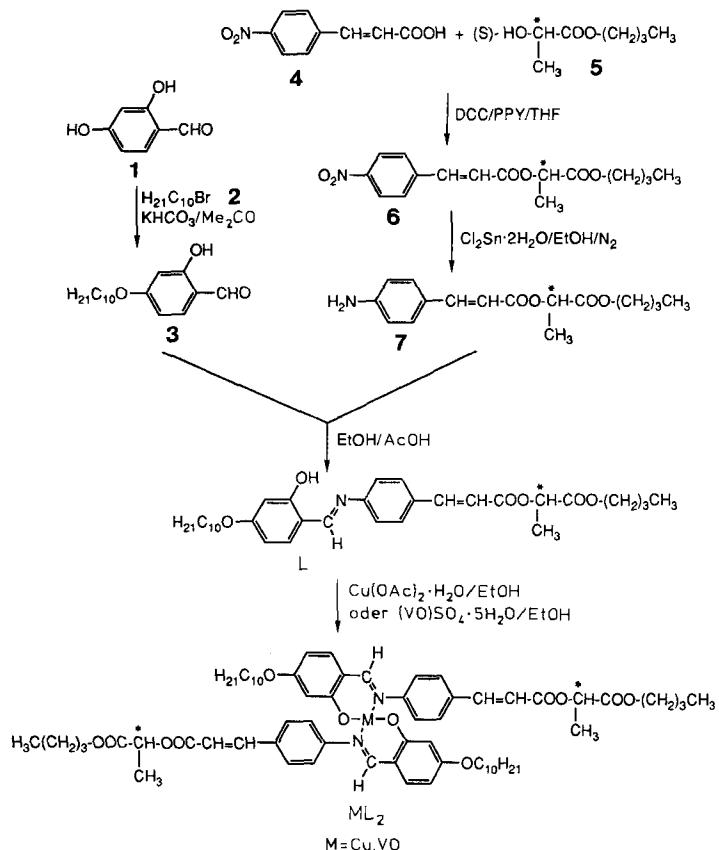


ste Fehlerquadrate). 4806 beobachtete Einzelreflexe [$I \geq 2.0\sigma(I)$], $R = 0.061$ und $R_w = 0.082$. – Kristalldaten für $[K([2.2.2]\text{Cryptand})]_2$ · THF: $C_{52}H_{96}N_2O_2$ · KTi: monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 11.829(9)$, $b = 21.40(1)$, $c = 23.77(1)$ Å, $\beta = 91.95(5)^\circ$, $V = 6013(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.180$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 2.58$ cm $^{-1}$, Kristallgröße: $0.55 \times 0.55 \times 0.35$ mm 3 . 9574 Reflexe bei -101°C ($0 < \theta < 24^\circ$), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Mo K -Strahlung). Strukturlösung mit Direkten Methoden; Positionen aller Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate). 5142 beobachtete Einzelreflexe [$I \geq 2.0\sigma(I)$], $R = 0.061$ und $R_w = 0.082$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [21] Bei der ersten Strukturlösung schien der Kristall sowohl $[\text{Ti}(\text{Biphenyl})_2]^-$ als auch das „dimere“ $[\text{Ti}_2(\text{Biphenyl})_2]^-$ zu enthalten. Der R -Wert (0.099) war jedoch schlecht, und der Temperaturfaktor für das Titanatom im dimeren Anion war etwa doppelt so groß wie für die an Titan gebundenen Atome. Diese Tatsache sowie die chemischen Anhaltspunkte sprachen jedoch dafür, daß es sich bei dem „Dimer“ in Wirklichkeit um eine weitere Form von $[\text{Ti}(\text{Biphenyl})_2]^-$ in einer fehlgeordneten zentrischen Anordnung handelte. Die Verfeinerung mit halbbesetzten Ti_2 -Positionen ergab einen R -Wert von 0.061 mit einem brauchbaren Temperaturfaktor.
- [22] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *Chem. Commun.* 1971, 444.
- [23] a) G. G. Tairova, E. F. Krashina, O. N. Krasochka, G. A. Kichigina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, L. O. Atovmyan, Y. G. Borodko, *Nouv. J. Chim.* 1981, 5, 603; b) G. G. Tairova, O. N. Krasochka, V. I. Ponomaryov, E. F. Krashina, Y. A. Shvetsov, E. M. Lisetsky, D. P. Kiryukhin, L. O. Atovmyan, Y. G. Borodko, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 1982, 7, 189; c) Eine Röntgenstrukturanalyse von Bis(1,3,5-tri-*tert*-butylbenzol)titano wurde zwar erwähnt, jedoch wurden hierzu bis heute keine Details beschrieben [7].
- [24] G. Fochi, D. Braga, P. Sabatino, *Organometallics* 1988, 7, 565.



