

Stabilisierung polarer Überstrukturen durch polymere Oxo-Metall-Einheiten: columnare Flüssigkristalle aus konisch geformten Dioxomolybdän-Komplexen**

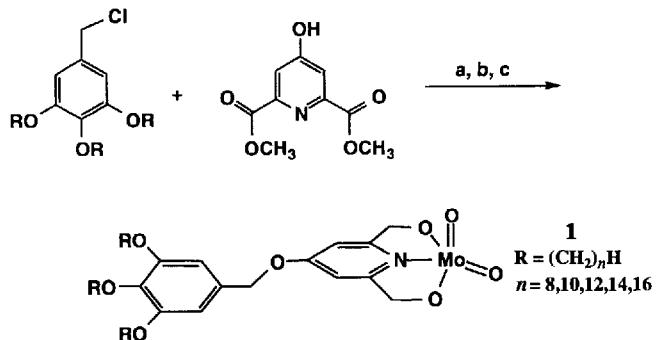
André G. Serrette und Timothy M. Swager*

Um zu Werkstoffen mit molekularer Struktur zu gelangen, müssen durch den kontrollierten Aufbau supramolekularer Aggregate aus den Eigenschaften diskreter Moleküle makroskopische Stoffeigenschaften werden. Flüssigkristalline (mesomorphe) Materialien sind die besten Beispiele dafür und haben mit ihren kooperativen physikalischen Eigenschaften vielfältige technische Anwendungen gefunden. Die fortlaufende Weiterentwicklung der Flüssigkristalltechniken erfordert mesomorphe Materialien mit neuartigen strukturellen und physikalischen Eigenschaften. Zu diesem Zweck wurden Flüssigkristalle mit Übergangsmetallen zu Metallomesogenen, Stoffen mit neuen Eigenschaften, kombiniert^[1]. Wir beschreiben nun eine neue Klasse von Metallomesogenen, die aus Dioxomolybdän-Komplexen mit konischer Struktur bestehende, columnare Flüssigkristalle bilden. Dabei steuern polymere ($\cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots$)_n-Einheiten die Assoziation und stabilisieren die Mesophase.

Thermotrope columnare flüssigkristalline Phasen von scheibenförmigen Molekülen sind schon intensiv untersucht worden. Aber in den letzten Jahren wurden auch bei anders geformten Molekülen columnare Mesophasen beobachtet, und zwar bei solchen, die als Halbscheiben^[2], starre Kerne mit zwei Halbscheiben (Phasmide)^[3], Schüsseln^[4], Oktaeder^[5] oder Kegel^[6] beschrieben werden können. Dabei ist die Stabilisierung der Mesophase bei konischen Molekülen am schwierigsten, da sich hier immer vier molekulare Einheiten simultan zu einer Scheibenstruktur zusammenlagern müssen, die erst die elementare Baueinheit für die columnare Überstruktur ist. Die Gruppe um Percec hat beim Studium dieses Assoziationsprozesses Ähnlichkeiten mit der Proteinassoziation beim Aufbau des Tabakmosaikvirus festgestellt^[6a–e]. Diese Untersuchungen hatten ergeben, daß starke Kräfte erforderlich sind, um die Bildung columnarer Mesophasen bei konischen Molekülen zu erzwingen, zum Beispiel Komplexierung von Ionen durch Kronenether, Separierung von hydrophoben und hydrophilen Gruppen, Ladungstransferwechselwirkungen oder Fixierung der Mesogene an Polymere^[6].

Bei unserer Suche nach neuen Ferroelektrica untersuchen wir auch Metallomesogene mit polaren, polymeren ($\cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots$)_n-Baueinheiten^[7] und interessieren uns dabei besonders für die hexagonalen columnaren Phasen, in denen aus der polymeren Struktur ein axialer, supramolekularer Dipol in Richtung der Säulenachse resultiert. Die hexagonale Symmetrie verhindert durch dipolare Frustration, daß sich die Dipole antiparallel (antiferroelektrisch) einstellen, wie es gewöhnlich in achiralen polaren Flüssigkristallen beobachtet wird^[8]. Durch die hexagonale Symmetrie werden die Dipole also entweder in ungeordnet dipolare (paraelektrische) oder in polare (ferroelektrische) Anordnung gezwungen.

