

- [15] σ -gebundene Carbonylkomplexe von Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} und Hg_2^{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 Komplexierung 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).

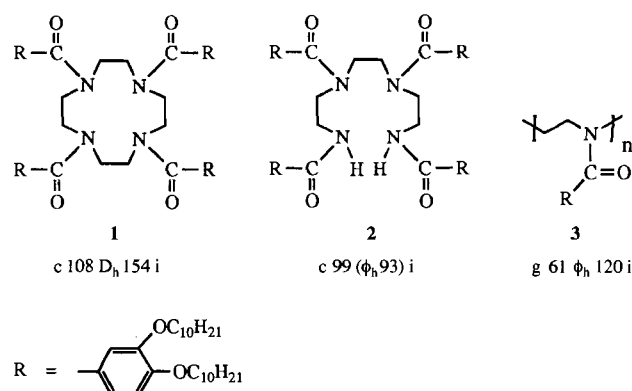


Abb. 1. Strukturformeln und Phasenverhalten von **1**–**3**. Die Übergangstemperaturen sind in $^\circ\text{C}$ angegeben (c: kristallin, D_h : diskotisch hexagonal kolumnar, i: isotrop, g: glasartig, ϕ_h : hexagonal kolumnar; Übergangstemperaturen entsprechend der ersten Kühl- und der zweiten Heizkurve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

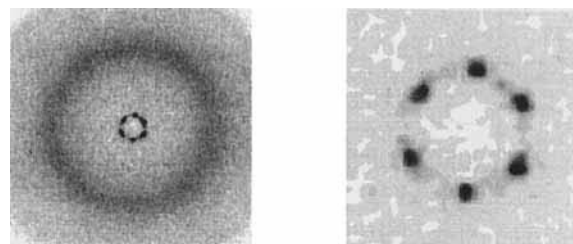


Abb. 2. Röntgenflachkameraaufnahme einer magnetisch orientierten Monodomäne (vgl. [18]) des Makrocyclus **1** bei 150°C .

[*] 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.

külgestalt annimmt. Das Auftreten einer monotropen Mesophase ist dabei auf die im Vergleich zum Makrocyclus **1** höhere Flexibilität der Konformation von **2** zurückzuführen.

Hexagonal kolumnare Mesophasen *N*-acylierter Oligoamine sind also nicht auf makrocyclische, und damit vorgebildete scheibenförmige Verbindungen beschränkt. Eine durch intramolekulare Wasserstoffbrücken begünstigte diskoidale Molekülstruktur wie bei **2** kann jedoch in polymeren Verbindungen nicht mehr angenommen werden. Mesomorphe Eigenschaften sollten somit für *N*-acyliertes, lineares Poly(ethylenimin) **3** nicht zu erwarten sein.

Dennoch wurde für das Polymer **3** eine enantiotrope, flüssigkristalline Phase nachgewiesen. Beim langsamen Abkühlen von **3** aus der isotropen Phase in die Mesophase wurde unter dem Polarisationsmikroskop – in auffällender Ähnlichkeit zu den niedermolekularen Verbindungen **1** und **2** – eine für hexagonale Mesophasen charakteristische Textur mit homöotropen Bereichen beobachtet (Abb. 3). Darüber hinaus zeigten erste Untersuchungen an Kontaktpräparaten, daß **2** und **3** in der flüssigkristallinen Phase über den gesamten Konzentrationsbereich gemischt werden können, was auf dieselbe Mesophasenstruktur beider Verbindungen hinweist.

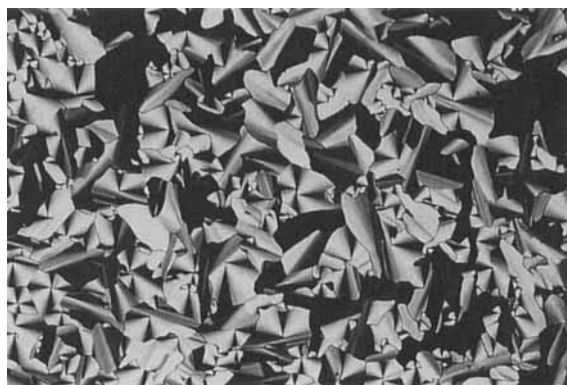


Abb. 3. Textur des *N*-acylierten, linearen Poly(ethylenimins) **3** (nach Abkühlen aus der isotropen Phase auf 116 °C mit einer Kühlrate von 0.2 K min⁻¹).

