

Metallomesogene: Metallkomplexe in geordneten fluiden Phasen

Von Anne-Marie Giroud-Godquin und Peter M. Maitlis*

Metallomesogene sind Metallkomplexe mit organischen Liganden, die Mesophasen bilden, d. h. flüssigkristallin vorliegen können. Sie vereinen die Vielfalt der Koordinationschemie von Metallen mit den außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Flüssigkristallen. Thermotrope Metallomesogene wurden bereits mit einer Vielzahl von Metallen, darunter s-, p-, d- und sogar f-Block-Elementen, hergestellt. Man kennt sowohl stäbchenförmige (calamitische) als auch scheibenförmige (discotische) thermotrope Metallomesogene, die alle wichtigen Typen von Mesophasen durchlaufen können. Das Spektrum der Liganden erstreckt sich von einzähnigen (4-substituierte Pyridine) über zweizähnige (β -Diketonate, Dithiolene^[**], Carboxylate, cyclometallierte aromatische Amine) bis zu mehrzähnigen Liganden (Phthalocyanine, Porphyrine). Wie auch bei rein organischen Mesogenen spielen die Molekülform und die intermolekularen Kräfte eine wichtige Rolle, d. h. die Liganden sind bei der Festlegung des Charakters der Mesophase von großer Bedeutung. Die Hauptforderung an ein Metallomesogen ist ein starres, gewöhnlich ungesättigtes Zentrum. Es kann stäbchen- oder scheibenförmig sein und trägt mehrere lange Kohlenwasserstoffketten. Das Metallatom befindet sich üblicherweise im oder nahe am Molekülschwerpunkt. In einigen Fällen sind die Liganden selbst mesogen; dies ist allerdings keine notwendige Voraussetzung. Ein oder mehrere Metalle als Bestandteile mesogener Einheiten eröffnen viele Möglichkeiten: neue Molekülformen, die mit organischen Verbindungen nur schwer realisiert werden können, sind nun zugänglich und lassen neue Eigenschaften erwarten. Der Einbau von d-Block-Metallen bringt Merkmale wie Farbe und Paramagnetismus hervor. Die hohe polarisierbare lokale Elektronendichte jedes Metallatoms hat tiefgreifende physikalische Auswirkungen, da die Polarisierbarkeit eines Moleküls großen Einfluß darauf hat, ob es mesogen ist. Andere physikalische Eigenschaften werden verstärkt (z. B. hohe Doppelbrechung), neue und unerwartete Eigenschaften können auftreten. Damit Metallomesogene Anwendungen in neuen Technologien finden können, müssen starke und chemisch inerte Metall-Ligand-Bindungen, d. h. stabile Komplexe, vorliegen. Dies läßt sich beispielsweise mit Chelatliganden und 5d-Metallen erreichen.

1. Einleitung

Wissenschaftliche Fortschritte werden häufig in Grenzbereichen zwischen Disziplinen erzielt. Metallomesogene führen jene ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristalle, die sich nicht nur in der Elektronik als so nützlich erwiesen haben, in die Koordinationschemie der Metalle ein. Obwohl Metallomesogene bereits seit etwa achtzig Jahren bekannt sind, rückt dieses Forschungsgebiet erst jetzt in den Vordergrund.

Der größte Teil der bisherigen Forschung hat sich auf organische Materialien konzentriert; neuere Arbeiten werfen jedoch auch ein Licht auf die vielen Möglichkeiten, die sich aus dem Einbau eines oder mehrerer Metallatome in einen Flüssigkristall ergeben. Es gibt immerhin etwa sechzig Metalle, die im Prinzip koordiniert werden können.

Die Gründe, weshalb man ein Metall in einen Flüssigkristall einbaut, sind vielfältig: sie reichen von der Befriedigung der intellektuellen Neugier – eine faszinierende Kombination: Wie werden wohl die Eigenschaften sein? – bis hin zu

rein praktischen Aspekten wie der Synthese neuartiger Substanzen für die molekulare Elektronik, neuer elektrischer oder magnetischer Schalter, neuartiger Leiter oder optischer Materialien. In der Koordinationschemie treten Strukturen auf, die in der Organischen Chemie nicht ohne weiteres zu finden sind. Metallkomplexe können quadratisch-planar, quadratisch-pyramidal, trigonal-bipyramidal oder oktaedrisch sein; bei Koordinationszahlen ≥ 7 tritt gar eine bemerkenswerte Vielfalt an Geometrien auf.

Viele d- und f-Block-Übergangsmetallkomplexe können, in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metalls, farbig sein; eine große Anzahl von ihnen weist ungepaarte Elektronen auf und ist daher paramagnetisch, wodurch die große Vielfalt an potentiell nützlichen physikalischen Eigenschaften noch bereichert wird.

Die vielleicht bedeutendsten Effekte resultieren jedoch aus einem besonderem Merkmal eines jeden Metallatoms: seiner hohen und polarisierbaren Elektronendichte. Die Polarisierbarkeit ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Molekülen, die Flüssigkristalle bilden. Jede Zunahme der Polarisierbarkeit hat daher tiefgreifende Auswirkungen auf die charakteristischen physikalischen Merkmale der Substanz und eröffnet so die Chance, daß eine nützliche, unerwartete makroskopische Eigenschaft zu Tage tritt.

1.1. Was sind Flüssigkristalle?

Flüssigkristalline Verbindungen bilden einen Aggregatzustand zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit. Man

[*] Prof. Dr. P. M. Maitlis

Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. A. M. Giroud-Godquin
Laboratoire de Chimie, Chimie de Coordination
Département de Recherche Fondamentale
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)

[**] Die eingeführten Begriffe „Dithiolene“ und „Dithiolenkomplexe“ werden hier als Trivialnamen behandelt. Korrekt sind diese Verbindungen als „Endithiole“ bzw. „Endithiolato-Komplexe“ zu bezeichnen.

verwendet auch die Ausdrücke mesomorph (von griechisch: mesos morphe = zwischen zwei Zuständen/Formen) und Mesophase; ein Mesogen ist ein Molekül, das eine Mesophase erzeugt. Organische Flüssigkristalle sind bereits seit über einem Jahrhundert bekannt^[1]. Sie lassen sich grob in zwei Klassen einteilen, die thermotropen^[2] und die lyotropen^[3] Phasen. Bei thermotropen Flüssigkristallen lassen sich Phasenübergänge durch Erhitzen oder Abkühlen bewirken; wenn die Kristalle schmelzen, entsteht die Mesophase, die bei weiterem Erhitzen in die klare, isotrope Flüssigkeit übergeht. Einige Verbindungen sind polymorph, d. h. sie bilden mehrere Mesphasen. Lyotrope Phasen werden von Molekülen in Lösung (im allgemeinen in wässriger Lösung) gebildet, wobei das Auftreten der Mesophase konzentrationsabhängig ist.

Ein Kristall (K) ist von definierter Form. Viele seiner Eigenschaften sind anisotrop, da die Position und Orientierung der Moleküle oder Ionen, die den Kristall bilden, vorgegeben ist. Diese Fernordnung fehlt in einer fluiden Phase. Die physikalischen Eigenschaften sind daher isotrop (I), und die Flüssigkeit nimmt die Form des Gefäßes an, in dem sie sich befindet. In einer thermotropen Mesophase ist fast keine Positionsfernordnung vorhanden, und die Phase erhält hierdurch ihren fluiden Charakter. Ein Teil der Orientierungsfernordnung bleibt jedoch erhalten, wodurch die Anisotropie dieser Phase entsteht. Man nennt den Übergang vom Kristall in die Mesophase auch häufig den Schmelzpunkt, während der Übergang von der anisotropen Mesophase in die isotrope Flüssigkeit als Klärpunkt bezeichnet wird. Damit kommt zum Ausdruck, daß Mesphasen im Gegensatz zur klaren isotropen Flüssigkeit häufig trübe erscheinen.

Eine Folge der Anisotropie ist, daß in Mesphasen zwei (oder sogar drei) Brechungssindizes, magnetische Suszeptibilitäten und Dielektrizitätskonstanten vorliegen können. Ei-

nige thermotrope Flüssigkristalle lassen sich daher in elektrischen oder magnetischen Feldern ausrichten.

Thermotrope Mesphasen können noch weiter in calamitische (aus lanzen- oder stäbchenförmigen Molekülen aufgebaut) und discotische (aus scheibenförmigen Molekülen bestehend; hier mit D bezeichnet) Phasen unterteilt werden^[4]; auch polymere Flüssigkristalle^[5] sind bekannt.

Bei den thermotropen Flüssigkristallen aus stäbchenförmigen Molekülen unterscheidet man grob noch nach zwei weiteren Gruppen, den nematischen (N) und smektischen (S) Phasen. Auch von den discotischen Phasen sind mehrere Untergruppen bekannt.

In der Phase mit der geringsten Ordnung, der nematischen Phase, richten sich die stäbchenförmigen Moleküle nahezu parallel zueinander aus (Abb. 1); diese Vorzugsrichtung ist als Direktor bekannt. Der Übergang von der kristallinen in die nematische Phase ($K \rightarrow N$) ist gewöhnlich mit einer etwa

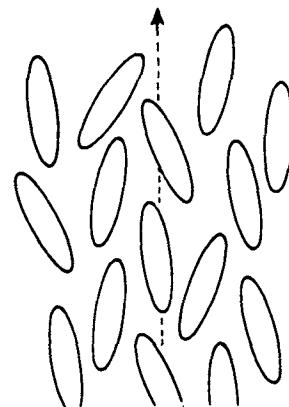


Abb. 1. Schematische Darstellung einer calamitisch-nematischen Mesophase.



Peter Maitlis ist Professor für Anorganische Chemie an der Universität Sheffield. Er lebte bis zum Ende seines Studiums, das er 1956 mit der Promotion bei Prof. M. J. S. Dewar in London abschloß, in England und verbrachte anschließend zwölf Jahre in Nordamerika, wo er unter anderem eine Professur an der McMaster-Universität in Kanada innehatte. Nach seiner Rückkehr nach England übernahm er im Jahre 1972 den Lehrstuhl in Sheffield. Seine Forschungsinteressen sind unter anderem Organometallchemie und homogene Katalyse. Während der letzten fünf Jahre hat er sich in zunehmendem Maße mit der Entwicklung von Koordinationsverbindungen zur Synthese funktioneller Werkstoffe beschäftigt, wobei der Schwerpunkt auf der Untersuchung von Metallomesogenen liegt. Im Jahre 1984 wurde er zum Mitglied der Royal Society gewählt, und 1986 erhielt er die Sir-Edward-Frankland-Prize-Lectureship der RSC für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie. Er war auch Präsident der Dalton-Division der RSC und Vorsitzender des Ausschusses für Chemie des SERC.



Anne-Marie Giroud-Godquin wurde in Casablanca (Marokko) geboren. Nach dem Besuch der Oberschule (Lycée de Casablanca) studierte sie Physik und Chemie an der Sorbonne in Paris. Den Reiz der chemischen Forschung entdeckte sie bei einem Aufenthalt bei Dr. J. Jacques am Collège de France während ihres Thèse-troisième-Zyklus im Jahre 1961. Anschließend wurde sie Mitarbeiterin des CNRS und promovierte bei Prof. A. Rassat an der Universität Grenoble mit einer Arbeit zur Steroidchemie. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. G. Luckhurst an der Universität Southampton kehrte sie nach Grenoble zurück und begann mit eigenen Forschungsarbeiten über metallhaltige Flüssigkristalle. Später verbrachte sie einige Monate bei IBM in Kalifornien in der Arbeitsgruppe von Prof. U. Müller-Westerhoff. Sie arbeitet heute als Directeur de Recherche am Chemielaboratorium des CNRS am Centre d'Etudes Nucléaires in Grenoble und beschäftigt sich mit der Untersuchung von Metallomesogenen.

zehnmal höheren Enthalpieänderung verbunden als der Übergang von der nematischen in die isotrope Phase ($N \rightarrow I$).

Eine sehr nützliche Eigenschaft nematischer Mesophasen ist die Leichtigkeit, mit der sie sich in magnetischen oder elektrischen Feldern ausrichten lassen, was in elektronischen Displays praktische Anwendung gefunden hat. Verbindungen, die nematische Phasen bilden, sind achiral oder liegen als racemische Gemische vor; enantiomerenreine Verbindungen führen zu sogenannten cholesterischen Phasen mit helixartigem Direktor.

Smektische Flüssigkristalle bilden eine Vielzahl von Schichtstrukturen, die den Ordnungsgrad gegenüber den nematischen Phasen weiter erhöhen. In einigen dieser Phasen sind die Moleküle senkrecht zu den Schichten angeordnet (S_A -Phase, Abb. 2 oben), in anderen sind sie gegenüber den Schichten gekippt (S_c -Phase, Abb. 2 unten).

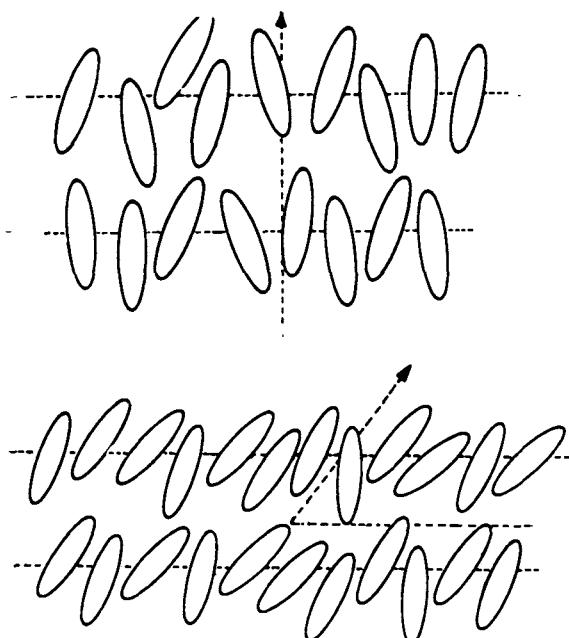
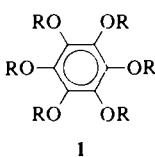


Abb. 2. Schematische Darstellungen calamitisch-smektischer Mesophasen. Oben: S_A -Phase, unten: S_c -Phase.

In discotischen Mesophasen steht der Direktor senkrecht auf der Molekülebene; man kennt columnare (säulenförmige), nematische (Abb. 3) und andere discotische Mesophasen. Dafür tyische organische Mesogene sind z. B. Benzoldeervative mit sechs langen *n*-Alkoxyketten 1. Viele Metallome-



sogene, z. B. mit Phthalocyaninato-, Porphyrinato- oder sogar β -Diketonatoliganden, bilden discotische Phasen. In columnaren Mesophasen können die Moleküle geordnet oder ungeordnet hexagonal oder rechtwinklig angeordnet sein, wobei die Moleküle entlang der Säulen Hauptachsen ungeordnet sein können oder eine Orientierungsfernordnung auftritt (Abb. 4).

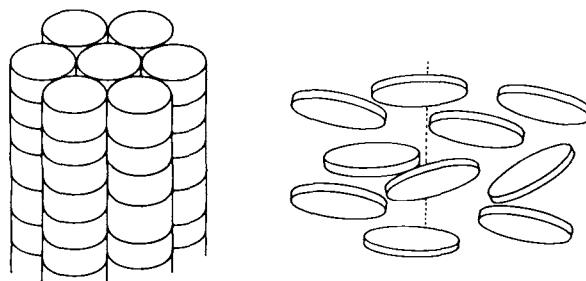


Abb. 3. Schematische Darstellungen columnar-discotischer (links) und nematisch-discotischer Mesophasen (rechts).

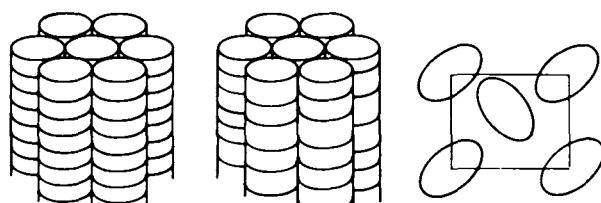


Abb. 4. Schematische Darstellungen columnar-discotischer Mesophasen. Links: geordnet-hexagonal, D_{ho} ; Mitte: ungeordnet-hexagonal, D_{ud} , rechts: orthogonal, D_o .

Thermotrope Phasen werden durch schwache Dipol-Dipol- und Dispersionskräfte zusammengehalten. Deren Größe ist entscheidend: Sind diese Kräfte zu schwach, so geht der flüssigkristalline Charakter ebenso verloren wie im Fall zu starker Kräfte. Von daher sind Moleküleigenschaften, die das thermotrope Verhalten optimieren, von großer Bedeutung.

Flüssigkristallin können organische Verbindungen dann vorliegen, wenn sie stark polarisierbare Einheiten, z. B. Phenylringe (A, B in Abb. 5), Ester- und andere sauerstoffhalti-

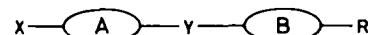


Abb. 5. Schematische Darstellung eines stäbchenförmigen, thermotropen, organischen Mesogens.

ge Gruppen (X, Y) oder Nitrilfunktionen enthalten. Stäbchenförmige thermotrope Mesogene benötigen ebenfalls einen langen starren Rest (oftmals Phenylringe, die eine zentrale Einheit bilden), während es sich beim Zentrum eines discotischen Mesogens häufig um starre, d. h. konjugierte, „tellerförmige“ Systeme handelt. In beiden Fällen sind zusätzlich noch lange, bewegliche *n*-Alkyl- (oder *n*-Alkoxy-) Ketten (R) vonnöten. Die Stäbchen- oder Scheibenform der Mesogene erhöht in Verbindung mit den polarisierbaren Gruppen die Anisotropie des Moleküls und erleichtert die Bildung einer Mesophase.

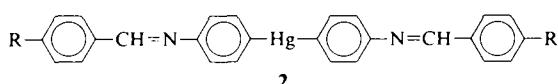
Man beachte, daß keine der Mesophasen statisch ist. Jede Darstellung ist lediglich eine Momentaufnahme; so lassen sich beispielsweise die Schichten in smektischen Phasen durch eindimensionale Dichtewellen beschreiben.

Das wichtigste Instrument zur Charakterisierung thermotroper Mesophasen ist das Mikroskop; hierbei zeigen unterschiedliche Phasen bei Betrachtung durch gekreuzte Polarisatoren mit Änderung der Temperatur jeweils charakteristische Texturen. Um die Beobachtungen zu bestätigen, mischt

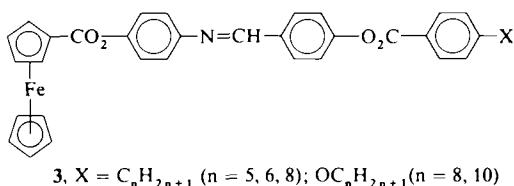
man der unbekannten Phase oft eine bekannte Mesophase bei, da Mesphasen vom gleichen Typ häufig gut mischbar sind. Die optischen Verfahren werden durch Differential-Scanning-Calorimetry(DSC)- und Kleinwinkel-Röntgenbeugungsanalysen ergänzt.

1.2. Frühe Arbeiten über Metallomesogene

Im Jahre 1910 berichtete *Vorländer*^[6] über die ersten metallhaltigen thermotropen Flüssigkristalle. Er entdeckte, daß die Alkalimetallcarboxylate $R(CH_2)_nCOONa$ die für Seifen typischen lamellaren Phasen bilden. 13 Jahre später erkannte er, daß die Diarylquecksilberverbindungen **2** smektische Phasen bilden^[7].



Zwischen 1959 und 1961 charakterisierten *Skoulios* et al. Alkali- und Erdalkalimetallcarboxylate und zeigten, daß eine Vielzahl von Strukturtypen – lamellare, bänderartige und zylindrische – auftraten^[8]. Die smektische Phasen bildenden Schiff-Basen **3**, Derivate des Ferrocens, wurden 1976 von *Malthéte* und *Billard* synthetisiert und waren die ersten gut charakterisierten mesogenen Organometallverbindungen^[9].



Die ersten, die auf diesem Gebiet nach modernen Werkstoffen suchten, waren *Giroud* und *Müller-Westerhoff* mit ihrer 1977 erschienenen Arbeit über mesogene Nickel- und Platindithiolene^[10]. Sie legten damit den Grundstein für die Untersuchung von Mesogenen mit d-Block-Metallen und stimulierten das Interesse an dieser Forschungsrichtung. Seither wird auf diesem Gebiet intensiv geforscht, wie die Synthese einer Vielzahl neuer Metallomesogener zeigt.

Dieser Aufsatz gibt eine Übersicht über Entwicklungen und Probleme dieses Forschungsgebiets. Er berücksichtigt Arbeiten, die bis Anfang 1990 erschienen sind und gibt auch Hinweise auf die Prinzipien, nach denen neue Metallomesogene entwickelt werden könnten. Des weiteren werden die Beziehungen zwischen Mesomorphie und Molekülstruktur diskutiert.

Da die Bildung von Mesphasen von den intermolekularen Kräften abhängt und der Raum um das Metallatom von den Liganden eingenommen wird, werden die Eigenschaften von Metallomesogenen in erster Näherung von den Liganden und ihrer räumlichen Anordnung, mit anderen Worten, von der äußeren Form des Moleküls bestimmt. So neigen beispielsweise Metallkomplexe mit langen, einzähnigen Liganden zur Bildung calamatisch-nematischer und -smekti-scher Phasen, während solche mit flachen, scheibenförmigen, mehrzähnigen Liganden, z. B. Makrocyclen, discotische

Phasen bilden. Diese Übersicht ist deshalb nach Ligandentypen gegliedert.

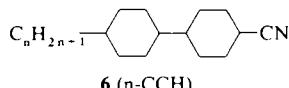
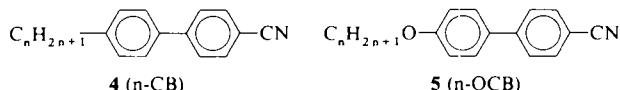
Diese Gliederung zeigt auch Ausnahmen, z. B. Verbindungen, bei denen man die Bildung discotischer Phasen erwartet und die statt dessen in smektischen Mesphasen auftreten. Dies zeigt, wie stark die Substituenten an der Ligandenperipherie die Mesophase beeinflussen. Weiterhin machen Ein-kristall-Röntgenstrukturanalysen deutlich, daß in vielen Metallomesogenen das Metall „axial“ mit einem Donoratom eines Nachbarmoleküls (wenn auch nur schwach) wechselwirkt. Man findet Beispiele hierfür bei den Dimetall-tetracarboxylaten, bei Kupfer-β-diketonaten, bei Zink-, Quecksilber- und Palladiumdithiocarboxylaten sowie, in modifizierter Form, bei den Metallophthalocyaninen. Dies scheint eine wichtige, noch nicht genau bestimmte Auswirkung auf die Bildung von Mesphasen zu haben.

Wir beginnen mit den einfachsten einzähnigen Liganden und behandeln in der Folge immer komplexere zwei- und mehrzähnige Typen: Carboxylate, β-Diketonate, Dithiolene und Dithiocarboxylate, Polyamine (Phthalocyanine etc.), Salicylaldimine (Schiff-Basen mit *N-O*-Chelatbildung) und cyclometallierte Mesogene.