Wir haben die konisch geformten 2,6-Pyridindimethanolato)dioxomolybdän-Komplexe **1** synthetisiert (Schema 1), die polymere Strukturen bilden sollten^[9]. Wenn die Seitenketten



Schema 1. a) 5.0 Äquiv. Na_2CO_3 , kat. NaI , Aceton, 2 Tage unter Rückfluß, 84–86%. b) (1) 5.5 Äquiv. NBH_4 , THF/MeOH (4/1), 1 h bei 0°C , 2 h bei 25°C , 14 h unter Rückfluß; (2) 8.0 Äquiv. Na_2CO_3 , H_2O , 2 h unter Rückfluß, 66–73%. c) 1.0 Äquiv. $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/4), 3 h unter Rückfluß, 81–83%.

lang genug sind ($n > 8$), zeigen die Komplexe **1** enantiotropes, flüssigkristallines Verhalten (Tabelle 1). Die im Polarisationsmikroskop erkennbaren optischen Texturen (Abb. 1) sind typisch

Tabelle 1. Phasenverhalten von **1** [a]. Die Übergangstemperaturen und -enthalpien (in Klammern) sind in $^\circ\text{C}$ bzw. kcal mol^{-1} angegeben und wurden durch Differenzialkalorimetrie (10 K min^{-1}) bestimmt.

<i>n</i>	Phasenübergänge
8	$K \xrightleftharpoons[122.4 (7.5)]{135.1 (7.3)} I$
10	$K \xrightleftharpoons[85.9 (3.5)]{106.2 (3.4)} \phi_h \xrightleftharpoons[131.0 (0.3)]{131.4 (0.3)} I$
12	$K \xrightleftharpoons[85.8 (2.5)]{96.0 (2.3)} \phi_h \xrightleftharpoons[137.0 (0.4)]{140.8 (0.4)} I$
14	$K \xrightleftharpoons[86.1 (2.4)]{94.6 (2.5)} \phi_h \xrightleftharpoons[131.9 (0.3)]{135.5 (0.3)} I$
16	$K \xrightleftharpoons[31.5 (6.0)]{42.8 (7.4)} K \xrightleftharpoons[75.6 (1.7)]{96.0 (1.8)} \phi_h \xrightleftharpoons[139.5 (0.2)]{140.8 (0.3)} I$

[a] K = kristallin, I = isotrop, ϕ_h = hexagonale columnare Phase.

für hexagonale columnare Phasen ϕ_h ^[10]. Sie weisen lineare Abweichungen in der Doppelbrechung, große Bereiche einheitlicher Auslöschung und fächерförmige Domänen auf. Wie bei klassischen discotischen Phasen ist die Mesophase von **1** optisch einachsig negativ. Das Röntgenbeugungsdiagramm der Mesophase (Tabelle 2) zeigt einen starken Reflex bei kleinem Beugungswinkel, zwei schwache bei etwas größerem und einen breiten Halo bei großem Winkel. Es handelt sich bei den ersten dreien um die (100)-, (110)- und (200)-Reflexe des hexagonalen Gitters mit einem d -Wert-Verhältnis von $1:(1/3)^{1/2}:1/2$. Daß bei großem Beugungswinkel nur ein einziger, breiter Halo auftritt, deutet darauf hin, daß zwischen den Mesogenen nur schwache, flüssigkeitsähnliche Wechselwirkungen existieren. Wie bei stark fehlgeordneten Phasen zu erwarten ist, sind die Enthalpien für den Übergang von der Meso- in die isotrope Phase klein (0.2 – $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tabelle 1), und die Mesophasen haben qualitativ eine hohe Fluidität. Die isotropen Phasen der Verbindungen mit $n = 12$ und 14 bildeten leicht unterkühlte Schmelzen (3.6 – 3.8 K). Der Stabilitätsbereich der ϕ_h -Phasen umfaßt 25 – 45 K ; die Phasen bei niedrigerer Temperatur werden als kristallin (K) bezeichnet, da der $\phi_h \rightarrow K$ -Übergang eine stärkere Tendenz zur Unterkühlung zeigt. Jedoch sind auch diese kristallinen Phasen noch stark fehlgeordnet, ihre Röntgenbeugungsda-