In Übereinstimmung mit den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen zeigt die DSC-Heizkurve (Abb. 4) des Polymers **3** einen Peak bei 120 °C ($\Delta H_{\text{ph} \rightarrow \text{i}} = 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ pro Wiederholungseinheit), der dem Übergang von der flüssigkristallinen

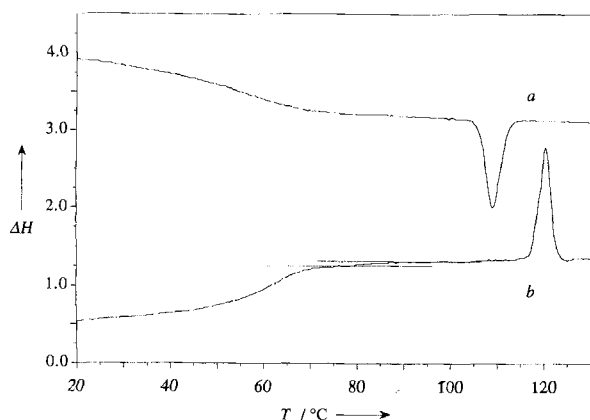


Abb. 4. DSC-Kurve des *N*-acylierten Poly(ethylenimins) **3**; a) erste Kühl- b) zweite Heizkurve (Heiz- und Kühlgeschwindigkeit: 10 K min⁻¹). Der zweite Übergang bei ca. 80 °C ist durch zwei Hilfslinien hervorgehoben [19].

nen in die isotrope Phase zugeordnet werden kann. Darüber hinaus wurden eine Glasstufe bei 61 und ein weiterer Übergang bei ca. 80 °C gefunden^[19].

Abbildung 5 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Polymers **3** bei 85 °C. Das Beugungsmuster weist drei Reflexe im Kleinwinkelbereich auf, deren zugehörige Schichtabstände im für hexagonal kolumnare Anordnungen charakteristischen Verhältnis von $1:\sqrt{3}:2$ zueinander stehen. Der hexagonale Gitterparameter beträgt 35.6 Å. Im Vergleich dazu wird für die makrocyclische Verbindung **1** bei 120 °C ein interkolumnarer Abstand von 33.2 Å ermittelt.

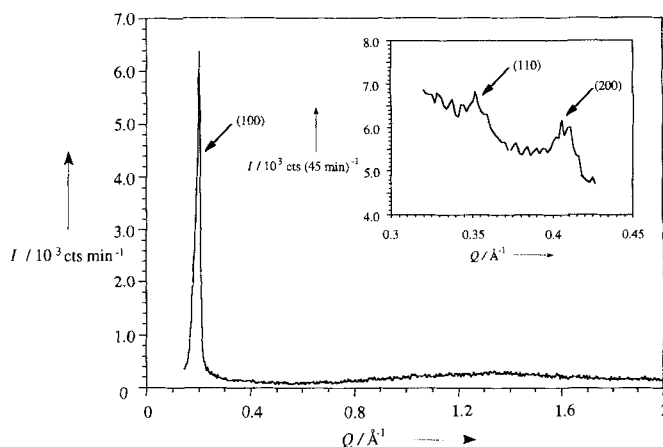


Abb. 5. Röntgendiffraktogramm von **3** bei 85 °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase (Einheiten: $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda = 2\pi / d$). Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die Beugung in der Umgebung des (110)- und des (200)-Reflexes.

Alle drei untersuchten Verbindungen – Makrocyclus **1**, offenkettiges Oligomer **2** sowie lineares Polymer **3** – weisen in der Mesophase die gleiche supramolekulare Struktur auf (Abb. 6). Während im Azakronenderivat **1** die scheibenförmige Anordnung bereits durch die Molekülstruktur vorgegeben ist, kann

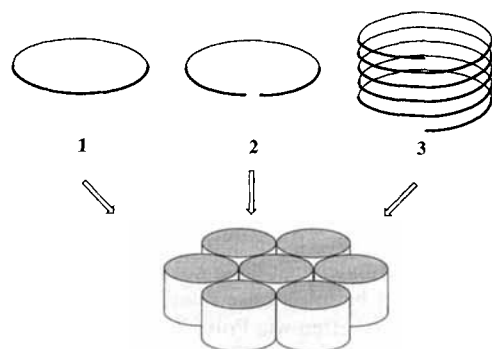


Abb. 6. Bildung hexagonaler kolumnarer Phasen durch makrocyclische (**1**), offenkettige, oligomere (**2**) und polymere Ethyleniminderivate (**3**). Links- und rechtshändige Helices des Polymers entstehen aufgrund der Abwesenheit chiraler Zentren in gleicher Weise.

diese beim offenkettigen Oligoamid **2** möglicherweise durch die Bildung von Wasserstoffbrücken erreicht werden. Die in Abbildung 6 angedeuteten Rückschlüsse hinsichtlich der Molekülstruktur des Polymers **3** sind spekulativ, werden jedoch durch das identische Phasenverhalten der drei diskutierten Verbindungen nahegelegt. Die Polymerhauptkette von **3** könnte demnach helical angeordnet und radial von den Seitengruppen umgeben

sein. Diese Annahme wird durch den für das Polymer **3** beobachteten interkolumnaren Abstand gestützt, der größer als bei dem Azakronenderivat **1** ist. Wäre die Polymerkette vollständig gestreckt, sollten kleinere Abständen resultieren.

