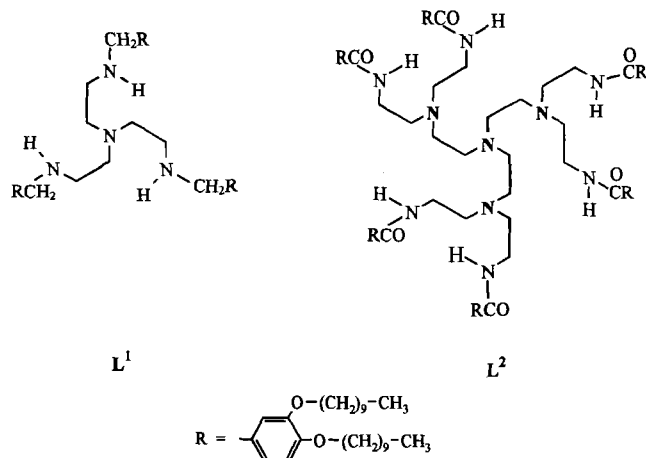


- [11] R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, F. Cozzi, *Tetrahedron* **1995**, *32*, 8941.
- [12] **5a**: IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3260, 1700, 1640, 1410, 1360, 1220, 1060, 930, 860, 790, 690  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.82 (d, 3H,  $J$  = 6.6 Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCHPh}$ ), 1.30 (d, 3H,  $J$  = 5.2 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (br. s, 1H, NH), 2.05 (dq, 1H,  $J$  = 5.2, 2.2 Hz,  $\text{HNCHCH}_3$ ), 2.87 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.71 (d, 1H,  $J$  = 2.2 Hz,  $\text{OCCNH}$ ), 4.00 (dq, 1H,  $J$  = 8.4, 6.6 Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCHPh}$ ), 5.25 (d, 1H,  $J$  = 8.4 Hz,  $\text{CH}_3\text{CHCHPh}$ ), 7.09–7.40 (m, 5H, Ph);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp. 174–176 °C.
- [13] **5b**:  $[\alpha]_D = -75$  ( $c$  = 1.2 in  $\text{CHCl}_3$ ), Schmp. 140–145 °C; **5c**:  $[\alpha]_D = -54$  ( $c$  = 1.4 in  $\text{CHCl}_3$ ), Schmp. 112–116 °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  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.24 (d, 3H,  $J$  = 5.2 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.54 (s, 1H, NH), 2.28–2.37 (m, 2H,  $\text{CHCH}$ ), 5.16 (d, 1H,  $J$  = 12.1 Hz,  $\text{OCHPh}$ ), 5.21 (d, 1H,  $J$  = 12.1 Hz,  $\text{OCHPh}$ ), 7.30–7.50 (m, 5H, Ph);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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  $\text{CHCl}_3$ ).
- [16] Die *cis*-Aziridin-2-carbonsäurebenzylester und -carbonsäuren waren nicht nachweisbar.



## 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<sup>[1]</sup>. Für High-spin-Übergangsmetallkomplexe sind allerdings oft andere Geometrien notwendig, deren größere Isometrie lange als ungeeignet für mesomorphes Verhalten angesehen wurde<sup>[2]</sup>. Erst in jüngerer Zeit sind z. B. flüssigkristalline Nickel(II)-Komplexe mit paramagnetischen Eigenschaften aufgrund oktaedrischer<sup>[3]</sup> oder tetraedrischer Geometrie<sup>[4]</sup> beschrieben worden. Die bislang bekannten LC-Komplexe mit trigonal-bipyramidaler Konfiguration liegen in verzerrter Form vor, wie bei dimeren Zink-Alkoxydithiobenzoaten<sup>[5]</sup> sowie bei Eisenkomplexen, deren Koordinationsgeometrie zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal liegt<sup>[4b, 6]</sup>.

Mit den verzweigten Aminoliganden **L**<sup>1</sup> und **L**<sup>2</sup>, die Ethylenimin-Dendrimere 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).