* Prof. T. M. Swager, A. G. Serrette

Department of Chemistry
University of Pennsylvania
Philadelphia, PA 19104-6323 (USA)
Telefax: Int. + 215/573-2112

** Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research und von der National Science Foundation gefördert.

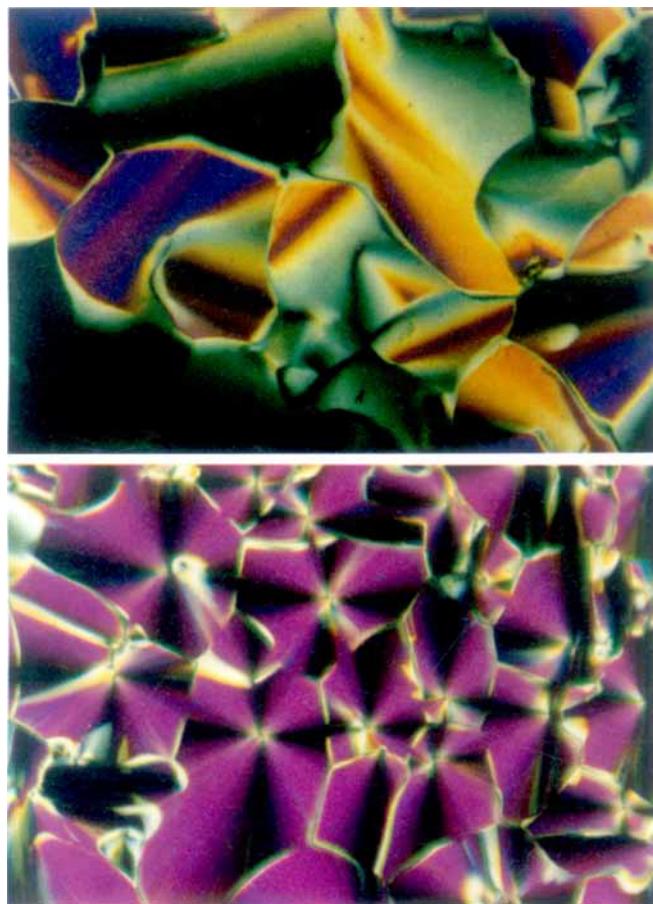


Abb. 1. Optische Texturen von **1**, $n = 10$, wie sie für hexagonale columnare Phasen typisch sind. Oben: Relativ dünne Probe bei 121°C mit linearen Abweichungen in der Doppelbrechung und Bereichen einheitlicher Auslöschung. Unten: dickeres Präparat bei 125°C mit fächerförmiger Textur.

Tabelle 2. Röntgenbeugungsdaten der ϕ_h -Phasen von **1** bei 120°C .

n	Gitterkonstante a [Å]	Reflexe beob. (ber.)	Millersche Indices
10	36.34	31.47 (31.47)	(100)
		18.21 (18.17)	(110)
		4.6	Halo
12	38.57	33.35 (33.35)	(100)
		19.22 (19.25)	(110)
		16.63 (16.68)	(200)
		4.6	Halo
14	40.45	35.03 (35.03)	(100)
		20.17 (20.22)	(110)
		17.46 (17.52)	(200)
		4.6	Halo
16	42.61	37.89 (37.89)	(100)
		21.83 (21.87)	(110)
		18.83 (18.95)	(200)
		4.6	Halo

gramme sind denen der ϕ_h -Phasen sehr ähnlich, und auch die Gitterkonstanten weichen nur um 1.3 % von denen der ϕ_h -Phasen ab. Ein weiteres Indiz für die Ähnlichkeit der K- und der ϕ_h -Phasen sind die niedrigen $\phi_h \rightarrow K$ -Übergangsenthalpien.

