

Metallomesogene^{**}

Stuart J. Rowan*

Während der letzten 25–30 Jahre hat sich das Gebiet der metallkomplexhaltigen Flüssigkristalle (Metallomesogene) stark entwickelt.^[1] Der Einbau eines Metall-Ions in ein mesogenes System bietet die Möglichkeit zur Schaffung neuer Materialien mit Eigenschaften, die von der Metallkomponente herrühren (z.B. magnetische, elektrische und optische Eigenschaften). Des Weiteren ergibt sich aus dem breiten Spektrum von Koordinationszahlen und Geometrien, das über die Metallkomponente zugänglich ist, sowie der Vielfalt bekannter organischer Liganden eine große Zahl von Möglichkeiten für das Design neuer mesogener Materialien. Die Entwicklung mesogener metallhaltiger Verbindungen ist nicht einfach, dennoch sind im Laufe der Jahre viele solcher Systeme mit Metallen aus dem gesamten Periodensystem hergestellt worden. Damit ist eine Reihe flüssigkristalliner Phasen (sowohl thermotrop als auch lyotrop) mit Metallomesogenen zugänglich geworden.

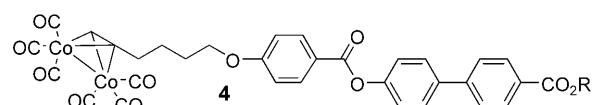
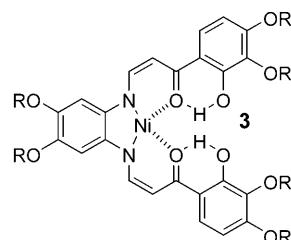
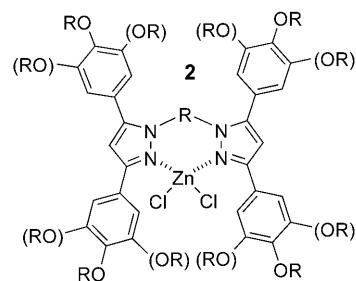
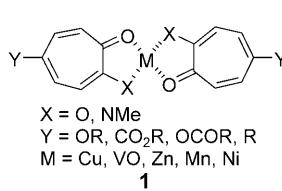
Am 31. Mai 2005 begann das 9th International Symposium on Metallomesogens in Lake Arrowhead, Kalifornien, unter Vorsitz von Gerald Van Hecke vom Harvey Mudd College in Kalifornien. Neben Van Hecke befanden sich Robert Bachman (The University of

the South), Lee Park (Williams College), Eric Scharrer (University of Puget Sound) und Jodi Wessmann im Organisationskomitee. Dieses Komitee hatte ein hervorragendes Programm zusammengestellt, das nicht nur Forscher auf dem Gebiet der Metallomesogene, sondern auch an verwandten Gebieten interessierte Wissenschaftler zusammenführte. Dazu zählten organische Flüssigkristalle, organisch-anorganische weiche Materialien sowie geordnete anorganische Netzwerke und Materialien. Damit war auf der viertägigen Konferenz eine Auswahl unterschiedlicher Forschungsdisziplinen vertreten, von denen jede ihre eigene Perspektive hinsichtlich der Entwicklung neuer geordneter organisch-anorganischer Hybridmaterialien präsentierte.

Ein Thema bei dieser Tagung war die Entwicklung neuer Klassen von Metallomesogenen, welche die Ligandenarten und/oder Metallionenkombinationen erweitern, die einen Zugang zu solchen Materialien gewähren. Akira Mori (Universität Kyushu) umriss das Potenzial von troponoiden Kernen als Liganden bei der Metallomesogenbildung (**1**), und Emma Cavero (Universität Zaragoza) berichtete von metallgebundenen Liganden auf Pyrazolbasis (z.B. **2**). Jadwiga Szydłowska (Universität Warschau) zeigte, dass ein vierzähliger Enaminoketonligand bei der Umsetzung mit Ni^{II} oder Cu^{II} zu einer Reihe von metallomesomorphen Materialien (**3**) führt. Mit dem Einbau komplexerer Metallstrukturen in Flüssigkristalle beschäftigte sich Eric Scharrer (University

of Puget Sound): Durch sorgfältiges Design von Alkinliganden erhielt er Di-cobalthexacarbonyl-Komplexe (z.B. **4**) mit enantiotropem Flüssigkristallverhalten.

