

## Zu metallhaltigen nanostrukturierten Materialien durch In-situ-Polymerisation reaktiver Metallomesogene\*\*

Luis Oriol und José Luis Serrano\*

**Stichwörter:**

Flüssigkristalle · Metallomesogene · Polymerisation · Übergangsmetalle

**M**etallomesogene, auch metallhaltige Flüssigkristalle (LCs) genannt, waren in den letzten Jahren als neue Art mesomorpher Materialien Gegenstand intensiver Forschung. Schwerpunkt waren Untersuchungen zur Struktur dieser Substanzen, da die vielfältige Koordinationschemie der Metalle faszinierende neue geometrische Anordnungen zum Design von Flüssigkristallen ermöglicht.<sup>[1]</sup> Ein weiterer Grund für das gestiegene Interesse an diesen Substanzen sind die denkbaren Eigenschaften, die auf die Anwesenheit von Metallen in anisotropen Phasen zurückzuführen sind. Solche Metallionen können redoxaktiv oder photoempfindlich sein, sie können interessante magnetische oder katalytische Eigenschaften haben und ganz allgemein das Spektrum der Eigenschaften organischer LCs erweitern, die nur aus einer kleinen Zahl unterschiedlicher Atome bestehen. Jedoch ist die Stabilität und Verarbeitbarkeit von Metallomesogenen geringer als die vergleichbarer organischer Verbindungen, und dieser Nachteil hat die Entwicklung solcher Materialien bisher gehemmt.

Eine Strategie zum Verbessern der Verarbeitbarkeit mit dem Ziel, nützliche Anwendungen zu ermöglichen, ist der Einbau der Metallionen in flüssig-

kristalline polymere Systeme. Polymere Metallomesogene sind weit weniger gut untersucht als niedermolekulare Metallomesogene, doch kombinieren solche Verbindungen die Anisotropie von LCs, die neuartigen Eigenschaften aufgrund der Gegenwart eines Metalls und die leichte Verarbeitbarkeit eines Polymers in einzigartiger Weise. Beim Design eines polymeren Metallomesogens wird ähnlich vorgegangen wie bei dem eines organischen polymeren Mesogens.<sup>[2]</sup> Darüber hinaus ist wegen der Komplexierungseigenschaften von Metallionen die Bildung supramolekularer polymerer Strukturen und somit neuer funktionaler und dynamischer flüssigkristalliner Polymere vorstellbar.<sup>[3]</sup> Tatsächlich sind sowohl lyotrope als auch thermotrope metallhaltige flüssigkristalline Haupt- und Seitenkettenpolymere sowie vernetzte Architekturen bekannt.

Polymere Metallomesogene können zu Filmen oder anderen Morphologien mit kontrollierter makroskopischer Orientierung und hohem Metallgehalt verarbeitet werden.<sup>[4]</sup> Die Orientierung wird dabei im Wesentlichen durch mechanische Kräfte erreicht, da Polymere nur schwer mithilfe von Techniken zu orientieren sind, die bei niedermolekularen Flüssigkristallen erfolgreich sind. In diesem Sinne ist die Polymerisation reaktiver Mesogene eine ausgezeichnete Methode, um die Orientierung einer flüssigkristallinen Phase in einem Film zu fixieren.<sup>[5]</sup> Die In-situ-Polymerisation dieser Materialien in einer Mesophase verwandelt die empfindliche Struktur eines selbstorganisierten molekularen Aggregats in ein Polymer mit guter mechanischer Verarbeitbarkeit und einer Struktur, die dem Aufbau der Mesophase entspricht, in der die Polymeri-

sation stattfand.<sup>[6]</sup> Beim Design solcher reaktiver Mesogene wurden insbesondere funktionelle Gruppen ausgewählt, die radikalisch polymerisierbar sind, vor allem Acrylate und Methacrylate, weil die radikalische Polymerisation toleranter gegenüber weiteren funktionellen Gruppen ist als andere Polymerisationsverfahren. Darüber hinaus ist eine photochemisch initiierte Polymerisation von der Temperatur entkoppelt – diese Situation erlaubt eine vorherige makroskopische Orientierung des Flüssigkristalls in Monodomänen und eine anschließende Bestrahlung, die zu hochgradig orientierten polymeren nanostrukturierten Filmen führt, die beispielsweise als optische Bauelemente<sup>[7]</sup> oder niederdimensionale Ionenleiter<sup>[8]</sup> verwendet werden können.