Wie bereits erwähnt, erfordert die Assoziation von konischen Mesogenen zu columnaren flüssigkristallinen Phasen stärkere thermodynamische Triebkräfte als die dipolaren Wechselwirkungen, durch die die meisten flüssigkristallinen Phasen stabilisiert werden^[6]. Die 2,6-Pyridindimethanole allein zeigen kein

flüssigkristallines Verhalten, daher muß die Fähigkeit von **1**, eine stabile, columnare Mesophase zu bilden, auf die Dioxomolybdän-Gruppe und ihre Tendenz zur Bildung polymerer ($\cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots$)_n-Strukturen zurückgeführt werden. Die Dioxomolybdän-Gruppe weist charakteristische symmetrische und asymmetrische Mo=O-Streckschwingungen auf, die in einer polymeren Struktur bei niedrigerer Energie liegen^[9, 11]. Daher lassen IR-spektroskopische Untersuchungen bei mehreren Temperaturen Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad zu. Laut Abbildung 2 liegen für die Verbindung **1** mit $n = 14$ in der isotropen Phase die symmetrischen und asymmetrischen Schwingungsmoden der $\text{Mo}(\text{O})_2$ -Einheiten bei 946 cm^{-1} (^{18}O : 893 cm^{-1}) bzw. 921 cm^{-1} (^{18}O : 876 cm^{-1}), was typisch für eine monomere Struktur ist. Bei Eintritt in die Mesophase verschieben sich beide Banden um etwa $4\text{--}6 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigerer Energie, Anzeichen für die Bildung einer noch durch sehr schwache Wechselwirkungen zusammengehaltenen polymeren Struktur. Weitere Abkühlung in die kristalline Phase verursacht eine deutliche Verschiebung der beiden Banden zu niedrigerer Energie, und zwar um 50 cm^{-1} für die asymmetrische und um 13 cm^{-1} für die symmetrische Schwingung. Auch dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Banden weist auf eine polymere Struktur hin.

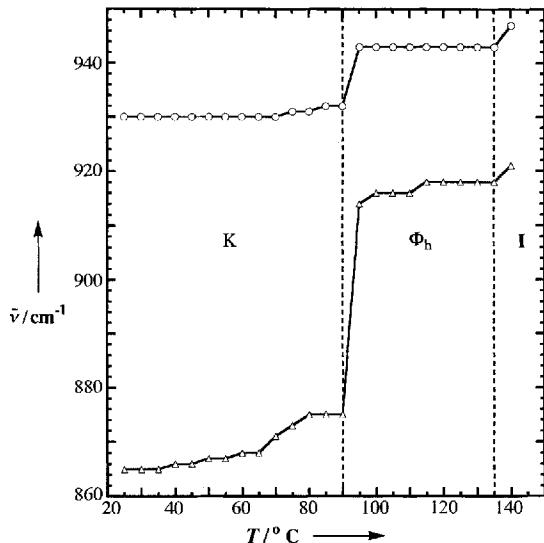
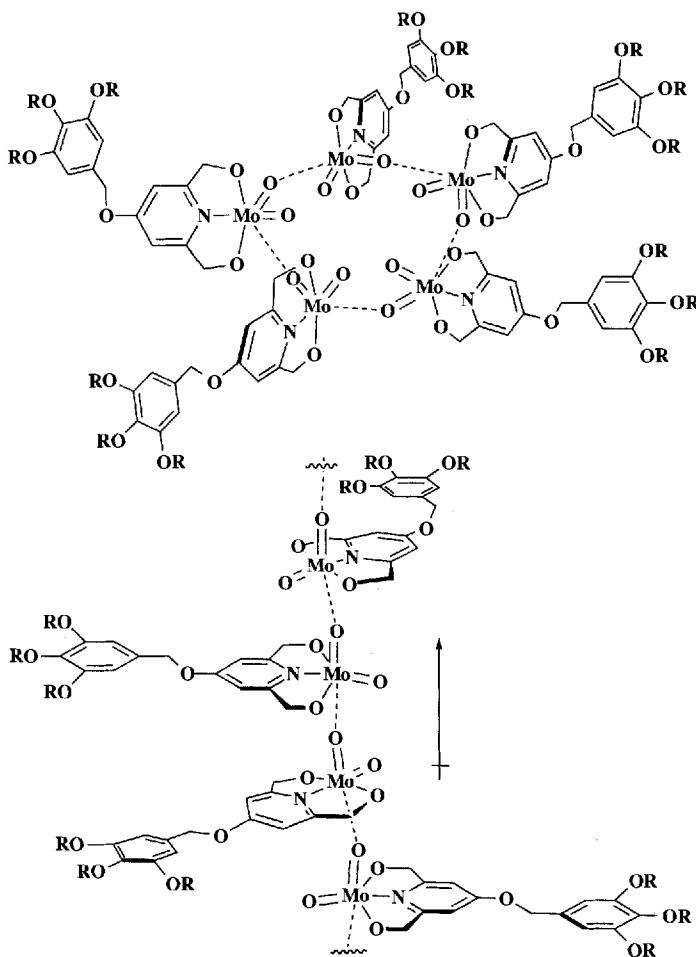