Die polarisationsmikroskopisch und differentialkalorimetrisch bestimmten Übergangstemperaturen der Metallkomplexe **K**<sup>1</sup>–**K**<sup>8</sup> sind in Tabelle 1 aufgeführt. Bis auf **K**<sup>3</sup> (**L**<sup>1</sup>·Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) weisen alle Komplexe mesomorphes Verhalten mit relativ niedrigen Klärtemperaturen auf. Bei **K**<sup>1</sup>, **K**<sup>4</sup> und **K**<sup>7</sup> fehlt von Anfang an die kristalline Phase, sonst nach dem ersten Aufheizen. Mit dem Polarisationsmikroskop ist keine Doppelbrechung zu beobachten, lediglich bei **K**<sup>7</sup> erscheint eine feine, nadelförmige Textur.

Tabelle 1. Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern:  $\Delta H$  [kJ mol<sup>-1</sup>]) von **K**<sup>1</sup>–**K**<sup>8</sup>.

Komplex	$T_g$	$\Delta C_p$	K	M	I
<b>K</b> <sup>1</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·CoCl <sub>2</sub>	56	0.37	–	• 85.5 (0.4)	•
<b>K</b> <sup>2</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·NiCl <sub>2</sub>	40	0.61	• 47.0 (3.4)[a]	• 64.5 (1.7)	•
<b>K</b> <sup>3</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	36	0.64	• 46.5 (11.1)[a]	–	•
<b>K</b> <sup>4</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·CuCl <sub>2</sub>	41	0.57	–	• 75.0 (0.8)	•
<b>K</b> <sup>5</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·Cu(SCN) <sub>2</sub>	41	0.39	• 48.5 (4.6)[a]	• 75.0 (1.1)	•
<b>K</b> <sup>6</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	36	0.88	• 47.5 (12.4)[a]	• 79.0 (1.4)	•
<b>K</b> <sup>7</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·ZnCl <sub>2</sub>	60	0.41	–	• 126.0 (1.3)	•
<b>K</b> <sup>8</sup> , <b>L</b> <sup>2</sup> ·CuCl <sub>2</sub>	49	0.64	–	• 140.0 (2.8)	•

[a] Nur beim ersten Aufheizen;  $T_g$ : Glasübergangstemperatur [°C];  $\Delta C_p$  [kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]; K: kristalline Phase, M: Mesophase, I: isotrope Phase.

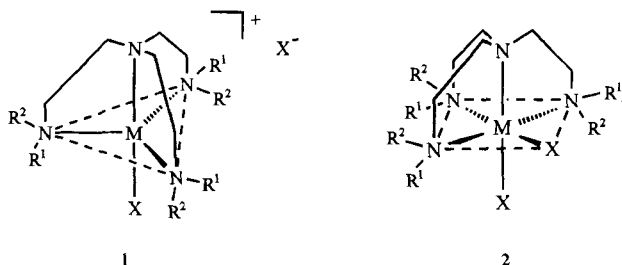
Die Röntgendiffraktometrie in der Mesophase (Tabelle 2) ergab für die Komplexe **L**<sup>1</sup>·CoCl<sub>2</sub> (**K**<sup>1</sup>) und **L**<sup>1</sup>·NiCl<sub>2</sub> (**K**<sup>2</sup>) außer einem Halo bei 4.4 Å lediglich die Reflexe 1. Ordnung und für **L**<sup>1</sup>·CuCl<sub>2</sub> (**K**<sup>4</sup>) sowie **L**<sup>1</sup>·Cu(SCN)<sub>2</sub> (**K**<sup>5</sup>) zusätzlich die Reflexe 2. Ordnung, die einer lamellaren Phase zuzuordnen sind. Für **L**<sup>1</sup>·ZnCl<sub>2</sub> (**K**<sup>7</sup>) ist der gemischte  $d_{11}$ -Reflex für eine hexagonal-kolumnare Phase (Col<sub>h</sub>) signifikant.

Das tren-Gerüst ist prinzipiell zu zwei Koordinationsgeometrien befähigt: a) die trigonal-bipyramidale (**I**) mit fünffacher Koordination („Azatrangeometrie“, mit Elementen der Grup-

Tabelle 2. Röntgenreflexe und Gitterkonstanten in der Mesophase der **L**<sup>1</sup>- und **L**<sup>2</sup>-Komplexe sowie des Liganden **L**<sup>2</sup>.