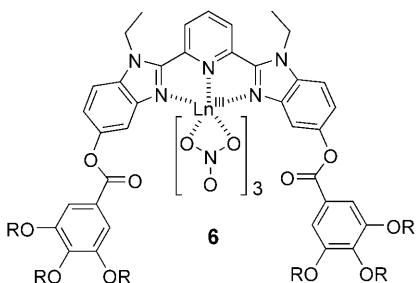
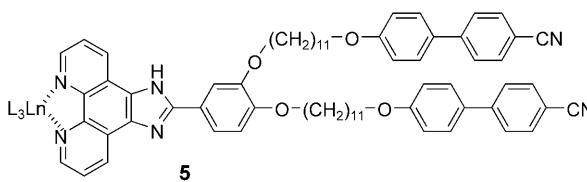
Einige Arbeitsgruppen entwickelten Metallomesogene mit Lanthanoid-Ionen. Der Einbau solcher Metall-Ionen, die interessante Lumineszenz- und/oder paramagnetische Eigenschaften aufweisen können, in Flüssigkristalle kann zu neuen geordneten Materialien mit einzigartigen physikalischen Eigenschaften führen. Koen Binnemans (Katholieke Universiteit Leuven) beschrieb das Design, die Synthese und die Materialeigenschaften von Lanthanoid-Ionen, die durch Imidazol[4,5-f]-1,10-phenanthrolin-basierte Liganden koordiniert waren (z.B. **5**). Diese Materialien, in denen die mesogene 4-Cyanbiphenyleinheit enthalten ist, haben nicht nur eine nematische Phase, sondern sie sind auch hoch lumineszent sowohl im Festkörper als auch in der Lösung eines nematischen Flüssigkristallwirts. Claude Piguet (Universität Genf) diskutierte, welchen Effekt die Lanthanoidkontraktion auf das thermotrope Flüssigkristallverhalten einer Reihe von Lanthanoidkomplexen hatte, die einen starren dreizähnigen Liganden auf der Basis einer Bis(1-ethylbenzimidazol-2-yl)pyridin-Einheit enthielten (**6**).^[2] Die größeren Lanthanoid-Ionen (Ce–Nd) ermöglichen die Bildung von zehnfach koordinierten Komplexen, wodurch im Festkörper die Entstehung dimetallischer stäbchenförmiger Nitratoverbrückter Dimere be-



[*] Prof. S. J. Rowan

Department of Macromolecular Science and Engineering
 Case Western Reserve University
 2100 Adelbert Road, Cleveland
 OH 44106-7202 (USA)
 Fax (+1) 216-368-4202
 E-mail: stuart.rowan@case.edu

[**] 9th International Symposium on Metallomesogens vom 31. Mai bis zum 3. Juni 2005 in Lake Arrowhead, Kalifornien.



günstigt ist, woraus eine lamellare, columnare Phase resultiert. Bei höherer Temperatur wird dagegen eine kubische Phase in diesen Systemen beobachtet, was auf die Bildung von Monometallkomplexen zurückgeführt wird. Entlang der Lanthanoidreihe treten infolge der Kontraktion des Lanthanoid-Ionenradius strukturelle Veränderungen auf: Bei einem kleineren Radius (Sm–Ho) ist die Entstehung eines neunfach koordinierten Metallzentrums und damit eines Monometallkomplexes begünstigt. Ebenso wie das zuvor genannte System bilden diese Komplexe eine raumzentrierte kubische Phase. Bei noch kleinerem Radius (Er–Lu) werden halbscheibenförmige Monometallkomplexe beobachtet, die wegen ihrer Kompaktheit zur Bildung hexagonaler columnarer Phasen führen.

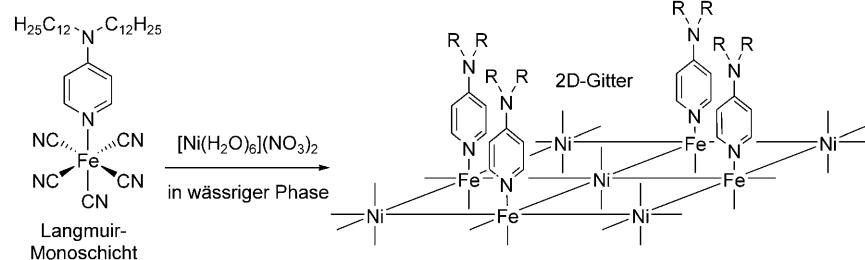
Metall-Metall-Wechselwirkungen können genutzt werden, um gezielt bestimmte Strukturen herzustellen und Eigenschaften (z.B. Lumineszenz) zu verändern. Diesem Thema waren mehrere Vorträge gewidmet. Mohammad Omary (University of North Texas) diskutierte den Effekt, den aurophile Bindungen (Au–Au) auf die Struktur und die Lumineszenz von Isonitril-Gold-Komplexen (RNCAuX) haben.^[3] Er beschrieb, wie durch Variation der Alkylgruppe und/oder des Halogenatoms am Au^I-Atom unterschiedlich aggregierte Strukturen – von ausgedehnten linearen Goldatomstrukturen bis hin zu einfachen Dimeren – erhalten werden können. Im Allgemeinen emittieren Verbindungen mit endlosen Ketten aus Goldatomen im niedrigerenergetischen Bereich

