

- [13] F.-P. Montforts, G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 458; G. Haake, A. Meier, F.-P. Montforts, G. Scheurich, G. Zimmermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 325.
- [14] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 641, 1; D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 1030; A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *ibid.* **1964**, 47, 2425; F. E. Ziegler, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 227.
- [15] Das stereochemische Ergebnis der Claisen-Umlagerung kann nach dem Konzept der 1,3-Allylspannung (R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1841) interpretiert werden.
- [16] J. M. Tour, J. P. Cooper, S. L. Pendalwar, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3452.
- [17] P. Schulze, D. Kusch, A. Meier, F.-P. Montforts, *Org. Mass Spectrom.* **1994**, 29, 496.
- [18] A. R. Battersby, S. Seo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 3049.
- [19] Dieses Verfahren zur Bestimmung der absoluten Konfiguration durch Vergleich der CD-Spektren ist von uns in einem anderen Fall angewendet und überprüft worden: F.-P. Montforts, C. Müller, A. Lincke, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 415; siehe auch A. Fässler, A. Kobelt, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, C. Bladon, A. R. Battersby, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 2287.
- [20] S. Kojima, K. Fukunishi, I. Tsukamoto, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 71.

Koordination von CO an das Erdalkalimetallocen $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]^{**}$

Peter Selg, Hans H. Brintzinger*, Richard A. Andersen* und István T. Horváth*

Professor Richard R. Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Den zahlreichen Carbonylkomplexen der Übergangsmetalle, in denen CO als π -Acceptor für d-Elektronen des Metalls wirkt, stehen nur wenige Fälle gegenüber, in denen CO an Verbindungen der Hauptgruppenelemente koordiniert. In der Gasphase kann ein Ion HCO^+ mit $\nu(\text{CO})$ bei 2184 cm^{-1} nachgewiesen werden^[1]. Diboran reagiert mit CO zu einem flüchtigen Komplex $[\text{H}_3\text{B}-\text{CO}]$ mit $\nu(\text{CO}) = 2165\text{ cm}^{-1}$ ^[2]. Durch Mikrowellenspektroskopie wurde für diesen Komplex ein Dipolmoment von 1.8 D ermittelt^[3], entsprechend einer Ladungsverteilung $[\text{H}_3\text{B}^--\text{C}\equiv\text{O}^+]$ ^[4]. Me_3Al bildet in CO-Matrices bei 15–35 K einen Komplex $[\text{Me}_3\text{Al}-\text{CO}]$ mit $\nu(\text{CO}) = 2185\text{ cm}^{-1}$ ^[5]. Die Zunahme von $\nu(\text{CO})$ gegenüber freiem CO ($\nu(\text{CO}) = 2143\text{ cm}^{-1}$)^[6] in all diesen Komplexen zeigt, daß CO hier lediglich als σ -Donor-Ligand wirkt. In $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{CO}]$ und $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}-\text{CO}]$ ^[7, 8] nimmt $\nu(\text{CO})$ auf 1962 bzw. 2065 cm^{-1} ab, in Einklang mit einer π -Donor-Wirkung dieser zweiwertigen Siliciumverbindungen. Außer den Befunden aus Matrixuntersuchungen bei tiefer Temperatur^[9] ist über die Koordi-

nation von CO an Verbindungen der Erdalkalimetalle bis heute nichts bekannt. Wir haben nun $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}-\text{CO}]$ nachgewiesen, den ersten Carbonylkomplex einer Organoerdalkalimetall-Molekülverbindung.

Wird eine Toluollösung von $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]$ ^[11] in einer Hochdruck-Infrarot-Meßzelle^[12] CO-Drücken von 2.5–70 bar ausgesetzt, so taucht eine neue CO-Absorptionsbande bei 2158 cm^{-1} auf. Sowohl die Zunahme dieser Bande als auch ihre Abnahme beim Ablassen von CO erfolgen praktisch sofort; wiederholte Messungen bei beliebigen Drücken zeigen, daß diese Änderungen reversibel sind. Abbildung 1 zeigt das IR-Spektrum bei 10°C als eine Funktion des CO-Drucks. Es ist

