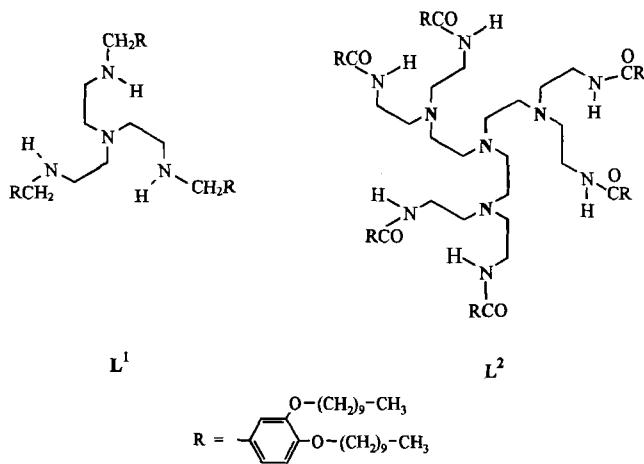


- [11] R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, F. Cozzi, *Tetrahedron* **1995**, *52*, 8941.
- [12] **5a:** IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3260, 1700, 1640, 1410, 1360, 1220, 1060, 930, 860, 790, 690 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.82 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CH_2CHCHPh), 1.30 (d, 3H, J = 5.2 Hz, CH_3), 1.80 (br, s, 1H, NH), 2.05 (dq, 1H, J = 5.2, 2.2 Hz, HNCCH_3), 2.87 (s, 3H, NCH_3), 3.71 (d, 1H, J = 2.2 Hz, OCCH_2NH), 4.00 (dq, 1H, J = 8.4, 6.6 Hz, CH_2CHCHPh), 5.25 (d, 1H, J = 8.4 Hz, CH_2CHCHPh), 7.09–7.40 (m, 5H, Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.3, 18.6, 28.5, 36.2, 37.5, 54.9, 60.4, 127.2, 128.7, 129.2, 136.7, 156.2, 171.6; MS: m/z : 273 (M^+ , 19), 231 (10), 217 (7), 191 (100), 175 (14), 160 (3), 148 (8), 132 (25), 113 (21), 91 (14), 77 (15), 56 (22); $[\alpha]_D$ = -63 (c = 1 in CHCl_3); Schmp. 174–176 $^\circ\text{C}$.
- [13] **5b:** $[\alpha]_D$ = -75 (c = 1.2 in CHCl_3), Schmp. 140–145 $^\circ\text{C}$; **5c:** $[\alpha]_D$ = -54 (c = 1.4 in CHCl_3), Schmp. 112–116 $^\circ\text{C}$.
- [14] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737.
- [15] **7a:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3280, 3040, 2960, 1730, 1500, 1450, 1410, 1200, 1080, 820, 705 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.24 (d, 3H, J = 5.2 Hz, CH_3), 1.54 (s, 1H, NH), 2.28–2.37 (m, 2H, CHCH_2), 5.16 (d, 1H, J = 12.1 Hz, OCHPh), 5.21 (d, 1H, J = 12.1 Hz, OCHPh), 7.30–7.50 (m, 5H, Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.0, 34.9, 36.1, 67.2, 128.3, 128.5, 128.6, 135.3, 172.5; MS: m/z : 176 (2), 147 (3), 131 (3), 117 (2), 100 (60), 91 (100), 77 (6), 65 (20); $[\alpha]_D$ = +47.2 (c = 1.2 in CHCl_3).
- [16] Die *cis*-Aziridin-2-carbonsäurebenzylester und -carbonsäuren waren nicht nachweisbar.



Die polarisationsmikroskopisch und differentialkalorimetrisch bestimmten Übergangstemperaturen der Metallkomplexe **K¹–K⁸** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Bis auf **K³** (**L¹·Ni(NO₃)₂**) weisen alle Komplexe mesomorphes Verhalten mit relativ niedrigen Klärtemperaturen auf. Bei **K¹**, **K⁴** und **K⁷** fehlt von Anfang an die kristalline Phase, sonst nach dem ersten Aufheizen. Mit dem Polarisationsmikroskop ist keine Doppelbrechung zu beobachten, lediglich bei **K⁷** erscheint eine feine, nadelförmige Textur.