Abb. 2. Auftragung der $\text{Mo}(\text{O})_2$ -Streckschwingungsfrequenzen als Funktion der Temperatur für **1**, $n = 14$. Die Kreise entsprechen der symmetrischen, die Dreiecke der asymmetrischen $\text{Mo}(\text{O})_2$ -Streckschwingung. Der kleine Knick beim $I \rightarrow \phi_h$ -Übergang deutet die Bildung einer schwach ausgeprägten polymeren Struktur an, der große Sprung beim $\phi_h \rightarrow K$ -Übergang weist auf die Bildung einer polymeren Struktur mit starken Wechselwirkungen hin.

Aus der Molekülform, den Gitterkonstanten im Verhältnis zur Molekülgröße und den beschriebenen IR-Daten mit ihren Hinweisen auf eine schwach ausgeprägte polymere Struktur läßt sich die supramolekulare Struktur der Mesophase von **1** ableiten. Zunächst einmal sollten für das Zusammenlagern der konischen Mesogene zu columnaren Strukturen die Molybdän-Kopfgruppen im Zentrum der Säule liegen. Die effektive Größe des mesogenen Kerns von **1** in der ϕ_h -Phase kann aus einer Auftragung der Gitterkonstante a gegen die Seitenkettenlänge n , die eine Gerade ergibt, abgelesen werden. Lineare Regression ($R = 0.9995$) ergibt eine Steigung von 1.03 \AA pro n und einen Schnittpunkt mit der n -Achse bei 26.1 \AA , was der doppelten Größe des mesogenen Kerns (**1**, $n = 0$) entspricht^[12]. Dieser extrapolierte Wert paßt zu einer Struktur, in der die Moleküle

radial um die Säulenmitte angeordnet sind. Die temperaturabhängigen IR-Messungen zeigten nur geringe Verschiebungen der Mo=O-Banden in den flüssigkristallinen Phasen. Daß aber in den kristallinen Phasen stark assoziierte Systeme mit ähnlicher Struktur wie in den ϕ_b -Phasen vorliegen, weist doch auf eine zumindest schwache Polymerassoziation auch schon in der Mesophase hin. Aus den IR-Ergebnissen allein können wir aber oligomere makrocyclische Systeme (Rosetten, Schema 2 oben)



Schema 2. Mögliche Strukturen der ϕ_b -Phasen von 1. Wie im Text diskutiert, ist die Rosettenstruktur (oben) unwahrscheinlich. In der wahrscheinlicheren Struktur wird die columnare Überstruktur durch eine polymere ($\cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots$)_n-Kette stabilisiert, so daß sich entlang der Säulenachse ein Dipol (Pfeil) manifestieren kann.

noch nicht ausschließen. Eine makrocyclische Struktur würde am ehesten den bisher für ähnliche Stoffe vorgeschlagenen Strukturen^[6] entsprechen, ist in unserem Fall jedoch nicht sinnvoll, weil die freien, polaren Oxygruppen nach innen zeigen und somit starke Abstoßungskräfte im Säuleninnern auftreten würden. Außerdem müßten dann alle Pyridinringe parallel zur Säulenachse orientiert sein, eine sehr ungünstige Anordnung für einen thermotropen Flüssigkristall, in der die dipolaren Wechselwirkungen zwischen benachbarten aromatischen Ringen stark gehindert wären. Wir schlagen daher für 1 die in Schema 2 unten gezeigte Struktur vor, in der eine polymere ($\cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}=\text{O} \cdots$)_n-Kette parallel zur Säulenachse verläuft. Dadurch entstehen supramolekulare Dipole entlang der Säulenachse, die durch die hexagonale Symmetrie frustriert sind. Die Fluidität des Materials sollte eine Umordnung dieser

Dipole leicht machen und zu interessanten elektrischen Eigenschaften führen, die wir weiter untersuchen werden.