### In-situ-Polymerisation lyotroper Metallomesogene

Die leichte Verarbeitbarkeit reaktiver LCs wurde auch bei Metallomesogenen genutzt – besonders in lyotropen Systemen, aber auch in einigen thermotropen. Durch templatgesteuerte Polymerisation lyotroper mesomorpher Substanzen lassen sich nanostrukturierte Materialien erzeugen, die bereits als Modelle für Biomembranen, Wirkstoffverteilungssysteme und Template für Nanoverbundmaterialien eingesetzt wurden.<sup>[9]</sup> Es ist eine große Zahl lyotroper Aggregationsformen bekannt, unter denen der inverse hexagonalen Phase ( $H_{II}$ ) wohl die größte Aufmerksamkeit im Hinblick auf die Polymerisation lyotroper reaktiver Metallomesogene geschenkt wurde. Das besondere Interesse ist dem Aufbau der  $H_{II}$ -Phase geschul-

[\*] Dr. L. Oriol, Prof. Dr. J. L. Serrano  
Polymer and Liquid Crystal Group  
Departamento de Química Orgánica  
Facultad de Ciencias – Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Pedro Cerbuna 12, Zaragoza 50009  
(Spanien)  
Fax: (+34) 976-761-209  
E-mail: joseluis@unizar.es

[\*\*] Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu Flüssigkristallen finden sich in Angew. Chem. 2004, 116, 6340.

det, der stark an Zeolithe und Molekularsiebe erinnert – Substanzen, die unter anderem in der Nanotechnologie und Katalyse eine Rolle spielen. Folglich ist es verständlich, dass die Kombination einstellbarer organischer Analoga und funktioneller Metallionen in den nanometergroßen Kanälen steigendes Interesse hervorruft.<sup>[10]</sup>

Gin et al. beschrieben mehrere Anwendungen reaktiver lyotroper Metallomesogene. Beispielsweise stellten sie mithilfe des organischen Monomers in Abbildung 1 als reaktivem Liganden eine Reihe reaktiver Amphiphile her, die Übergangsmetall- oder Lanthanoidionen enthalten, welche starke Chelatkomplexe mit Carboxylatresten bilden.<sup>[11]</sup> In Kombination mit Wasser und einer Lösung eines Photoinitiators in Xylol bilden diese Monomere eine H<sub>II</sub>-Phase aus. Durch Bestrahlung der Probe bei Raumtemperatur erhielten die Autoren ein vernetztes Material, in dem die H<sub>II</sub>-Struktur konserviert war. Über das eingesetzte Metallion ließen sich Dimension und Eigenschaften des nanostrukturierten Polymernetzwerks einstellen. Beispielsweise lumineszieren Eu<sup>III</sup>-haltige anisotrope Netzwerke intensiv und konnten zur Synthese von Nanoverbundwerkstoffen genutzt werden, indem 1,4-Phenylenvinyle in den Nanokanälen der H<sub>II</sub>-Phase polymerisiert wurde.<sup>[12]</sup>

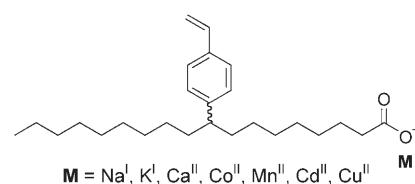
Durch den Einschluss von Metallionen in den Nanokanälen eines polymeren H<sub>II</sub>-Netzwerks kann man zu Materialien gelangen, die sich als Nanoreaktoren verwenden lassen. Diese Strategie diente zur Herstellung heterogener Katalysatoren auf der Basis polymerer Netzwerke, die Pd<sup>II</sup><sup>[13]</sup> oder Sc<sup>III</sup>-Nanopartikel<sup>[14]</sup> als katalytische Zentren enthalten. Allerdings stellte sich in diesen Fällen nicht etwa die Polymerisation der Pd<sup>II</sup>- oder Sc<sup>III</sup>-Metallomesogene als beste Strategie heraus, sondern die Photopolymerisation des Natriumsalzes eines reaktiven Amphiphils (wie des in Abbildung 1 gezeigten) und anschließender Ionenaustausch. Gin et al. synthetisierten auch eine Reihe von Metallcarboxylaten mit einer Mischung von *p*-Styryloctadecansäure-Regioisomeren (Abbildung 2); diese Verbindungen zeigen mesomorphes Verhalten, das von der Art des Metallions abhängt.<sup>[15]</sup> Eine interessante Anwendung fanden diese Substanzen bei der Herstellung von

CdS-Nanopartikeln in Nanokanälen durch Begasen eines photopolymerisierten H<sub>II</sub>-Netzwerks von Cd<sup>II</sup>-Metallomesogenen mit H<sub>2</sub>S.