Tabelle 1. Übergangstemperaturen [$^\circ\text{C}$] (in Klammern: ΔH [kJ mol^{-1}]) von **K¹–K⁸**.

Komplex	T_g	ΔC_p	K	M	I
K¹·L¹·CoCl₂	56	0.37	–	● 85.5 (0.4)	●
K²·L¹·NiCl₂	40	0.61	● 47.0 (3.4)[a]	● 64.5 (1.7)	●
K³·L¹·Ni(NO₃)₂	36	0.64	● 46.5 (11.1)[a]	–	●
K⁴·L¹·CuCl₂	41	0.57	–	● 75.0 (0.8)	●
K⁵·L¹·Cu(SCN)₂	41	0.39	● 48.5 (4.6)[a]	● 75.0 (1.1)	●
K⁶·L¹·Cu(NO₃)₂	36	0.88	● 47.5 (12.4)[a]	● 79.0 (1.4)	●
K⁷·L¹·ZnCl₂	60	0.41	–	● 126.0 (1.3)	●
K⁸·L²·CuCl₂	49	0.64	–	● 140.0 (2.8)	●

[a] Nur beim ersten Aufheizen; T_g : Glasübergangstemperatur [$^\circ\text{C}$]; ΔC_p [$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]; K: kristalline Phase, M: Mesophase, I: isotrope Phase.

Die Röntgendiffraktometrie in der Mesophase (Tabelle 2) ergab für die Komplexe **L¹·CoCl₂** (**K¹**) und **L¹·NiCl₂** (**K²**) außer einem Halo bei 4.4 \AA lediglich die Reflexe 1. Ordnung und für **L¹·CuCl₂** (**K⁴**) sowie **L¹·Cu(SCN)₂** (**K⁵**) zusätzlich die Reflexe 2. Ordnung, die einer lamellaren Phase zuzuordnen sind. Für **L¹·ZnCl₂** (**K⁷**) ist der gemischte d_{11} -Reflex für eine hexagonal-kolumnare Phase (Col_h) signifikant.

Das tren-Gerüst ist prinzipiell zu zwei Koordinationsgeometrien befähigt: a) die trigonal-bipyramidal (I) mit fünffacher Koordination („Azatrangleometrie“, mit Elementen der Gruppe

Tabelle 2. Röntgenreflexe und Gitterkonstanten in der Mesophase der **L¹**- und **L²**-Komplexe sowie des Liganden **L²**.

Komplex	d_{10}	d_{11}	d_{20}	d_{30}	a_{hex}
K¹·L¹·CoCl₂	28.67	–	–	–	–
K²·L¹·NiCl₂	30.13	–	–	–	–
K⁴·L¹·CuCl₂	30.48	–	15.37	–	–
K⁵·L¹·Cu(SCN)₂	32.63	–	16.34	–	–
K⁷·L¹·ZnCl₂	30.78	17.49	15.07	10.16	35.2
L²	31.09	18.64	15.93	–	36.4
K⁸·L²·CuCl₂	31.98	18.99	16.09	10.57	36.9

Metallomesogene mit verzweigten, dendrimeren Aminoliganden**

Uwe Stebani, Günter Lattermann*, Michael Wittenberg und Joachim Heinz Wendorff

Auf der Suche nach Verbindungen mit neuartigem elektrischen oder magnetischen Verhalten führte der Wunsch, Eigenschaften von Flüssigkristallen (LC) mit denen von Metallkomplexen zu kombinieren, zur Synthese einer Vielzahl von Metallomesogenen mit meist quadratisch-planarer oder linearer Komplexgeometrie^[11]. Für High-spin-Übergangsmetallkomplexe sind allerdings oft andere Geometrien notwendig, deren größere Isometrie lange als ungeeignet für mesomorphes Verhalten angesehen wurde^[2]. Erst in jüngerer Zeit sind z. B. flüssigkristalline Nickel(II)-Komplexe mit paramagnetischen Eigenschaften aufgrund oktaedrischer^[13] oder tetraedrischer Geometrie^[14] beschrieben worden. Die bislang bekannten LC-Komplexe mit trigonal-bipyramidaler Konfiguration liegen in verzerrter Form vor, wie bei dimeren Zink-Alkoxydithiobenzozaten^[5] sowie bei Eisenkomplexen, deren Koordinationsgeometrie zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal liegt^[4b, 6].

