

Flüssigkristalline Oligopyridine – neue Bausteine für supramolekulare Architekturen basierend auf Metallkoordination und Wasserstoffbrückenbindungen

Carsten Tschierske*

2,2'-Bipyridine, 2,2':6',2''-Terpyridine, 1,10-Phenanthroline und andere Oligopyridinderivate sind besonders vielseitig anwendbare Bausteine zum Aufbau supramolekularer Strukturen.^[1] Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass sie mit vielen Metallen gut definierte Chelatkomplexe bilden können. Auf diese Weise konnten in den letzten Jahren komplexe und „exotische“ Strukturen synthetisiert werden, z.B. Catene, molekulare Knoten,^[2] helicale Strukturen,^[3] molekulare Gitter^[4] und supramolekulare Ringe.^[5] Viele der Übergangsmetallkomplexe haben außerdem interessante paramagnetische, nichtlinear-optische, photophysikalische und Redoxeigenschaften, die durch das Design der Liganden zusätzlich beeinflusst werden können.

Darüber hinaus können Oligopyridine auch als Protonenacceptoren in Wasserstoffbrückenbindungen fungieren und über π - π -Wechselwirkungen mit anderen aromatischen Systemen in Wechselwirkung treten. Sie sind also zu vielfältigen unterschiedlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen befähigt, was sie als Bausteine für das Design funktioneller supramolekularer Systeme unentbehrlich macht. Obwohl beim Aufbau exotischer supramolekularer Architekturen aus kleineren Bausteinen bereits beachtliche Erfolge erzielt werden konnten, blieb es lange Zeit schwierig, makroskopisch gut geordnete Überstrukturen dieser Systeme zu erhalten. Beispiele sind die regulären Anordnungen molekularer Gitter an der Luft-Wasser-Grenzfläche^[6] und die Selbstorganisation zu makroskopischen helicalen Fasern.^[7]

In diesem Zusammenhang sind flüssigkristalline Phasen besonders interessant, da hier trotz molekularer Ordnung die Mobilität der Moleküle weitgehend erhalten bleibt. Die hiermit realisierbaren makroskopisch geordneten Strukturen sind das Resultat eines thermodynamisch gesteuerten dynamischen Selbstorganisationsprozesses. Die molekulare Ordnung führt außerdem zu anisotropen physikalischen (dielektrischen, magnetischen, optischen etc.) Eigenschaften, während die

Beweglichkeit der Moleküle ein Schalten zwischen verschiedenen Zuständen ermöglicht, was die Voraussetzung für viele interessante Anwendungen derartiger Materialien ist.^[8]

Es wurden daher umfangreiche Anstrengungen unternommen, flüssigkristalline Oligopyridinderivate zu synthetisieren und diese als Liganden zur Metallkomplexierung einzusetzen, um auf diese Weise neue Metallomesogene^[9] zu erhalten. So beschreiben Hanabusa et al. flüssigkristalline lineare Polymere vom Typ **1**, die 2,2'-Bipyridineinheiten in der Polymerhauptkette enthalten. Deren flüssigkristalline Eigenschaften gehen jedoch verloren, wenn größere Mengen von Kationen mit bevorzugter sechsfacher Koordinationsumgebung zugegeben werden.^[10] Es wurden auch Metallkomplexe acylierter 6,6'-Diamino-2,2'-bipyridine **2**^[11] und lyotrope Systeme basierend auf 4-alkylierten 2,2'-Bipyridinkomplexen sowie 4'-alkylierten 2,2':6',2''-Terpyridinkomplexen von Ru^{II} und Rh^{II}, z.B. **3**, beschrieben.^[12] Weitere Beispiele sind in Abbildung 1 zusammengestellt.