Komplex	$d_{10}$	$d_{11}$	$d_{20}$	$d_{30}$	$a_{\text{hex}}$
<b>K</b> <sup>1</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·CoCl <sub>2</sub>	28.67	–	–	–	–
<b>K</b> <sup>2</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·NiCl <sub>2</sub>	30.13	–	–	–	–
<b>K</b> <sup>4</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·CuCl <sub>2</sub>	30.48	–	15.37	–	–
<b>K</b> <sup>5</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·Cu(SCN) <sub>2</sub>	32.63	–	16.34	–	–
<b>K</b> <sup>7</sup> , <b>L</b> <sup>1</sup> ·ZnCl <sub>2</sub>	30.78	17.49	15.07	10.16	35.2
<b>L</b> <sup>2</sup>	31.09	18.64	15.93	–	36.4
<b>K</b> <sup>8</sup> , <b>L</b> <sup>2</sup> ·CuCl <sub>2</sub>	31.98	18.99	16.09	10.57	36.9

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



Da die L<sup>1</sup>-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-bipyramidale<sup>[11]</sup> Komplex aus dem unsubstituierten tren-Liganden und Cu(SCN)<sub>2</sub> weist als Besonderheit im IR-Spektrum je zwei Absorptionsbanden für einen Isothiocyanatoliganden und für eine ionische Thiocyanatgruppe auf<sup>[12]</sup>. Ein Vergleich der IR-Daten dieses Komplexes mit denen von L<sup>1</sup>·Cu(SCN)<sub>2</sub> (K<sup>5</sup>) zeigt, daß sich die Absorptionsbanden der komplexierten Isothiocyanatgruppe und des Thiocyanatanions entsprechen (Tabelle 3). Daher ist auch für K<sup>5</sup> die trigonal-bipyramidale Azatranstruktur 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<sup>[13]</sup> (Tabelle 3). Die gemessenen Wellenlängen und molaren Extinktionskoeffizienten des Co<sup>II</sup>-Komplexes K<sup>1</sup> (Abb. 1) sind bei oktaedrischer

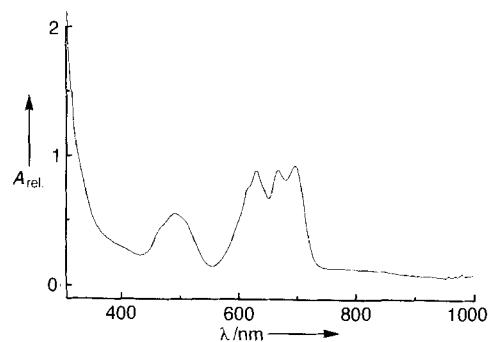


Abb. 1. UV/Vis-Spektrum von [L<sup>1</sup>·CoCl]Cl (K<sup>1</sup>) (Hexan,  $c = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Geometrie nicht zu erwarten<sup>[13]</sup>, entsprechen aber der trigonal-bipyramidalen Koordination<sup>[10]</sup>. Die zwei oder drei recht intensiven Banden der Cu<sup>II</sup>-Komplexe K<sup>4</sup>–K<sup>6</sup> sind nicht einer oktaedrischen Struktur (nur eine Bande mit geringer Intensität) zuzuordnen<sup>[13]</sup>, sondern bestätigen die für K<sup>5</sup> IR-spektroskopisch bestimmte trigonal-bipyramidale Koordination, die folglich auch für K<sup>4</sup> und K<sup>6</sup> angenommen wird. Die Absorptionsbanden der Ni<sup>II</sup>-Komplexe sind nur wenig intensiv. Ihre Zahl, Lage und Extinktionskoeffizienten stimmen mit typischen Werten für oktaedrische Nickelkomplexe sehr gut überein<sup>[13]</sup>. Beim Komplex L<sup>1</sup>·ZnCl<sub>2</sub> (K<sup>7</sup>) läßt sich aus den spektroskopischen Befunden kein Hinweis auf die Komplexgeometrie gewinnen.