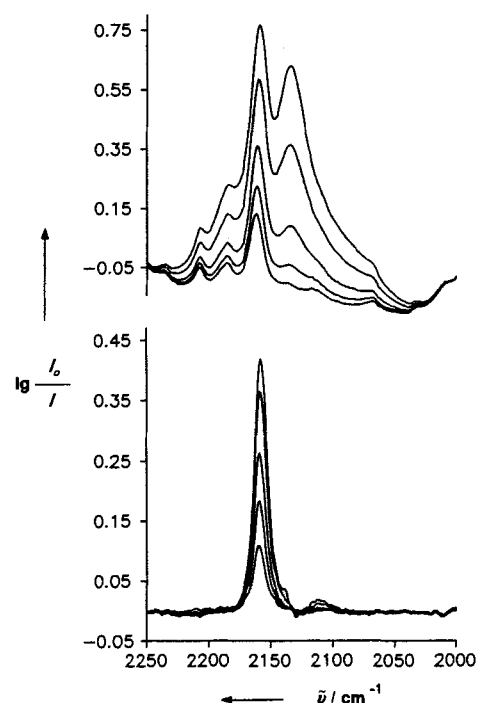
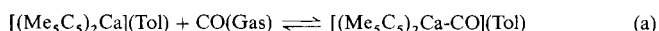
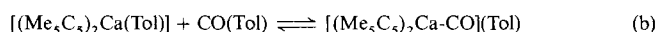


Abb. 1. IR-Spektren einer $4 \times 10^{-2}\text{ M}$ Lösung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}]$ in Toluol bei 10°C unter CO-Drücken von 5, 10, 20, 40 und 60 bar; oben: nach Grundlinienkorrektur; unten: nach Subtraktion der Spektren von Lösungsmittel und gelöstem CO.

offensichtlich, daß die Änderung der Extinktion bei 2158 cm^{-1} , $\Delta E(2158)$, ein geeignetes Maß für das Ausmaß der Komplexbildung ist. Die Auftragung von $\Delta E(2158)^{-1}$ gegen $p(\text{CO})^{-1}$ nach Hildebrand-Benesi^[13] ergibt eine Gerade; dies läßt auf die Bildung eines Produkts der Zusammensetzung $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}-\text{CO}]$ schließen^[14]. Für die Reaktion zwischen gelöstem Decamethylcalcocen und gasförmigem CO [Gl. (a)] wird die Gleichge-



wichtskonstante $K = 0.036\text{ bar}^{-1}$ ermittelt. Da in diesem Druck- und Temperaturbereich die Konzentration von gelöstem CO dem CO-Druck proportional ist gemäß $c(\text{CO}) = p(\text{CO}) \times 7.1 \times 10^{-3}\text{ mbar}^{-1}$ ^[12], erhält man einen Wert von $K = 5.1\text{ M}^{-1}$ für die entsprechende Reaktion mit gelöstem CO [Gl. (b)]. IR-



spektroskopische Messungen im Temperaturbereich zwischen -27 und $+32^\circ\text{C}$ ergeben die in Tabelle 1 zusammengefaßten Gleichgewichtskonstanten^[16]. Aus diesen können thermodyna-

[*] Prof. Dr. H. H. Brintzinger, P. Selg
Fakultät für Chemie der Universität
D-78434 Konstanz
Telefax: Int. + 7531/88-3137

Prof. Dr. R. A. Andersen
Department of Chemistry and Chemical Science Division
of Lawrence Berkeley Laboratory
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. + 510/642 8369

Dr. I. T. Horváth
Corporate Research Science Laboratories
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)
Telefax: Int. + 908/730 3042

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Office of Energy Research, Office of Basic Energy Science, Chemical Sciences Division of the U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098). R. A. A. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Humboldt-Forschungspreis.

Tabelle 1. IR-spektroskopisch bestimmte Gleichgewichtskonstanten K für Gleichung (a) und K für Gleichung (b) in Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur T (mit geschätzter Standardabweichung).