Aber all diese Metallkomplexe haben, wenn überhaupt, nur sehr schmale Existenzbereiche der flüssigkristallinen Phasen.^[13–15] Bruce et al.,^[16] Ziesell et al.,^[17] und Attias et al.^[18] haben verschiedene lineare 5,5'-disubstituierte 2,2'-Bipyridinderivate synthetisiert. Diese Bausteine erlauben den Aufbau lang gestreckter stäbchenförmiger Moleküle, für die, entsprechend bekannten Konzepten, flüssigkristalline Phasen sehr wahrscheinlich sind. Einige repräsentative Beispiele sind in Abbildung 2 zusammengestellt. Tatsächlich konnten für die freien Liganden, z.B. **8**, breite Bereiche smektischer (SmC, SmA) und nematischer Phasen (N) beobachtet werden. Nachdem diese Liganden jedoch Metallionen koordiniert hatten, gingen die flüssigkristallinen Eigenschaften wiederum verloren,^[16b] da das Metallatom und die zusätzlichen Liganden offensichtlich die Parallelausrichtung der Moleküle erschweren. Erst durch weitere Verlängerung der Moleküle auf insgesamt sechs linear verknüpfte aromatische Ringe konnte der Einfluss dieser Störung zurückgedrängt werden und erste Metallomesogene dieses Typs (z.B. **10**) realisiert werden.^[19] Allerdings haben derartig große Moleküle mit nur zwei terminalen Alkylketten hohe Schmelzpunkte, was detaillierte Untersuchungen an diesen Systemen erschwert. Außerdem können für solche Moleküle ausschließlich nematische und smektische Phasen erwartet werden. Um die Schmelz-

[*] Prof. Dr. C. Tschierske

Institut für Organische Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle (Deutschland)
Fax: (+49)345-552-7030
E-mail: Tschierske@chemie.uni-halle.de

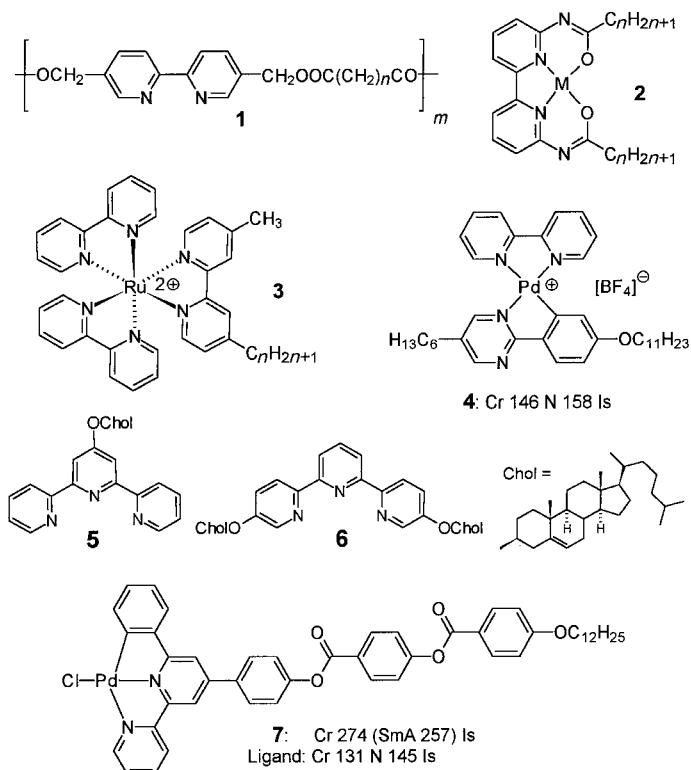


Abbildung 1. Beispiele für 2,2'-Bipyridinmesogene.^[10–15] Cr = kristalline Phase, N = nematische Phase, SmA = smektische A-Phase, Is = isotropflüssige Phase.