von Gelb bis Rot, während Dimere im höherenergetischen Bereich von Blau bis Grün emittieren. Alice Bruce (University of Maine) schilderte, dass erste Untersuchungen dieser Isonitril-Gold-Komplexe in einem gemeinsamen Projekt mit Omary darauf schließen lassen, dass mikrokristalline Proben von Cyclohexylgold(I)-chlorid flüssigkristallines Verhalten an den Tag legen. Thema des Vortrags von Robert Bachman (The University of the South) waren mesogene Materialien, in denen Pt-Pt-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle für die funktionalen Eigenschaften spielen. Dabei konzentrierte er sich auf solche Systeme, die z.B. in LEDs und Chemosensoren Anwendung finden könnten.

Ein weiteres Thema der Tagung waren lyotrope organisch-anorganische Hybridsysteme, mit besonderer Betonung auf organischen Tensiden, die als Templat für die anorganische Komponente fungieren. Sung Yeun Choi (University of Toronto) verwendete ein amphiphiles Triblock-Copolymer, das als Templat für die Bildung regulärer mesoporöser, dünner Titandioxidfilme mit Porengrößen um 7–8 nm und engen Polydispersitäten wirkt. Das elektrochrohe Verhalten des so erhaltenen, mesoporösen Titandioxids, das zuvor mit Viologen modifiziert worden war, wurde ebenso diskutiert. Diese Materialien zeigten eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit wie Viologen-modifiziertes nanokristallines Titandioxid, allerdings

mit verbessertem Farbkontrast, der zu mindest teilweise der geordneten mesoporösen Architektur zugeschrieben wird.^[4] John Seddon (Imperial College) berichtete von einem gemeinsamen Projekt mit Duncan Bruce (University of Exeter), bei dem kationische, Ruthe-nium-basierte Tenside verwendet wurden, um die Bildung mesoporöser Silicate zu steuern. Seddon stellte die aktuellen Arbeiten zum Phasenverhalten dieser lyotropen Template vor. Nach Calcinierung enthalten die entstandenen mesoporösen Silicate RuO₂-Partikel und ergeben damit effiziente Katalysatoren für die heterogene Katalyse.^[5]

Weitere Vorträge handelten von der Bildung geordneter Materialien unter Verwendung von Prozessen, die sich von der traditionelleren Herangehensweise zur Herstellung von Flüssigkristallen entweder unterscheiden oder diese erweitern. Dan Talham (University of Florida) berichtete, dass die supramolekulare Selbstorganisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche dazu genutzt werden kann, um ausgedehnte zweidimensionale anorganische Netze herzustellen. Dazu wurde eine Langmuir-Monoschicht aus dem amphiphilen Pentacyanoferrat(III) mit geeigneten Metall-Ionen wie Nickel(II) umgesetzt, die in der wässrigen Subphase vorhanden sind (Schema 1).^[6] Der resultierende Film besteht aus einem flächenzentrierten zweidimensionalen quadratischen Eisen-Nickel-Gitternetz mit verbrückenden Cyanid-Ionen und konnte durch konventionelle Langmuir-Blodgett-Techniken auf feste Substrate übertragen werden. Auf diese Weise konnten systematisch Multischichten aus diesen interessanten Materialien aufgebaut werden; dabei veränderte sich von der



Schema 1. Die Reaktion eines amphiphilen Pentacyanoferrats(III) an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit wässrigen Nickel(II)-Ionen führt zu gemischten, cyanidverbrückten, zweidimensionalen Metallgittern.