$T/^\circ\text{C}$	+32	+10	+3	-9	-18	-27
K/kbar^{-1}	15(3)	36(8)	51(3)	71(3)	115(14)	127(11)
K/M^{-1}	2.1	5.1	7.2	10.0	16.1	17.9

mische Parameter von $\Delta H_a^\circ = -25 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_a^\circ = -110 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die Komplexbildung entsprechend Gleichung (a) sowie $\Delta H_b^\circ = -25 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_b^\circ = -70 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ entsprechend Gleichung (b) erhalten werden.

Diese Ergebnisse werden durch eine ^{13}C -NMR-Untersuchung bei erhöhten CO-Drücken bestätigt^[17]: Lösungen von $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ unter CO-Drücken bis zu 80 bar zeigen für ihre C_5 -Ring-, CH_3 - und CO-Kohlenstoffatome jeweils nur ein einziges Signal im Temperaturbereich zwischen +30 und -70°C ^[18]. Dies bedeutet, daß CO auf der NMR-Zeitskala rasch ausgetauscht wird. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale ändern sich mit wachsendem CO-Druck wie in Tabelle 2 angegeben. Da die Änderungen der chemischen

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten für $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}] + \text{CO} \rightleftharpoons [(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca-CO}]$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei $T = 31.5^\circ\text{C}$ [a].

$p(\text{CO})/\text{bar}$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}_5)$	$\delta(\text{CO})$
0	10.39	113.94	184.7 [b]
15	10.53	113.75	183.36
30	10.61	113.62	183.59
50	10.67	113.55	183.80
80	10.72	113.48	183.96
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca-CO}]$	10.90(1) [b]	113.19(4) [b]	180.4 [b]

[a] Gemessen auf einem JEOL-JMN-GX-400-Spektrometer bei 96.4 MHz. Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta(\text{C}_5\text{D}_5\text{CD}_3) = 20.4$. [b] Ermittelt aus den Meßwerten bei $p(\text{CO}) = 15\text{--}80$ bar durch lineare Regression.

Verschiebungen, $\Delta\delta$, eine lineare Funktion der Molenbrüche von freiem und CO-komplexiertem $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]$ sind, können sowohl die Gleichgewichtskonstante K als auch die Grenzwerte von $\Delta\delta$ für die vollständige Komplexbildung mit linearer Regression aus der fast linearen Auftragung von $\Delta\delta^{-1}$ gegen $\Delta p(\text{CO})^{-1}$ ermittelt werden. Der auf diese Weise erhaltene Wert von $K = 0.024 \text{ bar}^{-1}$ bei 31.5°C stimmt gut mit dem Wert $K = 0.022 \text{ bar}^{-1}$ überein, der aus den zuvor angegebenen IR-Daten für 31.5°C erhalten wird. Für CO in $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca-CO}]$ ergibt sich eine chemische Verschiebung von $\delta = 180.4$, d. h. zu höherem Feld als freies CO in Toluol ($\delta = 184.7$). Auch in dieser Hinsicht unterscheidet sich $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca-CO}]$ von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen mit teilweise gefüllten nd -Unterschalen. In diesen erscheinen die ^{13}C -NMR-Signale der CO-Liganden bei deutlich niedrigerem Feld als das Signal von freiem CO^[19, 20].

Sowohl hinsichtlich der ^{13}C -Verschiebung des CO-Liganden zu höherem Feld als auch bezüglich der Verschiebung von $\nu(\text{CO})$ zu höheren Frequenzen gleicht $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca-CO}]$ einer Reihe von kürzlich beschriebenen Edelmetall-Carbonylkomplexen, die zumeist eine nd^{10} -Elektronenkonfiguration aufweisen^[15]. Unsere Ergebnisse zeigen nun, daß d-Elektronen nicht notwendig sind, um CO exotherm zu binden. $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]$ gleicht den Mangel an d-Elektronen durch seine ungewöhnliche Lewis-Acidität aus, die mit seiner gewinkelten Struktur zusammen-

hängt^[21, 22]. Vermutlich ist die Bildung der Metall-Ligand-Bindung deswegen mit einer viel kleineren Umlagerungsenergie verbunden, als dies für die Abwinkelung typischer Übergangsmetall-Sandwichkomplexe nötig ist^[22, 23]. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung konnte für das streng lineare $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Mg}]^{[11]}$ in Toluol unter CO-Drücken bis zu 50 bar die Bildung eines Carbonylkomplexes nicht beobachtet werden. Erste Untersuchungen mit dem gewinkelten Erdalkalimetallocen $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sr}]^{[22, 24]}$ zeigen die Bildung eines Carbonylkomplexes mit $\nu(\text{CO}) = 2159 \text{ cm}^{-1}$, d. h. mit einer ähnlichen Frequenz wie $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca-CO}]$.

