

12 h wurde das Gemisch zentrifugiert, und das Produkt kristallisierte nach dem Einengen des Lösungsmittels. Die analytischen und spektroskopischen Eigenschaften wurden an aus Hexan gewonnenen Kristallen ermittelt. **2a** (0.39 g, 80%): IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1220 sh, 1193 vs, 1145 w, 1113 s, 1091 w, 1043 s, 1024 w, 901 s, 695 vs, 580 vs, 537 m, 510 m, 480 m, 423 m, 311 m cm^{-1} . **2b** (0.51 g, 84%): IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1218 m, 1196 s, 1140 w, 1116 s, 1086 w, 1040 s, 971 s, 901 s, 724 s, 675 w, 650 w, 590 m, 556 s, 532 m, 495 w, 456 m, 411 s, 265 m cm^{-1} . Die Reaktion von **1a** mit einem oder zwei Äquivalenten MMe_3 ergab ebenfalls die homoleptischen Verbindungen **2**, aber in geringerer Ausbeute.

3: Einer Suspension von **1a** (0.43 g, 1.05 mmol) in 20 mL Hexan wurde GaMe_3 (0.63 mL, 6.30 mmol) zugefügt. Nachdem dieses Gemisch 36 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde ein weißer Feststoff vom blauen, hexanolöslichen Produkt abzentrifugiert. Nach weiteren 48 h Röhren konnte **3** von **4** durch fraktionierte Kristallisation bei -35°C in Form blauer, pyramidenförmiger Kristalle abgetrennt werden (0.47 g, 84%). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1413 m, 1191 s, 736 s, 716 s, 582 s, 564 s, 527 s, 416 s, 289 s cm^{-1} .

5: Eine Suspension von **1b** (0.75 g, 1.88 mmol) in 20 mL Hexan wurde mit GaMe_3 (0.75 mL, 7.52 mmol) versetzt, ca. 12 h gerührt und zentrifugiert. **5** kristallisierte bei -35°C in Form farbloser Kristalle (65%). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1221 m, 1199 m, 1193 m, 1187 m, 1142 w, 1121 s, 1090 w, 1044 s, 904 s, 724 s, 664 m, 621 (sh) m, 598 s, 561 m, 510 m, 476 m, 408 s, 272 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 2.19 (s, 12 H, NMe_2), 2.10 (s, 6 H, $\mu\text{-CH}_3$), 2.06 (s, 6 H, $\mu\text{-CH}_3$), -0.19 (s, 6 H, GaMe_2), -0.23 (s, 12 H, GaMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 42.7 ($\mu\text{-CH}_3$), 41.8 (NMe_2), 41.3 ($\mu\text{-CH}_3$), -3.1 (GaMe_2), -4.1 (GaMe_2).

Elementaranalysen [%]: **1a**: Ber. für $\text{NdLi}_3\text{Cl}_3\text{N}_5\text{C}_6\text{H}_{18}$: C 17.85, H 4.49, N 10.41, Nd 35.73, Gef.: C 16.42, H 4.26, N 10.96, Nd 35.0. - **2a**: Ber. für $\text{NdAl}_3\text{N}_5\text{C}_1\text{H}_{45}$: C 36.56, H 9.21, N 8.53; Gef.: C 35.86, H 9.41, N 6.61. - **2b**: Ber. für $\text{NdGa}_3\text{N}_5\text{C}_1\text{H}_{45}$: C 29.01, H 7.30, N 6.77, Nd 23.23; Gef.: C 27.50, H 7.25, N 5.44, Nd 22.3. - **3**: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ga}_3\text{Nd}$: C 27.00, H 6.80, Nd 27.0; Gef.: C 26.81, H 6.54, Nd 26.5. - **5**: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{Ga}_3\text{LaN}_2$: C 28.67, H 7.22, N 4.78, La 23.7; Gef.: C 27.16, H 7.00, N 4.82, La 21.8.