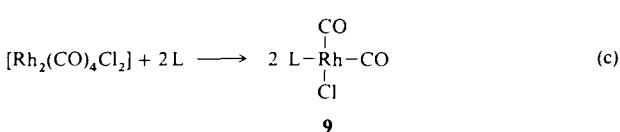
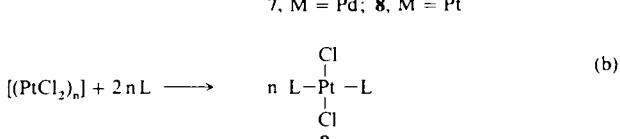
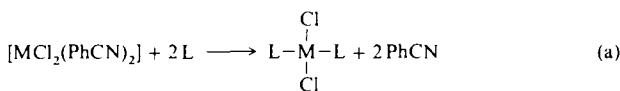
2. Metallomesogene mit einzähnigen Liganden

2.1. Nitril-Komplexe

Nitrile koordinieren leicht an eine Vielzahl von Metallen. Die kommerziell erhältlichen thermotropen CN-substituierten Biphenyle **4** und **5** sowie die zu **4** analogen Bicyclohexyl-derivate **6** (n gibt die C-Zahl des Alkyl- bzw. Alkoxysubsti-



tuenten an) wurden erstmals von *Maitlis* et al. zur Synthese von linearen Metallomesogenen eingesetzt. Es wurden die *trans*- MCl_2L_2 -Komplexe **7** und **8** ($L = n$ -CB und n -OCB; D_{2h} -Symmetrie) und die Komplexe **9** mit nur einem organischen Liganden ($L = n$ -OCB) hergestellt^[11]. Die Komplexe



7 und 8 wurden durch Ligandenaustausch [PhCN gegen n-CB und n-OCB, Gl. (a)], 8 auch direkt [Gl. (b)] und 9 durch Brückenspaltung [Gl. (c)] erhalten.

Die n-Alkyl-CB-Pd-Komplexe 7 bilden monotrop nematische Phasen (d. h. thermodynamisch instabile Mesophasen, die nur in unterkühlten Schmelzen auftreten). n-Alkoxy-CB-Pd-Komplexe 7 ($n = 4-7$) bilden ebenfalls nematische Phasen, während höhere Homologe ($n = 9$) in enantiotropen (thermodynamisch stabilen) S_A - und S_C -Mesophasen auftreten^[12, 13]. Im Gegensatz dazu bilden die Platinkomplexe, sowohl mit n-OCB als auch mit n-CB enantiotrope Phasen.

Detaillierte Vergleiche sind hierbei durchaus instruktiv (Tabelle 1). Während der Ligand 4 ($n = 5$) vor dem Klär-

Tabelle 1. Übergangstemperaturen [$^{\circ}$ C] mesomorpher Alkyl- und Alkoxyan biphenyl-Komplexe von Palladium(II) und Platin(II) [13].

Komplex	Mesophasen			
	S_C	S_A	N	I
<i>trans</i> -[PdL ₂ Cl ₂] 7				
L = 5-CB	-		(92) [a]	125
L = 8-CB	-		(89) [a]	120
L = 9-CB	-		(98) [a]	110
L = 9-OCB	119	122	-	146
L = 3-CCH	-		(178.3) [a]	181.4
L = 5-CCH	-		(161.8) [a]	164.4
<i>trans</i> -[PtL ₂ Cl ₂] 8				
L = 3-CB			-	221
L = 4-CB			178	205
L = 5-CB			189	208
L = 6-CB			192	199
L = 7-CB			181	198
L = 8-CB			170	190
L = 9-CB	168		170.5	190
L = 10-CB	157	173	179	190
L = 1-OCB			245	248
L = 2-OCB			235	246
L = 3-OCB			196	235
L = 4-OCB			197	229
L = 5-OCB			167	219
L = 6-OCB			161	216 [b]
L = 7-OCB			174	211 [b]
L = 8-OCB			179	209 [b]
L = 9-OCB	172		183	206 [b]
L = 10-OCB	159	-	194	204

[a] Monotrope (thermodynamisch instabile) Mesophase, wird nur beim Abkühlen beobachtet. [b] Wird klar unter (teilweiser) Zersetzung.

punkt ($24-35^{\circ}\text{C}$) eine nematische Phase bildet und sich der entsprechende PtCl_2 -Komplex 8 – allerdings bei erheblich höheren Temperaturen – ähnlich verhält ($K \rightarrow N$ 189, $N \rightarrow I$ 208°C), tritt der PdCl_2 -Komplex 7 nur in einer monotropen nematischen Phase auf ($I \rightarrow N$ 92°C). Der Ligand 5 ($n = 9$) bildet vor Erreichen des Klärpunkts eine S_A -Phase ($64-77^{\circ}\text{C}$) und eine nematische Phase ($77-80^{\circ}\text{C}$), sein PtCl_2 -Komplex 8 bei höheren Temperaturen eine N- und eine S_C -Phase ($K \rightarrow S_C$ 172, $S_C \rightarrow N$ 183, $N \rightarrow I$ 206°C). Der entsprechende PdCl_2 -Komplex 7 tritt dagegen lediglich in smektischen Phasen auf ($K \rightarrow S_C$ 119, $S_C \rightarrow S_A$ 122, $S_A \rightarrow I$ 146°C)^[12, 13]. In manchen Fällen zerfallen die Komplexe nahe den recht hohen Klärtemperaturen.

7 ($L = 5\text{-CB}$) und 8 ($L = 5\text{-CB}$ und 8-CB) wurden auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert (Abb. 6)^[13]. Da Pd und Pt annähernd gleich groß sind, sind die 5-CB-Komplexe nahezu identisch; selbst die intermolekularen Abstände gleichen sich. Das unterschiedliche Verhalten der Mesophasen kann nicht durch die Kristallstruktur-

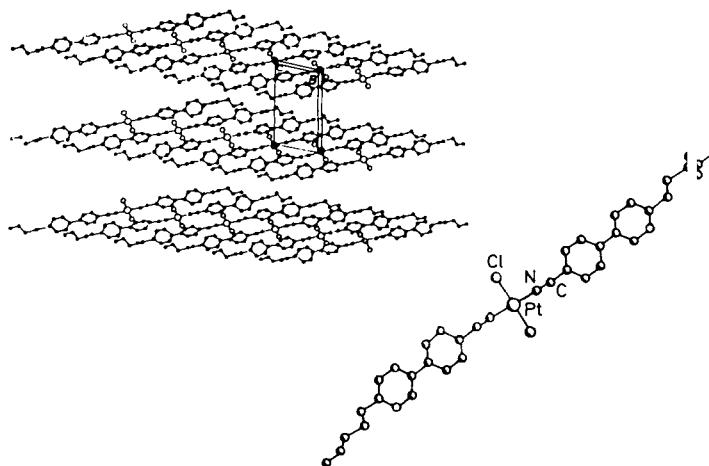


Abb. 6. Struktur von 8 im Kristall ($L = 5\text{-CB}$) (nach [13]).

ren erklärt werden, die Ursachen sind möglicherweise in der im allgemeinen höheren Unbeständigkeit der Pd^{II} -Komplexe im Vergleich zu ihren Pt^{II} -Analoga zu suchen.

Obwohl der Bicyclohexylcyano-Palladiumkomplex 7 ($L = 5\text{-CCH}$) im Gegensatz zu dem nicht-mesomorphen 3-CCH-Analogon monotrop nematische Phasen bildet (in Farbbild 1 gezeigt für $L = 7\text{-CCH}$), lassen sich enantiotrope



Farbbild 1. Polarisationsmikroskopische Aufnahme der durch Abkühlen der isotropen Flüssigphase erhaltenen nematischen Phase von 7 ($L = 7\text{-CCH}$) bei 158°C .

Materialien mit einem Temperaturbereich von etwa 5 K für die nematische Phase herstellen, wenn man beide Komplexe im Verhältnis 1:1 mischt (Abb. 7)^[12]. Dies verdeutlicht ein

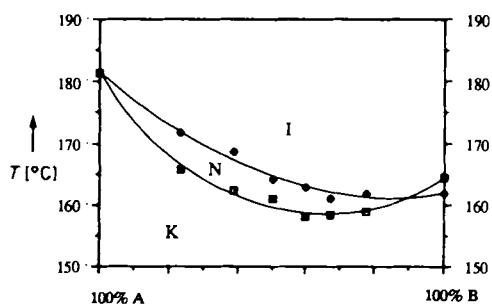


Abb. 7. Bildung einer stabilen nematischen Phase durch Mischen der nicht-mesogenen Komponente $[\text{PdCl}_2(3\text{-CCH})_2]$ (A) mit dem monotonen Komplex $[\text{PdCl}_2(5\text{-CB})_2]$ (B) □ K \rightarrow N, ◆ N \rightarrow I, ▨ K \rightarrow I (nach [12]).

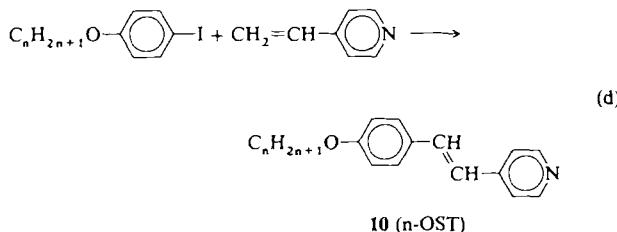
wichtiges Merkmal von Mesogenen: selbst wenn eine korrekte Molekülförm nicht unmittelbar die gewünschten Eigenschaften zeigt, so lassen sie sich doch oftmals durch geschicktes Mischen hervorrufen.

Ein unerwarteter Nutzen der Komplexierung an ein Metall ist die drastische Zunahme der Doppelbrechung Δn , der Differenz zwischen dem parallelen und dem senkrechten Brechungsindex. So beträgt für eine Mischung aus $PdCl_2$ -Komplexen von 2-OCB, 4-OCB und 6-OCB $\Delta n \approx 0.45$ (bei Raumtemperatur, durch Extrapolation)^[14], während Δn für die freien Liganden 4–6 nur etwa 0.18 beträgt.

Es wurden auch mesogene Rhodiumkomplexe mit nur einem Biphenylcyano-Liganden, z. B. 9 (L = 9-OCB), hergestellt; die Temperaturbereiche ihrer nematischen Mesophasen sind jedoch sehr eng, und die Komplexe zerfallen nahe des Klärpunktes^[13].

2.2. *n*-Alkoxystilbazol-Komplexe

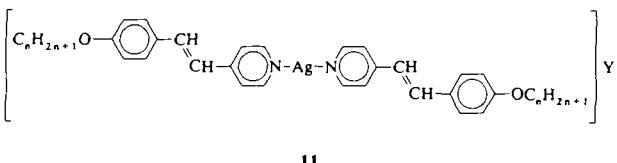
Die 4'-Alkoxy-4-stilbazole 10 (n-OST) sind 4-substituierte Pyridine mit zusätzlichen, polarisierbaren Gruppen (Konjugation) und einem beweglichen Rest. Da Pyridine gut eine große Zahl von Übergangsmetallen komplexieren, wurden die Stilbazole von Maitlis et al. häufig als Liganden zur Synthese von Metallomesogenen verwendet.



Die Stilbazole werden durch eine Heck-Reaktion (Palladiumacetat und Triethylamin in Acetonitril) von 4-Alkoxyiodbenzol mit 4-Vinylpyridin [Gl. (d)] dargestellt. Die C,C-Doppelbindung im Liganden und in den entsprechenden Komplexen ist *trans*-konfiguriert. Die Liganden selbst bilden monotrope S_c - und S_b -Phasen (3- und 4-OST) und enantiotrope S_e - und S_b -Phasen bei $n > 5$ mit Klärpunkten bei ca. 85–90 °C^[15].

2.2.1. Distilbazol-Komplexe

Die Umsetzung der Stilbazole mit den Silbersalzen AgY führte zu einer völlig unerwarteten Reihe mesogener Substanzen, den Silbersalzen $[Ag(n\text{-}OST)_2]Y$ 11 (11a: $Y = BF_4^-$; 11b: $Y = NO_3^-$; 11c: $Y = C_{12}H_{25}SO_4^-$; 11d: $Y = CF_3SO_3^-$). Die Tetrafluoroborate 11a sind sehr lichtempfindlich und hygroskopisch und weisen hohe Übergangstemperaturen auf^[16].



Die Dodecylsulfate 11c bilden jedoch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen Mesophasen und zeigen überhaupt ein recht ungewöhnliches Verhalten: z. B. bildet 11c ($n = 3$) vor dem Übergang in die klare I-Phase zwischen 146 und 159 °C eine nematische Phase^[17]. Salze mit längeren Alkoxyketten verhalten sich komplizierter; so bildet beispielsweise 11c ($n = 12$) eine lamellare S_c -Phase (108–132 °C), eine kubische (M_I)-Phase und eine S_A -Phase, bevor es am Klärpunkt bei 178 °C in die isotrope Flüssigkeit übergeht^[17, 18]. Abbildung 8 zeigt ein typisches Phasendiagramm, das die Übergangstemperaturen zur Länge der Alkylkette in Beziehung setzt. Zur Identifizierung der einzelnen Phasen wurden auch simultan eine Röntgenbeugungs- und eine DSC-Analyse (XD-DSC) eingesetzt. Die Nitrate und Triflate 11b bzw. 11d sind den Dodecylsulfaten im großen und ganzen ähnlich, die Zahl der Mesophasen ist jedoch geringer.

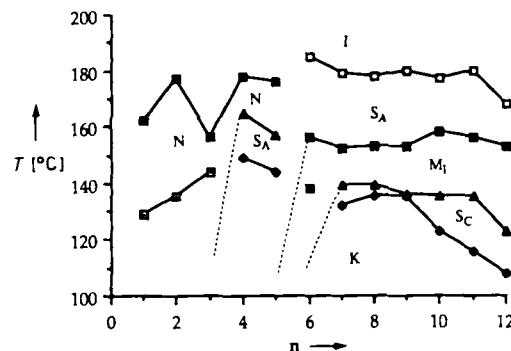


Abb. 8. Phasendiagramm von $[Ag(n\text{-}OST)_2]C_{12}H_{25}OSO_3$. Es verdeutlicht die ausgeprägte, einen weiten Temperaturbereich erfassende Polymorphie dieses Systems. □ $K \rightarrow N$, ◆ $K \rightarrow S_a$, □ $K \rightarrow M_I$, ◇ $K \rightarrow S_c$, ■ $N \rightarrow I$, □ $S_a \rightarrow I$, ▲ $S_a \rightarrow N$, △ $S_c \rightarrow M_I$, ■ $M_I \rightarrow S_a$ (nach [18]).

Ionische nematische Mesophasen bei den Salzen mit kürzeren Alkoxyketten sind recht unerwartet, wenn man bedenkt, daß hier gleichzeitig starke, isotrope, ionische Kräfte und schwache, anisotrope Dispersionskräfte, die die Flüssigkristallphase stabilisieren, vorliegen. Die Polymorphie dieser ionischen Systeme findet möglicherweise auch Anwendungen in der Elektrochemie.

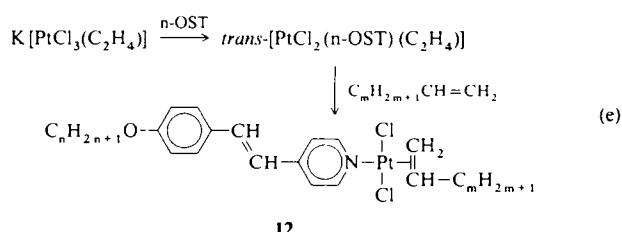
Weitere Komplexe mit dem n-OST-Liganden sind der Goldkomplex $[AuCl(8\text{-}OST)]$, der zwischen 120 und 200 °C eine Mesophase zeigt^[12], und einige sehr hoch schmelzende Palladium- und Platinkomplexe des Typs $[MCl_2(n\text{-}OST)_2]$. Davon bildet nur $[PdCl_2(12\text{-}OST)_2]$ Mesophasen ($K \rightarrow S$ 280, $S \rightarrow N$ 290, $N \rightarrow I$ 315 °C).

Jedoch treten bei den verwandten Carboxylatokomplexen, die durch Umsetzung von $[Pd_2(O_2CR)_4]$ mit den n-OST-Liganden entstehen, bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen Mesophasen auf, z. B. bei $[Pd(O_2CC_9H_{19})_2(12\text{-}OST)_2]$ ($K \rightarrow N$ 144, $N \rightarrow I$ 151 °C)^[19, 20]. Maitlis et al. fanden, daß der Austausch „harter“ Anionen oder Liganden durch weichere, organische, amphiphile Anionen oder Liganden generell eine Möglichkeit zur Erniedrigung der Übergangstemperaturen bietet.

2.2.2. Monostilbazol-Komplexe

Niedrigere Übergangstemperaturen lassen sich auch durch ein gewisses Maß an Asymmetrie im Molekül errei-

chen. Da solche Komplexe zur Disproportionierung neigen, ist dies nicht immer ganz einfach, jedoch gelang die Synthese der „asymmetrischen“ Platinkomplexe **12** mit einem n-OST-



Liganden und einem *trans*-ständigen, $\eta^2(\pi)$ -gebundenen Olefin. Die Komplexe wurden durch Umsetzung von n-OST mit Zeise-Salz $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ hergestellt; hierbei lässt sich der Ethenligand leicht durch andere Olefine ersetzen $[(G), (e)]^{[20]}$.

Die Kettenlängen n und m wurden systematisch variiert ($n = 3-12$; $m = 0-8$). Dabei zeigte sich, daß bei den längeren Ketten ausschließlich S_A -Mesophasen auftreten (Abb. 9). Komplexe mit $m + n \approx 8-11$ bilden mono-

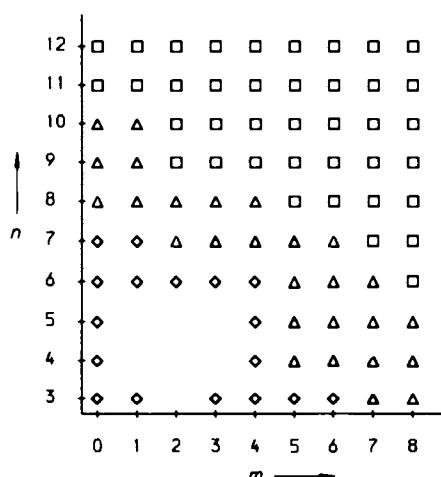
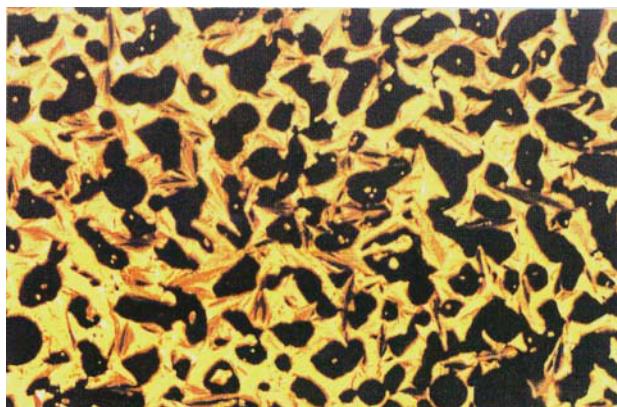


Abb. 9. Die Eigenschaften der Mesophasen von *trans*-[PtCl₂(n-OST)(CH₂=CHC_mH_{2m+1})₂] 12 als Funktion von n und m. ◊ nicht-mesogen, △ monotrop, ▨ enantiotrop (nach [20]).

trope- S_A -Phasen, solche mit $m + n \approx 11 - 13$ enantiotrope S_A -Phasen (Farbbild 2). Die Komplexe mit $m + n \lesssim 8$ sind nicht mesomorph^[20].

Die mesogenen Komplexe **12** weisen Übergangstemperaturen von unter 100 °C auf; durch Mischen lassen sich diese noch weiter reduzieren. So schmilzt eine 70:30-Mischung des Pentenkomplexes **12** ($n = 12$, $m = 3$) und des verwandten Octenkomplexes **12** ($n = 12$, $m = 6$) bei wesentlich niedrigerer Temperatur (45 °C) als die reinen Komponenten, während die Klärtemperatur (91 °C) unverändert bleibt (Abb. 10).

Die asymmetrischen Rh- und Ir-Stilbazolkomplexe **13** bzw. **14** wurden nach Gleichung (f) hergestellt. Die bordeauxroten Iridiumkomplexe **14** sind in Lösung und in der Schmelze gelb. Im Temperaturbereich zwischen 80 und 130°C treten nematische ($n = 5-8$) und S_A -Phasen ($n = 7-12$) auf (Tabelle 2)^[21]. Die Rhodiumkomplexe **13** verhalten



Farbbild 2. Polarisationsmikroskopische Aufnahme des Octenkomplexes **12** beim Übergang von der isotropen Flüssigphase in die S_m-Mesophase

Tabelle 2. Übergangstemperaturen [C] mesomorpher Alkoxytilbazolrhodium(II)- und -iridium(II)-Komplexe [21]

Komplex		Mesophasen	
	S _A	N	I
<i>cis</i> -[Rh(n-OST)(CO) ₂ Cl] 13			
n = 5	-	110	121 [b]
n = 6	..	106	124 [b]
n = 7	87	117	130 [b]
n = 8	85	123	130 [b]
n = 9	85		133 [b]
n = 10	82		137 [b]
n = 11	85		139 [b]
n = 12	82		143 [b]
<i>cis</i> -[Ir(n-OST)(CO) ₂ Cl] 14			
n = 5	-	(93) [a]	108
n = 6		106	110
n = 7	(87) [a]	92	113
n = 8	92	104.5	113
n = 9	87	-	121
n = 10	87		131
n = 11	88	-	133
n = 12	85		137

[a] Monotrope Mesophase [b] Wird klar unter (teilweiser) Zersetzung

sich ähnlich; solche mit kürzeren Alkoxyketten weisen jedoch niedrigere Schmelz- und Klärpunkte auf. Nur im Fall $n = 12$ sind die Mesophasenübergänge für beide Metalle identisch.

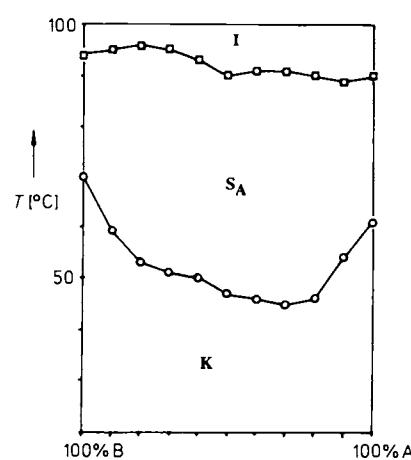
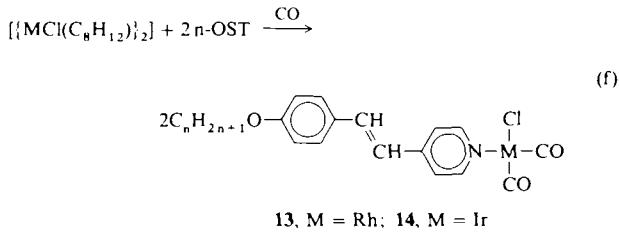


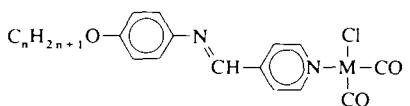
Abb. 10. Phasenverhalten einer Mischung der Komplexe A (**12**; $n = 12$, $m = 3$) und B (**12**; $n = 12$, $m = 6$; nach [20]).



Im Vergleich zu den freien Liganden **10** sind in den Iridiumkomplexen **14** ($n = 5-12$) die mittleren elektronischen Polarisierbarkeiten deutlich höher^[22].

2.3. Komplexe mit anderen Pyridinliganden

In Zaragoza haben *Serrano* et al. Metallomesogene mit anderen substituierten Pyridinen als Liganden hergestellt. So bildet der *cis*-Iridiumkomplex **16** mit kurzkettigen, nicht-me-



15, M = Rh; 16, M = Ir

somorphen Iminopyridinliganden (n-OIP, 4-Alkoxy-*N*-(4-pyridylmethylene)anilin nematische, meist monotrope Mesphasen, während die Analoga mit längerkettigen Liganden ($n \geq 9$) S_A -Phasen bilden^[23]. Auch bei diesen Komplexen sind die Übergangstemperaturen niedrig (z. B. **16**, $n = 10$, $K \rightarrow S_A$ 63, $S_A \rightarrow I$ 85 °C; vgl. Tabelle 3). Die ver-

Tabelle 3. Übergangstemperaturen [°C] mesomorpher Alkoxyiminopyridin-Iridium(I)-Komplexe [23].