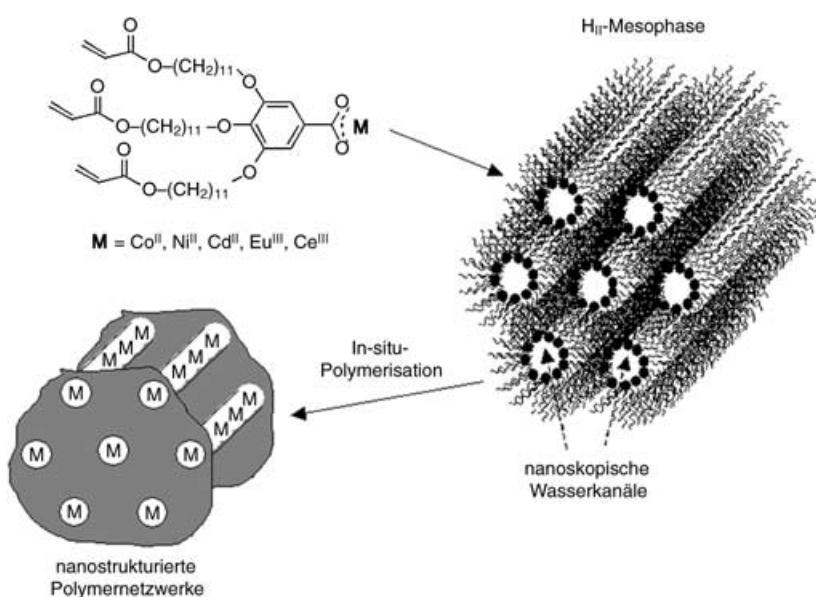
### In-situ-Polymerisation thermotroper Metallomesogene

Die In-situ-Polymerisation thermotroper organischer Flüssigkristalle führt zu anisotropen Materialien mit Anwendungsmöglichkeiten in der Optik.<sup>[7]</sup> Dennoch sind reaktive thermotrope Metallomesogene bisher nur wenig erforscht, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeiten, die die Polymerisation metallhaltiger Monomere bereitet; die bisher untersuchten Verbindungen sind im Wesentlichen Acrylate.

Die ersten Ergebnisse in diesem Bereich wurden von Drent et al. erzielt: Sie beschrieben die Synthese eines Cu<sup>II</sup>-Phthalocyanins mit acht endständigen Acrylatgruppen und den Versuch, durch In-situ-Polymerisation der Acrylatgruppen die hexagonale columnare Anordnung einzufrieren und so zu einem niederdimensionalen Leiter zu gelangen.<sup>[16]</sup> Versuche zur photochemisch induzierten Polymerisation waren erfolglos, aber thermische Polymerisation mit AIBN als Initiator führte zu thermisch stabilen Polymernetzwerken, in denen die columnare Organisation erhalten war. Maldivi et al. wiesen später darauf hin, dass Übergangsmetallzentren mit ungepaarten Valenzelektronen radikalische Polymerisationsreaktionen hemmen können.<sup>[17]</sup> Sie beschrieben eine Reihe von Metallcarboxylatkomplexen mit hauptsächlich geschlossenschlägigen Metallkationen (Abbildung 3). Eine Hemmung der photochemischen Polymerisation wurde im Fall des Cu<sup>II</sup>-Komplexes beobachtet. Dagegen konnten die Zn<sup>II</sup>- und Mg<sup>II</sup>-Komplexe ähnlich wie organische Monomere polymerisiert werden, deren Polymerisationskinetik vom Ordnungseffekt der polymerisierbaren Gruppen, von der anisotropen Beweglichkeit und von der Diffusion im flüssigkristallinen Medium abhängt. Bemerkenswert bei diesen Untersuchungen war auch die Beobachtung, dass die mesomorphen Eigenschaften der Monomere weniger ausgeprägt waren als bei den nichtreaktiven Komplexen, was auf die sterischen und



**Abbildung 2.** Derivate von *p*-Styryloctadecansäure-Regioisomeren als lyotrope Metallomesogene.



**Abbildung 1.** Struktur der von Gin et al. hergestellten reaktiven Amphiphile und Schema des Fixierens der inversen hexagonalen H<sub>II</sub>-Mesophase durch In-situ-Polymerisation der Acrylgruppen.

dipolaren Eigenschaften der Acrylatgruppen zurückgeführt wurde.

