0.3) → IL
Mo	9	K ← 99(19.0) → LC ← 102(0.2) → IL
Cr	10	K ← 98(17.7) → LC ← > 320 → Zers.
Mo	10	K ← 111(27.8) → IL
Ru	10	K ← 103(17.1) → LC ← > 290 → Zers.
Rh[b]	10	K ← 100(13.6) → LC ← > 220 → Zers.
Cr	16	K ← 107(18.6) → LC ← > 240 → Zers.
Mo	16	K ← 112(39.0) → IL
Ru	16	K ← 103(32.4) → LC ← > 240 → Zers.

[a] Zur Erklärung der Abkürzungen siehe Legende zu Abbildung 1. [b] Werte aus [4].

tung dieses Phänomens, insbesondere im Hinblick auf schwache M-O-Bindungen in den leiterartigen Strukturen, haben wir die Octanoate $[M_2(O_2C(CH_2)_6CH_3)_4]$ mit M = Cr, W, Ru und Rh hergestellt. Der Wolframkomplex schmolz ohne Auftreten einer Mesophase. Die Chrom-, Ruthenium- und Rhodiumkomplexe (bei letzteren wurde bereits eine discotische Phase nachgewiesen) durchliefen eine Kristall-Flüssigkristall-Umwandlung, schmolzen aber vor ihrer Zersetzung nicht. Ähnlich verhielten sich die Laurate (M = Cr, Ru, Rh) und Stearate (M = Cr, Ru). Bekanntlich nimmt die Stärke der Bindung zu axialen Liganden in der Reihe Cr ≫ Mo > W ab. Auch in verwandten Verbindungen wie $[M_2(O_2CMe)_2(CH_3CN)]_6^{2+}$ ^[9] ist die axiale Bindung zu M = Rh viel stärker als die zu M = Mo, wie anhand der Metall-Ligand-Abstände gezeigt wurde. Die Endothermen für die Kristall-Flüssigkristall-Umwandlung und die Phasenumwandlungstemperatur sind für alle Octanoate sehr ähnlich. Wir schließen daher, daß in der flüssigkristallinen Phase die axialen M ··· O-Wechselwirkungen entgegen unseren ursprünglichen Erwartungen (siehe Strukturvorschlag II) erhalten bleiben.

Angesichts der Redoxaktivität und der Möglichkeit zur „elektronischen Feinabstimmung“ des M-M-Mehrfachbin-



Abb. 2. Polarisationsmikroskopische Aufnahme der durch Abkühlen der isotropen Flüssigphase erhaltenen discotischen Mesophase von $[Mo_2(O_2C(CH_2)_nCH_3)_4]$.

dungssystems sollten diese auf dinuclearen Übergangsmetallkomplexen basierenden flüssigkristallinen Stoffe interessante elektronische, magnetische und photophysikalische Eigenschaften aufweisen.

Eingegangen am 15. Mai 1990 [Z 3959]

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [2] Aktuelle Übersicht über metallhaltige Flüssigkristalle: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [3] $[W_2(O_2CCH_2CH_3)_4]$; M. H. Chisholm, H. T. Chiu, J. C. Huffman, *Polyhedron* 3 (1984) 759.
- [4] A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulios, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5502.
- [5] a) J. P. Strommen, A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulios, *J. Phys. Lett.* 45 (1981) L-681; b) A. M. Giroud-Godquin, J. M. Latour, J. C. Marchon, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4454; c) H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, P. Weber, A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 269; d) A. M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J. C. Marchon, B. Marchon, *ibid.* 2 (1987) 689; e) H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, H. Dexpert, A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* 49 (1988) 345; f) H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, A. M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J. C. Marchon, *Colloid Polym. Sci.* 266 (1988) 579; g) A. M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J. C. Marchon, P. Aldebert, A. Peguy, D. Guillon, A. Skoulios, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* 50 (1989) 513.
- [6] a) P. Maldivi, A. M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulios, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 552; b) J. C. Marchon, P. Maldivi, A. M. Giroud-Godquin, D. Guillon, A. Skoulios, D. P. Strommen, *Philos. Trans. R. Soc. London*, A330 (1990) 109.
- [7] Für einen üblichen Ansatz wurden 1.00 g (3.8 mmol) $[Mo(CO)_6]$ unter N_2 in 15 mL wasser- und sauerstofffreiem Diglyme aufgeschlämmt. Zu dieser Mischung gab man drei Äquivalente der Carbonsäure und erhitzte die Lösung 3 h unter Rückfluß. Sublimierendes $[Mo(CO)_6]$ wurde während dieser Zeit laufend in die Lösung zurückbefördert. Nach Entfernen des Diglyme im Vakuum wurde der gelbe Rückstand aus heißem Toluol umkristallisiert. 1H -NMR-Daten belegen, daß alle Verbindungen frei von koordinierenden Lösungsmitteln sind.
- [8] Einen guten Überblick über discotische Mesophasen und deren Mikroblätter findet man bei C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106 (1984) 121.
- [9] C. D. Garner, W. Clegg, G. Pimblett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1257.