Wegen der sehr geringen Komplexierungstendenz der peripheren Amidgruppen liegt bei L<sup>2</sup> eine ähnliche Situation wie bei L<sup>1</sup> vor. Der Dichlorokupfer(II)-Komplex [L<sup>2</sup>·CuCl]Cl (K<sup>8</sup>) weist keine kristalline Phase auf; die enantiotrope Mesophase erstarrt oberhalb Raumtemperatur glasartig (Tabelle 1), und die Textur ist gebrochen-sphärolitisch (Abb. 2). Röntgenbeu-

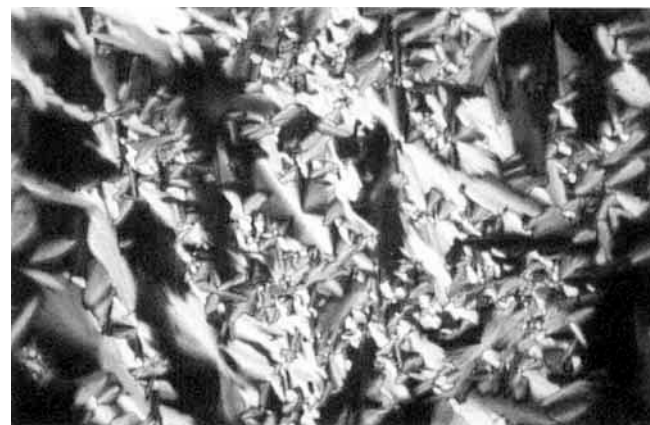
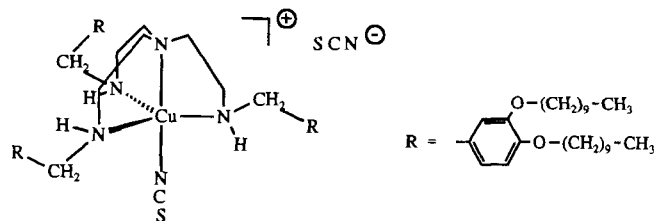


Abb. 2. Textur des Komplexes [L<sup>2</sup>·CuCl]Cl (K<sup>8</sup>) ( $T = 132^\circ \text{C}$ , Vergrößerung 120fach, gekreuzte Polarisatoren).

Tabelle 3. IR- und UV-Absorptionsbanden der Komplexe K<sup>1</sup>–K<sup>6</sup> und K<sup>8</sup>.

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

[a] Schwingungen des Liganden NCS. [b] Schwingungen des Anions SCN<sup>-</sup>.



Schema 1. Struktur von [L<sup>1</sup>·Cu(NCS)](SCN<sup>-</sup>).

gungsuntersuchungen bestätigen das Vorliegen einer hexagonal-kolumnaren Mesophase (Col<sub>h</sub>) mit  $a_{\text{hex}} = 36.9 \text{ \AA}$  (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 K<sup>8</sup> ist mit dem von K<sup>4</sup> nahezu identisch (Tabelle 3), weshalb auch für K<sup>8</sup> eine trigonal-bipyramidale Koordination anzunehmen ist.

Die vorgestellten Komplexe sind die ersten Beispiele für Metallomesogene mit verzweigten, dendrimeren Oligoalkylenamino-

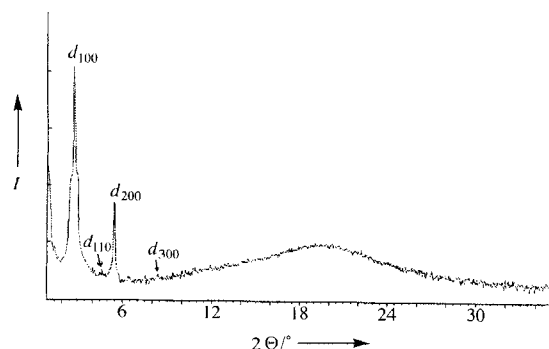


Abb. 3. Röntgenbeugungsdiagramm des Komplexes  $[L^2 \cdot CuCl]Cl$  ( $K^8$ ).