Schema 1. Synthese von L und den Komplexen ML_2 . DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, PPY = 4-Pyrrolidinopyridin.

Paramagnetische S_{C^*} -Materialien: eine neue Klasse ferroelektrischer Flüssigkristalle**

Von Mercedes Marcos*, José Luis Serrano, Teresa Sierra und María José Giménez

Chirale flüssigkristalline Phasen, insbesondere smektische C*-Phasen, interessierten in den letzten Jahren vor allem wegen ihrer ferroelektrischen und nichtlinearen optischen (NLO-)Eigenschaften^[1]. Außerdem wächst das Interesse an Verfahren zur Synthese flüssigkristalliner Verbindungen, die Übergangsmetall-Ionen enthalten^[2]. Die große Elektronenzahl des Metall-Ions kann zu einer stärkeren Polarisierbarkeit und zu starker Doppelbrechung führen, und unter geeigneten Bedingungen können derartige Komplexe ein NLO-Verhalten zeigen^[3].

Die bisher beschriebenen typischen ferroelektrischen Flüssigkristalle bestehen aus chiralen, stäbchenartigen organischen Molekülen. Vor wenigen Jahren hatten wir jedoch ein ferroelektrisches flüssigkristallines Material beschrieben, das aus einem dimeren, *ortho*-palladierten Azin besteht, in das die Chiralität durch verbrückende chirale Carboxylatoliganden eingeführt wurde^[4]. Unsere Gruppe hat außerdem mehrere Arbeiten über Kupfer(II)- und Vanadium(IV)-Schiff-Base-Komplexe veröffentlicht, die neben anderen Mesophasen eine smektische C-Phase aufweisen^[5]. Dies brachte uns dazu, eine neue Klasse ferroelektrischer Flüssigkristalle anzuvizieren, die ein Metall-Ion in ihrem mesogenen Kern einschließen und die allgemeine Struktur ML_2 (Schema 1) haben. Derartige Komplexe wären als erste paramagnetische

ferroelektrische Metallomesogene von besonderem Interesse.

Die Synthese des Liganden L und der Komplexe ML_2 ist in Schema 1 gezeigt. Die Schiff-Base L, die durch Kondensation von 4-(Decyloxy)-2-hydroxybenzaldehyd 3 mit dem chiralen Amin 7 synthetisiert wurde (siehe Experimentelles), reagiert mit Kupferacetat und Vanadylsulfat im Molverhältnis 2:1 zu einem braunen Kupfer- beziehungsweise grünen Oxovanadiumkomplex, deren Elementaranalysen und IR-Spektren vollkommen mit den vorgeschlagenen Strukturen übereinstimmen.

Die durch Differentialkalorimetrie (Aufheizgeschwindigkeit 10 K min^{-1}) und optische Mikroskopie bestimmten Phasensequenzen und Übergangstemperaturen von L und den Kupfer(II)- und Vanadium(IV)-Komplexen ML_2 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Der Ligand und beide Komplexe zeigen eine chirale smektische C-Mesophase und eine smektische A-Phase. Eine Mikrophotographie der S_{C^*} -Phase des Kupfer(II)-Komplexes zeigt Abbildung 1.

Die physikalischen Eigenschaften spontane Polarisation (Ps), Schaltzeit τ und Rotationsviskosität γ wurden gleichzeitig mit der Dreieckswellenmethode^[6, 7] in 10 µm-Küvetten

Tabelle 1. Phasenübergänge, spontane Polarisation Ps_{max} , Rotationsviskosität λ_{max} und Schaltzeit τ_{max} für L und seine Komplexe.

Verbindung	Phasen [a] und Phasenübergangstemperaturen [°C]	Ps_{max} [nC cm $^{-2}$]	λ_{max} [Pas]	τ_{max} [µs V µm $^{-1}$]
L	C 51.7 S_{C^*} 92 [b] S_A 113.3 I	44	0.23	1104
CuL_2	C 109.2 S_{C^*} 120 [b] S_A 160.1 I	23	0.14	1247
VOL_2	C 125.0 S_{C^*} 137 [b] S_A 177.7 I	20	0.87	8217

[a] C = Kristall, S_{C^*} = chiral smektisch C, S_A = smektisch A, I = isotrop.