Komplex <i>cis</i> -[Ir(n-OIP)(CO) ₂ Cl] 16	S_A	Mesphasen N	I
n = 5		–	72.1
n = 6		(56.9) [a]	88.2
n = 7	(35.3) [a]	(63.1) [a]	85.0
n = 8	(66.2) [a]	68.1	76.2
n = 9	63.8	–	75.2
n = 10	62.8	–	84.8
n = 12	70.1	–	92.1
n = 14	79.6	–	99.4
n = 16	84.4	–	104.1

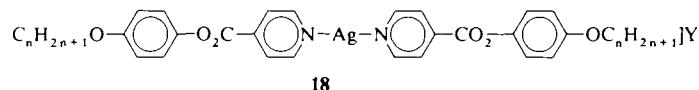
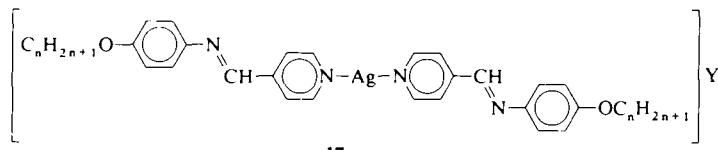
[a] Monotrope Mesophase.

wandten Rhodiumkomplexe **15** ($n \geq 8$) sind ebenfalls mesogen^[24] (z. B. $n = 9$, $K \rightarrow S_A$ 76, $S_A \rightarrow I$ 83 °C). Bei diesen Systemen ist bemerkenswert, daß sich mit einem einzigen organischen Liganden, der selbst nicht mesogen ist, mesogene Komplexe bilden. Überraschenderweise schmelzen die Komplexe *trans*-[Rh(n-OIP)₂(CO)Cl] ($n = 4, 8$) sehr hoch und sind nicht mesogen^[24].

Die Silberkomplexe $[\text{Ag}(\text{n-OIP})_2]\text{Y}$ **17** ($\text{Y} = \text{BF}_4^\ominus$, $\text{CF}_3\text{SO}_3^\ominus$, NO_3^\ominus und PF_6^\ominus) und der analoge Komplex mit dem 4-Pyridincarbonsäureester n-OCP $[\text{Ag}(\text{n-OCP})_2]\text{Y}$ **18** sind ebenfalls mesogen^[25]. Nur im Falle $\text{Y} = \text{BF}_4^\ominus$ und $n = 2$ bildet das Komplexsalz **17** eine nematische Phase zwischen 194.9 und 223.8 °C); alle übrigen Salze bilden S_A^- oder S_C^-

Phasen (z. B. **17**, $\text{Y} = \text{BF}_4^\ominus$, $n = 12$; $K \rightarrow S$ 104, $S \rightarrow N$ 195, $N \rightarrow I$ 211 °C, unter Zersetzung).

Die Mesphasen der Estersalze **18** erstrecken sich im Vergleich zu den Iminosalzen **17** über einen etwas breiteren Bereich und zeigen auch eine vielfältigere smektische Polymor-

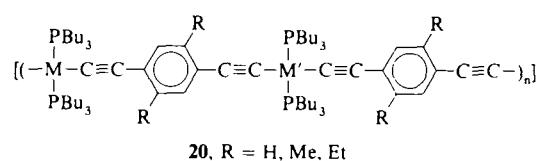
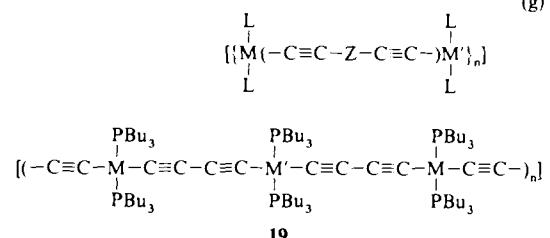
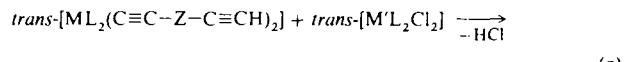


phie. Kleinere Anionen führen ebenfalls zu breiteren Mesphasen und zu niedrigeren Schmelzpunkten. Kleinwinkel-Röntgenbeugungsuntersuchungen an vier Komplexen ($n = 10$) ergaben, daß die Schichtdicke der Mesphasen 41–42 Å beträgt; sie ist damit kleiner als die Länge der vollständig gestreckten Kationen (48 Å bei **17**, 53 Å bei **18**)^[25].

2.4. Organometallkomplexe mit $\eta^1(\sigma)$ -gebundenen Liganden

Die ersten thermotropen Metallomesogene waren die smektischen Organoquecksilberverbindungen **2**, die erstmals 1923 von *Vorländer* beschrieben^[7] und durch Kondensation von Bis(4-aminophenyl)quecksilber mit aromatischen Aldehyden RCHO, R = Styryl, *p*-Tolyl oder *p*-Alkoxyphenyl, hergestellt wurden. Sämtliche Verbindungen bilden Mesphasen, und sogar der aus Kondensation mit Benzaldehyd entstandene Komplex (Mesphasenbereich 180–184 °C) wie auch der Komplex *p*-MeOC₆H₄CH=NHgX (X = OAc, Cl) weisen kleine Mesphasenbereiche auf. Leider sind all diese Organoquecksilberverbindungen thermisch instabil.

Die sehr ungewöhnlichen metallorganischen Flüssigkristalle **19** und **20** (M, M' = Pd, Pt oder Ni; M = M' oder M ≠ M'), wurden von *Takahashi* et al.^[26] durch Kupferchlorid/Triethylamin-Kupplung des entsprechenden Metallhalogenids an ein Alkin dargestellt [(Gl. (g)]. Bis heute ist eine



Vielzahl solcher Komplexe synthetisiert worden. Diese Materialien schmelzen bei hohen Temperaturen und sind nicht thermotrop. In Trichlorethen-Lösung treten jedoch lyotrope, nematische Mesphasen auf, die sich in einem Magnetfeld ausrichten lassen. Ob sich ein bestimmtes Polymer senkrecht oder parallel zum äußeren Magnetfeld ausrichtet, hängt von seiner diamagnetischen Anisotropie $\Delta\chi$ ab, die ihrerseits von den $\Delta\chi$ -Werten der einzelnen Polymerbausteine bestimmt wird. So ist beispielsweise der $\Delta\chi$ -Wert von Acetylen negativ und von Benzol und *p*-Xylol positiv.

2.5. Ferrocene

Die mesogenen Ferrocene **3** wurden erstmals 1976 von *Malthête* und *Billard* durch Kondensation des entsprechenden Benzaldehydderivates mit Ferrocencarbonsäure-4-aminophenylester hergestellt^[9]. Kürzlich wurde gezeigt, daß das disubstituierte Ferrocen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_2]$ mit $\text{X} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ und C_6H_{13} monotrope S_c -Phasen bildet, während der monosubstituierte Komplex $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{X})]$ nicht mesogen ist^[27].

3. Metallomesogene mit Carboxylatoliganden

Es ist schon lange bekannt, daß (Metall)Seifen Mesogene sind. So berichtete *Vorländer* im Jahre 1910 über lamellare Phasen in wasserfreien Alkalimetallsalzen von Carbonsäuren^[6], und 1938 stellte *Lawrence* fest, daß beim Schmelzen von hartem, kristallinem Kupferstearat eine verformbare fluide Phase auftrat, bevor es in die klare Flüssigkeit überging^[28].

3.1. Alkali- und Erdalkalimetallcarboxylate

Skoulios et al. veröffentlichten erstmals Strukturdaten, die auf columnare und sogar discotische Mesphasen bei wasserfreien Alkali- und Erdalkalimetale- sowie Cadmiumsalzen langkettiger Fettsäuren ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, $n = 9, 11, 13, 15, 17, 19$) hindeuteten^[29]. Die Übergangstemperaturen stiegen mit wachsender Kettenlänge, und es wurden, abhängig vom Metall, mehrere Strukturtypen gefunden (Abb. 11). So treten beispielsweise bei den Kaliumsalzen folgende Formen auf: 1) lamellare Strukturen mit geordneten polaren Gruppen und Alkylketten; 2) lamellare Strukturen mit ungeordneten polaren Gruppen und Alkylketten; 3) bandartige Mesphasen oder 4) scheibenförmige Strukturen in einem

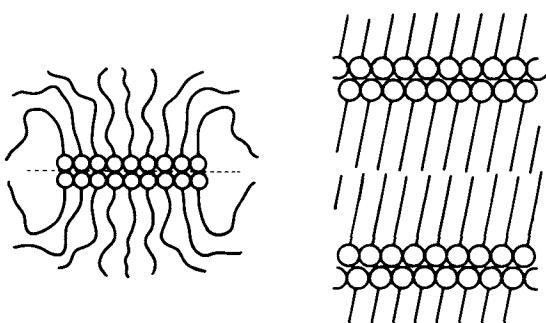


Abb. 11. Strukturen, die in den Mesaphasen wasserfreier Alkalimetallcarboxylate gefunden wurden (nach [29]).

dreidimensionalen Gitter. Bei den beiden letztgenannten Strukturtypen sind die polaren Gruppen geordnet und die Alkylketten völlig ungeordnet^[30]. Alkalimetallseifen sind nicht nur thermotrop, sondern bilden in Lösung auch lyotrope Mesphasen.

So tritt beispielsweise bei den Calciumcarboxylaten unter 110°C eine lamellare Phase auf, in der die Paraffinketten senkrecht zu den Lamellen angeordnet sind; zwischen 120 und 180°C wird die Struktur scheibenförmig. Oberhalb 180°C liegen Zylinder vor, die in einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter angeordnet sind (Abb. 12). Die letzte-

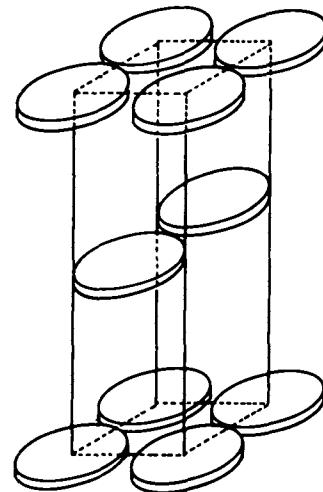


Abb. 12. Darstellung der scheibenartigen Struktur von wasserfreien Calciumcarboxylaten (nach [30]).

nannte Mesophase wird auch bei den Cadmiumseifen gefunden.

3.2. Pb-, Hg- und Tl-Carboxylate

Im Fall der Pb^{II} -Carboxylate $[\text{Pb}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2]$ mit $n = 5, 7, 9$ und 11 konnten S_c -Phasen gefunden werden^[31]. DSC-Analysen, Mikroskopie, Röntgenbeugung sowie spektroskopische Untersuchungen ergaben für die Verbindungen mit $n = 7, 9, 11, 13, 15$ und 17 eine lamellare, kristalline Phase (zwischen 80 und 100°C, abhängig von der Kettenlänge), die in eine weitere, stark geordnete lamellare Phase und anschließend (bei ca. 100°C) unter Schmelzen in eine S_A -Phase übergeht (bei $n = 7, 9, 11$). Die Alkylketten schmelzen in einem mehrstufigen Prozeß und bilden beim anschließenden Abkühlen kristalline Phasen, die sich von den ursprünglich vorhandenen unterscheiden^[32]. Die Hg-Carboxylate $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CC}_n\text{H}_{2n+1})_2]$ ($n = 7-17$) sind nicht mesogen, $[\text{Tl}(\text{O}_2\text{CR})]$ mit verzweigten Alkylresten R bildet dagegen stabile lamellare Phasen^[33].

3.3. Discotische zweikernige Kupfercarboxylate

Die Mesophase, die man durch Erhitzen von Kupferstearat $[\text{Cu}_2(\mu-\text{O}_2\text{CC}_{17}\text{H}_{35})_4]$ erhalten hatte, wurde 1964 nochmals untersucht^[34]; jedoch konnte sie erst viel später vollständig charakterisiert werden^[35]. Mit DSC-Analyse, Mikroskopie und Röntgenbeugung klärten *Giroud-Godquin*

et al.^[36] die hexagonal-columnare Struktur der Mesophase von Kupferlaurat auf (Abb. 13). Dies war die erste thermotrope, hexagonal-discotische Mesophase mit nur vier Alkyl-

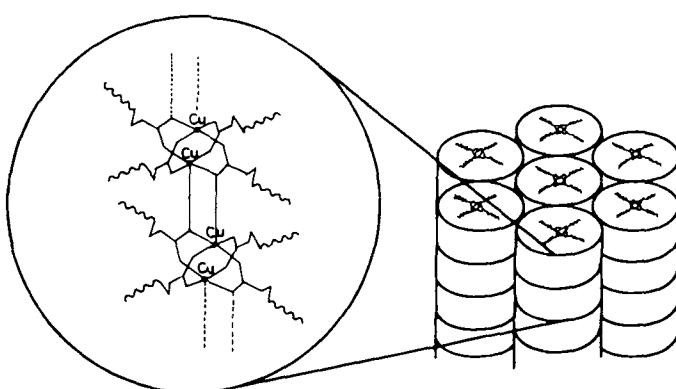


Abb. 13. Schematische Ansicht der columnaren Mesophase einer Kupfer(II)-Seife. Jede Säule besteht aus übereinandergestapelten Dikupfertetracarboxylat-einheiten. Die polaren „anorganischen“ Zentren sind von regellos angeordneten Alkylketten umgeben. Die Säulenhauptsachsen definieren ein zweidimensionales, hexagonales Gitter (nach [41]).

Ketten. Bei den übrigen Carboxylaten des Typs $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_n\text{H}_{2n+1})_4]$ ($n = 4-24$) wurden die gleichen Strukturen gefunden. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten, daß diese Komplexe in lamellaren Strukturen kristallisieren, bei denen einzelne Ebenen polarer Kupfercarboxylatgruppen durch eine Doppelschicht aliphatischer Ketten, die gegenüber dem Lot auf die Ebenen leicht geneigt sind, voneinander getrennt sind. Die Abstände der Lamellen sind dabei von der Kettenlänge abhängig. Oberhalb 120 °C liegt eine columnare, zweidimensional-hexagonale Struktur vor, in denen Säulen aus polaren Gruppen von ungeordneten Alkylketten umgeben sind. Dabei wiederholen sich die $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_n\text{H}_{2n+1})_4]$ -Einheiten entlang der Säulen in einem von der Kettenlänge n unabhängigen Abstand von 4.7 Å. Der Abstand zwischen den einzelnen Säulen ist eine Funktion von n und beträgt zwischen 15 und 25 Å. Bei dilatometrischen Untersuchungen (Messungen der Volumenänderung bei Erwärmung) an $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_n\text{H}_{2n+1})_4]$ ($n = 18, 22, 24$) beobachtete man bei der Übergangstemperatur einen drastischen Anstieg des Molvolumens, was auf einen Phasenübergang erster Ordnung hindeutet^[37]. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Kupfercarboxylaten zeigen, daß es sich um zweikernige Komplexe handelt (Abb. 14), bei denen jedes Kupferatom in einem mittleren Abstand von 2.01 Å von fünf Sauerstoffatomen umgeben ist. In einem Abstand von 2.59 Å befindet sich ein Kupferatom (das Nachbaratom

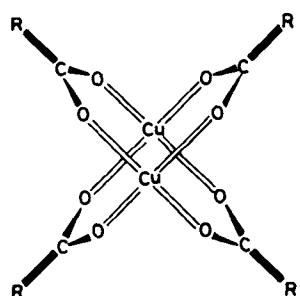


Abb. 14. Struktur eines zweikernigen Kupfercarboxylates im Kristall.

im Komplex), und ein weiteres Kupferatom, das zur benachbarten Cu_2 -Einheit gehört, wird im Abstand von 3.19 Å gefunden^[38]. Diese Befunde werden durch Ergebnisse von Extended-X-ray-Absorption-Fine-Structure(EXAFS)-Messungen an $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_n\text{H}_{2n+1})_4]$ ($n = 6, 7, 12, 18$ und 22) an der Cu-K-Kante bestätigt, mit denen auch gezeigt werden konnte, daß der Abstand der beiden Metallzentren bei 20, 70 und 120 °C identisch ist; d. h. beim Übergang vom Festkörper zur Mesophase ändert sich die Bindungslänge nicht^[39]. Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigten, daß mit Erreichen der Übergangstemperatur eine kleine aber jähre Abnahme des magnetischen Moments ($\Delta\mu_{\text{eff}} \approx -0.04 \mu_B$) der Cu_2 -Einheit auftritt. Dies wurde einer Strukturänderung der Cu_2 -Einheit zugeschrieben, die zur Folge hat, daß die Energielücke zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand in der columnaren Mesophase ($-2J = 310-330 \text{ cm}^{-1}$) größer ist als im Kristall (290–300 cm⁻¹)^[40]. Da die EXAFS-Daten auf keine Änderung der Bindungslängen hinweisen, wirkt sich die Phasenumwandlung vermutlich nur auf die Bindungswinkel aus^[41].

Isotopenmarkierungsexperimente halfen bei der Interpretation der IR-Spektren dieser Komplexe und ermöglichen die Erkennung von Strukturvarianten aus den Frequenzänderungen der CH_2 -Streckschwingung^[42]. Das dynamische Verhalten der Alkylketten in Kupfercarboxylaten ist mit Hilfe der inkohärenten, quasi-elastischen Neutronenstreuung untersucht worden^[43].

Die Arbeitsgruppe in Grenoble hat Kupferlaurat in seiner Mesophase im Schmelzspinnverfahren zu Fasern verarbeitet^[44]; elektronenmikroskopische sowie Röntgenbeugungsuntersuchungen deuten darauf hin, daß die Fasern sowohl in der kristallinen als auch in der columnaren Phase in hohem Maß einheitlich orientiert sind.

3.4. Discotische zweikernige Rh-, Ru- und Mo-Carboxylate

Die Rh^{II}-Carboxylate $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_n\text{H}_{2n+1})_4]$ verhalten sich sehr ähnlich wie die Kupferkomplexe^[45]; sie bilden columnare, thermotrope Mesophasen mit der gleichen Struktur wie ihre Cu-Analoga. Aus EXAFS-Messungen von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_4]$ an der Rh-K-Kante folgten wiederum vernachlässigbar kleine Unterschiede in den Bindungslängen im Kristall und in der Mesophase (intramolekularer Rh-Rh-Abstand bei 20 °C 2.38, bei 120 °C 2.37 Å; intermolekularer Rh···Rh-Abstand bei 20 und 120 °C 3.16 Å) Eine Bande im Raman-Spektrum bei 350 cm⁻¹ wurde $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ zugeordnet; es handelt sich hier um die ersten Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen, die ein zweidimensionales, hexagonal-columnares Gitter bilden^[41].

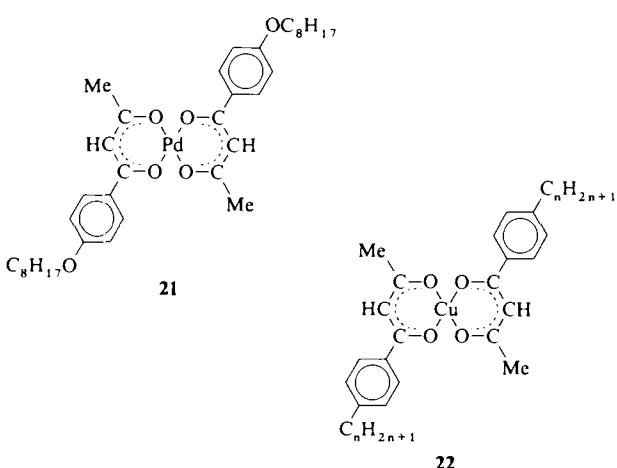
Die Arbeitsgruppe in Grenoble konnte ebenfalls zeigen, daß die luftempfindlichen, zweikernigen Ru^{II}- und die gemischtvalenten Ru^{II}-Ru^{III}-Carboxylate $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_n\text{H}_{2n+1})_m]$ ($m = 4$ oder 5) thermotrope, columnare Mesophasen bilden^[41, 46a]. Sie werden durch Cr^{II}-Reduktion des gemischtvalenten (nicht mesogenen) Komplexes $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4]$ und anschließendem Austausch der Carboxylatliganden hergestellt. Das magnetische Moment von $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_{15}\text{H}_{31})_4]$ nimmt bei ca. 100 °C drastisch zu, und auch andere, dem Übergang in die columnare Mesophase entsprechende Veränderungen konnten durch DSC-Analyse und Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Auch die

Mo-Mo-Vierfachbindungen enthaltenden Carboxylate $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_n\text{H}_{2n+1})_4]$ bilden analoge discotische Mesophasen [46b].

4. Mesogene β -Diketonato-Komplexe

β -Diketonate bilden mit einer Vielzahl von Metallen (einschließlich Ni, Pd und Cu) quadratisch-planare Komplexe der Zusammensetzung ML_2 . Sind die Liganden in geeigneter Weise substituiert, so können Cu^{II} -Diketonatokomplexe discotische Mesophasen bilden; es wurden auch bereits nematische sowie gelegentlich lamellare Phasen gefunden. Mesogen sind diese Komplexe am ehesten dann, wenn die Liganden in 1,3-Stellung *p*-substituierte Phenylgruppen tragen. Auch Varianten sind zulässig. Die Komplexe lassen sich leicht durch Umsetzung des β -Diketons mit dem entsprechenden Kupfersalz darstellen^[47a]. Die Synthese mesogener β -Diketonate anderer Metalle ist vor kurzem gelungen: VO- und Pd-Komplexe dieses Typs bilden discotische Mesophasen, die denen des Cu-Komplexes **26** ähneln [47b].

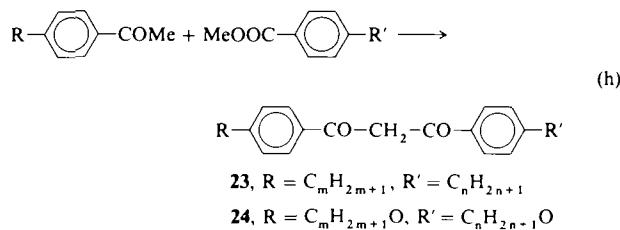
Das erste auf flüssigkristallines Verhalten untersuchte β -Diketonat war der Pd^{II}-Komplex **21**. Bulkin et al.^[48] berichteten, daß DSC-Analysen dieses Komplexes auf Mesomerie hinwiesen; sie konnten dies allerdings nicht durch optische Verfahren bestätigen, da der Komplex beim Erhitzen dunkel wurde.



Auch der Cu^{II}-Komplex **22** ist kein Mesogen^[49, 50]. Man beobachtete lediglich Kristall-Kristall-Übergänge; die Polymorphie im Festkörper hatte keinen Einfluß auf die Koordinationsgeometrie und hing von der Kettenlänge ab, wobei ein „gerade-ungerade“-Effekt zu beobachten war^[51].

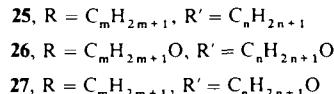
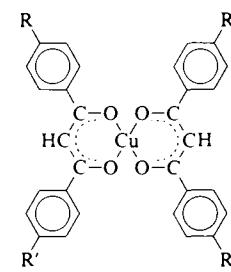
4.1. Kupferkomplexe von 1,3-Bis(*p*-subst.-phenyl)- β -diketonen

Die 1,3-Bis(*p*-subst.-phenyl)- β -diketone **23** und **24** werden durch Kondensation des *p*-substituierten Acetophenons mit dem entsprechenden *p*-substituierten Methylbenzoat dargestellt [(Gl. (h))^[52]. Die Liganden **23** mit $m + n \geq 18$ bilden S_E -Phasen und haben die ungewöhnliche Eigenschaft, daß die Enthalpieänderungen am Klärpunkt größer sind als am Schmelzpunkt^[53]. Dieses Phänomen ist häufig bei discoti-



schen Phasen, bei stäbchenförmigen Mesogenen jedoch eher die Ausnahme^[54].