Metallkomplexe von *N*-Alkyl-[<sup>[18]</sup>] und *N*-Arylsalicylaldiminaten [<sup>[19]</sup>] (Abbildung 4) wurden ebenfalls untersucht, und die Ergebnisse ähneln den oben beschriebenen. Die Cu<sup>II</sup>-Komplexe konnten nicht polymerisiert werden, wohingegen Zn<sup>II</sup>- (nicht mesogen) und

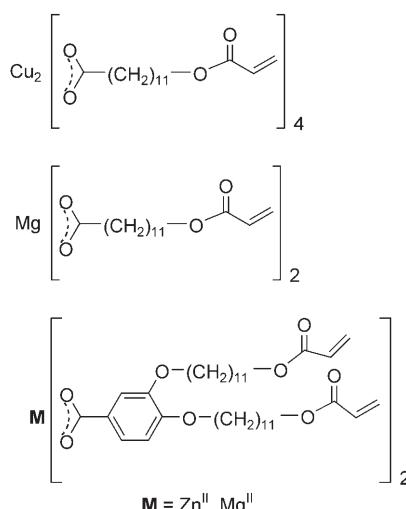


Abbildung 3. Die von Maldivi et al. beschriebene Reihe reaktiver Metallkomplexe.

Pd<sup>II</sup>-Komplexe sowohl thermisch als auch photochemisch *in situ* polymerisiert werden konnten (die Polymerisation des Zn<sup>II</sup>-Komplexes war effizienter). Alternativ wurde die kationische Photopolymerisation homologer reaktiver Metallomesogene mit Vinylethergruppen untersucht, die durch freie Radikale ausgelöst wird. Doch wurde hier kein Hinweis auf eine Polymerisation gefunden. Ähnliche Probleme ergaben sich bei der *In-situ*-Photopolymerisation mesogener Acrylatderivate von Dirhodium(I)-salicylaldiminat-Komplexen, deren Polymerisation durch die Gegenwart der Metallionen gehemmt wurde.<sup>[20]</sup>

### 1,3-Dienreste als Alternative für reaktive Metallomesogene

Den Nachteilen der oben beschriebenen thermotropen Metallomesogene, die im Wesentlichen auf Acrylaten beruhen, kann durch die Verwendung anderer reaktiver Reste begegnet werden. Dazu schlugen Attard und Templer die Synthese orientierter Netzwerke durch UV-Bestrahlung hoch geordneter kris-

talliner Fasern vor, die aus einer ungewöhnlichen lamellaren Phase diskotischer Cu<sup>II</sup>-Carboxylate mit Diacetylenresten in den linearen Carboxylatketten erhalten wurden.<sup>[21]</sup> Die Autoren empfahlen diese topochemische Polymerisation als einfachen Weg, makroskopisch geordnete Einkristalle guter optischer Qualität für die nichtlineare Optik zu erhalten.<sup>[21]</sup> Allerdings fand diese Polymerisation in der kristallinen Phase statt.

Bei der *In-situ*-Polymerisation von Mesogenen haben sich 1,3-Dienreste am Ende von aliphatischen Ketten als interessante Alternative zur Herstellung vernetzbarer flüssigkristalliner Monomere erwiesen.<sup>[22]</sup> Diese Art von Monomeren kann *in situ* mithilfe konventioneller radikalischer photochemischer Initiatoren oder thermisch polymerisiert werden. Bei der thermischen Initiierung neigen 1,3-Diene zur [4+2]-Cycloaddition. Weiterhin führt der Ersatz der terminalen Acrylatreste durch 1,3-Dienreste zu einer Verbesserung der mesomorphen Eigenschaften der reaktiven Monomere, weil sie den konventionellen *n*-Alkyl- oder *n*-Alkoxyketten stärker ähneln, die üblicherweise beim Design niedermolekularer LCs verwendet werden. Mehrere Reihen thermotroper LCs mit gewinkelten<sup>[23]</sup> oder polycatenaren Strukturen<sup>[24]</sup> sowie lyotrope Monomere<sup>[25]</sup> mit diesen polymerisierbaren Resten sind beschrieben worden.