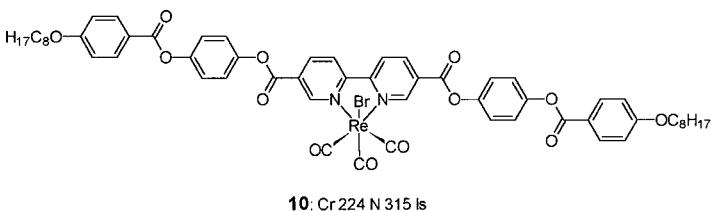
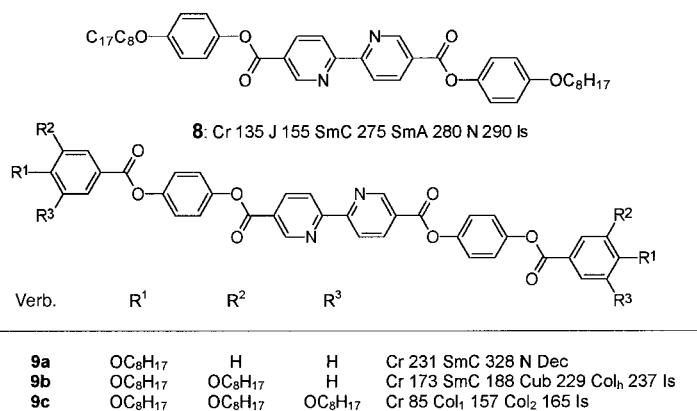


Abbildung 2. Beispiele für kalamitische 2,2'-Bipyridinmesogene^[16, 17, 20] und einen von **9a** abgeleiteten Re-Komplex.^[19] J = kristalline J-Phase, SmC = smektische C-Phase, Cub = kubische Mesophase, Col_h = hexagonal-kolumnare Phase, Col₁, Col₂ = kolumnare Phasen mit unbekannter Struktur; Dec = Zersetzung.

punkte herabzusetzen und um andere Mesophasen zu bilden, wurden kalamitische Bipyridinderivate mit bis zu sechs Alkylketten versehen.^[20] Tatsächlich weisen diese polycatenaren Moleküle, z.B. **9b** und **9c**, niedrigere Schmelzpunkte auf

und bilden neben smektischen Phasen auch kubische (Cub) und verschiedene Typen kolumnarer Mesophasen (Col).^[20] Während deren Metallkomplexe gegenwärtig untersucht werden,^[20] berichteten Ziessel et al. kürzlich über zwei neue, viel versprechende Typen von Bipyridinmetallomesogenen.

Bei dem ersten Typ handelt es sich u.a. um den Pd^{II}-Komplex **11**, bestehend aus einer positiv geladenen palladiumorganischen Zentraleinheit, welche von drei flexiblen Alkylketten flankiert ist.^[21, 22] Zwei dieser Ketten sind an der Bipyridineinheit fixiert, während die Dritte von dem Dodecylsulfation zur Verfügung gestellt wird. Es handelt sich also um ein ionisches Mesogen mit ausgeprägter Tendenz zur Segregation der polaren starren Zentraleinheiten von den flexiblen nichtpolaren Alkylketten. Diese Verbindung zeigt über einen breiten Temperaturbereich flüssigkristalline Eigenschaften, wohingegen der freie, ungeladene 2,2'-Bipyridinligand nicht flüssigkristallin ist. Das heißt, dass in diesem Fall, im Unterschied zu allen früheren Versuchen mit Bipyridinderivaten, erstmals flüssigkristalline Eigenschaften durch die Koordination mit einem Metallion hervorgerufen werden konnten.

Es wurden zwei verschiedene flüssigkristalline Phasen gefunden, die sich durch die Anordnung der Moleküle in diesen Phasen unterscheiden: Bei tieferer Temperatur liegt eine kolumnare Phase vor, in der die nahezu flachen aromatischen Zentraleinheiten übereinander gestapelt sind und Säulenstrukturen bilden.^[23] Diese Säulen sind dann ihrerseits in einem rechtwinkligen 2D-Gitter angeordnet (Col_r, siehe Abbildung 3). Aber die Struktur dieser Col_r-

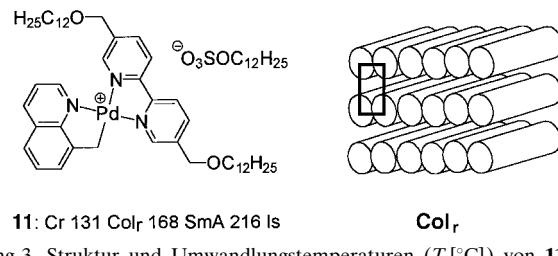


Abbildung 3. Struktur und Umwandlungstemperaturen (T [$^{\circ}$ C]) von **11** und Modell der Organisation der supramolekularen Säulen in der Col_r-Phase dieser Verbindung (die Zwischenräume sind mit den hier nicht dargestellten fluiden Alkylketten ausgefüllt).