Eingegangen am 3. Februar 1994 [Z 6666]

- [1] a) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978; b) M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal And Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, 1980.
- [2] a) H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 120; b) H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, *Organometallics* **1984**, *3*, 69; c) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 29.
- [3] M. Bruzzone in *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry* (Hrsg.: T. J. Marks, I. L. Fragala), Reidel, Dordrecht, **1985**, S. 387.
- [4] H. D. Kaez, R. S. Williams, R. F. Hicks, J. I. Zink, Y.-J. Chen, H.-J. Müller, Z. Xue, D. Xu, D. K. Shuh, Y. K. Kim, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 527.
- [5] Einige wenige Gallium-Lanthanoid-Verbindungen sind bekannt: M. A. Busch, R. Harlow, P. L. Watson, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 15.
- [6] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 45.
- [7] J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **1985**, *4*, 205.
- [8] a) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7209; b) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *ibid.* **1988**, *110*, 6423.
- [9] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5084.
- [10] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 141.
- [11] a) Die Verbindungen $[\text{Me}_2\text{NMMe}_2]$, [11b, c] wurden massenspektrometrisch sowie $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopisch identifiziert. b) O. T. Beachley, G. E. Coates, G. Kohnstam, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1965**, 3248; c) H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *377*, 1; d) B. A. Amero, E. P. Schram, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2842; e) L. K. Krannich, C. L. Watkins, D. K. Srivastava, *Polyhedron* **1990**, *9*, 289.
- [12] a) Die Komplexe **2** kristallisieren aus Hexan in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. **2a** (-110°C): $a = 16.437(4)$, $b = 11.194(2)$, $c = 15.219(3)$ Å, $\beta = 116.38(2)^\circ$, $V = 2508.8(10)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.304 \text{ g cm}^{-3}$ für $Z = 4$; 2743 Reflexe ($I \geq 4 \sigma(I)$), $R_F = 0.037$. - **2b** (-110°C): $a = 16.215(3)$, $b = 11.2890(10)$, $c = 15.221(2)$ Å, $\beta = 116.760(10)^\circ$, $V = 2487.8(6)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.537 \text{ g cm}^{-3}$ für $Z = 4$; 3167 Reflexe ($I \geq 4 \sigma(I)$), $R_F = 0.061$. - Die Moleküle liegen auf einer zweizähligen Symmetrieachse und sind daher fehlgeordnet. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-58236 angefordert werden. c) Die analoge Sm-Ga-Verbindung wurde auf gleiche Art synthetisiert und ist isostrukturell zu **2a** und **2b**.
- [13] a) R. A. Fischer, J. Behm, T. Priermeier, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 746; b) G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8531.
- [14] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [15] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schumann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 874.

- [16] H. Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 255.
- [17] a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim, **1992**; b) J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2538; c) R. L. Gerteis, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 872.
- [18] S. K. Boocock, S. G. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), **1982**, Kap. 41.2, S. 947.
- [19] **3** kristallisiert aus Hexan in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit ($T = -110^\circ\text{C}$) $a = 17.665(2)$, $c = 26.652(4)$ Å, $Z = 16$, $V = 831.7(2)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.705 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 4176$; 3538 Reflexe ($|F_0| > 4.0 \sigma(|F_0|)$), $R_F = 0.056$ [12b].
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [21] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [22] Q. Shen, Y. Cheng, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 293.
- [23] a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091; b) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* **1985**, *107*, 8103.
- [24] **5** kristallisiert aus Hexan in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit ($T = -110^\circ\text{C}$) $a = 7.976(3)$, $b = 10.590(4)$, $c = 14.414(5)$ Å, $\alpha = 84.87(3)$, $\beta = 84.46(3)$, $\gamma = 86.69(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1205.5(7)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.616 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 5444$; 5179 Reflexe ($|F_0| > 3.0 \sigma(|F_0|)$), $R_F = 0.044$.
- [25] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 823.
- [26] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007.
- [27] a) D. C. Bradley, J. S. Ghora, F. A. Hart, M. B. Hursthorne, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1166; b) M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275.