Monoschicht über die Doppelschicht hin zur Multischicht ihr magnetisches Verhalten. Die Herstellung metallhaltiger Organogele wurde von A. J. Zucherro (The University of the South/Georgia Institute of Technology) beschrieben. Die Gelbildung verläuft über die In-situ-Komplexierung des Metall-Ions unter Entstehung eines Lipids mit niedrigem Molekulargewicht und einer Lewis-Baseneinheit. Zu amorphen Metallhalogenidsystemen von mittlerer Ordnung trug James Martin (North Carolina State University) vor. Die Herstellungsweise solcher pseudostrukturierten Materialien ist analog zur gesteuerten Herstellung von Zeolithen.^[7] Netzwerke können aus Metallhalogenidschmelzen z.B. von $ZnCl_2$ erhalten werden, indem man äquimolare Mengen von $CuCl$ sowie ein Templatkatjon (A^+ , z.B. Alkylammonium-Ionen) zugibt, dessen Größe einer ganzzähligen Menge von Chlorid-Ionen entspricht. Solche Halogenzeotypen, $A_n[Cu_nZn_{m-n}Cl_{2m}]^{n-}$, bilden in der Schmelze organisierte Netzwerkstrukturen in der Größenordnung von Nanometern. Auch gezielt hergestellte Strukturen anderer Metallhalogenidschmelzen auf der Basis von $GaCl_3$ und $GeCl_4$ wurden diskutiert.

Wie man sieht, war eines der Ziele des Organisationskomitees, das Themenpektrum des Symposiums über dessen traditionellen Schwerpunkt der Synthese und Phaseneigenschaften thermotroper metallhaltiger Materialien hinaus deutlich zu erweitern. Aus der

Öffnung der Tagung auch für andere Gebiete wie Metallootenside, metallhaltige Gele und geordnete Flüssigkeiten erhoffte man sich neue Synergien und Forschungsansätze. Zum Abschluss der Tagung fand eine Podiumsdiskussion statt, bei der die Beziehung einiger dieser nichttraditionellen Themen zum Kerngebiet der Metallomesogene beleuchtet wurde und einige mögliche neue Forschungsrichtungen diskutiert wurden. Wolfgang Haase (TU Darmstadt) definierte die „vier Säulen“ des Gebiets – Synthese, Eigenschaften, Modelle und Anwendungen – und bemerkte, von diesen Säulen sei die erste am weitesten fortgeschritten, während die zweite stark im Wachsen begriffen sei. Seiner Ansicht nach sollten insbesondere die magnetischen, elektrischen, konduktometrischen und Lichtstreuungseigenschaften von Metallomesogenen vertieft studiert werden. Des Weiteren stellte er fest, dass zukünftige präparative Arbeiten in größerem Umfang von Modellen und möglichen Anwendungen geleitet werden sollten; insbesondere schlug er vor, dass Forscher über nematische Flüssigkristalle und Displays hinausdenken sollten, für die bereits hoch entwickelte organische Materialien vorhanden sind – vielmehr sollte das Augenmerk verstärkt auf Bauelemente gerichtet werden, die die Farbe von Metallomesogenen oder Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften bei Lichteinstrahlung nutzen. Haase bemerkte zudem, dass Metalle mit ihren unterschiedlichen Oxidationszuständen und

positiven oder negativen Ladungen wichtige Komponenten von Polymeren, supramolekularen Verbindungen, Koordinationsverbindungen, Katalysatoren, photonischen Bauelementen, Nanomaterialien sowie kolloidalen und biologischen Systemen sein können. Alle diese unterschiedlichen Materialien sollten in zukünftigen Tagungen im breiteren Kontext weicher Materialien mit mesogenartigen Eigenschaften ihren Platz finden.

-
- [1] Einige aktuelle Übersichtsartikel: a) B. Donnio, D. Guillot, R. Deschenaux, D. W. Bruce, *Comp. Coord. Chem. II* **2004**, *7*, 357–627; b) R. Gimenez, D. P. Lydon, J. L. Serrano, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *6*, 527–535.
 - [2] E. Terazzi, S. Torelli, G. Bernardinelli, J.-P. Rivera, J.-M. Bénech, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Imbert, J.-C. G. Bünzli, A. Pinto, D. Jeannerat, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 888–903.
 - [3] O. Elbjeirami, M. A. Omary, M. Stender, A. L. Balch, *Dalton Trans.* **2004**, *20*, 3173–3175.
 - [4] S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, G. A. Ozin, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1231–1253.
 - [5] H. B. Jervis, M. E. Raimondi, R. Raja, T. Maschmeyer, J. M. Seddon, D. W. Bruce, *Chem Commun.* **1999**, 2031–2032.
 - [6] J. T. Culp, J.-H. Park, D. Stratakis, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10083–10090.
 - [7] J. D. Martin, S. J. Goettler, N. Fossé, L. Iton, *Nature* **2002**, *419*, 381–384.

DOI: 10.1002/ange.200502405