Die mesogenen Kupfer(II)- β -diketonate **25**, die 1981 von Giroud-Godquin et al. erstmals beschrieben wurden^[53, 55], sind quadratisch-planare Komplexe^[56] mit d^9 -Elektronenkonfiguration (ein ungepaartes Elektron)^[47]. Sowohl die symmetrisch als auch die unsymmetrisch substituierten Komplexe **25** ($m = n$ oder $m \neq n$) bilden hochorganisierte discoti-



sche Mesophasen. Je höher die Symmetrie, desto höher sind Schmelz- und Klärpunkte und desto größere molare Enthalpieänderungen treten auf, wie die beiden Komplexe des Typs **25** ($m = 7$, $n = 13$; $71-122^\circ\text{C}$ und $m = n = 10$; $85.5-128.5^\circ\text{C}$) zeigen^[53]. Spätere Arbeiten über diese Komplexe, insbesondere NMR-Untersuchungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ^[57], deuteten an, daß es sich um eine lamellare Phase handeln könnte, wobei die scheibenförmigen Moleküle in säulenartigen Strukturen angeordnet sind (Abb. 15).

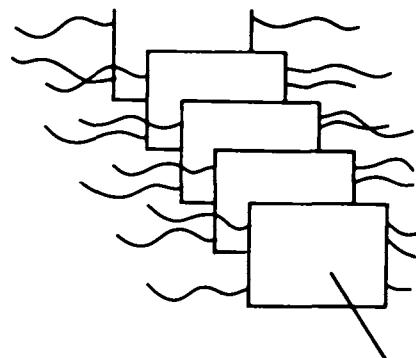


Abb. 15. Schematische Darstellung der gekippten discotisch-lamellaren Mesophase von **25** ($n = 12$) (nach [53]).

Auch die Komplexe **25** ($m = n = 7-12$) und **26** ($m = n = 8$) bilden discotische Mesophasen^[53, 58, 59]; der Existenzbereich der Mesophase des Alkoxyliganden **24** mit $m = n = 8$ ist schmäler als der des Alkylliganden **23** mit $m = n = 8$,

umgekehrt ist es bei den von ihnen abgeleiteten Kupferkomplexen **25** und **26**. Die Nickel-Analoga von **25** sind nicht mesogen^[53].

Nach Eastman et al.^[60] weisen bestimmte Merkmale der bei 298 K aufgenommenen ESR-Spektren von Einkristallen des symmetrischen Kupferkomplexes **25** ($m = n = 8$), im Gegensatz zu **26**, auf einen eindimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten hin. Eastman verfolgte auch die Phasenübergänge ESR-spektroskopisch und stellte bei beiden Komplexen einen Übergang von einer kristallinen in eine discotische Phase fest. Die ESR-Spektren von **25** ergaben signifikante Austauschwechselwirkungen und ein gewisses Maß an Fernordnung in der discotischen Phase.

Die β -Diketone **24** ($m = n$) zeigen für $n = 1$ Dreifachschmelzverhalten (triple melting behaviour) und für $n = 2-7$ Doppelschmelzverhalten; smektische Mesophasen treten nur für $n = 8-12$ auf.^[61] Die Kupferkomplexe **26** ($m = n = 3-12$) bilden allerdings nur eine discotische Mesophase. Nach Röntgenbeugungsuntersuchungen ist die von **25** ($n = 12$) gebildete Mesophase discotisch lamellar, wobei die Moleküle gegenüber der Schicht geneigt und innerhalb der Schichten statistisch verteilt sind (Abb. 16). Eine columnare Struktur wird nicht beobachtet^[62].

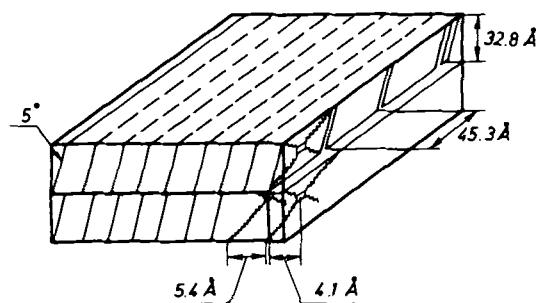
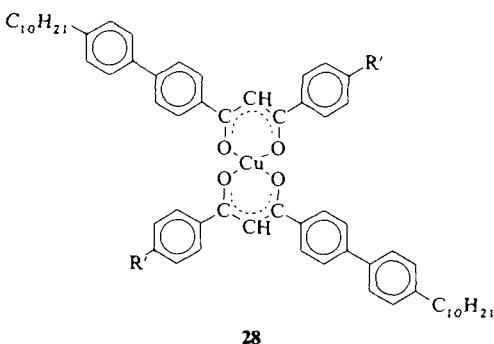


Abb. 16. Struktur der von **25** ($n = 12$) gebildeten discotisch-lamellaren Mesophase (D_L) (nach [53]).

Eine neuerliche Untersuchung der Mesophase der unsymmetrisch substituierten Komplexe **27** hat gezeigt, daß für $m = n = 5-12$, entgegen früherer Ergebnisse, eine lamellare Phase auftritt^[63].

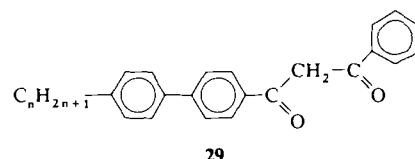
Chandrasekhar et al.^[64, 65] machten die interessante Entdeckung, daß die Cu^{II}-Komplexe **28**, deren β -Diketonatoli-



ganden in 1-Stellung einen Biphenylyl-Substituenten mit langer Alkylkette und in 3-Stellung Alkyl- oder Alkoxy-substituenten ($R' = \text{Me, Et, OMe, OEt und OPr}$) tragen,

monotrop nematische Mesophasen bilden und mit dem ebenfalls nematischen Phasen bildenden „rein organischen“ 4"-n-Pentyl-4-cyan-p-terphenyl (5-CT) mischbar sind. Diese Komplexe vereinen typische Eigenschaften von stäbchenförmigen und von scheibenförmigen Molekülen und sind angeblich die ersten Metallomesogene, die biaxial nematische Phasen, d. h. mit Orientierungsfernordnung der Längs- und Querachsen der mesogenen Gruppen, bilden^[66, 67]. Nach Zugabe kleiner Mengen des uniaxial nematischen Phasen bildenden 5-CT wurden beim Abkühlen die Phasenübergänge $I \rightarrow N_{\text{uniaxial}} \rightarrow N_{\text{biaxial}}$ beobachtet. Untersuchungen der magnetischen und der dielektrischen Eigenschaften sowie ESR-Messungen weisen auf antiparallele Korrelationen in der nematischen Phase hin.

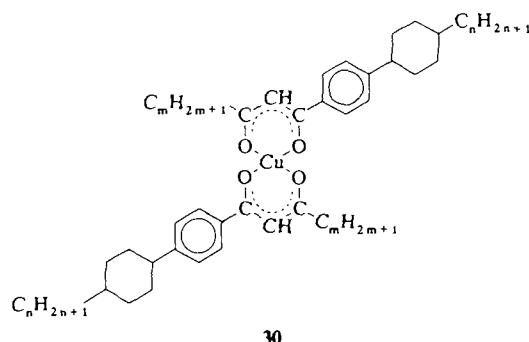
Die Biphenylyl-Phenyl-substituierten 1,3-Propandione **29**, die mit den Liganden in **28** verwandt sind, sind ebenfalls



29

mesomorph^[68]. Für $n = 4-7$ treten sowohl S_A^- als auch N -Phasen auf, während die höheren Analoga nur S_A -Phasen bilden.

Von Mühlberger und Haase durchgeführte Röntgenbeugungsuntersuchungen^[69] an den „Cyclohexyl“-Analoga **30**



30

der Chandrasekhar-Komplexe **28** zeigten, daß der β -Diketonat-Ring planar ist und identische Substituenten *trans*-ständig sind (Abb. 17). Diese Komplexe bilden nur monotrope nematische Phasen; durch Mischen von **30** ($n = 3, m = 8$) mit 5-CT kann allerdings auch eine enantiotrope nematische Phase erhalten werden.

4.2. Kupferkomplexe von 1,3-Bis(3,4-disubst.-phenyl)- β -diketonen

Frühe Untersuchungen deuteten bereits darauf hin, daß zur Bildung einer columnaren Mesophase mindestens sechs lange *n*-Alkylketten an einem scheibenförmigen Kern nötig sind^[70]. Giroud-Godquin et al.^[71, 72] stellten vier columnare Cu- β -Diketonato-Komplexe **31** her; jeder der peripheren Phenylringe trägt zwei 3,4-ständige Alkoxy-substituenten, d. h. es sind insgesamt acht lange Reste vorhanden. Bei Un-

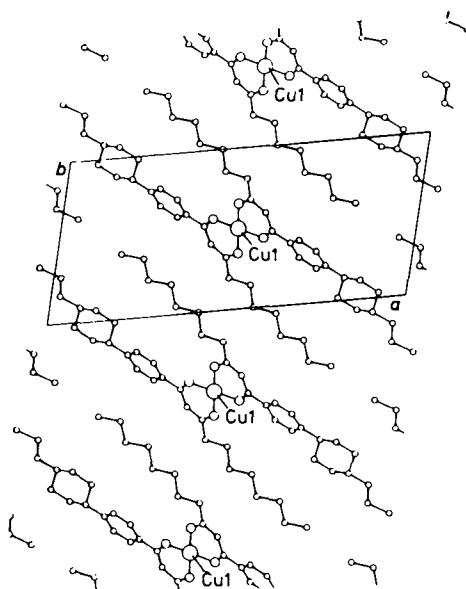
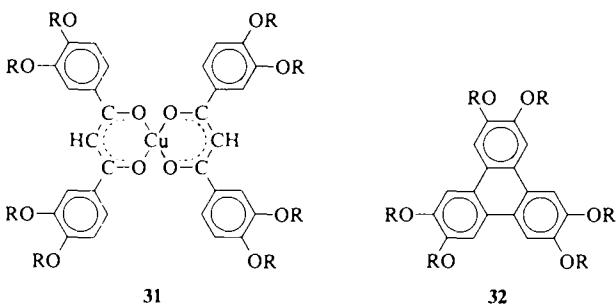


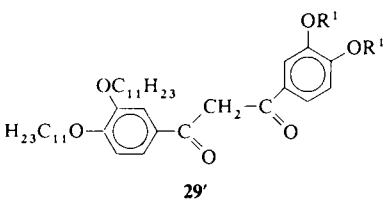
Abb. 17. Struktur von **30** ($n = 3, m = 8$) im Kristall. Projektion entlang der Netzebene (001) (nach [69]).

tersuchungen der Mischbarkeit dieser Komplexe mit dem Triphenylhexadecylalkanoat **32** ($R = C_{15}H_{31}CO$), einer scheibenförmigen organischen Verbindung, wurde das Auftreten einer hexagonalen, columnaren (D_h -)Mesophase beobachtet^[73]. Röntgenbeugungsuntersuchungen an **31**



($R = C_9H_{19}$) ergaben, daß der Abstand zwischen zwei benachbarten Säulen in der Mesophase 29 Å beträgt; dieser Wert ist beträchtlich kleiner als der Moleküldurchmesser bei gestreckten Alkylketten (42 Å)^[71].

Weder der **31** entsprechende Nickelkomplex noch die Kupferkomplexe, in denen der Phenylrest 3,5- statt 3,4-substituiert ist, bilden eine Mesophase. Der Kupferkomplex mit dem asymmetrischen β -Diketonatliganden **29'** mit $R^1 =$



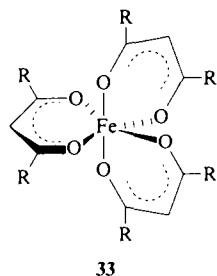
C_9H_{19} bildet ebenfalls eine D_h -Mesophase, wohingegen jene mit $R^1 = C_3H_7$ oder C_7H_{15} nicht mesogen sind^[72]. Ähnliche Komplexe wurden auch von Ohta et al. untersucht^[74],

der durch DSC-Messungen und optische Verfahren feststellte, daß die β -Diketonate, die vier Paare von $C_8H_{17}O$ -Substituenten in 3,4-Stellung an den Phenylresten tragen, discotische Mesophasen bilden. Hingegen ist der entsprechende Komplex mit vier Paaren von $n-C_8H_{17}$ -Substituenten nicht discotisch.

Erste Messungen deuteten darauf hin, daß in einem discotischen Metallomesogen wie **31** ($R = C_9H_{19}$) die elektrische Leitfähigkeit in der uniaxialen, columnaren (D_h -)Mesophase erhöht sein könnte; in Cyclohexan bildet dieser Komplex ein Gel^[71].

4.3. Weitere Metall- β -diketonate

Das oktaedrische Fe^{III} -Tris- β -diketonat $[Fe(RCOCH_2COR)_3]$ **33** ($R = p-C_{10}H_{21}C_6H_4$) weist bei $\sim 10.5^\circ C$ ($\Delta H =$



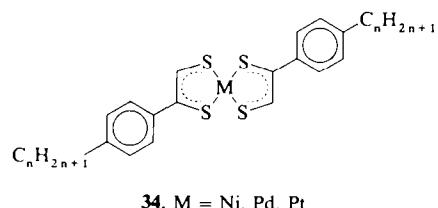
13.7 kJ mol^{-1}) und $37^\circ C$ ($\Delta H = 40.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) endotherme Phasenübergänge auf und ist innerhalb dieses Bereichs doppelbrechend^[75]. Wenn sich diese Befunde bestätigen ließen, würde es sich hier um das erste oktaedrische Metallomesogen handeln.

5. Metallomesogene mit schwefelhaltigen Liganden

5.1. Dithiolen-Komplexe

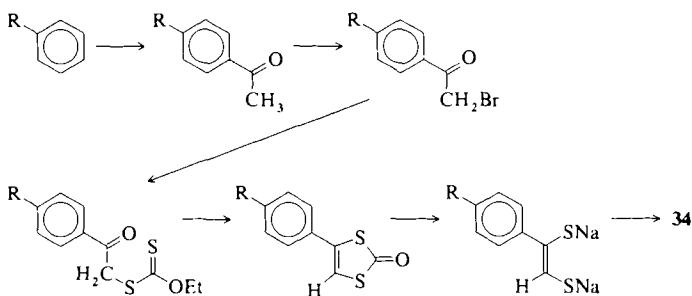
Die erste systematische Untersuchung von d-Block-Metallomesogenen wurde von Giroud und Müller-Westerhoff an Dithiolenkomplexen von Ni^{II} , Pd^{II} und Pt^{II} (d⁸-Elektronenkonfiguration) durchgeführt.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf den Komplexen **34** mit zwei *p*-Alkylphenyl-Substituenten, die nach



34, $M = Ni, Pd, Pt$

Schema 1 synthetisiert wurden^[10, 76 ~ 78]. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Nickelkomplexes **34** ($M = Ni$, $n = 8$) ergab den erwarteten quadratisch-planaren M^{II} -Komplex mit *trans*-ständigen Substituenten. Die Moleküle bilden Zickzack-Ketten, die ihrerseits in Schichten in der Einheits-



Schema 1. Syntheseweg für die Bis(alkylphenyl)dithiolene-Metallkomplexe 34.

zelle angeordnet sind (Abb. 18); man würde diese Struktur als Vorstufe einer S_c -Phase erwarten^[79].

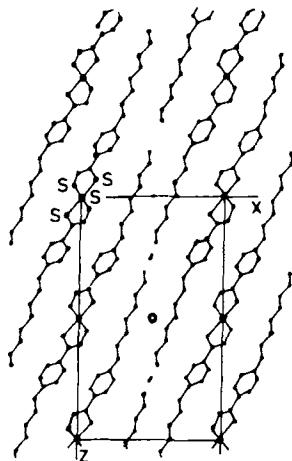


Abb. 18. Die Packung eines Komplexes 34 ($n = 8$) in der Einheitszelle (nach [79]).

Die Ni- und Pt-Komplexe 34 bilden nematische und smektische Mesophasen (Tabelle 4); für $n = 4, 5$ treten nur nematische, für $n > 6$ nur smektische Phasen auf. Die Schmelz-

Tabelle 4. Übergangstemperaturen [$^{\circ}$ C] mesomerphrer Bis(alkylphenyl)dithiolene-Nickel- und -Platinkomplexe [78].

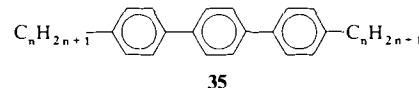
Komplex	Mesophasen		
	S_A	N	I
<i>trans</i> -[Ni($C_nH_{2n+1}C_6H_4C_2HS_2$) ₂] 34			
$n = 4$	117	175 [a]	
$n = 5$	133	185 [a]	
$n = 6$	139	169	181 [a]
$n = 7$	130	-	185 [a]
$n = 8$	121	-	191 [a]
$n = 9$	108	-	191 [a]
$n = 10$	103	-	189 [a]
<i>trans</i> -[Pt($C_nH_{2n+1}C_6H_4C_2HS_2$) ₂] 34			
$n = 4$	158	202	
$n = 5$	167	202	
$n = 6$	175	200	
$n = 7$	169	-	199
$n = 8$	150	-	209
$n = 9$	146	-	205
$n = 10$	140	-	202

[a] Wird klar unter (teilweiser) Zersetzung.

und Klärpunkte der Platinkomplexe liegen deutlich höher als die ihrer Nickelanaloga, jedoch nähern sich die Klärpunkte bei größeren n immer mehr an. Die Gründe, weshalb

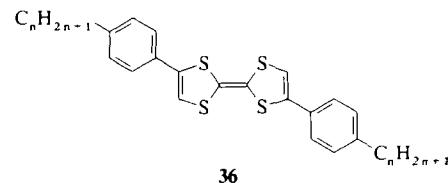
die analogen Palladiumkomplexe nicht mesomorph sind, kennt man nicht.

Die Gesamtstruktur von 34 erinnert an die 4,4''-Dialkylterphenyle 35, die für $n = 3-18$ smektische Mesphasen bil-



den^[80]. Die Schmelzpunkte und die Existenzbereiche der Mesphasen von 35 liegen höher als die der entsprechenden Komplexe; so tritt die smektische Phase von 35 ($n = 10$) zwischen 161 – 181 °C, die des Nickelkomplexes 34 ($M = Ni$, $n = 10$) zwischen 103 und 189 °C und die des Platinkomplexes 34 ($M = Pt$, $n = 10$) zwischen 140 und 202 °C auf.

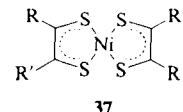
Die Elektronenacceptoreigenschaften der Dithiolene sind bemerkenswert. Darüber hinaus weisen sie ungewöhnliche elektronische Strukturen mit starken Absorptionsbanden ($\lambda_{max} > 750$ nm, $\epsilon > 25\,000$) auf. Die Nickeldithiolene 34 bilden mit den Tetrathiafulvalenen 36 zwar Mischkristalle, die



ebenfalls in smektischen und nematischen Phasen auftreten, jedoch keine Charge-Transfer-Komplexe, obwohl Verbindungen des Typs 36 starke Elektronendonatoren sind.

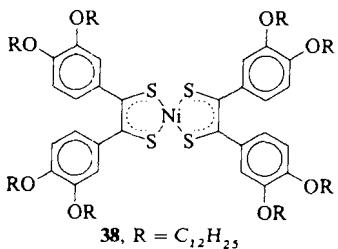
Wird 34 ($M = Ni$, $n = 4$) im Cyan biphenyl 4 ($n = 5$) gelöst, so erhält man einen im nahen Infrarotbereich dichroitischen Farbstoff, der in aktiv und passiv arbeitenden Laserapparaturen im Bereich nahe 800 nm verwendet wird. Sowohl die Löslichkeit als auch das Absorptionsvermögen dieses Komplexes waren denen des strukturell ähnlichen aber nicht-mesogenen Laserfarbstoffs $[Ni(3-Me_2NC_6H_3CSCSC_6H_5)_2]$ deutlich überlegen^[82].

Die analogen di- und tetrasubstituierten Nickeldithiolene 37 ($R = p-C_{12}H_{25}OC_6H_4$; $R' = H$ oder R), erstmals von



Strzelecka et al.^[83] hergestellt, wurden als discotische Mesogene beschrieben. Jedoch zeigen neuere Röntgenbeugungsuntersuchungen an 37 ($R = R' = p-C_nH_{2n+1}OC_6H_4$, $n = 9, 11$ und 13), daß Phasenübergänge zwischen verschiedenen Kristallformen ($K \rightarrow K'$) vorliegen und daß diese Verbindungen nicht mesogen sind^[84]. 1986 berichteten Ohta et al. daß die Tetra(alkoxyphenyl)-Verbindungen 37 ($R = R' = p-C_9H_{11}OC_6H_4$; $R = R' = p-C_{11}H_{23}OC_6H_4$) discotische Mesphasen bildeten; dieser Befund beruhte auf dem Auftreten eines Eutektikums bei Untersuchungen der Mischbarkeit der beiden Substanzen und auf Beobachtungen mit optischen Verfahren^[85]. Röntgenstrukturdaten zur Erhärtung dieses

Befunde liegen noch nicht vor. Man konnte jedoch mit Hilfe der Röntgenbeugung zeigen, daß die verwandten Nickeldithiolene **38** mit vier 3,4-Bis(dodecyloxy)phenyl-Substituen-



ten eine hexagonale, ungeordnete, columnar-discotische (D_{hd} -)Mesophase aufweisen^[86].

5.2. Dithiocarboxylato-Komplexe

Dithiocarboxylate RCS_2^{\ominus} und -xanthogenate $ROCS_2^{\ominus}$, die mit Metallen zu Vierringen des Typs MS_2C reagieren, sind mit Dithiolenen verwandt, die Fünfringe des Typs MS_2C_2 bilden. Untersuchungen an den Bis(4-alkoxydithiobenzoato)-Komplexen **39**, die von Maitlis et al. durchgeführt wur-

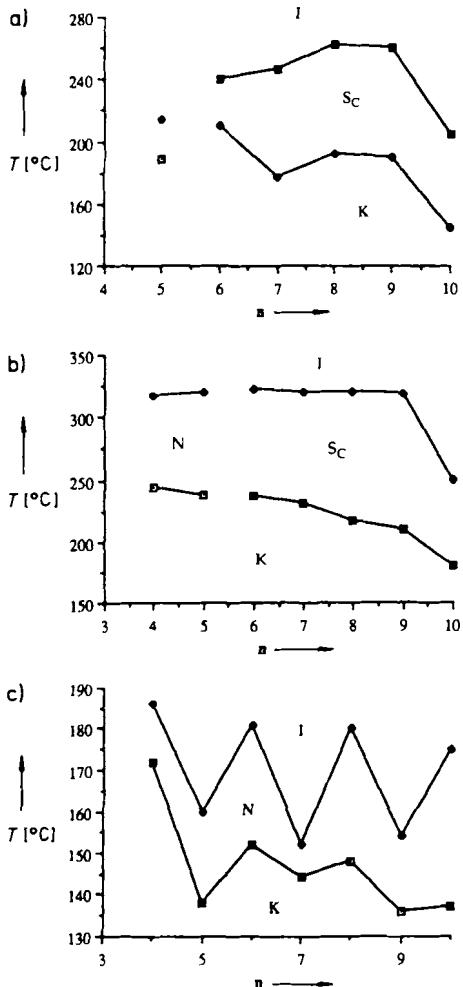
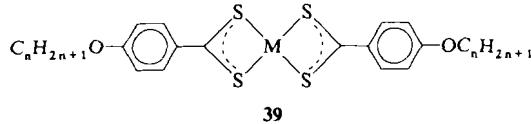


Abb. 19. Phasendiagramme von Komplexen des Typs **39**. a) M = Ni; □ K → N, ◆ K → S_c, □ S_c → I, ◇ N → I. b) M = Pd; □ K → N, ◆ N → I, □ K → S_c, □ S_c → I. c) M = Zn; □ K → N, ◆ N → I. Je nach Metall treten unterschiedliche Mesophasen auf (nach [87]).

den, ergaben, daß die Ni^{II}- und Pd^{II}-Komplexe mesogen sind (Abb. 19a und b)^[87, 88]. Mikroskopische und XD-DSC-Studien belegten das Auftreten von S_c-Mesophasen für Palladiumkomplexe **39** mit längerkettigen Liganden (z. B.