Mit den verzweigten Aminoliganden **L¹** und **L²**, die Ethylenimin-Dendrime der 1. und 2. Generation sowie Derivate des Tris(2-aminoethyl)amins (tren) sind, wird eine neue Klasse von flüssigkristallinen Übergangsmetallkomplexen mit trigonal-bipyramidaler oder oktaedrischer Komplexgeometrie vorgestellt. Bislang wurde der Einsatz von dendrimeren Liganden bei Metallomesogenen noch nicht beschrieben.

[*] Dr. G. Lattermann, Dr. U. Stebani
Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth

D-95440 Bayreuth

Telefax: Int. + 921/55-3206

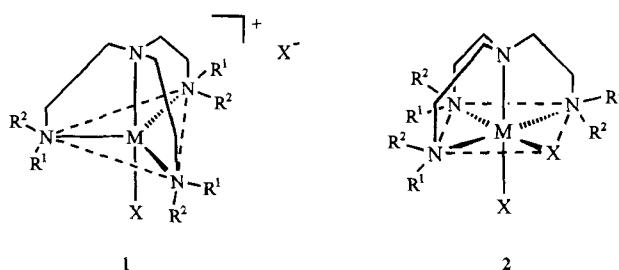
E-mail: guenter.lattermann@uni-bayreuth.de

Dipl.-Chem. M. Wittenberg, Prof. Dr. J. H. Wendorff

Fachbereich Physikalische Chemie und wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Universität Marburg

[**] U. S. und G. L. danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (La 662/1-2).

pen 1, 2 und 12–15^[7] sowie mit Übergangsmetallen der Gruppen 3–11^[8], wobei ionische Komplexe resultieren) und b) die oktaedrische (2) bei Neutralkomplexen von Übergangsmetallen. Die Azatrangleometrie 1 ist bei den meisten zweiwertigen Metallzentren bevorzugt^[9]. Lediglich im Falle des Ni^{II}-Komplexes mit unsubstituiertem tren-Liganden tritt auch die oktaedrische Geometrie 2 auf^[8d]; mit hexamethylsubstituiertem tren ist wieder die trigonal-bipyramidalen Struktur begünstigt^[10].



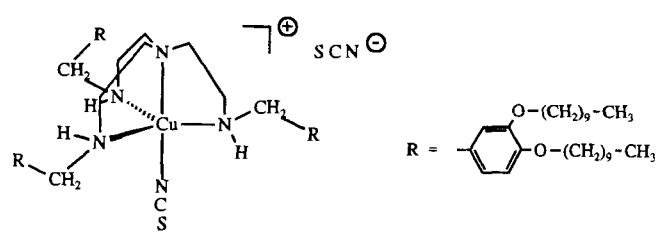
Da die L¹-Komplexe keine stabilen kristallinen Phasen bilden, konnte keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Komplexgeometrie kann allerdings durch Vergleich mit bekannten, nichtflüssigkristallinen Analoga zugeordnet werden. Der trigonal-bipyramidalen^[11] Komplex aus dem unsubstituierten tren-Liganden und Cu(SCN)₂ weist als Besonderheit im IR-Spektrum je zwei Absorptionsbänder für einen Isothiocyanatliganden und für eine ionische Thiocyanatgruppe auf^[12]. Ein Vergleich der IR-Daten dieses Komplexes mit denen von L¹·Cu(SCN)₂ (K⁵) zeigt, daß sich die Absorptionsbänder der komplexierten Isothiocyanatgruppe und des Thiocyanat-anions entsprechen (Tabelle 3). Daher ist auch auch für K⁵ die trigonal-bipyramidalen Azatranglestruktur anzunehmen (Schema 1).