[b] Aus optischen Daten.

* Dr. M. Marcos, Dr. J. L. Serrano, Dr. T. Sierra, M. J. Giménez
Química Orgánica, Facultad de Ciencias-I.C.M.A.
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.
E-50009-Zaragoza (Spanien)

** Diese Arbeit wurde von der Comisión Internacional de Ciencia y Tecnología (C.I.C.Y.T.) (Spanien) unter den Projektnummern MAT90-0813 und MAT91-0962-CO2-01 gefördert.



Abb. 1. Mikrophotographie des CuL_2 -Komplexes in seiner chiralen smekti-schen C-Phase bei 115°C , durch gekreuzte Polarisatoren betrachtet; $1\text{ cm} \approx 200\text{ }\mu\text{m}$.

mit Indiumzinnoxid-Elektroden, die mit Polyimid beschichtet waren, bestimmt – für den Liganden in einem elektrischen Feld von 30 Vpp (Volt peak to peak) und 50 Hz, für die Komplexe in einem elektrischen Feld von 40 Vpp und bei einer Frequenz von 40 Hz für CuL_2 und von 5 Hz für VOL_2 , um die Ps-Sättigungswerte zu erhalten. Die Abhängigkeit der Ps von der Temperatur ist in Abbildung 2 dargestellt. Die maximale spontane Polarization Ps_{\max} betrug für den Liganden 44 nC cm^{-2} und für die Komplexe 23 beziehungsweise 20 nC cm^{-2} (Tabelle 1). Die Rotationsviskosität des Oxo-

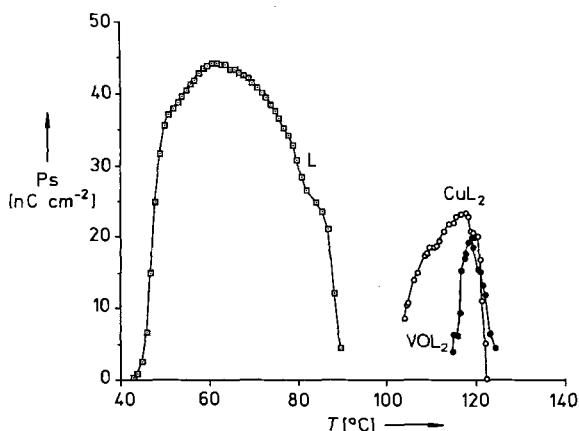


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation des Liganden L sowie der Komplexe CuL_2 und VOL_2 .

vanadiumkomplexe ist viel größer als die des Kupferkomplexes, die sogar noch unter der des freien Liganden liegt (Tabelle 1). Da beide Komplexe ähnliche Ps_{\max} -Werte haben, ist wegen der unterschiedlichen Rotationsviskosität die Schaltzeit von VOL_2 kürzer als die von CuL_2 (Tabelle 1). Die Schaltzeiten beider Komplexe liegen im Bereich von ms und ähneln damit denen polymerer ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLCs)^[18], sie sind aber etwas länger als die der meisten ferroelektrischen organischen Flüssigkristalle (FOLC), deren Schaltzeiten normalerweise im Bereich von μs liegen^[9]. Es ist erwähnenswert, daß im hier untersuchten Fall auch die Schaltzeit des organischen Liganden L im ms-Bereich liegt. Die Ps von FLCs wird von der Größe des molekularen Dipolmoments, von den relativen intramolekularen Bewegungen des Dipolmoments der chiralen Teile und von der Rotation des Moleküls um seine Längsachse bestimmt. Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, sinkt die Ps_{\max} durch die Komplexbildung von 44 nC cm^{-2} auf 23 oder 20 nC cm^{-2} , was davon herrühren könnte, daß sich die Dipolmomente der Ketten aufgrund ihrer unterschiedlichen Orientierung auslöschen.

Diese ferroelektrischen Metallomesogene sind nicht in erster Linie für die üblichen Anwendungen klassischer FOLCs von Interesse, sondern vielmehr für Anwendungen, bei denen die Kombination der ferroelektrischen Eigenschaften der chiralen smekti-schen C-Phase mit der magnetischen Orientierbarkeit der paramagnetischen Komplexe in einem magnetischen Feld wichtig ist, da diese Komplexe in Abhängigkeit von der Anisotropie ihrer magnetischen Suszeptibilität parallel oder senkrecht zum magnetischen Feld ausgerichtet werden können^[10].