Aufbau eines flüssigkristallinen Polymernetzwerks durch Selbstorganisation über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen**

Takashi Kato*, Hideyuki Kihara, Uday Kumar, Toshiyuki Uryu und Jean M. J. Fréchet*

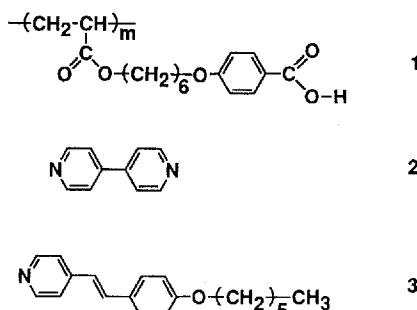
Wir berichten über ein auf Wasserstoffbrückenbindungen basierendes Polymernetzwerk, das flüssigkristallines Verhalten zeigt. Die Nutzung nichtkovalenter Wechselwirkungen, beispielsweise von Wasserstoffbrückenbindungen, zum Design neuer Materialien hat großes Interesse auf sich gezogen^[11]. Mesogene Strukturen lassen sich durch Selbstorganisation zweier Komponenten über selektive Wasserstoffbrückenbindungen erhalten^[2-5]. Dieses Konzept wurde auch auf flüssigkristalline Seitenketten^[13] und Hauptkettenpolymere^[4, 5] angewendet.

Wir zeigen nun, wie sich durch Selbstorganisation ein dreidimensionales, mesogenes Netzwerk über nichtkovalente Wechselwirkungen aufbauen lässt. Zur Herstellung dieser über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzter Polymere wurde das Polyacrylat **1** mit einer Benzoesäuregruppe als H-Brücken-Donor, mit 4,4'-Bipyridin **2**, das bifunktionell ist, und dem monofunktionellen Stilbazol **3** in unterschiedlichen Mengenverhältnissen als H-Brücken-Acceptoren komplexiert^[6]. Das Bipyridin **2** fungiert durch Erkennung und Bindung von Carbonsäurefunktionen des Polymers an beiden seiner Pyridyleinheiten

[*] Dr. T. Kato, H. Kihara, Prof. T. Uryu
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3402-6350

Prof. J. M. J. Fréchet, Dr. U. Kumar
Department of Chemistry, Baker Laboratory, Cornell University
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Asahi Glass Foundation und der National Science Foundation (Grant DMR 91 21654) gefördert. Dr. S. Ujije und Prof. K. Iimura danken wir für die Röntgenkristallstrukturanalysen und hilfreiche Diskussionen.



als Vernetzer. Die über Wasserstoffbrücken gebundenen Komplexe wurden unter Beibehaltung der Stöchiometrie von H-Brücken-Donor und -Acceptor durch Anwendung der Verdunstungsmethode erhalten^[2, 3]. Für den ternären Komplex aus **1**, **2** und **3** wurde eine Mischung der H-Brücken-Acceptoren **2** ($x/2$ mol, entsprechend x mol der Pyridyleinheit) und **3** (y mol) mit einer Menge an **1**, die $x + y$ mol des H-Brücken-Donors enthält, komplexiert. Der Stoffmengenanteil der Pyridyleinheiten von **2** an den gesamten im Komplex enthaltenen Pyridyleinheiten wird durch den Ausdruck $\bar{x} = x/(x + y)$ wiedergegeben.

Abbildung 1 zeigt die vermutliche Struktur des 1:1-Komplexes mit äquimolaren Anteilen von H-Brücken-Donor und

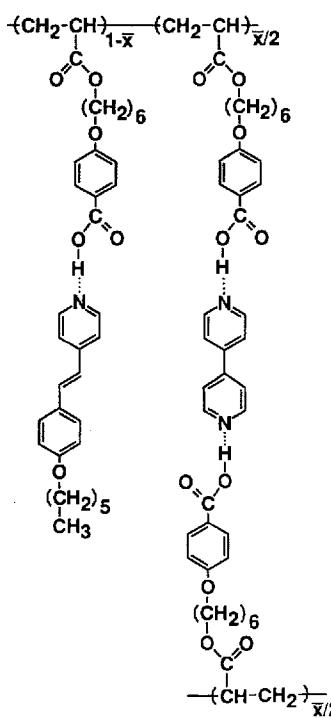


Abb. 1. Wahrscheinliche Molekülstruktur des polymeren Komplexes aus **1**, **2** und **3**.

tenpolymer^[3d, 7] und liegt von 124 bis 197°C in einer smektischen A-Phase vor (Abb. 2, Kurve A, Abb. 3, $\bar{x} = 0$). Die Umwandlungsenthalpie von der smektischen zur isotropen Phase beträgt 20.2 J g⁻¹.