Bei den anderen Komplexen kann die Geometrie nicht aus den IR-Daten abgeleitet werden. Wichtige Hinweise wurden allerdings aus den UV/Vis-Spektren erhalten^[13] (Tabelle 3). Die gemessenen Wellenlängen und molaren Extinktionskoeffizienten des Co^{II}-Komplexes K¹ (Abb. 1) sind bei oktaedrischer

Tabelle 3. IR- und UV-Absorptionsbänder der Komplexe K¹–K⁶ und K⁸.

Komplex	$\nu(\text{C-N})$ st [cm ⁻¹]	$\nu(\text{C-S})$ st [cm ⁻¹]	λ [nm]	ϵ_{mol} [L mol ⁻¹]
K ¹ , [L ¹ ·CoCl]Cl			696, 668, 628 616, 492, 468	188, 180, 178 –, 111, –
K ² , [L ¹ ·NiCl ₂]			960, 624, 396	19, 20, 44
K ³ , [L ¹ ·Ni(NO ₃) ₂]			908, 568, 372	26, 22, –
K ⁴ , [L ¹ ·CuCl]Cl			924, 752	381, 289
[tren-Cu(NCS)](SCN)	2094 [a], 2060 [b]	818 [a], 745 [b]		
K ⁵ , [L ¹ ·Cu(NCS)](SCN)	2087 [a], 2059 [b]	813 [a], 748 [b]	816, 672, 372	285, 258, 1167
K ⁶ , [L ¹ ·Cu(NO ₃) ₂](NO ₃)			844, 676	296, –
K ⁸ , [L ² ·CuCl]Cl			926, 752	578, 761

[a] Schwingungen des Liganden NCS. [b] Schwingungen des Anions SCN[–].



Schema 1. Struktur von [L¹·Cu(NCS)](SCN).

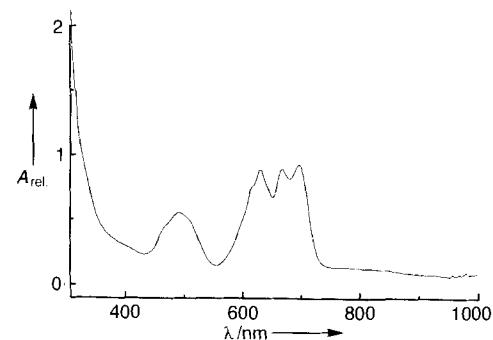


Abb. 1. UV/Vis-Spektrum von [L¹·CoCl]Cl (K¹) (Hexan, $c = 5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹).

Geometrie nicht zu erwarten^[13], entsprechen aber der trigonal-bipyramidalen Koordination^[10]. Die zwei oder drei recht intensiven Bänder der Cu^{II}-Komplexe K⁴–K⁶ sind nicht einer oktaedrischen Struktur (nur eine Bande mit geringer Intensität) zuzuordnen^[13], sondern bestätigen die für K⁵ IR-spektroskopisch bestimmte trigonal-bipyramidalen Koordination, die folglich auch für K⁴ und K⁶ angenommen wird. Die Absorptionsbänder der Ni^{II}-Komplexe sind nur wenig intensiv. Ihre Zahl, Lage und Extinktionskoeffizienten stimmen mit typischen Werten für oktaedrische Nickelkomplexe sehr gut überein^[13]. Beim Komplex L¹·ZnCl₂ (K⁷) läßt sich aus den spektroskopischen Befunden kein Hinweis auf die Komplexgeometrie gewinnen.

Wegen der sehr geringen Komplexierungstendenz der peripheren Amidgruppen liegt bei L² eine ähnliche Situation wie bei L¹ vor. Der Dichlorokupfer(II)-Komplex [L²·CuCl]Cl (K⁸) weist keine kristalline Phase auf; die enantiotrope Mesophase erstarrt oberhalb Raumtemperatur glasartig (Tabelle 1), und die Textur ist gebrochen-sphärolitisch (Abb. 2). Röntgenbeu-