Phase unterscheidet sich von denen gewöhnlicher kolumnarer Phasen dadurch, dass die Säulen nicht vollständig von den Alkylketten umgeben sind. Vielmehr haben die aromatischen Zentraleinheiten lateralen Kontakt miteinander und bilden auf diese Weise Schichten, die durch die Schichten der fluiden Alkylketten voneinander separiert sind (siehe Abbildung 3).

Bei weiterer Temperaturerhöhung wurde eine weitere flüssigkristalline Phase gefunden. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen deuten auf eine smektische A-Phase hin (SmA), Röntgenbeugungsuntersuchungen ließen jedoch auf die Existenz von Säulen mit einer lokal begrenzten Ordnung zwischen den Säulen schließen, d.h., man kann diese Phase möglicherweise als eine weniger geordnete Variante der oben beschriebenen Col_r-Phase ansehen.^[24]

Eine zweite, sehr interessante Substanzklasse leitet sich von verschiedenen iminosubstituierten Oligopyridinen ab (Abbildung 4). Diese Liganden sind selbst nicht mesogen. Die

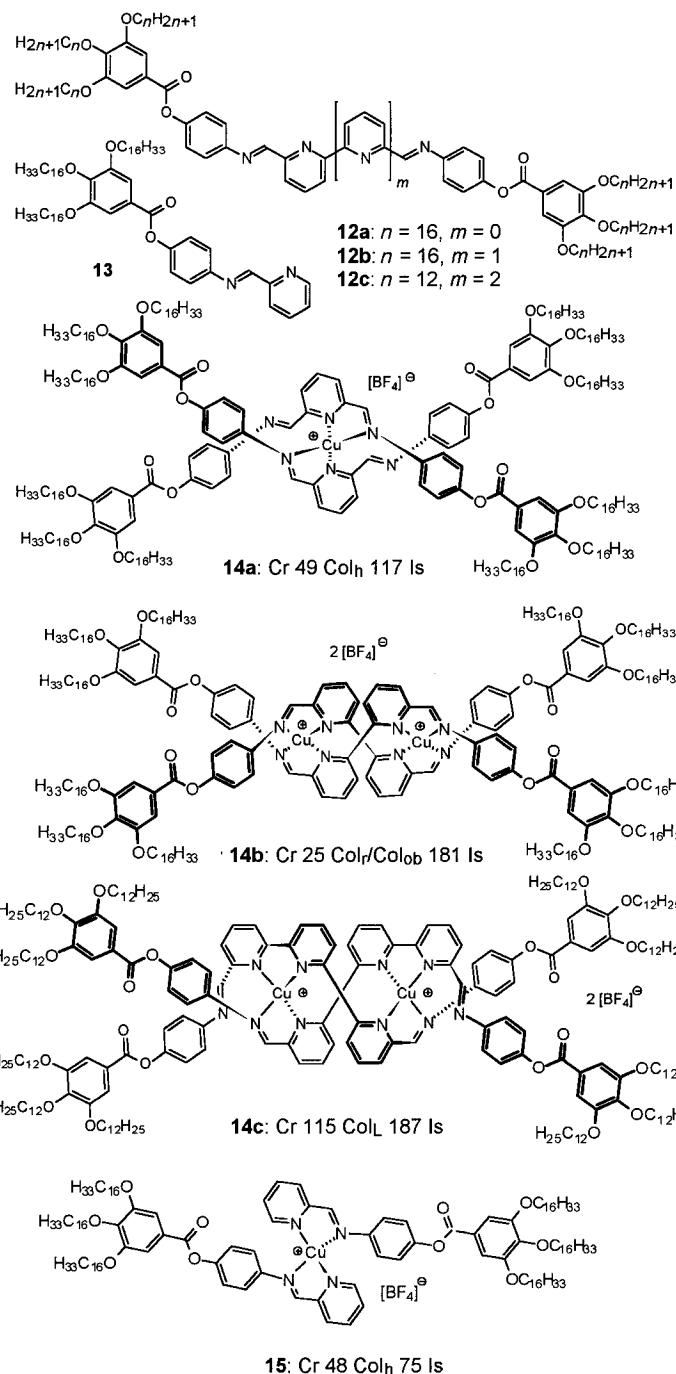


Abbildung 4. Nichtmesogene Liganden **12** und **13** und deren flüssigkristalline Cu^I-Komplexe **14** und **15** (T [$^{\circ}$ C]).^[26–28] Col_r = rechtwinklig-kolumnare Phase, Col_{ob} = schiefwinklig-kolumnare Phase, Col_L = Schichtstruktur, bestehend aus parallel organisierten Säulen.

Bisiminobipyridine vom Typ **12** können aber stabile Cu^I-Doppelhelicate bilden, in denen jeweils zwei Cu^I-Ionen tetragonal koordiniert sind. Interessanterweise erfolgt die Chelatbildung über eines der Stickstoffatome der Pyridinringe und die benachbarte Iminogruppe, d. h., im Unterschied zu den meisten anderen Bipyridinkomplexen ist die Bipyridineinheit hier nicht die chelatbildende Einheit.^[25]