Dies ist das erste Beispiel für die Koordination von CO an eine Erdalkalimetall-Molekülverbindung. $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}$ -Komplexe wie $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}(\text{PET}_3)]^{[25]}$, $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}(\text{Me-C}\equiv\text{C-Me})]^{[26]}$, $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}(\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-SiMe}_3)]^{[27]}$ und $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}(\text{CN-2,6-Xylyl})_2]^{[25]}$ zeigen, daß an das Ca-Zentrum ein oder zwei Liganden koordiniert werden können. Der hier vorgestellte Carbonylkomplex nimmt im untersuchten Druckbereich nur einen CO-Liganden auf. Die Bindung von CO an das Ca-Zentrum ist offenbar schwächer als diejenige des Diethylether-Liganden in $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}(\text{OEt}_2)]$; dieser Ligand wird durch CO bis zu Drücken von 120 bar nicht substituiert. Diese Beobachtung und die Ähnlichkeit der $\nu(\text{CO})$ -Werte von $[\text{H}_3\text{B-CO}]$ und $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca-CO}]$ deuten darauf hin, daß CO als reiner σ -Donor an $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]$ gebunden ist und daß für diese Bindung dipolare Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle spielen.

Eingegangen am 24. September,
veränderte Fassung am 23. Dezember 1994 [Z 7350]

Stichworte: Carbonylkomplexe · Erdalkalimetallverbindungen · Hochdruckchemie · Metallocene

- [1] S. C. Foster, A. R. W. McKellar, T. J. Sears, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 578; P. B. Davies, P. A. Hamilton, W. J. Rothwell, *ibid.* **1984**, *81*, 1598.
- [2] A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780; A. B. Burg, *ibid.* **1952**, *74*, 3482; G. W. Bethke, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1118; R. C. Taylor, *ibid.* **1957**, *26*, 1131.
- [3] W. Gordy, H. Ring, A. B. Burg, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 512.
- [4] M. W. P. Strandberg, C. S. Pearsall, M. T. Weiss, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 429.
- [5] R. Sanchez, C. Arrington, C. A. Arrington, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9110. Bei Raumtemperatur konnte bis zu einem Druck von 10 bar kein Hinweis auf die Koordination von CO gefunden werden.
- [6] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1970**, S. 78.
- [7] C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6240; M. Pearsall, R. West, *ibid.* **1988**, *110*, 7228.
- [8] M. Tacke, C. Kleim, D. J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 865.
- [9] Auf die Koordination von CO sowohl an die Erdalkalimetallfluoride MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 als auch an CaCl_2 in einer CO-Matrix bei ca. 10 K wurde aus dem Auftreten einer oder mehrerer IR-Absorptionsbanden zwischen 2160 und 2205 cm^{-1} [10a] und aus Änderungen der Bandenlage der Ca-Cl-Streckschwingung [10b] geschlossen.
- [10] a) R. H. Hauge, S. E. Grandsen, J. L. Margrave, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 745; b) I. R. Beattie, P. J. Jones, N. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6146.
- [11] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C49; R. A. Andersen, R. Blom, J. M. Boncella, C. J. Burns, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1987**, *41*, 24.
- [12] E. U. van Raaij, C. D. Schmulbach, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 275. Bei Vergleichsexperimenten in der gleichen IR-Meßzelle ohne $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}]$ trat nur die Bande für freies CO bei 2134 cm^{-1} auf.
- [13] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
- [14] Ein Komplex der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}(\text{CO})_2]$ kann nicht allein aufgrund der Tatsache ausgeschlossen werden, daß das IR-Spektrum nur eine CO-Streckschwingung aufweist; symmetrische und asymmetrische Streckschwingung in einem derartigen Dicarbonylkomplex könnten unter Umständen nicht aufgelöst sein (siehe auch Lit. [15]); diese Zusammensetzung ist jedoch unwahrscheinlich, da die Auftragung von $\Delta E(2158)^{-1}$ gegen $p(\text{CO})^{-2}$ deutlich nichtlinear ist.