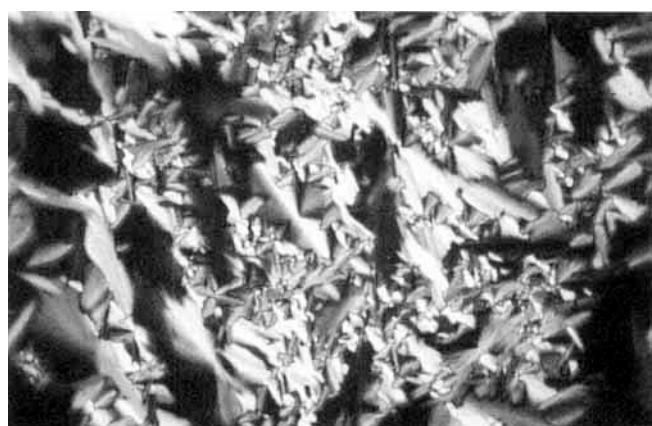


Abb. 2. Textur des Komplexes [L²·CuCl]Cl (K⁸) ($T = 132$ °C, Vergrößerung 120fach, gekreuzte Polarisatoren).

gungsuntersuchungen bestätigen das Vorliegen einer hexagonal-kolumnaren Mesophase (Col_h) mit $a_{\text{hex}} = 36.9$ Å (Tabelle 2, Abb. 3). Die Gitterkonstante ist nur 0.4 Å größer als die des freien Liganden, d.h. die Komplexierung hat einen nur unwesentlichen Einfluß auf die Raumerfüllung. Das UV/Vis-Spektrum von K⁸ ist mit dem von K⁴ nahezu identisch (Tabelle 3), weshalb auch für K⁸ eine trigonal-bipyramidalen Koordination anzunehmen ist.

Die vorgestellten Komplexe sind die ersten Beispiele für Metallomesogene mit verzweigten, dendrimeren Oligoalkylenamino-Liganden. Die klassische Stäbchen- oder Scheibchenform liegt

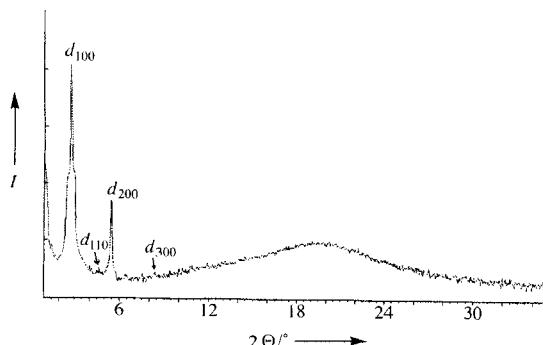


Abb. 3. Röntgenbeugungsdiagramm des Komplexes $[L^2 \cdot CuCl]Cl$ (K^8).

ihnen nicht zugrunde. Sie weisen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, lediglich die untersuchten Nickelkomplexe sind oktaedrisch. Die Übergangstemperaturen aller Komplexe sind – bei Abwesenheit einer kristallinen Phase – für Metallomesogene relativ niedrig. Die hexagonal-kolumnare Phase scheint dann gebildet zu werden, wenn der größere Ligand L^2 oder das Zn^{II} -Ion vorliegen. Erste Messungen ergaben, daß auch die hier beschriebenen Nickelkomplexe paramagnetisch sind.

Experimentelles

L¹: Tris(2-aminoethyl)amin wurde mit 3,4-Bis(decyloxy)benzoylchlorid umgesetzt [14] und das Produkt zum Amin reduziert [3] (54% Ausbeute); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3302 cm⁻¹, 2925, 2855, 1606, 1589, 1512, 1467, 1380, 1264, 1231, 1134, 1044, 801, 722; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.85 (s, 1 H, arom.), 6.65–6.80 (m, 2 H, arom.), 3.95 (m, 4 H, OCH₂), 3.65 (s, 2 H, ArCH₂), 2.60 (m, 4 H, CH₂N), 1.75 (m, 4 H, OCH₂CH₂), 1.10–1.60 (m, 28 H, Alkoxy-CH₂), 0.85 (t, 6 H, CH₃); EI-MS (70 eV): m/z (%): 1352 (11) [M^+], 460 (100); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{87}H_{150}N_4O_6$ (1354.15 g mol⁻¹): C 77.17, H 11.61, N 4.14, O 7.09; gef.: C 77.17, H 11.55, N 4.08.

L²: Dieser Ligand wurde wie an anderer Stelle beschrieben [15] hergestellt.