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

$L^1$ : Tris(2-aminoethyl)amin wurde mit 3,4-Bis(decyloxy)benzoylchlorid umgesetzt [14] und das Produkt zum Amin reduziert [3] (54% Ausbeute); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3302\text{ cm}^{-1}$ , 2925, 2855, 1606, 1589, 1512, 1467, 1380, 1264, 1231, 1134, 1044, 801, 722;  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.85$  (s, 1 H, arom.), 6.65–6.80 (m, 2 H, arom.), 3.95 (m, 4 H,  $OCH_3$ ), 3.65 (s, 2 H,  $ArCH_2$ ), 2.60 (m, 4 H,  $CH_2N$ ), 1.75 (m, 4 H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.10–1.60 (m, 28 H, Alkoxy- $CH_2$ ), 0.85 (t, 6 H,  $CH_3$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%): 1352 (11) [ $M^+$ ], 460 (100); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{87}H_{150}N_4O_9$  (1354.15  $g\text{ mol}^{-1}$ ): C 77.17, H 11.61, N 4.14, O 7.09; gef.: C 77.17, H 11.55, N 4.08.

$L^2$ : Dieser Ligand wurde wie an anderer Stelle beschrieben [15] hergestellt.

$K^1$ – $K^8$ : Zu  $L^1$  bzw.  $L^2$  in EtOH wird bei 60 °C eine äquimolare Menge an Metallsalz, gelöst in EtOH, getropft. Nach 3 h Rühren 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  $K^5$  wurde zu  $K^4$  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  $L^1$  (exemplarisch:  $L^1 \cdot ZnCl_2$ ): IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3193\text{ cm}^{-1}$ , 2925, 2855, 1606, 1589, 1515, 1467, 1380, 1265, 1141, 1044, 812, 722;  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.05$  (br., 1 H, arom.), 6.95 (br., 1 H, arom.), 6.75 (d, 1 H, arom.), 3.8–4.1 (m, 6 H,  $OCH_2$ ,  $ArCH_2N$ ), 2.5–2.8 (br., 4 H,  $NCH_2CH_2N$ ), 1.6–1.9 (m, 4 H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.1–1.5 (m, 28 H, Alkoxy- $CH_2$ ), 0.9 (t, 3 H,  $CH_3$ ); Elementaranalysen (%): [ $L^1 \cdot CoCl$ ] $Cl$  ( $K^1$ ): ber. für  $C_{87}H_{156}Cl_2CoN_4O_6$  (1483.99  $g\text{ mol}^{-1}$ ): 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;  $L^1 \cdot NiCl_2$  ( $K^2$ ): ber. für  $C_{87}H_{156}Cl_2NiN_4O_6$  (1483.75  $g\text{ mol}^{-1}$ ): C 70.43, H 10.60, N 3.78, Cl 4.78, Ni 3.96, O 6.47; gef.: C 70.17, H 10.87, N 3.80; [ $L^1 \cdot Ni(NO_3)_2$ ] $Cl$  ( $K^3$ ): ber. für  $C_{87}H_{156}NiN_6O_{12}$  (1536.85  $g\text{ mol}^{-1}$ ): 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; [ $L^1 \cdot CuCl$ ] $Cl$  ( $K^4$ ): ber. für  $C_{87}H_{156}Cl_2CuN_4O_6$  (1488.60  $g\text{ mol}^{-1}$ ): 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; [ $L^1 \cdot Cu(NCS)_2$ ] $Cl$  ( $K^5$ ): ber. für  $C_{87}H_{156}CuN_4O_6S_2$  (1533.93  $g\text{ mol}^{-1}$ ): 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; [ $L^1 \cdot Cu(NO_3)_2$ ] $Cl$  ( $K^6$ ): ber. für  $C_{87}H_{156}CuN_6O_{12}$  (1541.70  $g\text{ mol}^{-1}$ ): 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;  $L^1 \cdot ZnCl_2$  ( $K^7$ ): ber. für  $C_{87}H_{156}Cl_2ZnN_4O_6$  (1490.45  $g\text{ mol}^{-1}$ ): 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  $L^2$ : [ $L^2 \cdot CuCl$ ] $Cl$  ( $K^8$ ): IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3304\text{ cm}^{-1}$ , 2924, 2855, 1635, 1602, 1581, 1508, 1468, 1392, 1270, 1131, 1040, 761, 722; Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{180}H_{312}Cl_2CuN_{10}O_{18}$  (3038.81  $g\text{ mol}^{-1}$ ): 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'Hare), 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, *Metallomesogens*, 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. Kleppinger, 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. Pyzuk, 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. Guillon, D. W. Bruce, P. Maldivi, M. Ibn-Elhaj, 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<sup>[1]</sup>. 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.