- [15] σ -gebundene Carbonylkomplexe von Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg_2^{2+} und Hg_2^+ : D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, P. Robino, A. Segre, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3017; J. J. Rack, B. Moasser, J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter, H. D. Hochheimer, S. H. Strauss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 685; H. Willner, M. Bodenbinder, C. Wang, F. Aubke, *ibid.* **1994**, 1189; H. Willner, J. Schaebs, G. Hwang, F. Mistry, R. Jones, J. Trotter, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8972; L. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1077.
- [16] Ein im wesentlichen unveränderter Wert von $\nu(\text{CO}) = 2159 \text{ cm}^{-1}$ und ähnliche Extinktionsänderungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur werden in Methylcyclohexanol beobachtet. Lösungsmittelleffekte sind für diese Gleichgewichtsreaktion also offenbar von untergeordneter Bedeutung.
- [17] I. T. Horváth, J. M. Millar, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1339.
- [18] Bei noch tieferen Temperaturen reicht die Löslichkeit von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}]$ für ^{13}C -NMR-Messungen nicht aus.
- [19] B. E. Mann, B. F. Taylor, *^{13}C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [20] Ein ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 158$, d. h. bei niedrigerem Feld als für freies CO, wird auch für $[\text{H}_3\text{B}-\text{CO}]$ beobachtet: L. W. Hall, D. W. Lowman, P. D. Ellis, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 580.
- [21] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, 9, 1128.
- [22] Für die Energie, die benötigt wird, um den Zentroid-Calcium-Zentroid-Winkel im Bereich zwischen 180 und 150° zu ändern, lassen sich sehr kleine Werte abschätzen: R. Blom, K. Faegri, Jr., H. V. Volden, *Organometallics* **1990**, 9, 372; M. Kaupp, P. von R. Schleyer, M. Dolg, H. Stoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8202; T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, 12, 3385.
- [23] H. H. Brintzinger, L. L. Lohr, Jr., K. L. Tang Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5146; K. M. Simpson, M. F. Rettig, R. M. Wing, *Organometallics* **1992**, 11, 4363.
- [24] R. A. Andersen, R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768.
- [25] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 31.
- [26] C. J. Burns, Dissertation, University of California Berkeley, **1987**.
- [27] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2454.

(diskotisch hexagonal kolumnare Mesophasen, D_h)^[6]. Als zentraler Baustein können ebenfalls makrocyclische Oligoamine (Azakronen) fungieren, sofern die konformative Moleküldynamik des jeweiligen Makrocyclus durch *N*-Acylierung mit aromatischen Carbonsäuren^[7–11] oder durch Komplexbildung mit Übergangsmetall-Ionen^[12, 13] eingeschränkt wird. Dabei nimmt bei diesen Verbindungen im allgemeinen die Stabilität der kolumnaren Mesophase mit zunehmender Ringgröße – und damit zunehmender Flexibilität – ab. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß sogar offenkettige *N*-acylierte Oligoamine vergleichbarer Struktur flüssigkristalline Phasen bilden können^[14], obwohl deren monomere Struktureinheit für sich genommen keinen mesogenen Charakter hat. Wir vergleichen hier die Struktur und Eigenschaften von acyliertem Poly(ethylenimin) **3** mit denen eines entsprechenden niedermolekularen Makrocyclus **1** sowie denen des offenkettigen Analogons **2** (Abb. 1).