M = Pd, n = 8; 214–320 °C) und von N-Phasen im Falle von kürzerkettigen Liganden (n = 4, 5)^[18]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei den Nickelkomplexen **39** (M = Ni) erhalten.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Palladiumkomplexes **39** (M = Pd, n = 8; Abb. 20) ergab, daß im Kri-

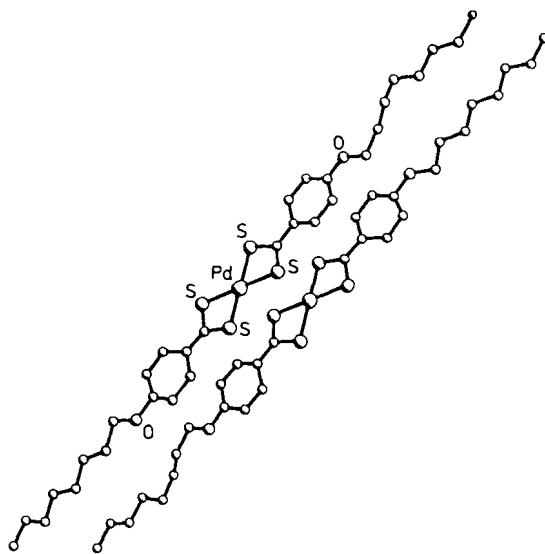


Abb. 20. Struktur eines Komplexes **39** im Kristall (M = Pd, n = 8; nach [88]).

stall monomere Einheiten vorliegen, die, ausgehend von den quadratisch-planar koordinierten Pd-Zentren (vier Pd-S-Bindungen mit einer Bindungslänge von 2.29–2.35 Å), über lange intermolekulare Pd···S-Kontakte (≥ 3.38 Å) locker zu Dimeren verknüpft sind^[88].

Die Struktur der unsubstituierten Bis(dithiobenzoato)-Zinkkomplexe (Abb. 21)^[89] suggeriert, daß sogar ein tetraedrisch umgebenes Metallzentrum die Bildung stäbchenförmiger

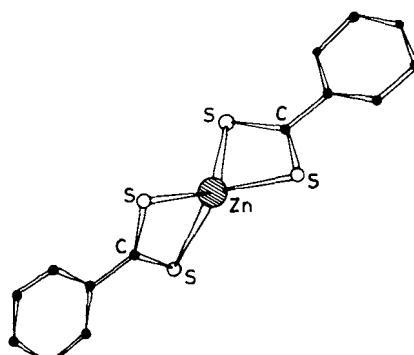


Abb. 21. Struktur von $[Zn(S_2CPh_2)_2]$ (nach [89]).

miger Mesogene fördert. Tatsächlich wurden bei den Zinkkomplexen **39** mit dialkoxy-substituierten Phenylringen Mesophasen beobachtet (Abb. 19c). Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß diese Komplexe, obwohl monomer in Lösung, im Festkörper zweikernig sind und dabei Achtringe des Typs $Zn_2S_4C_2$ bilden, in denen jedes Zinkatom die effektive Koordinationszahl fünf hat ($Zn-S$ 2.22–2.77 Å, Abb. 22)^[87, 88].

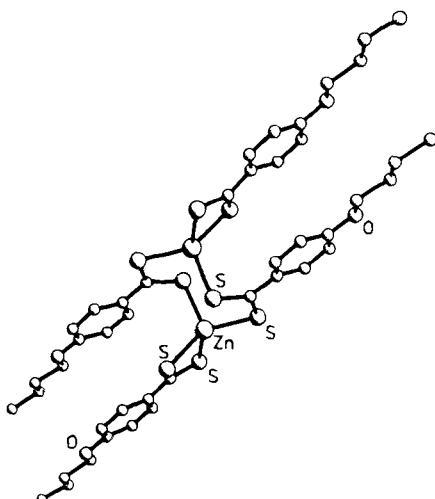


Abb. 22. Struktur eines Komplexes **39** im Kristall ($M = Zn$, $n = 4$; nach [88]).

Nach neueren Röntgenstrukturanalysen liegt in den verwandten Bis(4-alkoxydithiobenzoato)-Quecksilberkomplexen $[Hg(S_2CC_6H_4OR)_2]$ ($R = C_4H_9$ und C_8H_{17} ; nematische Phasen bei 178–192 °C bzw. 137–200 °C) eine komplizierte Koordinationsgeometrie als erwartet vor: zwei kürzere *trans*-Hg-S-Bindungen (2.41 Å) und zwei längere *trans*-Hg-S-Bindungen (2.96 Å) in derselben Ebene mit zwei zusätzlichen axialen, intermolekularen Hg···S-Verknüpfungen (3.36 Å, Abb. 23)^[90]. Auch hier ist das Metallzentrum wie

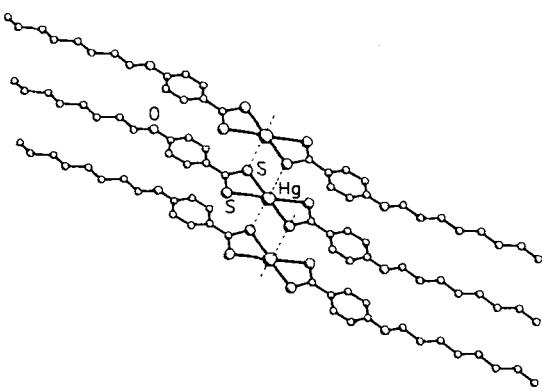
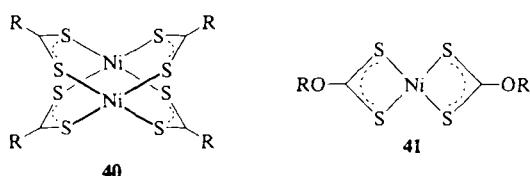


Abb. 23. Struktur eines Komplexes **39** im Kristall ($M = Hg$, $n = 8$).

schon beim Pd-Komplex (Abb. 20) planar und nicht tetraedrisch koordiniert. Neben der Eigenschaft, den Komplexen mesomorphen Charakter zu verleihen, bewirken die Alkoxyketten anscheinend auch eine Abnahme der Tendenz zu einer tetraedrischen Koordination des Metallzentrums.

Die Verwendung von **39** ($M = Ni$, Pd) in elektronischen Displays und thermischen Speichermedien ist mittlerweile patentiert^[91].

Die dimeren Tetrakis(*n*-alkyldithiocarboxylato)-Dinickelkomplexe **40** ($R = C_5H_{11}-C_{12}H_{25}$) zeigen monotrope, lamellare Mesophasen mit gebrochenen Fächertexturen^[92].



Die Identifizierung der Phasen wurde röntgendiffraktometrisch überprüft. Die entsprechenden monomeren Xanthogenate $[Ni(ROCS_2)_2]$ **41** ($R = CH_3$ bis $C_{12}H_{25}$) weisen ein komplexes Doppel- und Dreifachschmelzverhalten auf^[92].

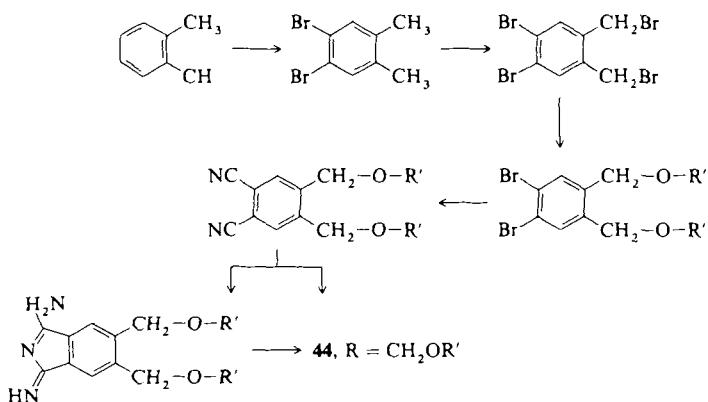
6. Metallomesogene mit N_4 -Makrocyclen und anderen Polyaminliganden

Angesichts der Vielfalt an Polyaminliganden überrascht es nicht, daß sie auch als Bestandteil von Metallomesogenen auftreten können. Die erstmals von Simon et al. in Paris^[93] untersuchten discotischen Metallophthalocyanine sind hierbei von besonderem Interesse.

6.1. Phthalocyanin-Komplexe

6.1.1. Cu-Phthalocyanine

Die discotischen Cu-Phthalocyanine **42** waren ursprünglich als eindimensionale Leiter konzipiert, es sind allerdings auch andere potentiell nützliche Anwendungen denkbar^[93]. Ein typischer Syntheseweg für eine solche Verbindung ist in Schema 2 dargestellt. **42** mit acht Dodecyloxymethylen-Sub-



Schema 2. Syntheseweg für Octakis(alkoxymethylen)phthalocyanine (nach [100]).

stituenten ($R = CH_2OC_{12}H_{25}$) zeigt zwischen 53 und ca. 300 °C eine stabile Mesophase; Röntgenbeugungsdaten deuten darauf hin, daß die Makrocyclen in einem Abstand von 4.5 Å in säulenartigen Strukturen gestapelt sind, wobei der

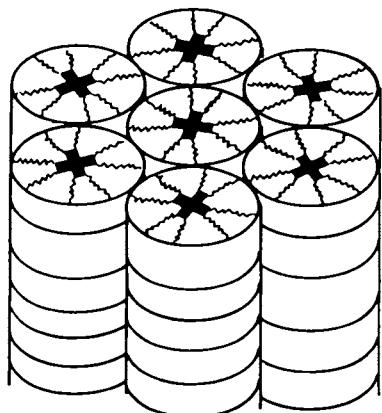
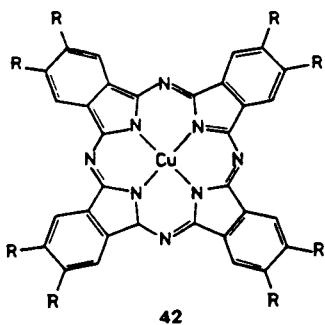


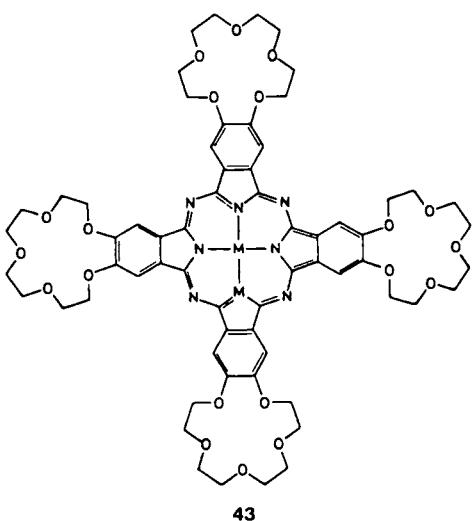
Abb. 24. Struktur der discotischen Mesophase von **42** ($R = \text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$). Die von der zentralen Einheit ausgehenden Zickzack-Ketten symbolisieren die Substituenten am Phthalocyaninring.

Abstand zwischen den einzelnen Säulen etwa 31 Å beträgt (Abb. 24)^[93].

Auch van der Pol et al.^[94] beobachteten bei den Komplexen **42** für $R = \text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ oder $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 6-11$)



discotische, columnare (D_{hd} -)Mesphasen. Die Übergangstemperaturen (wie auch die damit verbundenen Enthalpien und Entropien) unterscheiden sich nur wenig von denen der entsprechenden metallfreien Verbindungen. Röntgenbeugungsmessungen ergaben für den Abstand zwischen zwei Scheiben innerhalb eines Stapels einen Wert von 3.4 Å. Die Kupferphthalocyanine **43** ($M = \text{Cu}$) mit vier Benzo[15]kro-

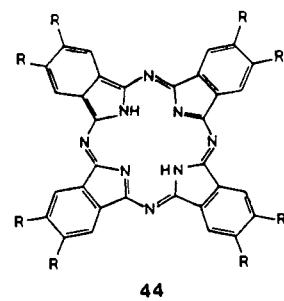


ne-5-Substituenten konnten ebenfalls hergestellt werden; beim „Stapeln“ dieser Komplexe entstehen Kanäle, die Ionentransport ermöglichen^[95].

Obwohl ESR-Spektren Hinweise auf eine hohe Elektronenbeweglichkeit innerhalb der Komplexe **42** ($R = \text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) gaben^[93], sind diese Verbindungen Halbleiter: Ihre Leitfähigkeiten in der Mesophase ähneln der des unsubstituierten und nicht-mesogenen Kupferphthalocyanins sehr ($\sigma = 6 \times 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$ bei 175 °C)^[94]; beim Übergang vom Festkörper in die Mesophase nimmt die Leitfähigkeit leicht ab. Die Leitfähigkeit lässt sich, wie häufig bei Isolatoren oder Halbleitern, durch Dotieren mit I_2 um mehrere Größenordnungen erhöhen^[94, 96].

Van der Pol et al. untersuchten auch die Lumineszenzeigenschaften von **42** ($R = \text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese sind durch einen jähnen Intensitätsabfall am Schmelzpunkt charakterisiert^[97].

Interessanterweise sind viele der metallfreien Phthalocyanine selbst discotisch; so ist z. B. **44** ($R = \text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$)



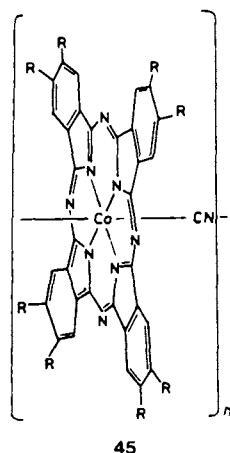
ganz ähnlich wie sein Kupferkomplex aufgebaut. Der Stapelabstand beträgt 4.5 Å und die Säulen bilden ein hexagonales Gitter mit einem Säulenabstand von 31.2 Å; Röntgendiffraktometrische Messungen am Phthalocyanin **44** ($R = 2\text{-EtC}_6\text{H}_{12}\text{OCH}_2$) zeigen eine nematische Phase^[93]. Viele weitere discotische, metallfreie Phthalocyanine wurden synthetisiert^[98].

Ein columnarer, cholesterischer Kupferkomplex **42** mit acht optisch aktiven Substituenten ($R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}^*\text{H}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$) am Phthalocyaninring wurde beschrieben^[99]. Die Mesphasen der chiralen Substanz und ihres achiralen Analogons (mit racemischen Substituenten $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$) unterscheiden sich; der chirale Komplex ist polymorph, während sein achirales Analogon nur eine Mesophase bildet.

6.1.2. Mn-, Co-, Ni- und Zn-Phthalocyanine

Komplexe des Phthalocyanins **44** ($R = \text{CH}_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$) zeigen unterhalb 100 °C Mesphasen^[100]; der Cobaltkomplex reagiert mit NaCN unter Polymerisation, wobei für das Produkt die Struktur **45** vorgeschlagen wird. Es sind auch discotische Zink- und Mangankomplexe von **44** ($R = \text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) bekannt^[101].

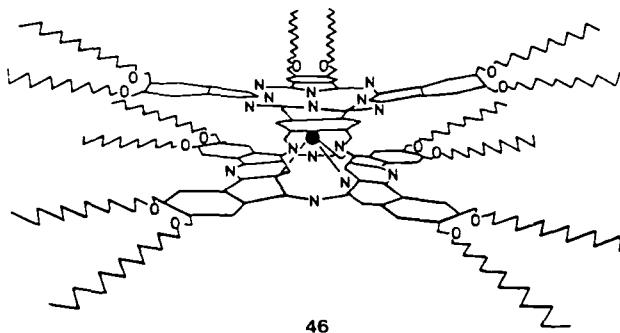
Man hat bereits den Einsatz von Flüssigkristallen in der Lasertechnologie erwogen. Sie sollen als Medien für Farbstoffe dienen, die Laserlicht absorbieren und so lokale Erhitzung bewirken können^[102]. Untersucht wurden die leuchtend farbigen Phthalocyanine, ihre Benzo-Homologen (die Naphthalocyanine), acht Kupferkomplexe, ein Nickel- und ein Zinkkomplex. Durch Einführung von Alkoxy-substituenten in der Nähe des zentralen Ringsystems lässt sich das



Absorptionsverhalten in weitem Umfang variieren; der Wechsel des Metalls eröffnet die Möglichkeit zur „spektralen Feineinstellung“. Darüber hinaus lösen sich die Stammverbindungen und die Metallkomplexe mit langen Alkylketten in nematischen Flüssigkristallen, was ebenfalls von Nutzen ist. Eine Vielzahl von Mesophasen tritt auf, wobei im Falle von Komplexen mit längerketigen Substituenten die Übergangstemperaturen wiederum unter 100°C liegen. Die Texturen der Mesophasen sind mit hexagonal-columnaren oder orthogonal-columnaren discotischen Mesophasen in Einklang.

6.1.3. Lu-Phthalocyanine

Simon et al. fanden, daß Bis(phthalocyaninato)lutetium ein molekularer Halbleiter ist. Discotische Mesophasen bilden sich bei den Komplexen **46** mit substituierten Phthalocyaninaten.



aninato-Liganden (allgemeine Formel $[\text{Lu}\{(\text{ROCH}_2)_8\text{C}'_{32}\text{H}_8\text{N}_8\}]_2$), gezeigt für $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind zwei Alkoxy-substituenten des oberen Ringes weggelassen). Dabei wurden sowohl die grünen Neutralverbindungen als auch die oxidierten roten Kationen als SbCl_6^{\ominus} - und BF_4^{\ominus} -Salze hergestellt. Die ionischen Verbindungen bilden die stabileren Mesophasen. Röntgenbeugungsuntersuchungen der Mesophase von **46** mit $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ deuten auf einen Abstand von 37 Å zwischen den Säulen hin, wobei die Repetitionseinheiten 7.3 Å dick sind; dieser Wert ist nicht unerwartet, da er der doppelte Dicke eines Phthalocyaninring entspricht (Abb. 25). Das Beugungsmuster ändert sich nicht, wenn man von Raumtemperatur auf die Temperatur des Klärpunkts erhöht. Dies läßt vermuten, daß Mesophase und Festkörper ähnlich aufgebaut sind. Die ESR-Signale der Neutralverbindung sind in der Mesophase

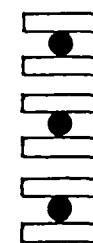
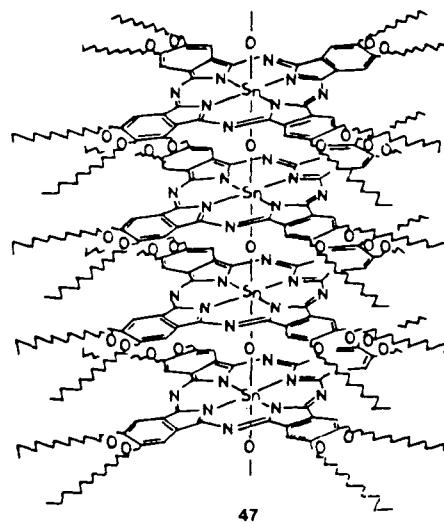


Abb. 25. Schematische Darstellung der Repetitionseinheiten der Bis(phthalocyaninato)lutetium-Derivate **46**.

verbreitert; der magnetische Zustand der oxidierten Form ist noch unklar. Die neutrale Form von **46** ($\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$) weist im Festkörper und in der Mesophase ähnliche elektrische Eigenschaften auf (Leitfähigkeit $1.8 \times 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 10⁴ Hz); durch Oxidation läßt sich die Leitfähigkeit jedoch erhöhen. Man schätzt, daß die Hüpfwahrscheinlichkeit (hopping probability) eines Elektrons bei gleicher Aktivierungsenergie innerhalb der Säulen um das 10⁷fache größer ist als zwischen den Säulen.

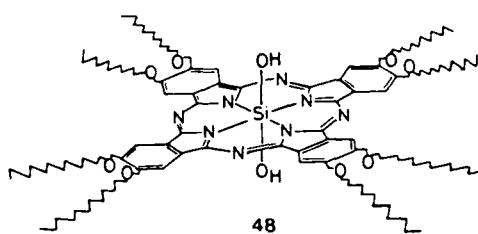
6.1.4. Si-, Sn- und Pb-Phthalocyanine

Simon et al. synthetisierten auch columnare Phthalocyanine, die durch Spacer des Typs O-Si-O^[104] oder O-Sn-O^[105] verbunden sind. Der oligomere Zinnkomplex **47** zeigt zwi-

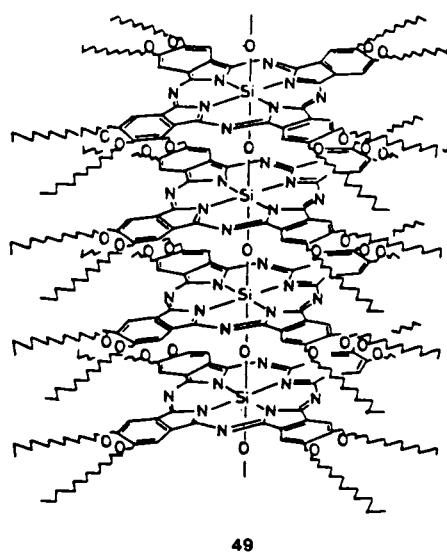


schen 59 und 114°C eine columnare Mesophase; Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben eine orthogonale Packung der Säulen (Säulenabstand 25.2 und 30.7 Å) mit einem Metall-Metall-Abstand von wahrscheinlich 3.85 Å^[105]. Die flüssige, isotrope Phase wandelt sich langsam in eine hochviskose, anisotrope Substanz mit einem polymeren {-O-Sn-}_n-Gerüst um, die ihrerseits bei 290°C isotrop wird.

Das Si-Phthalocyanin **48** bildet zwischen Raumtemperatur und 300°C D_{hd} -Mesophasen. Erhitzt man den Komplex



an Luft, so tritt bei 180 °C Wasserabspaltung und Oligomerisierung zu Dimeren, Trimeren und höheren Oligomeren wie **49** ein^[104].



Auch Sn^{II} und Pb^{II} bilden eine Reihe von Komplexen wie die eben skizzierten^[106]. Der Sn^{II}-Komplex lässt sich leicht zum Sn^{IV}-Komplex **47** oxidieren. Der Bleikomplex bildet columnare discotische Flüssigkristalle mit Säulenabständen von 26.9 Å (Alkoxymethylen-Substituent: C₈H₁₇OCH₂), 31 Å (C₁₂H₂₅OCH₂) und 36 Å (C₁₈H₃₇OCH₂). Die Mesophase ist bis zu einer Temperatur von –45 °C stabil; die Röntgenstrukturdaten deuten auf Dimere, die antiferroelektrisch gekoppelt sind (Abb. 26)^[107].

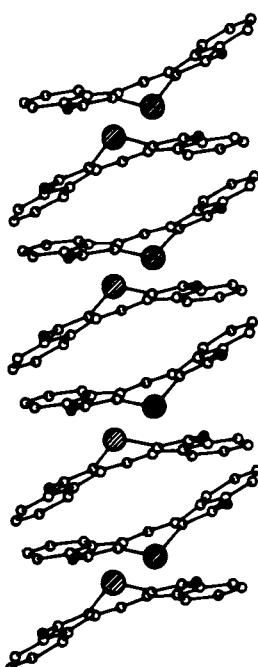
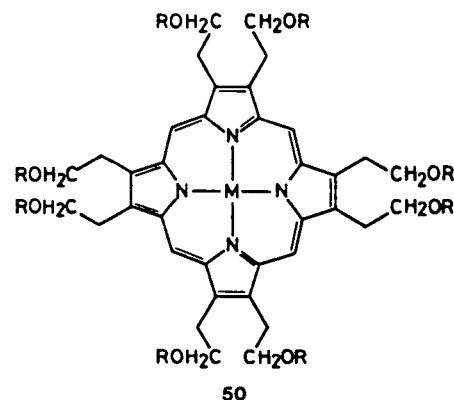


Abb. 26. Seitenansicht der für Pb-Phthalocyanin vorgeschlagenen Struktur. Die antiferroelektrische Kopplung der Pb-Atome (Ø) wird verdeutlicht (nach [107]).