Mit zunehmendem Gehalt an **2** steigt die Glasübergangstemperatur. Bis zu 200 °C zeigen die Komplexe über den gesamten Zusammensetzungsbereich der Mischung der H-Brücken-Acceptoren flüssigkristallines Verhalten. So hat beispielsweise der polymere Komplex mit einem größeren Anteil des vernetzenden H-Brücken-Acceptoren smektische Phasen von 74 bis 200 °C (Abb. 2 Kurve D, Abb. 3, $\bar{x} = 0.7$).

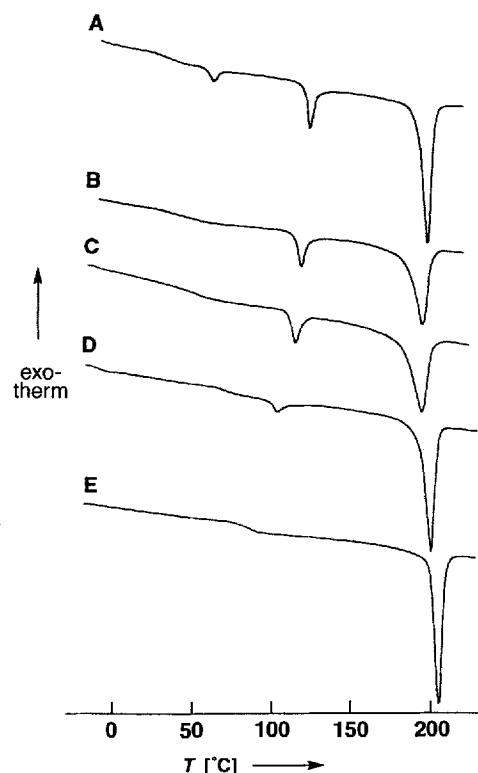


Abb. 2. DSC-Thermogramme der polymeren Komplexe: A: $\bar{x} = 0$; B: $\bar{x} = 0.3$; C: $\bar{x} = 0.5$; D: $\bar{x} = 0.7$; E: $\bar{x} = 1.0$.

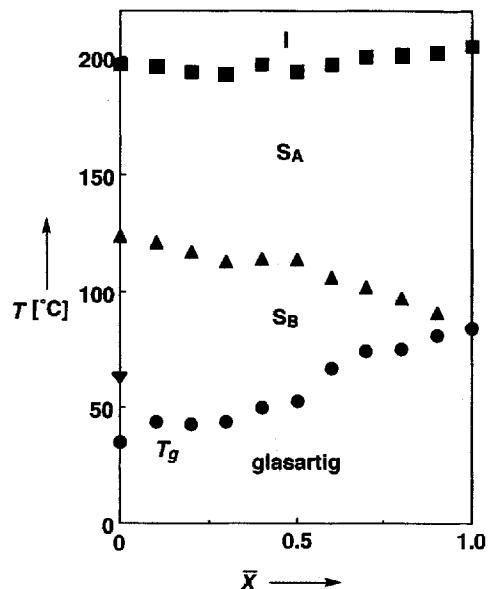


Abb. 3. Phasendiagramm der polymeren Komplexe aus **1** mit Mischungen von **2** und **3**. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Der binäre Komplex aus **1** und **2** (Abb. 2 Kurve E, Abb. 3, $\bar{x} = 1.0$) zeigt bis 205 °C eine smektische Phase. Die Schmelze der Mischung aus **1** und **2** verhält sich viskos, fließt aber leicht unter Scherspannung zwischen Glasplättchen. Die Enthalpieänderung beim Übergang zur isotropen Phase beim Erwärmen beträgt 24.9 J g⁻¹. Der Übergang von smektischer zu isotroper Phase ist für diese Komplexe reversibel. Beim Abkühlen der isotropen Phase nimmt der Komplex eine konisch-zentrierte Fächertextur an. Das Röntgenbeugungsmuster der Mesophase bei 170 °C besteht aus einem scharfen inneren Peak bei