Eingegangen am 17. Juni 1994 [Z 7044]

- [1] Übersichten über Metallomesogene: 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; c) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861.
- [2] a) J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 602; b) C. K. Lai, A. G. Serrette, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7949; c) H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1991**, *6*, 101.
- [3] a) J. Malthéte, A.-M. Levelut, N. H. Tinh, *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L875; b) J. Malthéte, N. H. Tinh, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *1*, 548; c) J. Malthéte, A. Collet, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 123.
- [4] a) J. Malthéte, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7544; b) *Nouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 151; c) A.-M. Levelut, J. Malthéte, A. Collet, *J. Phys. (Paris)* **1986**, *47*, 351; d) R. Poupko, Z. Luz, N. Spielberg, H. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6094; e) H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch. A* **1985**, *40*, 149; f) *ibid.* **1986**, *41*, 1137; g) L. Lei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *146*, 41, zit. Lit.; h) W. Kranig, H. W. Spiess, H. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 123; i) G. Cometti, E. Dalcanale, A. Duvesel, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 163; j) L. Wang, Z. Sun, X. Pei, Y. Zhu, *Chem. Phys.* **1990**, *142*, 335; k) B. Xu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1159.
- [5] H. Zheng, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 761.
- [6] a) V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 1411; b) D. Tomazos, G. Out, J. Heck, G. Johansson, V. Percec, M. Möller, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 509; c) V. Percec, D. Tomazos, J. Heck, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, *31*; d) V. Percec, J. Heck, D. Tomazos, F. Falkenberg, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 2799; e) V. Percec, J. Heck, M. Lee, G. Ungar, A. Alvarez-Castillo, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1033; f) M. Ebert, R. Kleppinger, M. Soliman, M. Wolf, J. H. Wendorff, G. Latterman, G. Staufer, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 533; g) W. Paulus, H. Ringsdorf, S. Diele, G. Pelzl, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 807.
- [7] a) A. G. Serrette, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8879; b) H. Zheng, P. J. Carroll, T. M. Swager, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 1421; c) A. Serrette, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1887.
- [8] Diskussion polarer Frustration bei Flüssigkristallen aus schüsselförmigen Molekülen in Lit. [4e].
- [9] 2,6-Pyridindimethanolato)dioxomolybdän hat eine gewinkelte polymere Struktur mit einem Mo=O · · Mo-Winkel von 157°: J. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1768.
- [10] Da die Mesogene nicht scheibenförmig sind, bezeichnen wir die Phase als ϕ_b .
- [11] Andere $[\text{LMo}(\text{O})_2]$ -Systeme zeigen ähnliche Verschiebungen: O. A. Rajan, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 660.
- [12] Die Größe des mesogenen Kerns ist definiert als der Abstand zwischen zentralem Molybdänatom und 4'-Sauerstoffatom am Phenylring. Er beträgt laut Molecular-modeling-Rechnungen 13,0 Å.

1-Carba-arachno-pentaborane(10) aus Dimethyl-di-1-propinylsilan und Ethyldiboranen(6) **

Roland Köster, Günter Seidel und Bernd Wrackmeyer *

Bei 1-Alkinyltrimethylsilanen tritt die Si-C_{Alkinyl}-Bindungsspaltung unter Bildung von Me₃SiH mit der C≡C-Hydroborierung in Konkurrenz^[11], wenn Alkyldiborane(6) [z.B. (Et₂BH)₂, nicht jedoch (9-H-9-BBN)₂] während der Reaktion im Überschuß vorhanden sind. So beträgt die experimentell ermittelte Hydridzahl^[12] für Dimethyl-di-1-propinylsilan **1** nicht 4,

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/55-2535
Prof. Dr. R. Köster, Dipl.-Ing. G. Seidel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
D-45466 Mülheim an der Ruhr

[**] 118. Mitteilung (von R.K.) über Borverbindungen. – 117. Mitteilung: R. Köster, W. Schüßler, G. Seidel, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1843–1849.