K¹–K⁸: Zu **L¹** bzw. **L²** in EtOH wird bei 60 °C eine äquimolare Menge an Metallsalz, gelöst in EtOH, getropft. Nach 3 h Röhren bei 60 °C und Stehenlassen im Kühlschrank (12 h) wird filtriert, der Rückstand aus EtOH umkristallisiert und der in Benzol aufgenommene Feststoff gefriergetrocknet. Zur Synthese von **K⁵** wurde zu **K⁴** in Aceton bei 50 °C eine äquimolare Menge an NaSCN in Aceton gegeben. Nach 30 min wurde heiß filtriert, wie beschrieben aufgearbeitet und aus Benzol umkristallisiert. 85–92% Ausbeute.

Komplexe mit **L¹** (exemplarisch: $[L^1 \cdot ZnCl_2]$): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3193 cm⁻¹, 2925, 2855, 1606, 1589, 1515, 1467, 1380, 1265, 1141, 1044, 812, 722; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.05 (br., 1 H, arom.), 6.95 (br., 1 H, arom.), 6.75 (d, 1 H, arom.), 3.8–4.1 (m, 6 H, OCH₂, ArCH₂N), 2.5–2.8 (br., 4 H, NCH₂CH₂N), 1.6–1.9 (m, 4 H, OCH₂CH₂), 1.1–1.5 (m, 28 H, Alkoxy-CH₂), 0.9 (t, 3 H, CH₃); Elementaranalysen (%): $[L^1 \cdot CoCl]Cl$ (**K¹**): ber. für $C_{87}H_{156}Cl_2CoN_4O_6$ (1483.99 g mol⁻¹): C 70.42, H 10.60, N 3.78, Cl 4.78, Co 3.97, O 6.47; gef.: C 70.25, H 10.60, N 3.94; **L¹·NiCl₂** (**K²**): ber. für $C_{87}H_{156}Cl_2NiN_4O_6$ (1483.75 g mol⁻¹): C 70.43, H 10.60, N 3.78, Cl 4.78, Ni 0.647; gef.: C 70.17, H 10.87, N 3.80; $[L^1 \cdot Ni(NO_3)_2]$ (**K³**): ber. für $C_{87}H_{156}NiN_6O_{12}$ (1536.85 g mol⁻¹): C 67.99, H 10.23, N 5.47, Ni 3.82, O 12.49; gef.: C 68.05, H 10.11, N 5.37; $[L^1 \cdot CuCl]Cl$ (**K⁴**): ber. für $C_{87}H_{156}Cl_2CuN_4O_6$ (1488.60 g mol⁻¹): C 70.20, H 10.56, N 3.76, Cl 4.76, Cu 4.27, O 6.45; gef.: C 69.69, H 10.95, N 4.28; $[L^1 \cdot Cu(NCS)](SCN)$ (**K⁵**): ber. für $C_{89}H_{156}CuN_6O_8S_2$ (1533.93 g mol⁻¹): C 69.68, H 10.25, N 5.48, Cu 4.14, S 4.18, O 6.47; gef.: C 68.80, H 10.35, N 6.55, Cu 4.30, S 4.10; $[L^1 \cdot Cu(NO_3)_2](NO_3)$ (**K⁶**): ber. für $C_{87}H_{156}CuN_6O_{12}$ (1541.70 g mol⁻¹): C 67.78, H 10.20, N 5.45, Cu 4.25, O 12.45; gef.: C 67.64, H 10.05, N 5.45; $L^1 \cdot ZnCl_2$ (**K⁷**): ber. für $C_{87}H_{156}Cl_2ZnN_4O_6$ (1490.45 g mol⁻¹): C 70.11, H 10.55, N 3.76, Cl 4.76, Zn 4.39, O 6.44; gef.: C 68.95, H 10.38, N 4.07.

Komplex mit **L²**: $[L^2 \cdot CuCl]Cl$ (**K⁸**): IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm⁻¹, 2924, 2855, 1635, 1602, 1581, 1508, 1468, 1392, 1270, 1131, 1040, 761, 722; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{180}H_{312}Cl_2CuN_{16}O_{18}$ (3038.81 g mol⁻¹): C 71.15, H 10.35, N 4.61, Cl 2.33, Cu 2.17, O 9.48; gef.: C 70.42, H 10.47, N 4.35, Cl 2.32, Cu 2.34.