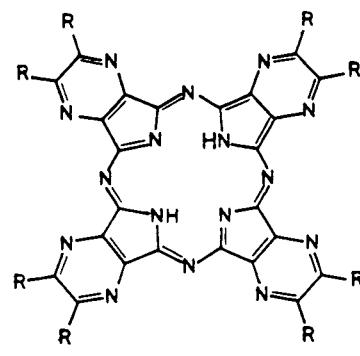
6.2. Komplexe mit anderen N₄-Makrocyclen

Die mesogenen, metallhaltigen Porphyrinkomplexe **50** (R = C_nH_{2n+1}, n = 4, 6, 8, 10; M = Cu, Cd, Zn und Pd)



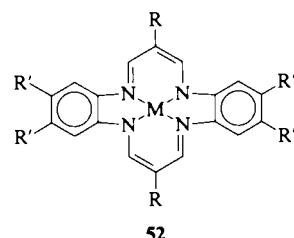
sind ebenso bekannt wie auch einige nicht-mesogene Komplexe, die beim Mischen mit langkettigen Alkanen oder n-Alkyhalogeniden monotope Mesophasen bilden^[108].

Das scheibenförmige Tetrapyrzinoporphyrazin **51** (R = C₁₂H₂₅) und der entsprechende Kupferkomplex zeigen



discotische Mesophasen (Röntgenstrukturanalyse)^[109]. Obwohl sich die Struktur des Liganden von dem seines Kupferkomplexes nur wenig unterscheidet, ändert sich doch der mesomorphe Charakter. Der Ligand weist zwischen 118 °C und der Zerfallstemperatur 238 °C eine D_{hd}-Mesophase auf, während der Kupferkomplex zwischen 114 °C und der Zerfallstemperatur 288 °C eine orthogonale, ungeordnete, columnare (D_{rd}-)Mesophase bildet.

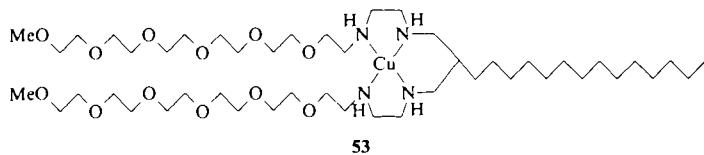
In einer Patentschrift wurde über die Bildung discotischer Mesophasen bei den Dibenzotetraza[14]annulen **52** be-



richtet. Die Komplexe, die zweiwertiges Ni, Pd, Pt, Co oder Cu enthalten können, wurden zur Verwendung in elektro- oder thermooptischen Displays vorgeschlagen^[110].

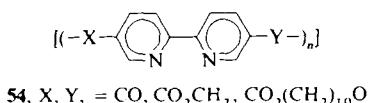
6.3. Weitere Amin-Komplexe

Die „Annelide“ $C_{16}H_{33}CH\{CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2-CH_2O)_6Me\}_2$ bilden mesogene Kupferkomplexe wie **53**^[111].



Zwischen 77 und 95 °C sind die hydrophilen und die hydrophoben Gruppen in einem quasi-flüssigen Zustand, die polaren Kopfgruppen dagegen verbleiben in einer zweidimensionalen kristallinen Anordnung. Simon et al. haben für diese lamellaren Phasen, die eine Stellung zwischen dem kristallinen Festkörper und dem Flüssigkristall einnehmen, den Begriff „Tegma“-Kristalle geprägt. Die ESR-Spektren von **53** in der Mesophase, im Festkörper und in Lösung deuten jeweils auf eine schwache magnetische Kopplung zwischen den Kupferatomen hin^[112].

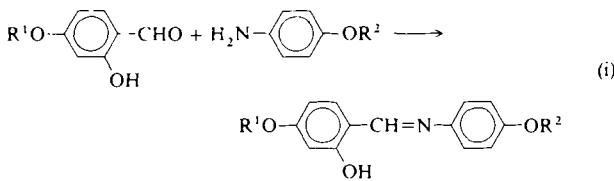
Die 5,5'-verknüpften 2,2'-Bipyridine **54** sind ungewöhnliche thermotrope Polymere; durch Komplexierung von Me-



tallen wie Fe^{II}, Cu^I oder Cu^{II} entstehen Metallomesogene^[113].

7. Metallomesogene mit Salicylaldiminliganden

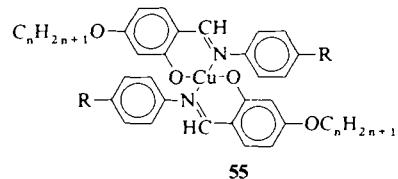
Die Schiff-Basen, die sich von substituierten Salicylaldehyden ableiten, sind vielseitig einsetzbare Liganden und bilden mit vielen Metallen (*N*-*O*-)Chelatkomplexe. Die Synthese dieser Liganden für den Aufbau thermotroper Flüssigkristalle erfolgt üblicherweise durch Kondensation der entsprechenden, von 2,4-Dihydroxybenzaldehyd abgeleiteten, 4-substituierten Ether mit einem 4-substituierten Anilin oder einem anderen primären Amin [Gl. (i)]; viele dieser Ligan-



den sind selbst mesogen (nematisch). Ihre Metallkomplexe lassen sich in guten Ausbeuten herstellen, der Cu-Komplex z. B. durch Umsetzung des Salicylaldimis mit Kupfer(II)-acetat in siedendem Ethanol.

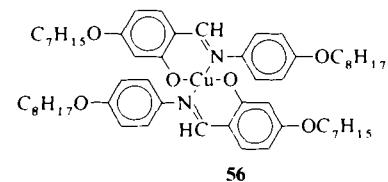
7.1. Cu-, Ni- und Pd-Komplexe der Typen $[M(N_1O_1)_2]$ und $[M(N_2O_2)]$

Fast alle der paramagnetischen Salicylaldimin-kupfer(II)-Komplexe **55** [$n = 1, 3, 5-8$; $R = C_mH_{2m+1}$ ($m = 2, 8, 12$), F, Cl]



$O_2CC_6H_4OC_{12}H_{25}]$, über die Ovchinnikov et al. 1984 erstmals berichteten, zeigen smektische Mesophasen^[114, 115]. Galyametdinov et al. fanden jedoch für $n = 7$ und $R = O_2CC_6H_4OC_{12}H_{25}$ nematische Mesophasen^[116].

Kalorimetrische und lichtmikroskopische Untersuchungen ergaben, daß der Komplex **56** S_A- und S_C-Mesophasen



(142–157 bzw. 157–165 °C) bildet. ESR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß sowohl in verdünnter Toluollösung als auch in der isotropen Flüssigkeit ein leicht verzerrter, quadratisch-planarer Komplex mit *trans*-Konfiguration vorliegt^[117]; einige dieser planaren Moleküle sind jedoch in der Mesophase tetraedrisch verzerrt. Daraus schloß man auf eine heterogene Mesophase, in der die planaren Komplexe die smektische Phase bilden, während die tetraedrischen Komplexe in mikroskopisch kleinen, isotropen Tröpfchen konzentriert sind.

Die Röntgenstrukturanalyse des mesogenen Komplexes **57** ($n = 4$, $R = p-C_6H_4C_6H_{13}$) ergab, daß das Molekül aufgrund einer gegenseitigen Verdrehung der *N*-Aryl- und der Benzoyl-Einheiten eher lattenförmig als scheibenförmig ist (Abb. 27)^[118]. Das Kupferatom ist verzerrt quadratisch-py-

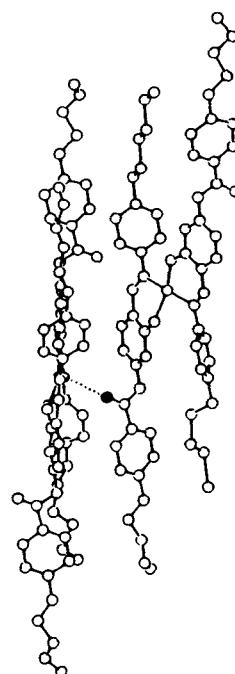
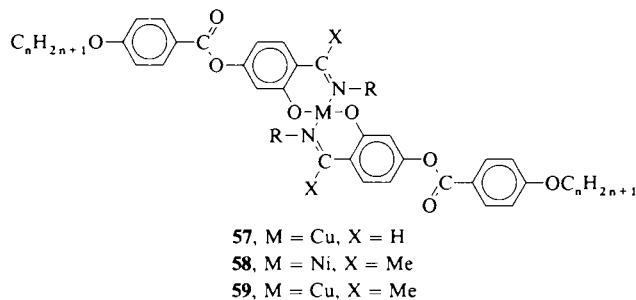


Abb. 27. Struktur eines Komplexes **57** ($n = 4$, $R = p-C_6H_4C_6H_{13}$) im Kristall. Deutlich zu erkennen ist die schwache axiale Koordination (gepunktete Linie) des Carbonyl-O-Atoms (schwarz) an das benachbarte Kupferzentrum (nach [118]).

ramidal koordiniert, mit einem Torsionswinkel von 22° zwischen den Ebenen der beiden Cu-N-O-Chelatringe; zusätzlich tritt noch eine schwache axiale Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe der Esterfunktion des Nachbarmoleküls auf (Cu···O-Abstand 3.04 Å). Diese Verbindung zeigt bei $T > 223^\circ\text{C}$ eine nematische Phase und ist auch Modell für eine Reihe von Komplexen des Typs **57**, die am Stickstoff



einen 4-Ethoxyphenylsubstituenten tragen, ähnlich geformt sind und S_c- und N-Phasen bilden (Tabelle 5). Wiederum bilden auch in dieser Reihe Komplexe mit kleinerem n (6–

Tabelle 5. Übergangstemperaturen [°C] der mesomorphen Kupfer(II)-Komplexe **57** (R = 4'-EtOC₆H₄) [118].

Komplex		Mesophasen	
	S _c	N	I
<i>trans</i> -[Cu{C _n H _{2n+1} C ₆ H ₄ (O)CH=NR} ₂] 57			
n = 6	222	274 [a]	
n = 7	211	272 [a]	
n = 8	–	201	275 [a]
n = 9	–	192	262 [a]
n = 10	–	189	271 [a]
n = 11	181	185	268 [a]
n = 12	178	204	264 [a]
n = 14	170	230	260 [a]
n = 16	162	–	256
n = 18	156	–	251

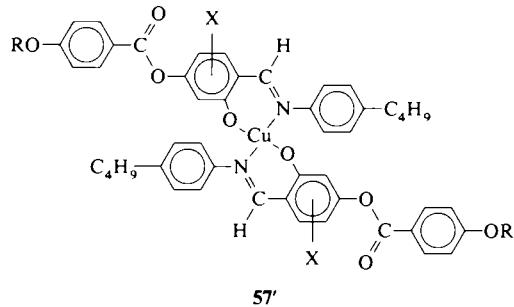
[a] Wird klar unter (teilweiser) Zersetzung.

10) nematische und jene mit n = 11, 12 oder 14 nematische und S_c-Phasen, Komplexe mit n = 16 oder 18 dagegen nur S_c-Phasen.

Die von *n*-Alkylaminen abgeleiteten Cu^{II}- und Ni^{II}-Komplexe **57** und **58** (R = C_mH_{2m+1}, m = 1–10) bilden hauptsächlich nematische Mesophasen, während die von Arylaminen (R = 4-C₆H₄OC_nH_{2n+1}; n = 1–6, 8, 10, 14) abgeleiteten Verbindungen größtenteils smektische Mesophasen zeigen^[119, 120]. Die Nickelkomplexe sind thermisch stabiler, die Kupferkomplexe schmelzen jedoch bei niedrigerer Temperatur. Die Nickelkomplexe sind diamagnetisch und daher quadratisch-planar.

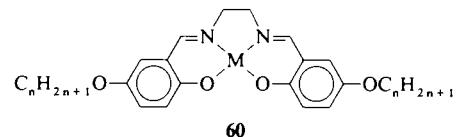
Alle von 2,4-Dihydroxybenzaldehyd abgeleiteten Kupferkomplexe **57** (X = H, Me; R' = Me, *n*-C₁₀H₂₁, *p*-C₆H₄OC₁₀H₂₁) bilden nematische oder S_c-Phasen, während die Komplexe des 2,5-Dihydroxybenzaldehyds nur dann mesogen sind, wenn sich die Imineinheit von Methylamin ableitet^[121]. Die Stabilität der nematischen Phase von **57** (R = Me) nimmt mit zunehmendem n ab; bei n = 14 wird lediglich eine S_c-Phase beobachtet^[122]. Auch bei den Komplexen des Typs **57'** mit X = Halogen werden nematische Mesophasen beobachtet^[123].

Die Mesophasen der Komplexe **55** (R = C₄H₉, n = 7, 12) wurden mit Röntgenbeugung untersucht; sie zeigen smekti-



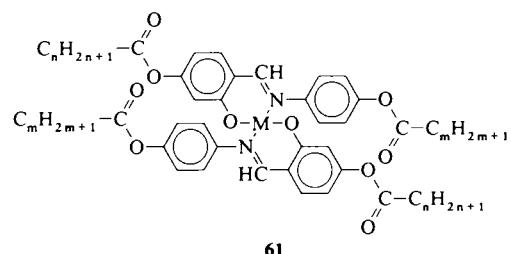
sche Phasen, während die freien Liganden nur nematische Mesophasen bilden^[124]. Auch liegen Hinweise auf miteinander verzahnte (interdigitated) Schichten teilweise geschmolzener Ketten vor sowie auf eine mögliche Kopplung von Paaren von Kupferatomen innerhalb der smektischen Schichten. Die smektischen und nematischen Phasen von **57** (R = Me, C₁₀H₂₁ und C₁₀H₂₁OC₆H₄) wurden ebenfalls röntgendiffraktometrisch untersucht^[125].

Auch andere Salicylalimine wurden zur Synthese mesogener Kupfer- und Nickelkomplexe eingesetzt. So ergeben die von 5-Alkoxy-2-hydroxybenzaldehyden abgeleiteten Bis(salicylidene)ethyleniamin (H₂salen)-Liganden die Komplexe **60** (M = Cu, Ni; n = 4–8), die sämtlich hochschmel-



zende S_A-Phasen aufweisen^[126]. Im Gegensatz dazu sind die verwandten Komplexe mit *N*-Methyl-Alkoxy-salicylalimine-Liganden des Typs [M{ROC₆H₃(O)CH=NMe}₂], denen die „Ethlenbrücke“ fehlt, nicht mesogen.

Auch im Fall der Kupfer- und Palladiumkomplexe **61** konnte man smektische Mesophasen, und zwar hauptsäch-



lich S_c-Mesophasen, nachweisen^[127]. Die Schmelz- und Klärtemperaturen der Palladiumkomplexe liegen erheblich höher als die der entsprechenden Kupferkomplexe. Kristallstrukturen sind von Komplexen mit beiden Metallen bekannt; sowohl bei Pd^{II} als auch bei Cu^{II} liegt quadratisch-planare Koordination vor (Abb. 28)^[128]. Die „prosmektische“ Packung der Kupferkomplexe im Kristall d. h. in Schichten, deren Hauptachsen um ca. 60° gegen die Schichtebene geneigt sind, erklärt, warum diese Komplexe keine discotischen Mesophasen bilden. Vergleichende Studien wurden an den Kupfer-, Nickel- und Palladiumkomplexen **57** und **58** durchgeführt. Keiner der Nickelkomplexe ist mesogen, die entsprechenden Kupferkomplexe bilden dagegen nematische (und in manchen Fällen smektische) Mesophasen; die beiden Palladiumkomplexe zeigen sowohl smektische als auch nematische Mesophasen^[127].

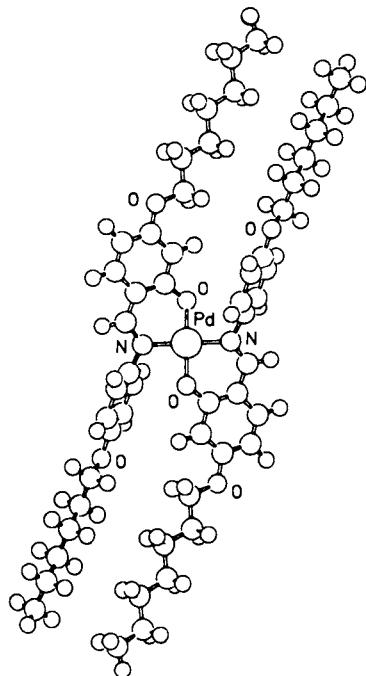
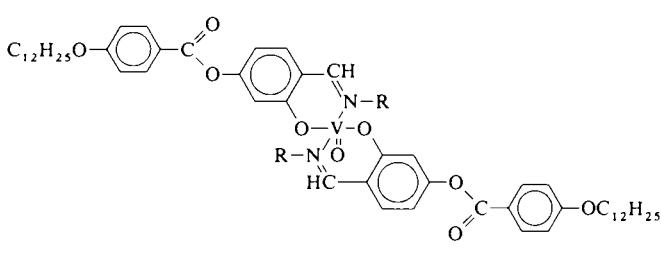


Abb. 28. Molekülstruktur des Pd-Salicylaldiminkomplexes **61** ($m = 6, n = 7$) (nach [128]).

7.2. VO- und Fe-Komplexe des Typs $[M(N_1O_1)_2]$

Von den Komplexen des Typs **61** mit veresterten Salicylaldiminato-Liganden ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{VO}$ und Pd)^[129] sind die Zn-, Co- und Ni-Komplexe nicht mesomorph, die Cu-, VO- und Pd-Komplexe ($m = 8, n = 7$) dagegen bilden smektische Mesophasen: S_c -Phasen ($\text{Cu}: 142\text{--}156^\circ\text{C}$, $\text{VO}: 151.8\text{--}170^\circ\text{C}$, $\text{Pd}: 164.5\text{--}198^\circ\text{C}$) und S_A -Phasen ($\text{Cu}: 156\text{--}165^\circ\text{C}$, $\text{VO}: 170\text{--}179.8^\circ\text{C}$, $\text{Pd}: 198\text{--}209^\circ\text{C}$). Das Ausbleiben von Mesophasen wird im Fall der Ni- und Co-Komplexe der durch ESR- und UV/VIS-Spektroskopie ermittelten tetraedrischen Umgebung des Metalls zugeschrieben. Die Umgebung der Cu- und Pd-Zentren ist quadratisch-planar, während die der VO-Einheit quadratisch-pyramidal ist^[130].

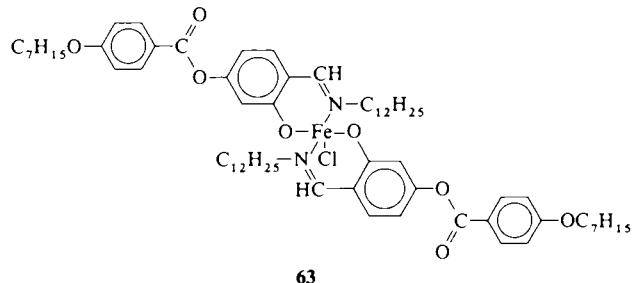
1984 wurde erstmals über die Darstellung eines Vanadylkomplexes einer Schiff-Base berichtet^[130]. Die Komplexe **62**



62

($R = \text{Me}, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, C_{10}\text{H}_{21}$ und $p\text{-AlkylOC}_6\text{H}_4$) bilden nematische (z. B. für $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ $109\text{--}131^\circ\text{C}$) und auch smektische Mesophasen^[131]. Die geringe Viskosität der Mesophasen erlaubt eine leichte Umorientierung der Moleküle in einem Magnetfeld; die Orientierung im abgekühlten Festkörper bleibt dagegen erhalten.

Der kürzlich von Galyametdinov et al. beschriebene mesogene Eisen(III)-Komplex **63**^[132] ist paramagnetisch (ESR-



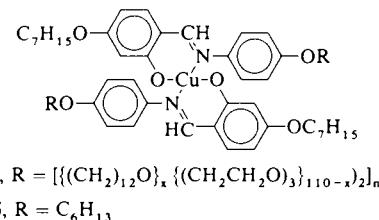
63

Parameter: $g_1 = 2.096, g_2 = 4.30$) und zeigt eine S_A -Phase ($85\text{--}151^\circ\text{C}$).

Obwohl die vorhandenen Daten noch längst nicht ausreichen, hat es doch den Anschein, als ob sich Mesophasen genau dann bilden, wenn die Salicylaldimin-Einheit des Liganden und das Metallatom coplanar sind oder zusätzlich noch eine axiale Wechselwirkung vorliegt, d. h. das Metallatom quadratisch-pyramidal umgeben ist; im Falle tetraedrischer Koordination treten keine Mesophasen auf. Die am genauesten untersuchten Komplexe dieses Typs, die Cu^{II}-Verbindungen, bilden bei Vorliegen kurzer Alkoxy-substituenten bevorzugt nematische Mesophasen, während längere Alkoxy-substituenten meist zu smektischen Mesophasen führen.

7.3. Polymere Flüssigkristalle auf der Basis von Salicylaldiminliganden

Carfagna et al.^[133] berichteten über Synthese und Eigenschaften von Verbindungen des Typs **64**, d. h. Komplexen, die als Liganden Schiff-Basen mit gemischt-polymeren Ethylenoxy-Dodecandiol-Seitenketten aufweisen, sowie über den monomeren Komplex **65**. Dieser bildet eine klare S_A -Mesophase,



64, $R = [\{(CH_2)_{12}O\}_x \{(CH_2CH_2O)_3\}_{110-x}]_n$

65, $R = C_6H_{13}$

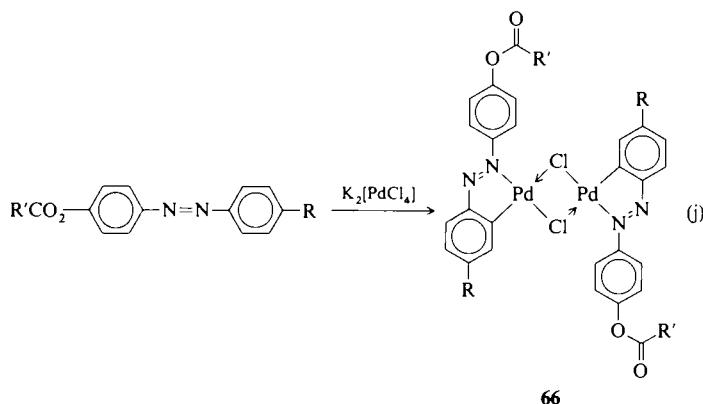
phase, die Polymere hingegen sind monotrop und bilden vermutlich ebenfalls eine S_A -Mesophase. In Lösung gibt es jedoch Anzeichen für Depolymerisation. Verwandte polymere Kupferkomplexe mit Liganden vom Salen-Typ sind ebenfalls mesogen^[134].

8. Cyclometallierte Mesogene

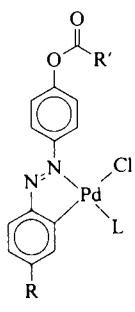
Bis heute kennt man lediglich palladiumhaltige cyclometallierte Mesogene. Da jedoch auch viele andere Metalle stabile cyclometallierte Verbindungen bilden, handelt es sich hier wohl um ein recht vielversprechendes Gebiet für zukünftige Entwicklung.