Diese Cu^I-Komplexe können sich ihrerseits zu kolumnaren Mesophasen organisieren, wenn sowohl die Zahl als auch die Länge der Alkylketten genügend groß sind (Abbildung 4).^[26]

In diesen flüssigkristallinen Phasen sind die nichtplanaren, dafür aber polaren und starren zentralen Helixstrukturen (und wahrscheinlich auch die BF₄⁻-Gegenionen) zu Säulen organisiert, welche ihrerseits durch ein fluides Kontinuum, bestehend aus den unpolaren Alkylketten, voneinander separiert sind. Nicht nur die Bipyridinkomplexe vom Typ **14b**, sondern auch die Cu^I-Komplexe der Bisiminoterpyridine (z. B. **14c**),^[27] der Bisiminopyridine (z. B. **14a**)^[25] und sogar des 2-Iminopyridins (**15**)^[25] haben flüssigkristalline Eigenschaften.

Im Falle des Bisiminopyridinliganden in **14a** und der Iminopyridinliganden in **15** ist jedoch jeweils nur ein Cu^I-Ion pro Komplex beteiligt. Für beide einkernigen Komplexe wurden hexagonal-kolumnare Phasen gefunden, in denen die Säulen in einem zweidimensionalen, hexagonalen Gitter gepackt sind. (Col_h, Abbildung 5). Die Durchmesser der

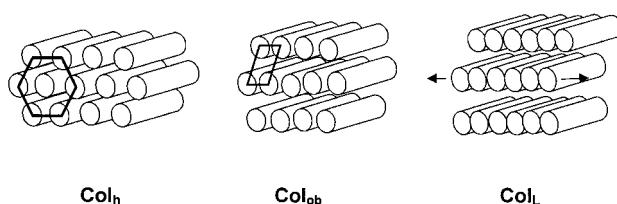
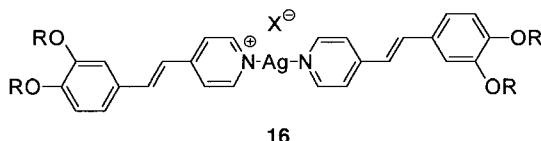


Abbildung 5. Organisation der Cu^I-Komplexe **14a–c** in ihren Mesophasen (eine der möglichen Strukturen der kolumnaren Phase von **14b** – Col_{ob} – ist abgebildet, die nicht dargestellten Alkylketten füllen jeweils die Zwischenräume aus).