39.8 Å und einem diffusen Halo bei 4.5 Å. Nach Abschätzung mit Molecular Modelling beträgt bei voll gestreckter Konformation der Abstand zwischen zwei Polymerketten, die den Komplex mit **2** bilden, 41 Å. Diese Ergebnisse legen nahe, daß der vernetzte Komplex, wie Abbildung 4 veranschaulicht, die Struktur einer smektischen A-Phase einnimmt. Die Phasenübergangskurven verändern sich kontinuierlich mit wachsendem Anteil an bifunktionellen Einheiten (Abb. 3). Dieses Phasendiagramm stützt die Annahme, daß der nichtkovalent vernetzte Komplex aus **1** und **2** eine smektische A-Phase aufweist. Das Röntgenbeugungsmuster für den Komplex mit $\bar{x} = 0.5$ bei 70 °C über Glasübergangstemperatur besteht aus lediglich zwei scharfen Reflexen bei 38.7 und 4.2 Å, wodurch die Existenz einer smektischen B-Phase nahegelegt wird^[8]. Ein scharfer, innerer Peak bei 38.7 Å und ein diffuser Halo bei 4.4 Å werden beobachtet, wenn die Probe eine smektische A-Phase bei 140 °C bildet. Der Schichtenabstand der beiden Mesophasen dieser Probe ist konstant.

In der in Abbildung 4 gezeigten, durch Selbstorganisation gebildeten Struktur wird das flüssigkristalline Verhalten durch die Wechselwirkung zwischen den Pyridyleinheiten von **2** und zwei Benzoësäuregruppen von **1** verursacht, die das Bildung intermolekulare über Wasserstoffbrücken gebundene Mesogen aufbauen. Darüber hinaus sollte der dynamische Charakter der Wasserstoffbrückenbindungen des Mesogens zur Bildung der flüssigen mesomorphen Phase und zur Reversibilität der Vernetzung beitragen. Beim Erhitzen der Probe bis zum isotropen Zustand brechen vermutlich einige der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Carbonsäure- und Bipyridyleinheiten auf, was zum ungeordneten Zustand führt. Beim Abkühlen bilden sich die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wieder aus, so daß die smektische A-Phase resultiert.

Kovalent quervernetzte Systeme auf der Basis flüssigkristalliner Polymere sind von Seitenketten- und Hauptkettenpolymeren bereits bekannt^[9]. Im Falle des Polymers mit einem hohen Anteil an kovalenten Vernetzungen werden die molekularen Orientierungen im Festkörper beibehalten, so daß sich ein thermotropes flüssigkristallines Verhalten nicht beobachten läßt^[9].

Die Bildung eines auf Wasserstoffbrückenbindungen basierenden Mesogens in der Polymerseitenkette wurde zuerst von Blumstein et al. beschrieben^[10]. Eine molekulare Ordnung im Festkörper wurde an Poly[(*p*-acryloyloxy)benzoësäure] und Poly[(*p*-methacryloyloxy)benzoësäure] beobachtet, da sich ein Benzoësäure-Dimer ausbildet. Diese auf Wasserstoffbrückenbindungen basierenden Polymere zeigten keinen flüssigkristallinen Zustand, weil die molekulare Flexibilität wegen der fehlenden Methylenspacer nicht ausreicht. Im hier diskutierten Fall handelt es sich um ein neuartiges polymeres Netzwerk, das durch Selbstorganisation von Polymeren und niedermolekularen Verbindungen über nichtkovalente Wechselwirkungen flüssigkristalline Eigenschaften erhält.

Eingegangen am 8. Januar 1994 [Z 6605]

[1] Siehe beispielsweise: J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304; M. C. Etter, G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 10.

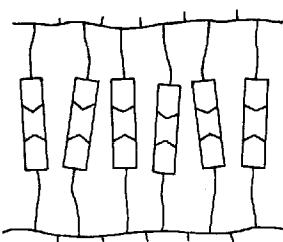


Abb. 4. Schematische Darstellung der flüssigkristallinen Netzwerkstruktur, die aus der Selbstorganisation von **1** und **2** resultiert. Die Rechtecke in der Mitte symbolisieren die über H-Brücken verbundene mesogenen Einheiten.