8.1. Komplexe mit Azobenzolderivaten

Ghedini et al. in Kalabrien synthetisierten die Flüssigkristalle **66** ($R = \text{EtO}$ oder Et ; $R' = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}$ und



$(CH_2)_8CH=CH_2$ durch Cyclopalladierung der entsprechenden 4,4'-substituierten Azobenzolderivate mit K_2PdCl_4 in wäßrigem Dioxan ($25^\circ C$, eine Woche) [Gl. (j)]^[135]. Diese zweikernigen, chloroverbrückten Komplexe bilden beim Schmelzen, typischerweise bei ca. $200^\circ C$, nematische Mesophasen, d. h. bei deutlich höheren Temperaturen sowie in einem engeren Bereich als die jeweiligen freien Liganden: so liegt beispielsweise der Existenzbereich der nematischen Mesophase des Liganden $EtOC_6H_4N=NC_6H_4O_2CC_6H_{13}$ bei 59 – $112^\circ C$, während die des von ihm abgeleiteten Pd-Komplexes zwischen 190 und $205^\circ C$ stabil ist. Die monomeren Komplexe **67** ($L = PPh_3$), die durch Spaltung von **66** mit

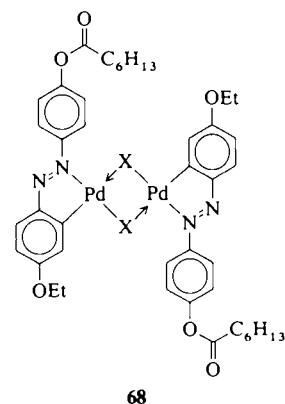


67

PPh_3 erhalten werden, sind nicht mesogen; jedoch bilden die Aminaddukte **67** ($L = Pyridin$ oder $Chinolin$) smektische und nematische Mesphasen^[136]. Das Addukt mit dem planaren Chinolinliganden zeigt bereits zwischen 136 und $151^\circ C$ eine S_A - und zwischen 151 und $180^\circ C$ eine nematische Mesophase; wie wichtig die Geometrie des Aminliganden ist, zeigt sich daran, daß das Addukt mit Anilin nicht mesogen ist und sich bei 173 – $175^\circ C$ einfach zersetzt. Die dimeren Komplexe **66** zeigen in der Mesophase eine hohe Doppelbrechung^[135].

Die drei μ -Halogeno-Komplexe **68** weisen ähnliche nematische Mesphasen auf, wobei die Schmelztemperaturen in der Reihenfolge $X = I > Br > Cl$ niedriger werden^[136]. Der Chlorokomplex bildet lediglich eine nematische Mesophase (190 – $205^\circ C$), während der Bromokomplex enantiotrope S_A - (210 – $215^\circ C$) und N -Phasen (215 – $250^\circ C$) sowie eine monotrope S_B -Phase zeigt; der Iodokomplex bildet eine enantiotrope S_A - (220 – $225^\circ C$) und eine nematische Mesophase (225 – $230^\circ C$).

Die Arbeitsgruppe in Kalabrien konnte auch zeigen, daß zur Synthese mesogener Komplexe nicht notwendigerweise mesogene Azobenzol-Liganden erforderlich sind; allerdings bilden sich in diesem Fall nur monotrope Materialien^[137].



So zeigt der von $C_{12}H_{25}OC_6H_4N=NC_6H_5$ abgeleitete Komplex beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit eine smektische Mesophase (150 – $136^\circ C$).

Auch andere nematogene, cyclopalladierte 4,4'-Azobenzolderivate sind bekannt^[138]; ein von 4,4'-Dimethoxyazobenzol abgeleiteter Komplex wurde auch röntgenographisch charakterisiert (Abb. 29)^[139].

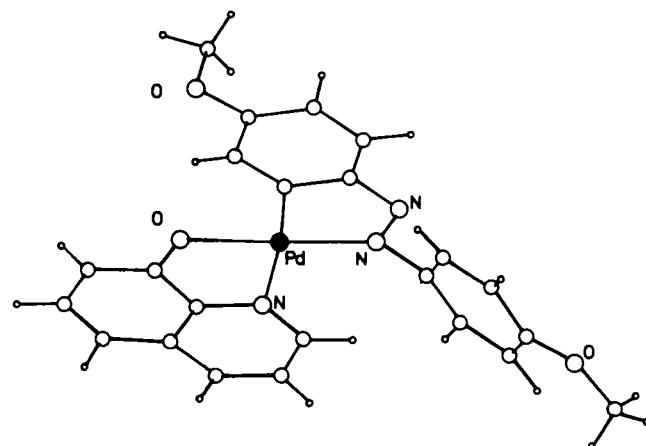
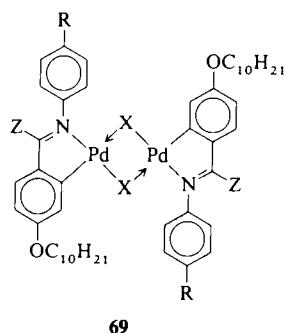


Abb. 29. Struktur des nicht-mesomorphen, cyclopalladierten Komplexes, der aus dem mit 4,4'-Dimethoxyazobenzol und 8-Hydroxychinolin gebildeten $PdCl$ -Addukt entstanden ist (nach [139]).

8.2. Arylimin-Komplexe

Espinet et al. in Spanien haben die mesogenen Komplexe **69** ($X = Cl, Br, SCN, MeCO_2$; $Z = H, R = C_{10}H_{21}$ oder $C_{10}H_{21}O$; $Z = Me, R = C_{10}H_{21}$ und **70** ($X = H, Halogen, OCOR, CN, NO_2, CF_3$ etc.) aus den entsprechenden Schiff-Basen und $Pd_3(OAc)_6$ hergestellt^[140].



Die Komplexe **69** zeigen für $X = \text{Cl}$, Br und SCN smektische Mesophasen (üblicherweise S_A -Phasen; siehe Tabelle 6), die acetatoverbrückten Komplexe sind in der Regel nicht

Tabelle 6. Übergangstemperaturen [$^\circ\text{C}$] mesomorpher, *orthopalladiierter Iminoarene* **69** ($\text{R} \approx \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $Z = \text{Me}$) [140].

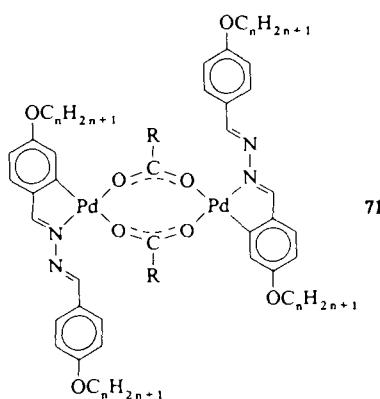
Komplex 69	S_c	Mesophasen S_A	I
$\text{X} = \text{Cl}$	112.4	135.0	237.6 [b]
$\text{X} = \text{Br}$	-	102.6	241.2
$\text{X} = \text{SCN}$	-	166.6	219.6
$\text{X} = \text{MeCO}_2$		(160.0) [a]	169.9

[a] Monotrope Mesophase. [b] Wird klar unter (teilweiser) Zersetzung.

mesogen. Man hat angenommen, daß die Ursache hierfür, im Gegensatz zu den planaren Anordnungen im Fall anderer verbrückender Liganden, in der Nichtplanarität der Komplexe mit Di- μ -acetato-Verknüpfung liegt. Auch bei dieser Komplexreihe sind die Schmelz- und insbesondere auch die Klärtemperaturen beträchtlich höher als bei den freien Liganden; z. B. liegen die Phasenübergänge für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ bei 53.3 ($\text{K} \rightarrow S_F$), 84.4 ($S_F \rightarrow S_A$) und 89.1 $^\circ\text{C}$ ($S_A \rightarrow I$), und beim entsprechenden Di- μ -chloro-Komplex bei 112.4 ($\text{K}' \rightarrow S_c$), 135.0 ($S_c \rightarrow S_A$) und 237.6 $^\circ\text{C}$ ($S_A \rightarrow I$, Zersetzung; Tabelle 6). Die Chlorokomplexe **70** verhalten sich ähnlich; wiederum sind die Acetate nicht mesogen.

8.3. Diarylazin-Komplexe

Im Gegensatz zu den oben genannten Verbindungen bilden die von den symmetrischen 4,4'-Bis(alkoxybenzyliden)azinen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{N}-\text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 7-10$, $12, 14$) abgeleiteten Di- μ -acetato-Komplexe **71** ($\text{R} = \text{Me}$) S_c -



Mesphasen (in zwei Fällen auch N-Mesphasen). Die μ -Acetatoliganden zwingen den Komplexen eine nicht-planare Geometrie auf, wodurch ein neuartiger Strukturtyp entsteht, bei dem die Moleküle die Form eines „aufgeschlagenen Buches“ haben sollen [141].

Durch die Umsetzung des zu **71** analogen Di- μ -chloro-Komplexes ($n = 10$) mit $\text{MeC(H)ClCO}_2\text{Na}$ entsteht ein optisch aktiver Komplex **71** ($\text{R} = \text{C}^*\text{Me(H)Cl}$; Abb. 30). NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß das Produkt aus einer Mischung der *trans*- $\Delta R, R$ -, *trans*- $\Delta R, R$ - und *cis*- R, R -Isomere besteht [142]. Der Komplex zeigt eine

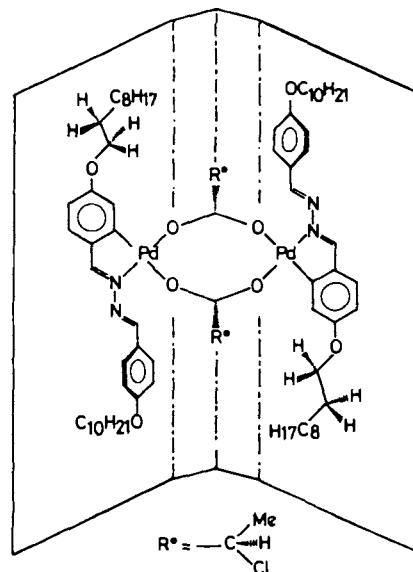


Abb. 30. Der Strukturvorschlag für den optisch aktiven Komplex **71** erinnert an ein „aufgeschlagenes Buch“. Der Komplex zeigt eine ferroelektrische Phase (nach [142]).

enantiotrope S_c -Mesophase ($102-119$ $^\circ\text{C}$) und ist somit das erste metallorganische Ferroelektrikum. Allerdings ist das elektrooptische Verhalten wegen der hohen Viskosität dieses Materials erheblich langsamer als bei organischen, calamitischen S_c^* -Mesphasen. Die hohe Viskosität ist möglicherweise durch die sperrige Form des Moleküls bedingt.

Auch andere μ -Carboxylato-Komplexe des Typs **71** ($n = 10$, $\text{R} = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$) sind untersucht worden [143]. Kurzkettige Substituenten ($m = 1-3$) führen zu S_c - und N-Mesphasen, während für $m = 4$ enantiotrope N-Mesphasen und für $m = 7-9$ monotrope N-Mesphasen beobachtet werden. Noch komplexeres Verhalten tritt bei $m \geq 10$ auf; man findet sowohl monotrope S_c - und N-Mesphasen als auch enantiotrope N-Mesphasen. Diese Effekte sollen aus einer Störung der molekularen Packung entstehen, was durch Röntgenstrukturdaten erhärtet wird.

9. Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften

Die Untersuchung von Metallomesogenen steckt noch in den Kinderschuhen. Noch viele Informationen müssen zusammengetragen werden, bevor man ähnliche Beziehungen aufstellen kann wie bei den organischen Mesogenen. Viele Metallomesogene sind farbig, was in Verbindung mit den verhältnismäßig hohen Schmelzpunkten die optische Identifizierung der Phasen erschweren kann. Aufgrund der hohen Viskosität sind smektische, discotische und ungeordnete kristalline Phasen manchmal leicht zu verwechseln; es ist also unumgänglich, bei der Identifizierung von Mesphasen auf zusätzliche analytische Verfahren zurückzugreifen. Das Phasenverhalten muß eindeutig bestimmt werden, wozu der verstärkte Einsatz der Kleinwinkel-Röntgenbeugung bei Untersuchungen von Mesphasen notwendig ist.

Weiterhin sind die exakten Geometrien vieler doch recht einfacher Metallkomplexe noch unbekannt, d. h. auch Ein-kristall-Röntgenstrukturanalysen sind notwendig. Die in der Organischen und Anorganischen Chemie so weitverbreiteten

Methoden der Strukturzuweisung durch spektroskopische Verfahren, durch Extrapolation und Analogieschlüsse zu bereits bekannten Strukturen sind im Fall der Metallomesogene nicht immer ganz verlässlich.

Die in diesem Übersichtsartikel zusammengetragenen Informationen lassen jedoch die folgenden Verallgemeinerungen zu:

Man kennt viele Typen scheiben- und stäbchenförmiger Metallomesogene. Bei den meisten einkernigen Systemen befindet sich das Metallatom im oder nahe am Molekülschwerpunkt; dies gilt sowohl für die discotischen (z. B. Phthalocyanine, Carboxylate und β -Diketonate) als auch für die calamitisch-nematischen und die -smektischen Mesogene.

Die grundsätzlichen Anforderungen an einen mesomorphen Metallkomplex unterscheiden sich nicht sehr von denen an viele organische Mesogene. So ist in einem calamitischen Mesogen typischerweise eine lange, starre Gruppe vorhanden, die häufig, wenn auch nicht notwendigerweise, dem Zentrum des Moleküls mit dem Metallatom entspricht und zwei *trans*-ständige Arenliganden, die ihrerseits *para*-ständige *n*-Alkyl- oder *n*-Alkoxy-substituenten aufweisen. Kürzere Substituenten führen in der Regel zu nematischen, längere zu smektischen Mesogenen, während eine Vielzahl von S_c -Metallomesogenen mit *n*-Alkoxyphenylsubstituenten die langgestreckte S-Form mit „außenliegenden Dipolen“ aufweist, die auch für viele S_c -Phasen-bildende organische Verbindungen charakteristisch ist (Abb. 31). In

ten Metallomesogenen, darunter Carboxylate, β -Diketonate und Phthalocyanine (vgl. Abschnitte 3.3, 4 und 6.1) sind columnar-discotisch. Im Gegensatz dazu neigen die Komplexe mit Salicylaldimin-Liganden (Abschnitt 7), und hier vor allem denjenigen mit langen Alkylketten, zur Bildung von smektischen Phasen. Die Substituenten müssen sowohl bei calamitischen als auch bei discotischen Verbindungen mindestens eine Kettenlänge von fünf Atomen aufweisen, damit Mesomorphie auftreten kann; eine zusätzliche Phenylgruppe in der Seitenkette ist häufig von Vorteil.

Viele Metallomesogene enthalten Liganden, die nicht mesomorph sind. Sind die freien Liganden selbst mesomorph, so weisen die von ihnen abgeleiteten Metallomesogene dann ein ähnliches Phasenverhalten auf, wenn der Einbau des Metalls die Molekülför nur wenig ändert. Dies trifft beispielsweise auf Phthalocyanin-Komplexe zu (Abschnitt 6.1). In anderen Fällen, z. B. bei den Kupfer- β -diketonaten, bewirkt die vom Metallzentrum induzierte Anordnung der Liganden eine deutliche Änderung der gesamten Molekülför; die Mesophase zeigt dann ein deutlich anderes Verhalten.

Die bisher synthetisierten Metallomesogene enthalten Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, eine Vielzahl von 3d-Metallen (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), einige 4d- und 5d-Metalle (Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au), Metalle des p-Blocks (Zn, Cd, Hg, Pb, Tl) und das Lanthanoid Lu.

In den bisher bekannten mesogenen Komplexen sind die Metallzentren linear, quadratisch-planar oder fünffach (meist als verzerrte quadratische Pyramide) koordiniert. Es hat den Anschein, als benötigten die meisten Metallomesogene mindestens eine „freie“ Koordinationsstelle am Metall, an die sich im Kristallverband ein Donoratom eines Nachbarmoleküls locker anbinden kann. So belegen beispielsweise Einkristall-Röntgenstrukturdaten mesogener quadratisch-planarer Komplexe derartige axiale Wechselwirkungen zwischen dem Metall (M) und einem Ligandenatom (X) eines Nachbarmoleküls (vgl. z. B. die Strukturen in den Abb. 13, 20, 22, 23, 24, 27 und in Abschnitt 6.1). Bisher wurden noch keine mesomorphen Komplexe gefunden, deren Metallzentrum eindeutig tetraedrisch koordiniert ist. Das könnte daran liegen, daß intermolekulare M · · · X-Wechselwirkungen mit einer tetraedrischen Geometrie zwar nicht vereinbar, aber für das Auftreten von Mesomorphie notwendig sind. Weiterhin scheint es, als führen Versuche, dem Komplex eine tetraedrische Geometrie aufzuzwingen, im Fall der Dithiobenzoat- oder Salicylaldimin-Mesogene (Abschnitte 5.2. und 7.1.) zu Verzerrungen.

Die Substituenten, die notwendig sind, um einem Komplex mesomorphe Eigenschaften zu verleihen, können sogar feine Änderungen der Festkörperstruktur hervorrufen. Ein Beispiel hierfür sind die Bis(dithiobenzoato)-Zinkkomplexe (Abschnitt 5.2.); während im unsubstituierten Komplex das Metall eindeutig tetraedrisch koordiniert ist, liegt in den 4-Octyloxy- und 4-Butyloxy-Komplexen eine lockere zweierkernige Struktur mit fünffach koordinierten Metallatomen vor.

Bis heute ist erst ein potentielles Metallomesogen bekannt, dessen Metallzentrum oktaedrisch von sechs Ligand-O-Atomen koordiniert ist (vgl. 33). Es wäre von großer Bedeutung, wenn sich diese Befunde bestätigen ließen und weitere Moleküle mit ähnlicher Struktur synthetisiert werden könnten.

Diese Verallgemeinerung beruhen alle auf der Annahme, daß die Struktur im Kristall der Struktur in der Mesophase sehr ähnlich ist, doch das trifft möglicherweise nicht immer

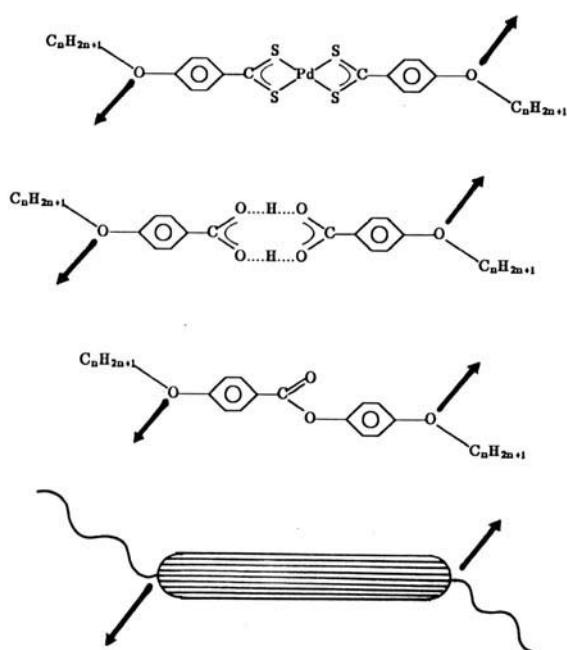


Abb. 31. S_c -Phasen-bildende Moleküle mit S-Form.

manchen Fällen ist es möglich, calamitische Mesogene mit nur einem langkettigen organischen Liganden zu konstruieren; solche Moleküle bilden häufig S_A -Phasen (z. B. 12–16).

Ein discotisches Molekül hat üblicherweise die Form eines flachen Tellers, wobei das Metallatom im Molekülszentrum von hochungesättigten organischen Liganden umgeben ist, die ihrerseits vier oder vorzugsweise sechs bzw. acht *n*-Alkyl- oder auch *n*-Alkoxy-substituenten tragen. Viele der bekannt-

zu. In einigen wenigen Fällen konnte diese Vermutung überprüft werden: so konnte man mit EXAFS-Spektroskopie feststellen, daß sich die Bildungslängen in den columnar-discotischen Dikupfer- und Dirhodiumtetracarboxylaten beim Übergang vom Kristall in die Mesophase nicht nachweisbar änderten (Abschnitt 3.3).

Liganden mit *n*-Alkoxy-substituenten haben einen stabilisierenden Einfluß auf die Mesophase; während beispielsweise die Palladium-Alkoxy-CB-Komplexe 7 thermodynamisch stabile (enantiotrope) Mesophasen bilden, treten bei den eng verwandten Alkyl-CB-Komplexen im günstigsten Fall instabile (monotrope) Mesophasen (Abschnitt 2.1) auf. Ähnliche Phänomene lassen sich auch bei den Kupfer- β -diketonaten beobachten: diejenigen Komplexe, bei denen die 1,3-ständigen Phenylgruppen *p*-C₆H₄-O-Substituenten tragen, bilden im Gegensatz zu jenen mit *p*-C₆H₄-Substituenten discotische Mesophasen (Abschnitt 4.2).

Der Einbau eines Metalls kann zu recht hochschmelzenden Mesophasen führen; der Grund könnte die starken axialen M ··· X-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen sein. Dieser Tendenz kann man auf verschiedene Weise entgegenwirken: 1) durch Einführung von Asymmetrie in das Molekül (Abschnitte 2.2.2 und 2.3), das Entstehen einer molekularen Packung wird so erschwert; 2) durch Einbau von Coliganden mit eher amphiphilem Charakter (z. B. Carboxylato-anstelle von Halogeno-Liganden; Abschnitt 2.2.1 oder 3) durch Mischen zweier oder mehrerer verwandter Komplexe (hierdurch wird ohne drastische Auswirkungen auf die Klärtemperatur der Schmelzpunkt erniedrigt; Abb. 7 und 10). Mit diesen Verfahren konnten die Übergangstemperaturen bis nahe an die Raumtemperatur gesenkt werden. Sicherlich wird es in Zukunft möglich sein, die Schmelztemperaturen noch weiter herabzusetzen.

Um Anwendung in der Praxis zu finden, müssen Metallomesogene chemisch inert und thermisch recht stabil sein. Da beispielsweise bei luft- und hydrolyseempfindlichen Komplexen häufig das Metall das reaktive Zentrum ist, können starke Liganden und/oder die schwereren 5d-Metalle stabilisierend wirken. Geeignet sind Donorliganden mit hohen Komplexbildungskonstanten (z. B. S oder P in Verbindung mit den schweren Metallen der VIII. Nebengruppe), ganz besonders auch Chelatliganden.

Abgesehen von den Verfahren, die zur Charakterisierung dieser Materialien eingesetzt werden, sind bisher nur sehr wenige ernsthafte physikalische Messungen an Metallomesogenen durchgeführt worden. Man hat jedoch (wie erwartet) eine deutliche Zunahme der Polarisierbarkeit^[22] festgestellt; unerwartet war dagegen eine hohe Doppelbrechung^[14, 135]. Diese tritt auch auf, wenn man Schwermetalloxide zur Herstellung von Gläsern mit hohem Brechungsin dex verwendet.

Metallomesogene haben möglicherweise lange elektro-optische Reaktionszeiten (vgl.^[142]), was beim Einsatz in manchen elektronischen Displays von Nachteil sein könnte. Es sind jedoch viele weitere Anwendungen denkbar: der Einsatz als passive Blocker im nahen Infrarotbereich^[82] oder in Laser- bzw. thermisch beschreibbaren Speichermedien^[91, 110] wurde bereits vorgeschlagen. Interessant ist sicherlich auch der Vorschlag, die Änderung der helicalen Ganghöhe, die durch den Einbau von Alkalimetall-Ionen in cholesterische Kronenether bewirkt wird, zum Bau von Alkalimetall-Sensoren auszunutzen^[144]. Vielversprechend ist auch eine Be-

obachtung von Wissenschaftlern der 3M-Company in den USA: bestimmte Salze, wie die fluoreszierenden, rosafarbenen Verbindungen [Pt(RNC)₄][Pd(CN)₄] (RNC z. B. Decylphenylisocyanid), werden unter dem Einfluß der Dämpfe von Kohlenwasserstoffen oder fluororganischen Verbindungen blau^[145]. Obwohl nicht eigens als Flüssigkristalle identifiziert, müssen solche Materialien mit den Metallomesogenen zumindest eng verwandt sein.

10. Ausblick

Metallomesogene sind mittlerweile zu einem vielversprechenden und reizvollen interdisziplinären Forschungsgebiet geworden und inspirieren Synthesechemiker bei der Entwicklung neuer Liganden und ihrer Metallkomplexe als auch Materialforscher und Ingenieure bei der Suche nach neuartigen Anwendungen dieser funktionellen Werkstoffe. Mit den heutigen Kenntnissen lassen sich Komplexe entwerfen, die wahlweise calamitisch-nematische oder calamitisch-smekti sche Mesophasen bilden; auch ist durch geeignete Veränderungen der Liganden eine Vielzahl von discotischen Mesophasen zugänglich. Durch die gezielte Verwendung bestimmter Metalle oder Liganden ist die Synthese farbiger Mesophasen oder von Metallomesogenen mit speziellen magnetischen, ferroelektrischen und weiteren, auch exotischen Eigenschaften möglich. Die geordneten Stapelstrukturen einiger Metallomesogene, z. B. der Dimettalttetracarboxylate, deuten an, daß durch geeignete Manipulationen elektrisch leitende Materialien entstehen können^[71, 94, 103].