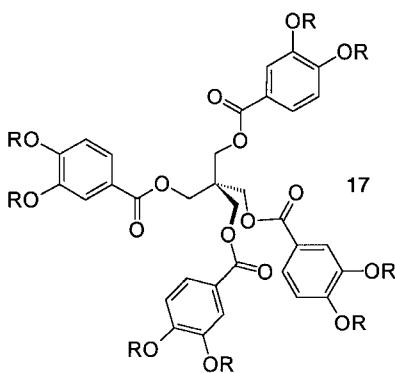
Säulen dieser beiden Verbindungen sind jedoch unterschiedlich, wobei interessanterweise für **15** ein Durchmesser von 60 Å gefunden wurde, während bei **14a**, mit dem größeren Liganden, der Durchmesser lediglich 47 Å beträgt. Dies spricht dafür, dass im Falle des Komplexes **15** die Moleküle nicht nur übereinander gestapelt, sondern auch nebeneinander angeordnet sind, wie dies auch bei polycatenaren Flüssigkristallen^[29] und bei linearen Stilbazol-Ag^I-Komplexen (z. B. **16**) gefunden wurde.^[30] Da die Zahl der Alkylketten im



16

Komplex **15** nur halb so groß ist wie in **14a**, ermöglicht diese Anordnung offensichtlich eine bessere periphere Raumausfüllung um die Säulen. Dagegen sind die einzelnen Moleküle von **14a** lediglich übereinander gestapelt, wie es bei scheibenförmigen Molekülen üblich ist.

Es sei aber betont, dass aufgrund der von den Cu^I-Ionen vorgegebenen pseudotetraedrischen Koordinationsgeometrie diese Moleküle nicht als flache Scheiben betrachtet werden können.^[31] Die Parallelorganisation scheibenförmiger Molekülteile ist daher hier keine Triebkraft für die Bildung der Mesophasen. In dieser Hinsicht sind die kolumnaren Phasen dieser Metallomesogene verwandt mit den kolumnaren Mesophasen einiger rein organischer Verbindungen wie **17**,^[32] in denen ein zentrales tetraedrisches Kohlenstoffatom über vier halbstarre aromatische Verknüpfungseinheiten



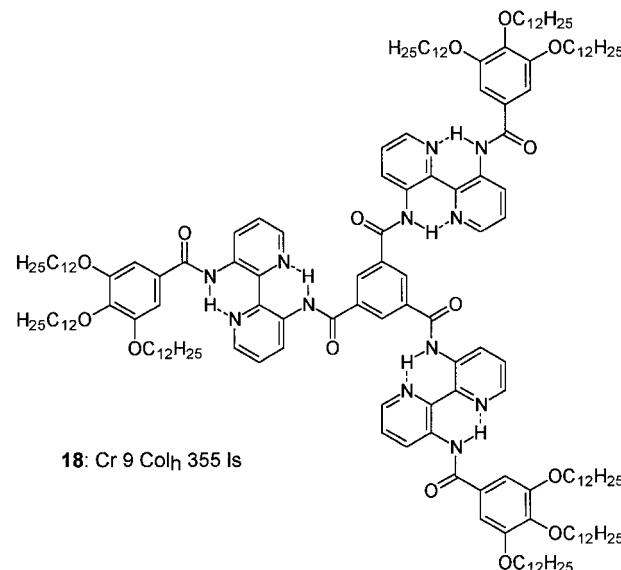
durch lange Alkylketten^[32, 33] oder teilfluorierte Alkylketten^[34] flankiert ist. Hier ist die Mikrosegregation der miteinander unverträglichen Molekülteile (polare zentrale Einheiten einerseits, lipophile Ketten andererseits) in wohldefinierte, durch Grenzflächen separierte Regionen eine Haupttriebkraft ihrer Organisation zu Mesphasen.^[32, 35] Diese Segregationstendenz sollte bei den Verbindungen **14** und **15** aufgrund des größeren Polaritätskontrastes zwischen dem polaren Kern und den lipophilen Ketten noch viel stärker ausgeprägt sein. Es ist hier zusätzlich zu beachten, dass attraktive ionische Wechselwirkungen signifikant zur Stabilisierung dieser Mesphasen beitragen, wie es auch von den flüssigkristallinen Phasen wasserfreier Seifen und anderer ionischer Amphiphile her bekannt ist.^[36]