Experimentelles

Alle Verbindungen wurden durch C,H,N-Analyse, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

6: Als chirales Edukt diente (–)-Butyl-L-lactat **5**, das in 97% Enantiomerenreinheit von Fluka erhältlich ist. Dieses wurde in 20 mL wasserfreiem THF mit *p*-Nitroimidsäure **4** (je 71.8 mmol) unter Verwendung von DCC (79 mmol) als Veresterungssagens und von PPY (7.18 mmol) als Katalysator nach der von Hassner und Alexanian [11] beschriebenen Methode zu **6** gekuppelt und dieses durch Flash-Chromatographie mit CH_2Cl_2 gereinigt.

7: Reduktion der Nitrogruppe von **6** (25 mmol) mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (125 mmol) in 100 mL Ethanol in N_2 -Atmosphäre nach der Bellamy-Methode [12] lieferte das Amin **7**, das ohne weitere Reinigung im Kondensationsschritt eingesetzt wurde.

L: Standardverfahren [13], d.h. Mischen einer Lösung von **3** (5.7 mmol) in Ethanol mit dem chiralen Amin **7** (5.7 mmol) und Essigsäuretropfen als Katalysator, lieferten die Schiff-Base **L**, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol und Hexan gereinigt wurde.

Ausgewählte spektroskopische Daten von **L**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.52$ (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.73 (d, $J = 16.1\text{ Hz}$, 1H), 7.55 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.2–7.3 (m, 3H), 6.41–6.54 (m, 3H), 5.20 ($J = 6.9\text{ Hz}$, 1H), 4.16 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 1.84–1.20 (m, 20H), 1.53 (d, 3H), 0.92 (t, 3H), 0.86 (t, 3H); IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1752, 1719 (\text{CO=O}), 1630 (\text{CH=CH}), 1630 (\text{C=N})$, überlappende Signale.

ML₂: Eine Lösung von Kupferacetat oder Vanadylsulfat (1 mmol) in Ethanol wurde zu einer heißen Lösung von **L** (2 mmol) in Ethanol gegeben. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von Gelb nach Grün. Die Lösung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, und nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Chloroform/Ethanol (1/3) umkristallisiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale des braunen Kupfer- und des grünen Oxovanadiumkomplexes sind gegenüber denen des freien Liganden stark verschoben und wegen des paramagnetischen Metall-Ions verbreitert.

CuL₂: IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1755, 1719 (\text{CO=O}), 1633 (\text{CH=CH}), 1609 (\text{C=N})$.

VOL₂: IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1761, 1717 (\text{CO=O}), 1634 (\text{CH=CH}), 1608 (\text{C=N}), 976 (\text{V=O})$.

Eingegangen am 9. Juni 1992 [Z 5398]

- [1] D. M. Walba, M. B. Ros, N. A. Clark, R. Shao, M. G. Robinson, J. Y. Lin, K. M. Johnson, D. Doroski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5471; A. Taguchi, K. Kajikawa, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda in *Materials for Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors* (Hrsg.: T. Kobayashi), Springer, Berlin, **1989**, S. 250; H. Kapitza, R. Zentel, R. J. Twieg, C. Nguyen, S. U. Vallerien, F. Kremer, C. G. Willson, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 539.
- [2] P. M. Maitlis, A. M. Giroud-Godquin, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375.
- [3] J. A. Bandy, H. E. Bunting, M. H. Garcia, M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones in *Organic Materials for Non-Linear Optics* (Hrsg.: R. A. Hann, D. Bloor), Royal Society of Chemistry, London, **1989**, S. 225.
- [4] P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1065.
- [5] M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, C. Bueno, J. A. Cabeza, L. A. Oro, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *167*, 123; M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, J. Barberá, A. M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 251; M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 495.
- [6] M. R. de la Fuente, A. Ezcurra, M. A. Pérez-Jubindo, J. Zubia, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 51.
- [7] C. Escher, T. Geelhaar, E. Böhm, *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 469.
- [8] H. Poths, A. Schönfeld, R. Zentel, F. Kremer, K. Siemsmeyer, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 351.
- [9] S. Arakawa, K. Nito, J. Seto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *204*, 15; M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, T. Sierra, A. Ezcurra, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 285.
- [10] M. Marcos, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 285.
- [11] A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4475.
- [12] F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 839.
- [13] P. Keller, L. Liebert, *Solid State Phys. Suppl.* **1986**, *14*, 19.