Eingegangen am 13. März 1996 [Z 8922]

Stichworte: Dendrimere · Komplexe mit Stickstoffliganden · Koordination · Mesophasen · Metallomesogene

[1] a) A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375; b) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215; D. W. Bruce in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Haare), Wiley, New York, **1992**, S. 405; d) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861; e) L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 348; f) J. L. Serrano, *Metallomesogene*, VCH, Weinheim, **1995**.

[2] A.-M. Giroud-Godquin, A. Rassat, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1982**, *294*, 241.
[3] G. Lattermann, S. Schmidt, R. Klepplinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 30.

[4] a) Yu. G. Galyametdinov, I. G. Bikchantaev, I. V. Ovchinnikov, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 1326; b) Yu. G. Galyametdinov, O. N. Kadkin, A. V. Prosvirin, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* **1994**, 941; *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 887; c) K. Griesar, Y. Galyametdinov, M. Athanassopoulou, I. Ovchinnikov, W. Haase, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 381; d) W. Pyzik, Yu. Galyametdinov, *Liq. Crystals* **1993**, *15*, 265.

[5] a) 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. Maitlis, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 1861; b) D. Guillou, D. W. Bruce, P. Maldivi, M. Ibn-El-haj, R. Dhillon, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 182.

[6] a) Y. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, I. V. Ovchinnikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1989**, 1931; b) Y. Galyametdinov, G. Ivanova, K. Griesar, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, W. Haase, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 739; c) W. Haase, K. Griesar, M. F. Iskander, Y. Galyametdinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sect. C* **1993**, *3*, 115; d) M. Marcos, J. L. Serrano, P. J. Alonso, J. I. Martinez, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 173.

[7] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233.

[8] a) S. G. Zipp, A. P. Zipp, S. K. Madan, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *14*, 29, zit. Lit.; b) P. Paoletti, L. Fabrizzi, *ibid.* **1975**, *15*, 435, zit. Lit.; c) M. J. Gaudin, C. R. Clark, D. A. Buckingham, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2569, zit. Lit.; d) G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Maroney, *ibid.* **1990**, *29*, 4779.

[9] D. A. Buckingham, J. D. Edwards, G. M. McLaughlin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2770.

[10] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 41.

[11] P. C. Jain, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 724.

[12] K. N. Raymond, F. Basolo, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1632.

[13] M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*, VCH, Weinheim **1994**, *S*, 61 ff.

[14] U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 572, 790.

[15] U. Stebani, G. Lattermann, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 578.

Untersuchung molekularer Erkennung durch EPR-, ENDOR- und NMR-Spektroskopie **

Martin Jäger und Hartmut B. Stegmann *

Molekulare Erkennung wird die Komplexbildung zwischen Modellrezeptoren und -substraten genannt^[11]. Sie bildet die Basis natürlicher Phänomene wie Transport, Katalyse, Regulation und hat daher ein außergewöhnliches Interesse an intermolekularen Wechselwirkungen hervorgerufen. Bei derartigen Schlüssel-Schloß-Interaktionen handelt es sich um dynamische Systeme bezüglich des Bildungsgleichgewichts und der Konformationen aller Reaktionspartner. Daher haben wir uns entschlossen, solche Systeme parallel mit kernmagnetischer (¹H-NMR; 250 MHz) sowie mit elektronparamagnetischer (EPR; 10 kHz) und Elektron-Kern-Doppel-Resonanzspektroskopie (ENDOR) zu untersuchen. Die unterschiedliche Zeitauflösung der Metho-

[*] Prof. Dr. H. B. Stegmann, Dipl.-Chem. M. Jäger
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. + 7071/295246
E-mail: stegmann@uni-tuebingen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Analytische Chemie“ (Stipendium für M. J.) gefördert. Wir danken Herrn Dr. H.-J. Egelhaaf und Herrn Dipl.-Chem. B. Lehr für die Durchführung der optischen Untersuchungen.