Obwohl bereits eine beträchtliche Zahl von Metallen zur Synthese von Metallomesogenen verwendet wurde, müssen noch viele weitere auf ihre Tauglichkeit überprüft werden. Von einem gezielten „Liganden-Design“ für Metallomesogene ist man noch weit entfernt; neuartige Anwendungen werden jedoch auch neuartige Komplextypen erfordern.

Derzeit vorhersehbare technische Anwendungen der Metallomesogene sind der Einsatz als neue thermische oder nichtlineare optische Materialien oder auch die Verwendung in der Elektrochemie oder in Sensoren.

Die Untersuchung des Einflusses organischer Mesogene auf Reaktionen in der Organischen Chemie hat gerade erst begonnen^[146]. Metallaktivierte Reaktionen sind im allgemeinen empfindlicher gegenüber sterischen Einflüssen als „rein organische“; es scheint sich daher ein breites Anwendungsfeld für Mesophasen und Metallomesogene bei der Induzierung von Stereoselektivität zu eröffnen, sowohl bei stöchiometrischen metallorganischen Reaktionen als auch bei Metall-katalysierten Prozessen.

So weit kann man spekulieren, aber wir meinen, daß die beste Anwendung von Metallomesogenen noch nicht einmal in den Köpfen der Wissenschaftler herumspukt. Welch eine Herausforderung für die Zukunft!

Wir danken all unseren vielen Kollegen und Mitarbeitern, die zur Erforschung der Metallomesogene beitrugen und somit diese Übersicht ermöglichten. Insbesondere danken wir Dr. N. A. Bailey, Dr. D. W. Bruce und Dr. D. A. Dunmur (Sheffield), Prof. P. Espinet (Valladolid), Dr. D. Guillou (Straßburg), Dr. J. C. Marchon und Dr. P. Maldivi (Grenoble) sowie Prof. J. L. Serrano (Zaragoza) für eine äußerst fruchtbare Zusammenarbeit. Ebenfalls danken möchten wir dem SERC,

der Royal Society, dem EG-Wissenschaftsprogramm (ST2J-0387-C), CNRS, CEA, und BDH Chemicals für ihre wertvolle Unterstützung sowie Herrn M. Aubert für seine Hilfe beim Erstellen der Zeichnungen.

Eingegangen am 25. Juni 1990 [A 811]
Übersetzt von Dipl. Chem. Thomas Mager, Würzburg

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* 9 (1888) 421.
- [2] Einige hilfreiche Übersichten über verschiedene Aspekte thermotroper organischer Mesophasen: G. W. Gray, *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 2, Academic, London 1976; *Proc. R. Soc. Ser. A* 402 (1985) 1; *Philos. Trans. R. Soc. London A* 330 (1990) 73; G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer, Berlin 1988; D. Demus, *Liq. Cryst.* 5 (1989) 75; R. Eidschink, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 1454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 1424; *Adv. Mater.* 1989, 338.
- [3] G. J. D. Tiddy, *Phys. Rev.* 57 C (1980) 1.
- [4] S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.* 53 (1990) 57; J. Billard, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* 299 (1984) 905.
- [5] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113; H. Ringsdorf, R. Wuestfeld, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 330 (1990) 95; H.-W. Schmidt, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 940; *Adv. Mater.* 1989, 218; R. Zentel, *ibid.* 101 (1989) 1437 bzw. 28 (1989) bzw. 321.
- [6] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 43 (1910) 3120.
- [7] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 105 (1923) 211.
- [8] A. Skoulios, *Ann. Phys. (Paris)* 3 (1978) 421.
- [9] J. Malthête, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 34 (1976) 117. Eine für Ferrocencarbaldehyd postulierte Mesophase (P. J. Graham, R. V. Lindsay, G. W. Parshall, M. L. Peterson, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3416) ist vermutlich eine plastische Kristallphase; L. Verbit, T. R. Halbert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 30 (1975) 209.
- [10] A.-M. Giroud, U. T. Müller-Westhoff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 41 (1977) 11; A.-M. Giroud, FR-B. 771667 (1977).
- [11] D. W. Bruce, E. Lalinde, P. Styring, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 581; P. M. Maitlis, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, Int. Pat. WO 87/02693; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 145 374n.
- [12] P. Styring, *Dissertation*, Sheffield University 1988.
- [13] H. Adams, N. A. Bailey, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, E. Lalinde, M. Marcos, C. Ridgway, A. J. Smith, P. Styring, P. M. Maitlis, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 381.
- [14] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, M. R. Manterfield, P. M. Maitlis, R. Orr, *J. Mater. Chem.* 1 (1991), im Druck.
- [15] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, E. Lalinde, P. M. Maitlis, P. Styring, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 385.
- [16] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, E. Lalinde, P. M. Maitlis, P. Styring, *Nature (London)* 323 (1986) 791.
- [17] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, P. Styring, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, M. B. Ros, J. L. Serrano, E. Sola, *Chem. Mater.* 1 (1989) 479.
- [18] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, S. A. Hudson, E. Lalinde, P. M. Maitlis, M. P. McDonald, R. Orr, P. Styring, A. S. Cherodian, R. M. Richardson, J. L. Feijoo, G. Ungar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* im Druck.
- [19] N. J. S. Salt, *Dissertation*, Sheffield University 1989.
- [20] J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, N. J. S. Salt, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 229; J. P. Rourke, *Dissertation*, Sheffield University 1989.
- [21] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, S. E. Hunt, R. LeLagadec, P. M. Maitlis, J. M. Marsden, J. M. Stacey, M. A. Esteruelas, E. Sola, *J. Mater. Chem.* 1 (1991), im Druck.
- [22] C. Bertram, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, S. E. Hunt, P. M. Maitlis, M. McCann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 69. S. E. Hunt, *Dissertation*, Sheffield University 1990.
- [23] M. A. Esteruelas, L. A. Oro, E. Sola, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 55.
- [24] M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, M. B. Ros, M. Marcos, J. L. Serrano, *J. Organomet. Chem.* 387 (1990) 103.
- [25] M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, J. Barbera, *Chem. Mater.* 2 (1990) 748.
- [26] N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* 41 (1980) 149; S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 82 (1982) 139; S. Takahashi, H. Morimoto, E. Murata, M. Kariya, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci.* 20 (1982) 565; S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 3; siehe auch T. Kaharu, H. Matsubara, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 145.
- [27] J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas, C. D. Poon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1439.
- [28] A. S. C. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 660.
- [29] A. Skoulios, V. Luzzati, *Nature (London)* 183 (1959) 1310; A. Skoulios, V. Luzzati, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 278; B. Gallot, *ibid.* 15 (1962) 826; B. Gallot, A. Skoulios, *ibid.* 14 (1961) 419; P. Spegt, A. Skoulios, *ibid.* 16 (1963) 301; P. Spegt, A. Skoulios, *ibid.* 17 (1964) 198.
- [30] B. Gallot, A. Skoulios, *Kolloid Z. Z. Polym.* 209 (1966) 164; *ibid.* 210 (1966) 143; *ibid.* 213 (1966) 143; *ibid.* 222 (1966) 51.
- [31] H. A. Ellis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 139 (1986) 281.
- [32] C. G. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios, A. M. Amorim da Costa, H. D. Burrows, C. F. G. C. Geraldes, J. J. C. Texeira-Dias, E. Blackmore, G. J. T. Tiddy, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 1655; H. A. Ellis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 138 (1986) 321; A. M. Amorim da Costa, H. D. Burrows, C. G. C. Geraldes, J. J. C. Texeira-Dias, C. G. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios, E. Blackmore, G. J. T. Tiddy, D. L. Turner, *Liq. Cryst.* 1 (1986) 215.
- [33] J. Lindau, W. Hillmann, H. D. Doerfler, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 133 (1986) 259.
- [34] R. F. Grant, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 951.
- [35] H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, P. Weber, A.-M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 269; siehe auch M. Takeishi, N. Watanabe, B. Tamamushi, *Colloid Polym. Sci.* 256 (1978) 588.
- [36] A.-M. Giroud-Giroud, J. C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulios, *J. Phys. Lett. (Orsay, Fr.)* 45 (1984) L681.
- [37] H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, A.-M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J. C. Marchon, *Colloid Polym. Sci.* 266 (1988) 579.
- [38] J. R. Lomer, K. Perrera, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 2912.
- [39] P. Maldivi, D. Guillon, A.-M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, H. Abied, H. Dexpert, A. Skoulios, *J. Chim. Phys.* 86 (1989) 1651; H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, H. Dexpert, A.-M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 49 (1988) 345.
- [40] A.-M. Giroud-Godquin, J. M. Latour, J. C. Marchon, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4452.
- [41] J. C. Marchon, P. Maldivi, A.-M. Giroud-Godquin, D. Guillon, A. Skoulios, D. P. Strommen, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 330 (1990) 109; O. Poizat, D. P. Strommen, P. Maldivi, A.-M. Giroud-Godquin, J.-C. Marchon, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4853.
- [42] D. P. Strommen, A. M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J. C. Marchon, B. Marchon, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 689.
- [43] A.-M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J. C. Marchon, M. Bee, L. Carpenter, *Mol. Phys.* 68 (1989) 1353; L. Carpenter, M. Bee, A.-M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J. C. Marchon, *ibid.* 68 (1989) 1367.
- [44] A.-M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, J. C. Marchon, P. Aldebert, A. Peguy, D. Guillon, A. Skoulios, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 50 (1989) 513.
- [45] A.-M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulios, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5502.
- [46] a) P. Maldivi, A.-M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, D. Guillon, A. Skoulios, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 552; F. Cukiernik, P. Maldivi, A.-M. Giroud-Godquin, J. C. Marchon, M. Ibn-Elhat, D. Guillon, A. Skoulios, *Liq. Cryst.*, im Druck; b) R. H. Cayton, M. H. Chisholm, F. D. Darrington, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1481.
- [47] a) R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur, *Metal β-Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, London 1978; b) F. P. Fanizzi, A. Servante, D. W. Bruce, P. M. Maitlis, unveröffentlicht.
- [48] B. J. Bulkin, R. K. Rose, A. Santoro, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 43 (1977) 53.
- [49] K. Ohta, M. Yokoyama, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 392; K. Ohta, M. Yokoyama, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 69 (1981) 131.
- [50] K. Ohta, G. J. Jiang, M. Yokoyama, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 66 (1981) 283.
- [51] K. Ohta, M. Yokoyama, H. Mikawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 73 (1981) 205.
- [52] J. G. Burr, W. F. Holton, G. N. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4903.
- [53] A.-M. Giroud-Godquin, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 97 (1983) 287.
- [54] R. Fugnito, H. Strzelecka, A. Zann, J. C. Dubois, J. Billard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 271.
- [55] A.-M. Giroud-Godquin, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 66 (1981) 147; A.-M. Giroud-Godquin, FR-B. 8016032 (1980).
- [56] K. Usha, K. Vijayan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 174 (1989) 39; siehe auch A. N. Knyazeva, E. A. Shugam, L. M. Shkol'nikova, *Zh. Strukt. Khim.* 10 (1969) 83.
- [57] A. C. Ribeiro, A. F. Martins, A.-M. Giroud-Godquin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* 5 (1988) 133.
- [58] K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1099; K. Ohta, A. Ishii, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 116 (1985) 299.
- [59] K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 135 (1986) 247.
- [60] M. P. Eastman, M. L. Horng, B. Freiha, K. W. Sheu, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 223.
- [61] K. Ohta, H. Muroki, K.-I. Hatada, A. Takagi, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 140 (1986) 163; K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, K.-I. Hatada, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *ibid.* 140 (1986) 131; siehe auch K. Ohta, H. Muroki, K.-I. Hatada, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *ibid.* 130 (1985) 249.
- [62] H. Sakashita, A. Nishitani, Y. Sumiya, H. Terauchi, K. Ohta, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 163 (1988) 211.

- [63] B. K. Sadashiva, S. Ramesha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 141 (1986) 19; V. Prasad, B. K. Sadashiva, *ibid.*, im Druck.
- [64] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, S. Ramesha, B. S. Srikanta, *Pramana* 27 (1986) L 713.
- [65] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, B. S. Srikanta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 151 (1987) 93; siehe auch *ibid.* 166 (1989) 231.
- [66] S. Chandrasekhar, B. R. Ratna, B. K. Sadashiva, V. N. Raja, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 165 (1988) 123.
- [67] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, B. R. Ratna, V. N. Raja, *Pramana* 30 (1988) L 491.
- [68] B. K. Sadashiva, P. R. Rao, B. S. Srikanta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 168 (1989) 103.
- [69] B. Mühlberger, W. Haase, *Liq. Cryst.* 5 (1989) 251.
- [70] C. Destrade, H. Gasparoux, P. Foucher, N. Huu Tinh, J. Malthéte, J. Jacques, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 80 (1983) 137.
- [71] A.-M. Giroud-Godquin, G. Sigaud, M. F. Achard, F. Hardouin, *J. Phys. Lett. (Orsay, Fr.)* 45 (1984) L 387; A.-M. Giroud-Godquin, FR-B. 8 319072 (1983); P. Terech, C. Chachaty, J. Gaillard, A.-M. Giroud-Godquin, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 48 (1987) 663.
- [72] A.-M. Giroud-Godquin, M. M. Gauthier, G. Sigaud, F. Hardouin, M. F. Achard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 132 (1986) 35.
- [73] C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthéte, *J. Phys. Colloq. (Orsay, Fr.)* 40 (1979) C3.
- [74] K. Ohta, H. Ema, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 147 (1987) 61.
- [75] A.-M. Giroud-Godquin, A. Rassat, *C.R. Séances Acad. Sci. Ser. 2* 294 (1982) 241.
- [76] A.-M. Giroud, *Ann. Phys. (Paris)* 3 (1978) 147.
- [77] A.-M. Giroud, A. Nazzal, U. T. Müller-Westerhoff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 56 (1980) 225.
- [78] U. T. Müller-Westerhoff, A. Nazzal, R. J. Cox, A.-M. Giroud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 56 (1980) 249.
- [79] M. Cortrait, J. Gaultier, C. Polycarpe, A.-M. Giroud, U. T. Mueller-Westerhoff, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 833.
- [80] H. Schubert, H. J. Lorenz, R. Hoffmann, F. Franke, *Z. Chem.* 6 (1955) 337.
- [81] U. T. Müller-Westerhoff, A. Nazzal, R. J. Cox, A.-M. Giroud, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 497.
- [82] K. L. Marshall, S. D. Jacobs, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 159 (1988) 181.
- [83] M. Veber, R. Fugnito, H. Strzelecka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 96 (1983) 221.
- [84] M. Veber, P. Davidson, C. Jallabert, A. M. Levelut, H. Strzelecka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 5* (1987) 1.
- [85] K. Ohta, A. Takagi, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, T. Inabe, Y. Maruyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 883; K. Ohta, A. Takagi, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 147 (1987) 15.
- [86] K. Ohta, H. Hasebe, H. Ema, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1610.
- [87] R. Dhillon, *MSC-Arbeit*, Sheffield University 1987.
- [88] H. Adams, N. A. Bailey, D. W. Bruce, R. Dhillon, D. A. Dunmur, S. E. Hunt, E. Lalinde, A. A. Maggs, R. Orr, P. Styring, M. S. Wragg, P. M. Maitlis, *Polyhedron* 7 (1988) 1861.
- [89] M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2515.
- [90] H. Adams, N. A. Bailey, D. W. Bruce, R. Dhillon, D. A. Dunmur, P. Espinet, P. M. Maitlis, unveröffentlicht.
- [91] I. Yamamoto, K. Ota, H. Takatsu, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01 242 566 [89 242 566], *Chem. Abstr.* 112 (1990) 149 141k.
- [92] K. Ohta, H. Ema, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 1671.
- [93] C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillot, P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5245; siehe auch D. Guillot, A. Skoulios, C. Piechocki, J. Simon, P. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 100 (1983) 275; J. J. Andre, M. Bernard, C. Piechocki, J. Simon, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1327; C. Piechocki, J. Simon, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 159; D. Lelievre, M. A. Petit, J. Simon, *Liq. Cryst.* 4 (1989) 707; J. Simon, C. Sirlin, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1625.
- [94] J. F. van der Pol, E. Neeleman, J. W. Zwinkker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, J. Aerts, R. Visser, S. J. Picken, *Liq. Cryst.* 6 (1989) 577; J. F. van der Pol, E. Neeleman, J. W. Zwinkker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 107 (1988) 615.
- [95] C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, V. Ahsen, E. Yilmazer, O. Bekaroglu, *Chem. Phys. Lett.* 139 (1987) 362.
- [96] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, M. V. Jesudason, P. F. Knowles, G. Williams, *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988) 94; *ibid.* 154 (1988) 613.
- [97] G. Blasse, G. J. Dirksen, A. Meijerink, J. F. van der Pol, E. Neeleman, W. Drenth, *Chem. Phys. Lett.* 154 (1989) 420.
- [98] I. Cho, Y. Lim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 154 (1988) 9.
- [99] I. Cho, Y. Lim, *Chem. Lett.* 1987, 2107; *Bull. Korean Chem. Soc.* 9 (1988) 98.
- [100] M. Hanack, A. Beck, H. Lehmann, *Synthesis* 1987, 703.
- [101] D. Guillot, P. Weber, A. Skoulios, C. Piechocki, J. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 130 (1985) 223.
- [102] M. J. Cook, M. F. Daniel, K. J. Harrison, N. B. McKeown, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1086; M. J. Cook, A. J. Dunn, S. D. Howe, A. J. Thomson, K. J. Harrison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1988, 2453; siehe auch D. Markovitsi, T. H. Tran-Thi, V. Briois, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2001.
- [103] C. Piechocki, J. Simon, J. J. Andre, D. Guillot, P. Petit, A. Skoulios, P. Weber, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 124; F. Castaneda, C. Piechocki, V. Plichon, J. Simon, J. Vaxiviere, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 131; S. Besbes, V. Plichon, J. Simon, J. Vaxiviere, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 237 (1987) 61; Z. Belarbi, M. Maitrot, K. Ohta, J. Simon, J. J. Andre, P. Petit, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 400; Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, J. J. Andre, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 8105.
- [104] C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 236; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 155 (1988) 231; siehe auch T. Sauer, G. Wegner, *ibid.* 162 (1988) 97.
- [105] C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 379.
- [106] C. Piechocki, J. C. Boulou, J. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 149 (1987) 115.
- [107] P. Weber, D. Guillot, A. Skoulios, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2242.
- [108] B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3024; S. Gaspard, P. Maillard, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 123 (1985) 369.
- [109] K. Ohta, T. Watanabe, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1611.
- [110] M. Hunziker, EP-B 0162804; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 41716p.
- [111] D. Markovitsi, J. J. Andre, A. Mathis, J. Simon, P. Spegt, G. Weill, M. Ziliox, *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984) 46.
- [112] D. Markovitsi, M. Bernard, J. J. Andre, J. Simon, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1323.
- [113] K. Hanabusia, J.-I. Higashi, T. Koyama, H. Shirai, N. Hojo, A. Kurose, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 1.
- [114] I. V. Ovchinnikov, Yu. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, L. M. Yagfarova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 276 (1984) 126; Yu. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, I. V. Ovchinnikov, SU-B 1085979; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 102799p; I. V. Ovchinnikov, Yu. G. Galyametdinov, I. G. Bikchantaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* 53 (1989) 1870.
- [115] Yu. G. Galyametdinov, I. V. Ovchinnikov, B. M. Bolotin, N. B. Etingen, G. I. Ivanova, L. M. Yagfarova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1984, 2379; R. M. Galimov, I. G. Bikchantaev, I. V. Ovchinnikov, *Zh. Strukt. Khim.* 30 (1989) 65.
- [116] Yu. G. Galyametdinov, D. Z. Zakieva, I. V. Ovchinnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 491.
- [117] I. G. Bikchantaev, R. M. Galimov, I. V. Ovchinnikov, *Teor. Eksp. Khim.* 24 (1988) 370.
- [118] N. Hoshino, H. Murakami, Y. Matsunaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1177.
- [119] M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, C. Bueno, J. A. Cabeza, L. A. Oro, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 167 (1989) 123.
- [120] M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1641.
- [121] M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* 2 (1990) 495.
- [122] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.* 7 (1990) 421, 431.
- [123] E. Bui, J. P. Bayle, F. Perez, L. Liebert, J. Courtieu, *Liq. Cryst.* 8 (1990) 513.
- [124] M. Ghedini, S. Armentano, R. Bartolino, G. Torquati, F. Rustichelli, *Solid State Commun.* 64 (1987) 1191; M. Ghedini, S. Armentano, R. Bartolino, N. Kirov, M. Petrov, S. Nenova, *J. Mol. Liq.* 38 (1988) 207; A. M. Levelut, M. Ghedini, R. Bartolino, F. P. Nicoletta, F. Rustichelli, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 50 (1989) 113.
- [125] M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, J. Barbera, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* 7 (1990) 251.
- [126] R. Paschke, H. Zaschke, A. Madicke, J. R. Chipperfield, A. B. Blake, P. G. Nelson, G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 6* (1988) 81; T. D. Shaffer, K. A. Sheth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 172 (1989) 27.
- [127] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 1515; siehe auch J. P. Bayle, E. Bui, F. Perez, J. Courtieu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1989, 532.
- [128] A. Roviello, A. Sirigu, P. Iannelli, A. Immirzi, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 115; P. Iannelli, A. Immirzi, U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Acta Crystallogr. Sect. C* 45 (1989) 879.
- [129] Yu. G. Galyametdinov, I. G. Bikchantaev, I. V. Ovchinnikov, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 1326.
- [130] Yu. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, I. V. Ovchinnikov, *Zh. Obshch. Khim.* 54 (1984) 2796.
- [131] J. L. Serrano, P. Romero, M. Marcos, P. J. Alonso, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 859.
- [132] Yu. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, I. V. Ovchinnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1989, 1931.
- [133] C. Caragna, U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 345.
- [134] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Polymer Bull. (Berlin)* 19 (1988) 251.
- [135] M. Ghedini, M. Longeri, R. Bartolino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 84 (1982) 207.
- [136] M. Ghedini, S. Licoccia, S. Armentano, R. Bartolino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 108 (1984) 269; siehe auch M. Ghedini, S. Armentano, R. Bartolino, F. Rustichelli, G. Torquati, N. Kirov, M. Petrov, *ibid.* 151 (1987) 75.
- [137] M. Ghedini, S. Armentano, F. Neve, S. Licoccia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1565.
- [138] M. Ghedini, S. Armentano, F. Neve, *Inorg. Chim. Acta* 134 (1987) 23.

- [139] A. M. M. Lanfredi, F. Ugozzoli, M. Ghedini, S. Licoccia, *Inorg. Chim. Acta* 86 (1984) 165; M. Ghedini, C. Pellegrino, S. Armentano, G. de Munno, G. Bruno, *ibid.* 122 (1986) 193.
- [140] J. Barbera, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* 2 (1987) 833; siehe auch M. A. Ciriano, P. Espinet, E. Lalinde, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Mol. Struct.* 196 (1989) 327; M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* 8 (1989) 1129, M. B. Ross, N. Ruiz, J. L. Serrano, P. Espinet, *Liq. Cryst.* 9 (1991) 77.
- [141] P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. Perez, J. L. Serrano, *Organometallics* 9 (1990) 555.
- [142] P. Espinet, J. Extebarria, M. Marcos, J. Perez, A. Remon, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1065.
- [143] P. Espinet, J. Perez, M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, J. Barbera, A. M. Levelut, *Organometallics* 9 (1990) 2028.
- [144] S. Shinkai, T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, K. Shimamoto, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 303.
- [145] R. Dagani, *Chem. Eng. News* 68 (1990), Nr. 38, S. 36.
- [146] R. G. Weiss, *Tetrahedron* 44 (1988) 3413.