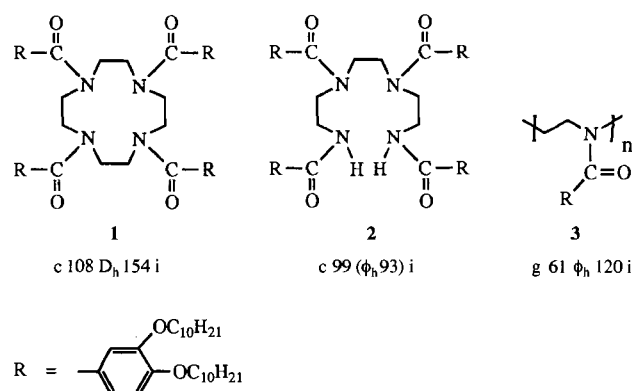


Abb. 1. Strukturformeln und Phasenverhalten von **1**–**3**. Die Übergangstemperaturen sind in $^\circ\text{C}$ angegeben (c: kristallin, D_h : diskotisch hexagonal kolumnar, i: isotrop, g: glasartig, ϕ_h : hexagonal kolumnar; Übergangstemperaturen entsprechend der ersten Kühl- und der zweiten Heizkurve der DSC-Messungen, Heiz- und Kühlgeschwindigkeit: 10 K min^{-1}).

Hexagonal kolumnare Mesophasen bei *N*-acylierten Poly(ethylenimin)en**

Hartmut Fischer, Surya S. Ghosh, Paul A. Heiney, Nicholas C. Maliszewskyj, Thomas Plesnivý, Helmut Ringsdorf*, Markus Seitz

Die makroskopischen Eigenschaften selbstorganisierender Systeme werden entscheidend durch die Molekülstruktur ihrer Bausteine geprägt. Identische makroskopische Strukturen können häufig aus sehr unterschiedlichen molekularen Bausteinen aufgebaut sein; im speziellen werden hexagonal kolumnare Mesophasen (ϕ_h) von zahlreichen Verbindungen mit völlig unterschiedlicher chemischer Struktur und Eigenschaften gebildet^[1]. Als Grundeinheit einer solchen flüssigkristallinen Phase können dabei beispielsweise relativ steife Makromoleküle mit flexiblen Seitenketten wie Poly(dialkylsilane) oder substituierte Polyglutamate^[2–5] sein. Diese Art der hexagonal kolumnaren Mesophase bilden auch scheibenförmige (diskoide) Moleküle

Die hexagonal kolumnare Struktur der Mesophase, die bei cyclischen, niedermolekularen Verbindungen noch immer kontrovers diskutiert wird^[14–17], konnte im Falle des Makrocyclus **1** anhand des in Abbildung 2 gezeigten hexagonalen Röntgenstreumusters unzweifelhaft nachgewiesen werden^[18]. Obwohl im Gegensatz zu **1** die diskoidale Struktur beim offenkettigen Analogon **2** nicht schon durch die Molekülstruktur vorgegeben ist, wurde mit Polarisationsmikroskopie und DSC (Differential Scanning Calorimetry) eine monotrope Mesophase mit vermutlich ebenfalls hexagonal kolumnarer Struktur nachgewiesen. Dies könnte auf das Vorliegen intramolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den endständigen Amidgruppen zurückgeführt werden^[14], wodurch auch **2** eine scheibenförmige Mole-

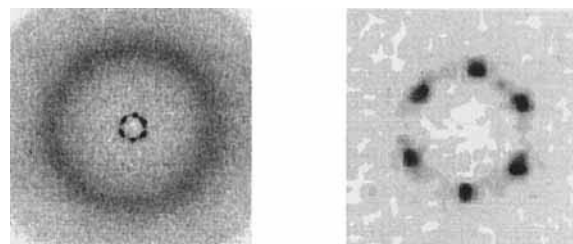


Abb. 2. Röntgenflachkammeraufnahme einer magnetisch orientierten Monodomäne (vgl. [18]) des Makrocyclus **1** bei 150°C .

[*] Prof. H. Ringsdorf, T. Plesnivý, M. Seitz
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/393145

Dr. H. Fischer
University of Technology, Polymer Chemistry & Technology, Eindhoven
(Niederlande)

S. S. Ghosh, Prof. P. A. Heiney, N. C. Maliszewskyj
Department of Physics and Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia (USA)

[**] Die Arbeit an der University of Pennsylvania wurde durch die National Science Foundation (DMR MRL 92-20668 und DMR 93-15341) gefördert.