Auch wenn nicht notwendigerweise eine perfekt helicale Struktur in **3** vorliegen muß, ähnelt das beschriebene Polymer strukturell den mit langen Alkylketten substituierten Poly-L-glutamaten, die tatsächlich eine hexagonal kolumnare Mesophase aufweisen^[20]. Während jedoch die Polymerkette im synthetischen Polypeptid bereits ohne unsubstituierten Polymer helical angeordnet ist, wird die helicale Struktur des Poly(ethylenimin)derivats **3** erst durch die sterischen Anforderungen der 3,4-Bisdecyloxybenzoyl-Substituenten erzwungen^[21]. Die hexagonal kolumnare Struktur von **3** steht in auffallendem Gegensatz zu lamellaren Strukturen, die bei anderen, ebenfalls Benzoyl-substituierten, linearen Poly(ethylenimin)en vorliegen^[22, 23]; die Seitenketten haben somit einen wichtigen Einfluß auf die Struktur der Polymerhauptkette.

Sowohl dem cyclischen Azakronenderivat **1** als auch dem linearen Polymer **3** liegt dieselbe monomere Struktureinheit zugrunde. Innerhalb der Klasse hexagonaler Strukturen bilden die beschriebenen Verbindungen einen fließenden Übergang von klassischen diskotischen Mesophasen, d. h. hexagonal kolumnaren Mesophasen scheibenförmiger Moleküle, zu kolumnaren, flüssigkristallinen Phasen linearer Polymere.

Experimentelles

1 und **2** wurden durch Acylierung von kommerziell erhältlichem 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan bzw. Triethylentetramin-tetrahydrochlorid mit 3,4-Bisdecyloxybenzoylchlorid nach Lit. [8, 9] synthetisiert.

3: 4.52 g (10 mmol) 3,4-Bisdecyloxybenzoylchlorid, 0.4 g (9.3 mmol) lineares Poly(ethylenimin) (nach Lit. [24–25] hergestellt; Polymerisationsgrad P_n zu etwa 22 abgeschätzt) und 1.3 g (11 mmol) *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden für drei Tage bei 70 °C in 150 mL absolutem *N,N*-Dimethylformamid (DMF) unter Argonatmosphäre gerührt. Der sich bildende, weiße Feststoff wird abgetrennt und zwei Tage zum Entfernen von Lösungsmittelresten im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan suspendiert, dreimal mit Wasser gewaschen und die so erhaltene Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, durch Abdestillieren des Lösungsmittels konzentriert und das Polymer anschließend in kaltem Aceton ausgefällt. Nach nochmaligem Umfällen (Probe auf Reinheit des Polymers mit DC) und Umkristallisieren aus Aceton werden 1.4 g **3** als weißes Pulver erhalten. (Durch Einengen der filtrierten Reaktionslösung kann weiteres Produkt erhalten werden, das jedoch stark verunreinigt ist und einer aufwendigen Reinigung unterzogen werden muß.) Nach den Elementaranalysen und ¹H-NMR-Spektren kann von einer nahezu quantitativen Acylierung (größer 95%) der funktionellen Einheiten des Polymers ausgegangen werden.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 6H; CH₃(CH₂)₉O), 1.1–1.4, 1.5–1.9 (br., 32H; CH₃(CH₂)₉CH₂O), 3.3–3.6 (br., 4H; CH₂-N-CH₂), 3.8–4.0 (br., 4H; CH₃(CH₂)₉CH₂O), 6.6–6.8 (br., 4H; aromatische Ringprotonen). Elementaranalyse: berechnet für (C₂₉H₄₆NO₃)_n (entsprechend 100% Substitution; *M*(Wiederholungseinheit) = 459.72): C 75.77, H 10.74, N 3.05; gefunden: C 75.40, H 10.63, N 2.94. GPC (CHCl₃; gegen Polystyrolstandard): M_n = 10 500 (berechnet für P_n = 22; M_n = 10 114).

Eingegangen am 30. September 1994 [Z 7368]

Stichworte: Flüssigkristalle · Poly(ethylenimine) · Polymere

- [1] G. Ungar, *Polymer* **1993**, *34*, 2050.
- [2] A. J. Lovering, F. C. Schilling, F. A. Bovey, J. M. Zeigler, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2660.
- [3] P. Weber, D. Guillon, A. Skoulios, R. D. Miller, *J. Phys.* **1989**, *50*, 793.
- [4] P. Weber, D. Guillon, A. Skoulios, R. D. Miller, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 825.
- [5] Hexagonal kolumnare Strukturen konnten sogar in Polymeren ohne Seitenketten beobachtet werden. Ungar [1] diskutiert ausführlich die Bildung hexagonaler Phasen durch Polymere.
- [6] S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 3.
- [7] J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794.
- [8] C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1757.
- [9] G. Lattermann, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 619.
- [10] D. Tatarsky, K. Banerjee, W. T. Ford, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 138.
- [11] C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, *Mol. Eng.* **1992**, *2*, 189.