- [2] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533; T. Kato, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.* **1990**, 919; M. Fukumasa, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1993**, 65; T. Kato, T. Uryu, F. Kaneuchi, C. Jin, J. M. J. Fréchet, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1311; T. Kato, J. M. J. Fréchet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, F. Kaneuchi, C. Jin, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1094; T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, S. Ujiiie, K. Iimura, J. M. J. Fréchet, U. Kumar, *Ferroelectrics* **1993**, *148*, 161.
- [3] a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3818; b) U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6630; c) U. Kumar, J. M. J. Fréchet, T. Kato, S. Ujiiie, K. Iimura, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1531; d) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6836.
- [4] M.-J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, I. Stibor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1868; C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254; J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- [5] C. Alexander, C. P. Jariwala, C.-M. Lee, A. C. Griffin, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1993**, *34*(1), 168.
- [6] Synthese und Charakterisierung des Polyacrylates **1** und des Stilbazols **3** sind in Lit. [3d] beschrieben.
- [7] In einer vorangegangenen Arbeit [3d] berichteten wir über das Schmelzen des 1:1-Komplexes von **1** und **3** bei 124 °C. Eine zusätzlich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse belegte für den Komplex jedoch die Bildung einer geordneten smektischen Phase von 35 bis 64 °C und einer weiteren smektischen B-Phase bis 124 °C. Über die Details der Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.
- [8] G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow, **1984**, S. 23.
- [9] Siehe beispielsweise: J. Kupfer, H. Finkelman, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 717; D. J. Broer, J. Boven, G. N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2255; G. G. Barclay, C. K. Ober, K. I. Papathomas, D. W. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1831; T. Uryu, K. Sato, T. Kato, *Polym. Prep. Jpn.* **1988**, *37*, 217.
- [10] A. Blumstein, S. B. Clough, L. Patel, R. B. Blumstein, E. C. Hsu, *Macromolecules* **1976**, *9*, 243.

Carboxylatoeisen(II)-Aggregate: ein neuer Fe^{II}₄-Komplex mit dreizähliger Symmetrie **

Stéphane Ménage, Hiroshi Fujii, Michael P. Hendrich und Lawrence Que, Jr.*

Die Koordinationschemie von Carboxylatoeisen(II)-Komplexen ist vor kurzem durch die Entdeckung einer neuen Unterklasse von Metalloproteinen, den Dieisen-Nicht-Häm-Proteinen^[1] – darunter Hämerythrin (Hr)^[2], das R2-Protein der Ribonucleotid-reduktase^[3] und Methanmonooxygenase (MMO)^[4] – stimuliert worden. Die Chemie der Disauerstoffbindung und -aktivierung bei diesen Proteinen hängt stark von der Oxidationsstufe II der Dieisen-Zentren ab, und kristallographische Untersuchungen zeigen, daß Carboxylatoliganden die zweiwertigen Metallzentren in Hämerythrin und Ribonucleotidreduktase verbrücken^[2a, 3b].

Als Modellverbindungen solcher reaktiver Zentren in Proteinen wurde eine Reihe von (μ -Carboxylato-O,O')dieisen(II)-Komplexen charakterisiert, unter anderem $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{tpa})_2](\text{BPh}_4)_2$ ^[5, 6], $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{Me}_3\text{tacn})_2]\text{IX}$ ^[7] und $[\text{Fe}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{tmen})_2]$ ^[8]; die beiden letzten Komplexe enthalten zusätzlich μ -Hydroxo- und μ -AquaBrücken. In $[\text{Fe}_2(\text{biPhMe})_2(\text{O}_2\text{CH})_4]$ ^[9] und $[\text{Fe}_3(\text{biPhMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ ^[10] fand man darüber hinaus ein neues Strukturmotiv der Brückenliganden: eine einzähnige Carboxylatobrücke, die von zwei anderen,

[*] Prof. L. Que, Jr., Dr. H. Fujii, Dr. M. P. Hendrich
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)
Telefax: Int. + 612/626-7541

Dr. S. Ménage
L.E.D.S.S., Université Joseph Fourier

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-38767) gefördert.