Erst kürzlich stellten Gin et al. die ersten reaktiven Metallomesogene mit diesen Resten als Alternative zu acrylatbasierten Metallomesogenen vor, um anisotrope Netzwerke aufzubauen.<sup>[26]</sup> Die Pd<sup>II</sup>- und Ni<sup>II</sup>-Metallomesogene in Abbildung 5 wurden synthetisiert, und die Eigenschaften der Dien-, der Acrylat- und der nichtreaktiven Metallomesogene wurden verglichen. Dieser Ver-

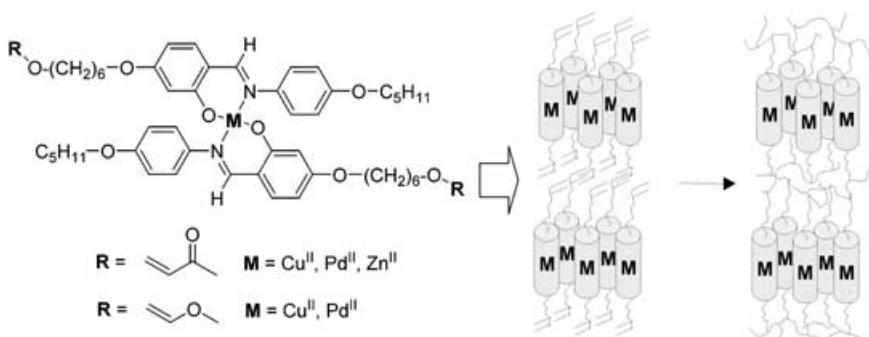


Abbildung 4. Salicylaldiminate als thermotrope reaktive Metallomesogene<sup>[19]</sup> und schematische Beschreibung ihrer *In-situ*-Polymerisation.

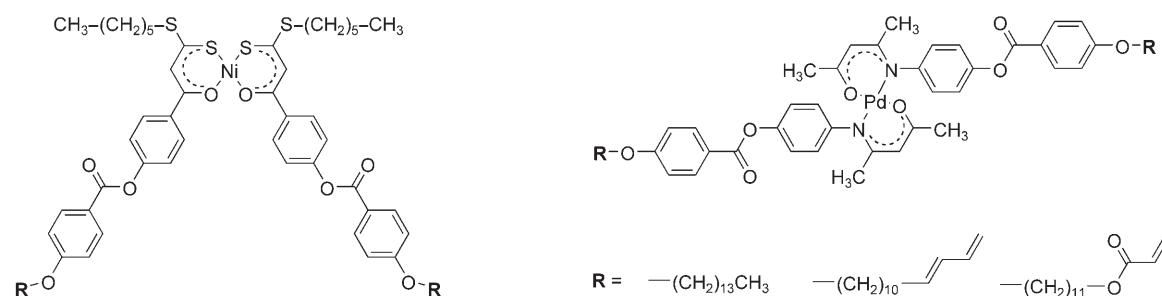


Abbildung 5. Strukturen der von Gin et al. beschriebenen reaktiven und nichtreaktiven thermotropen Metallomesogene.

gleich zeigte mehrere Vorteile der Dien-derivate: Erstens destabilisieren Dienreste die mesomorphen Zustände weniger deutlich als Acrylatreste. Zweitens ergab die thermisch induzierte Cycloaddition der Dienmonomere metallhaltige Polymernetzwerke, in denen die Struktur der Mesophase erhalten war, in der die Polymerisation durchgeführt worden war. Dagegen schlug die Synthese vernetzter anisotroper Netzwerke durch radikalische Polymerisation der Dien- oder Acrylatderivate fehl, da entweder die  $Pd^{II}$ -Ionen reduziert wurden oder Kettenübertragungen auf die Thioesterliganden der  $Ni^{II}$ -Metallomesogene auftraten. Folglich scheinen beim Design von Metallomesogenen Dienreste mit redoxaktiven Metallionen oder funktionalen Gruppen verträglicher zu sein als Acrylate.

Die In-situ-Polymerisation reaktiver Metallomesogene eröffnet neue Möglichkeiten zur Herstellung nanostrukturiert metallhaltiger Materialien. Allerdings können Metalle einen negativen Einfluss auf die Effizienz der Polymerisation haben, insbesondere bei der radikalischen Polymerisation von Acrylaten – der am besten untersuchten polymerisierbaren Gruppe beim Design sowohl lyotroper als auch thermotroper Metallomesogene. Kürzlich wurde gezeigt, dass 1,3-Diene Vorteile gegenüber Acrylaten haben: Zum einen stören sie die flüssigkristalline Ordnung weniger, zum anderen können sie gemäß anderen als radikalischen Mechanismen effizient polymerisiert werden, sodass die Hemmung oder Verzögerung durch Metallionen oder bestimmte organische Gruppen vermieden werden kann.