- [12] A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1375.
- [13] G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 30.
- [14] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, R. Festag, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 572.
- [15] S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskyj, P. A. Heiney, J. P. McCauley, Jr., P. A. Sprengeler, A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7666.
- [16] S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskyj, G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 98.
- [17] J. Malthête, A.-M. Levelut, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1434.
- [18] **1** hat von sich aus eine hohe Tendenz zur Ausrichtung an Glasoberflächen. Unterstützend dazu wurde ein magnetisches Feld von ca. 0.8 T senkrecht zur Glaskapillare angelegt. Die hexagonale Struktur der Mesophase wird durch das Auftreten der (100)- und (110)-Reflexe in der Röntgengoniometeraufnahme belegt, deren zugehörige Schichtabstände im Verhältnis 1:√3 zueinander stehen. Dabei ist der (110)-Reflex jedoch nur von geringer Intensität und kann erst nach längerer Meßdauer beobachtet werden.
- [19] Nach vorläufigen Untersuchungen mit Dielektrischer Spektroskopie resultiert die Glasstufe aus der Seitengruppenbeweglichkeit. Der zweite Übergang kann nach weiterführenden Untersuchungen an getemperten Proben auf ein Aufschmelzen kristalliner Bereiche zurückgeführt werden.
- [20] J. Watanabe, Y. Takashina, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3423.
- [21] Diese Art einer durch den sterischen Anspruch der Seitenketten induzierten Bildung supramolekularer Strukturen kann in gewisser Weise mit den Arbeiten von Percec et al. an Polymeren mit kovalent gebundenen, keilförmigen Struktureinheiten verglichen werden, die bezüglich der Bildung kolumnarer Strukturen dem Tabakmosaikvirus ähneln: V. Percec, J. Heck, G. Johansson, D. Tomazos, M. Kawasumi, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*(8), 1031.
- [22] M. Litt, F. Rahl, L. G. Roldan, *J. Polym. Sci. A-2* **1969**, *7*, 463.
- [23] Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß helicale Strukturen bereits in wasserfreiem, linearem Poly(ethylenimin) gefunden wurden, das gemäß Röntgenstrukturuntersuchungen im Kristall als Doppelhelix vorliegt. Das unsubstituierte, lineare Polymer ist hygroskopisch und wandelt sich durch Absorption von Wasser in lineare Strukturen um: Y. Chatani, T. Kobatake, H. Tadokoro, R. Tanaka, *Macromolecules* **1982**, *15*, 170. Als Vergleichssystem für das hier beschriebene Polyamid muß jedoch *N*-benzoyliertes Poly(ethylenimin) herangezogen werden, das eine lamellare Struktur im Kristall aufweist [22].
- [24] M. J. Han, J. Y. Chang, Y. Y. Lee, *Macromolecules* **1982**, *15*, 255.
- [25] K. M. Kem, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1979**, *17*, 1777.

Aminocyclopentadiene, Aminoferrocene und Aminocobaltocene**

Herbert Plenio* und Dirk Burth

Mehr als vierzig Jahre nach der Entdeckung von Ferrocen haben Aminocyclopentadiene und Aminoferrocene fast noch Seltenheitswert^[1]. Die vielleicht beste – vierstufige – Synthese der Stammverbindung Aminoferrocen FcNH₂ liefert ausgehend von Ferrocen nur kleine Anteile des Produkts^[2]; andere Routen sind nicht weniger aufwendig^[3]. Einige *N,N*-Dialkylaminoferrocene lassen sich nach einer Vorschrift von Boche et al. zwar in guten Ausbeuten unter Verwendung O-tosylierter *N,N*-Dialkylhydroxylamine herstellen^[4], doch handelt es sich bei den Hydroxylamin-Derivaten^[5] leider um eine wenig umfangreiche und nicht ganz ungefährliche Substanzklasse^[6], was die Anwendungsbreite dieser Reaktion doch erheblich einschränkt.

[*] Dr. H. Plenio, Dipl.-Chem. D. Burth
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. + 761/2035987
E-mail: plenio@sun8.ruf.uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Ungepaarte Elektronen in Chemie und Biologie“ und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren danken Prof. Dr. H. Vahrenkamp für seine Unterstützung sowie A. Warneke und T. Ludwig für ihre experimentelle Mitarbeit.