Für die Struktur der gefundenen Mesphasen spielen geometrische und Raumausfüllungseffekte eine große Rolle, wie beim Vergleich der Komplexe **14a–c** deutlich wird. Im Falle des einkernigen Pyridinderivats **14a** sind die polaren starren Zentren relativ klein und kompakt. Hier können die langen Alkylketten die durch die Stapelung der polaren Zentren gebildeten Säulen vollständig und nahezu kreisförmig umschließen, was zu einer Anordnung der Säulen in einem hexagonalen Gitter führt. Demgegenüber ist im Falle des Terpyridinderivats **14c** mit der größten Zentraleinheit eine Organisation in Schichten zu finden. Im Falle des Bipyridins **14b** findet man ein rechtwinkliges oder schiefwinkeliges zweidimensionales Gitter der Säulen (Col_r oder Col_{ob}, siehe Abbildung 5), was als Übergang von der kolumnaren zur lamellaren Organisation der Moleküle angesehen werden kann.

Auch die smektische Phase von **14c** ist ungewöhnlich, da aus Röntgenbeugungsdaten geschlossen werden kann, dass die Schichten aus parallelgeordneten säulenförmigen Aggregaten der Metallohelicate aufgebaut sind. Diese smektische Phase ist mit der Col_r-Phase des Pd-Komplexes **11** insofern verwandt, als beide Schichtstrukturen aus der Organisation von Säulen resultieren.^[24] Allerdings findet man bei **14a** keine Korrelation zwischen den Schichten, sodass hier kein zweidimensionales Gitter gefunden wird. Dies zeigt, dass mit diesen, von Oligopyridinen abgeleiteten Metallomesogenen sehr unterschiedliche Organisationen der Moleküle möglich sind, wobei der Typ der supramolekularen Organisation durch gezieltes molekulares Design maßgeschneidert werden kann. Weiterhin ist bemerkenswert, dass die ungewöhnliche Struktur der Mesphase von **14c** eine gewisse Ähnlichkeit mit der

Organisation von linearen DNA-Strängen in Lipiddoppelschichten erkennen lässt.^[37]

Es ist jedoch nicht nur die Koordination von Metallionen, die zur Erzeugung flüssigkristalliner Phasen herangezogen werden kann. Auch die bereits erwähnte Fähigkeit der 2,2'-Bipyridine, als Acceptoren in Wasserstoffbrückenbindungs-systemen zu agieren, konnte genutzt werden.^[38] So nimmt das 3,3'-Diacylamino-2,2'-bipyridinderivat **18**, vermittelt über ei-



ne Vielzahl intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, eine planare, scheibenförmige Vorzugskonformation an. Diese Gestalt, die relativ hohe Polarität des zentralen Kerns und das Vorhandensein einer genügend großen Zahl peripherer lipphiler Alkylketten ermöglichen die Bildung hexagonal-kolumnarer flüssigkristalliner Phasen. Bemerkenswert sind die ungewöhnlich niedrigen Schmelztemperaturen, die extrem breiten flüssigkristallinen Phasen dieser 2,2'-Bipyridinderivate und die Tatsache, dass auch in apolaren Lösungsmitteln die starke Neigung zur Aggregatbildung erhalten bleibt.

Es bleibt feststellen, dass bedeutende Fortschritte erzielt wurden, die es in Zukunft ermöglichen sollten, noch komplexere makroskopisch geordnete funktionelle supramolekulare Architekturen auf der Basis von Oligopyridinderivaten zu realisieren und nutzbringend anzuwenden.

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity: An Introduction to Organic Chemistry of Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1995; F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **1998**, 3, 150.
- [2] J. C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, 1996, S. 43; D. B. Amabilino, F. M. Raymo, J. F. Stoddart in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, 1996, S. 85.
- [3] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005; B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A.

- Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956.
- [4] A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803.
- [5] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 99; S. Leininger, B. Olenyuk, P. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.
- [6] I. Weissbuch, P. N. W. Baxter, S. Cohen, H. Cohen, K. Kjaer, P. B. Howes, J. Als-Nielsen, G. S. Hanan, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, L. Leiserowitz, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4850.
- [7] L. A. Cuccia, J.-M. Lehn, J.-C. Homo, M. Schmutz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 233.
- [8] *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1–3 (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [9] *Metallomesogens* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, **1996**; B. Donnio, D. W. Bruce in *Structure and Bonding 95: Liquid Crystals II* (Hrsg.: D. M. P. Mingos), Springer, Berlin, **1999**, S. 193.
- [10] K. Hanabusa, J.-I. Higashi, T. Koyama, H. Shira, N. Hojo, A. Kurose, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 1.
- [11] T. Kuboki, K. Araki, M. Yamada, S. Shiraishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 984.
- [12] D. W. Bruce, J. D. Holbrey, A. R. Tajbakhsh, G. J. T. Tiddy, *J. Mater. Chem.* **1993**, *67*, 984; J. D. Holbrey, G. J. T. Tiddy, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1769.
- [13] F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, *Chem. Commun.* **1996**, 2463; F. Neve, M. Ghedini, O. Francescangeli, S. Campagna, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 673.
- [14] E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Chimia* **1998**, *52*, 533.
- [15] M. Ghedini, D. Pucci, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 105.
- [16] D. W. Bruce, K. E. Rowe, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 161; D. W. Bruce, K. E. Rowe, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 183.
- [17] L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillo, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 157; L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillo, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 235; A. El-ghayoury, L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 143.
- [18] A. J. Attias, C. Cavalli, B. Bloch, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1319; A. J. Attias, C. Cavalli, B. Bloch, N. Guillou, C. Noel, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2057.
- [19] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3913.
- [20] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 331.
- [21] A. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1255.
- [22] Dieses Molekül hat eine gewisse Verwandtschaft zu **4** (Abbildung 1), das allerdings ein nichtamphiphiles Gegenion hat und für das die Existenz einer nematischen Phase beschrieben wurde.^[15]
- [23] Die polaren Gruppen der amphiphilen Gegenionen sollten sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Zentraleinheiten befinden.
- [24] Ähnliche lamellokolumnare Strukturen wurden in weiteren Substanzklassen gefunden: P. Davidson, A. M. Levelut, H. Strzelecka, V. Gionis, *J. Phys. Fr.* **1983**, *44*, L823; G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J.-H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 30; J. Malthête, A.-M. Levelut, L. Liebert, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 37; D. Haristoy, S. Mery, B. Heinrich, L. Mager, J. P. Nicoud, D. Guillon, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 321.
- [25] R. Ziessel, A. Harriman, J. Suffert, M.-T. Youinou, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2509.
- [26] A. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2205.
- [27] R. Ziessel, L. Douce, A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Skoulios, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1489.
- [28] L. Douce, A. El-ghayoury, A. Skoulios, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **1999**, 2033.
- [29] H. T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 375.
- [30] D. W. Bruce, B. Donnio, D. Guillon, B. Heinrich, M. Ibn-Elhaj, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 537; B. Donnio, D. W. Bruce, *New J. Chem.* **1999**, 275.
- [31] Über Metallomesogene mit einer oktaedrischen Zentraleinheit wurde ebenfalls berichtet: A.-M. Giroud-Godquin, A. Rassat, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1982**, *294*, 241; H. Zheng, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *111*, 761; S. T. Trzaska, H.-F. Hsu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4518.
- [32] A. Pegenau, P. Göring, C. Tschiesske, *Chem. Commun.* **1996**, 2563; A. Pegenau, P. Göring, S. Diele, C. Tschiesske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1643.
- [33] J. Malthête, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 925.
- [34] A. Pegenau, X. H. Cheng, C. Tschiesske, S. Diele, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 465; X. H. Cheng, S. Diele, C. Tschiesske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 592.
- [35] C. Tschiesske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485.
- [36] C. M. Paleos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *243*, 159; J. Charvolin, *J. Chim. Phys.* **1983**, *80*, 15.
- [37] T. Salditt, I. Koltover, J. O. Rädler, C. R. Safinya, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2582; C. R. Safinya, I. Koltover, J. Raedler, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **1998**, *3*, 69; C. S. O'Hern, T. C. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4345.
- [38] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300; A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 873.