Online veröffentlicht am 27. September 2005

- 
- [1] a) *Metallomesogens: Synthesis and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, 1996; b) R. Giménez, D. P. Lidon, J. L. Serrano, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 527–535; c) R. W. Date, E. Fernández-Iglesias, K. E. Rowe, J. M. Elliott, D. W. Bruce, *Dalton Trans.* **2003**, 1914–1931; d) „Metallomesogenes“: B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, D. Bruce in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, 2003, S. 357–627.
  - [2] a) L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 348–369; b) L. Oriol, M. Piñol, J. L. Serrano, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 873–911; c) M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 53–61.
  - [3] Siehe z.B.: a) H. Plesnivy, T. Plesnivy, H. Ringsdorf, M. Seitz, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 343–351; b) J. M. Lehn, *Polym. Int.* **2002**, 51, 825–839.
  - [4] Siehe z.B.: a) A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2087–2089; b) P. Cerrada, L. Oriol, M. Piñol, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7581–7582.
  - [5] Siehe z.B.: S. I. Stupp, S. Son, H. C. Lin, L. S. Li, *Science* **1993**, 259, 59–63.
  - [6] Siehe z.B.: a) S. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **1998**, 24, 71–82 (calamitische LCs); b) C. D. Favre-Nicolin, J. Lub, P. van der Sluis, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 1005–1008 (diskotische LCs); c) J. Barbera, N. Gimeno, L. Monreal, R. Piñol, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7190–7197 (Bananen-LCs).
  - [7] Siehe z.B.: a) K. Robbie, D. J. Broer, M. J. Brett, *Nature* **1999**, 399, 764–766; b) U. Theissen, S. J. Zilker, T. Pfeuffer, P. Strohriegl, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1698–1700; c) R. Penterman, S. I. Klink, H. de Koning, G. Nisato, D. J. Broer, *Nature* **2002**, 417, 55–58.
  - [8] K. Kishimoto, M. Yoshio, T. Mukai, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3196–3197.
  - [9] a) A. Mueller, D. F. O'Brien, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 727–757; b) H. P. Hentze, E. W. Kaler, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 164–178.
  - [10] a) S. A. Miller, J. H. Ding, D. L. Gin, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, 4, 338–347; b) D. L. Gin, D. H. Gray, R. C. Smith, *Synlett* **1999**, 1509–1522; c) D. L. Gin, W. Gu, B. A. Pindzola, W. J. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 973–980.
  - [11] H. Deng, D. L. Gin, R. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3522–3523.
  - [12] R. C. Smith, W. M. Fischer, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4092–4093.
  - [13] J. H. Ding, D. L. Gin, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 22–24.
  - [14] W. Gu, W. J. Zhou, D. L. Gin, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1949–1951.
  - [15] D. H. Gray, D. L. Gin, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1827–1832.
  - [16] J. F. van der Pol, E. Neeleman, J. C. van Miltenburg, J. W. Zwinkker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Macromolecules* **1990**, 23, 155–162.
  - [17] L. Marcot, P. Maldivi, J. C. Marchon, D. Guillon, M. Ibn-Elhaj, D. J. Broer, G. N. Mol, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2051–2058.
  - [18] U. Carusso, A. Nacca, A. Roviello, A. Sirigu, *New Polym. Mater.* **1995**, 4, 309–322.
  - [19] a) J. C. Galán, L. Oriol, M. Piñol, J. L. Serrano in *The Wiley Polymer Networks Group Review Series, Vol. 1* (Hrsg.: K. te Nijenhuis, W. J. Mijs), Wiley, Chichester, 1998, S. 421–430; b) M. Cano, L. Oriol, M. Piñol, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 94–100.
  - [20] L. Oriol, M. Piñol, S. Poelsma, J. L. Serrano, A. Viñuales, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 4466–4477.
  - [21] G. S. Attard, R. H. Templer, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 207–213.
  - [22] B. P. Hoag, D. L. Gin, *Macromolecules* **2000**, 33, 8549–8558.
  - [23] A. C. Sentman, D. L. Gin, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1859–1863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1815–1819.
  - [24] B. P. Hoag, D. L. Gin, *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 185–199.
  - [25] B. A. Pindzola, B. P. Hoag, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4617–4618.
  - [26] A. G. Martín, S. Harms, W. Weigand, D. L. Gin, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 602–606.