

Über π - π -Wechselwirkungen gestapelte „ortho-palladierte“ Komplexe mit Bipyridinliganden und ungewöhnlichem flüssigkristallinen Verhalten**

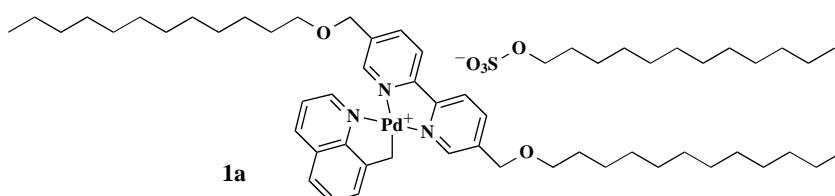
Abdelkrim El-ghayoury, Laurent Douce, Antoine Skoulios und Raymond Ziessel*

Flüssigkristalle (Liquid Crystals, LCs) werden in vielen wichtigen Anwendungen genutzt, z.B. bei der Herstellung von Bildwiedergabegeräten oder Temperatursensoren. Trotz umfassender Untersuchungen ihrer morphologischen Eigenschaften ist es immer noch schwierig, die Strukturen, die sie ausbilden werden, genau vorauszusagen. Mehrere Klassen, z.B. nematische, smektische und columnare Flüssigkristalle, wurden identifiziert und es wurden grobe Richtlinien aufgestellt, die die molekularen Voraussetzungen für bestimmte Eigenschaften der LCs angeben. Um einen effizienten Flüssigkristall zu entwerfen, müssen gründliche Überlegungen hinsichtlich der Molekülstruktur angestellt werden, die die Bildung des gewünschten Flüssigkristalls induziert und in manchen Fällen auch die molekularen Wechselwirkungen in der Mesophase beeinflusst. Tatsächlich liefern mesomorphe Materialien einige der besten Beispiele für intermolekulare Wechselwirkungen oder Selbstorganisationen auf supramolekularem Niveau.

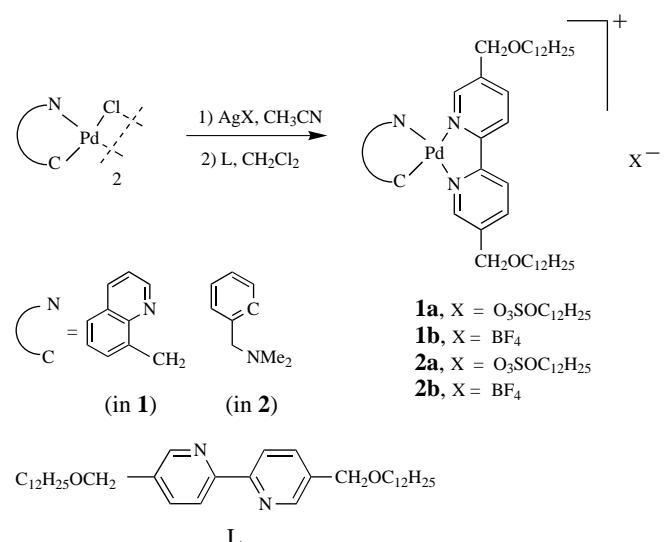
Für die Suche nach neuen LCs sind metallhaltige Mesogene (Metallomesogene) besonders interessant, da hier die Eigenschaften des Metalls (Farbe, Magnetismus, Polarisierbarkeit, Redoxverhalten, Ladung, spezifischer Widerstand etc.) mit denen des organischen Gerüsts verbunden werden können.^[1, 2] Derartige Substanzen haben ein enormes Potential als Systeme mit geringer Molekülmasse, die sich durch niedrige magnetische oder optische Felder ansprechen lassen. Besonders ein-^[3] oder zweikernige, auf *ortho*-palladierten Iminen basierende Komplexe, bei denen die ersten ferroelektrischen^[4] und cholesterischen organometallischen Mesogene gefunden wurden,^[5] bilden einen wesentlichen Eckpfeiler dieses Themas.

Beträchtlich verstärkt haben sich die Anstrengungen, neue thermotrope, auf Bipyridin (bipy) basierende Moleküle herzustellen, um die chelatisierenden Eigenschaften von bipy mit den bekannten Selbstorganisationstendenzen angehängter aliphatischer Ketten zu verbinden.^[6, 7] Überraschenderweise wurden bisher nur wenige Beispiele eines bipy-Metallomesogens beschrieben. Darin enthält der stäbchenförmige Teil des Moleküls – zusätzlich zu den Arylliganden, die die erste Koordinationsphäre bilden – vier weitere Phenylringe.^[8, 9] Im Gegensatz zu diesem Ansatz mit calamitischen (stäbchenförmigen) Strukturen schlagen wir vor, Übergangsmetallkomplexe mit diskotischer (scheibchenförmiger) Struktur zu nutzen.

Wir berichten hier über die Synthese eines bipy-Chelatliganden, an dem über Methyletherbrücken zwei Dodecylketten angehängt wurden, wobei ein nicht mesogenes Material erhalten wurde. Die nachfolgende Koordination an das Palladiumatom von Palladacyclen führt zu bisher unbekannten kationischen Komplexen, von denen einige flüssigkristallines Verhalten zeigen. Interessanterweise ist das Alkylsulfat **1a** deutlich stabiler als das Tetrafluoroborat **1b**, das nur eine geringe thermische Stabilität hat.



Analog zu einer beschriebenen Methode, die auf 2-Phenylpyrimidin als einem Edukt basiert, synthetisierten wir die Palladium-Komplexe **1a**, **1b**, **2a** und **2b** (Schema 1).^[10] Die nicht mesogenen Bipyridinliganden L wurden durch nucleophile Substitution von 5,5'-Di(brommethyl)-2,2'-bipyridin^[11] mit Natrium-*n*-dodecylalkoholat erhalten (70 % Ausbeute). Weitere Edukte waren die dimeren Palladium-Komplexe



Schema 1. Synthese der Palladiumkomplexe **1a**, **1b**, **2a** und **2b**.

[*] Dr. R. Ziessel, A. El-ghayoury, Dr. L. Douce
Laboratoire de Chimie, d'Electronique et de Photonique Moléculaires
Ecole Chimie, Polymères, Matériaux (ECPM)
UPRES-A 7008 au CNRS, 1 rue Blaise Pascal
F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 388416825
E-mail: ziessel@chimie.u-strasbg.fr

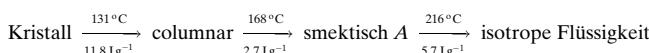
Dr. A. Skoulios
Groupe des Matériaux Organiques
Institut de Physique et Chimie des Matériaux
UMR 46 au CNRS, 23 rue du Loess
F-67037 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Wir danken Prof. Anthony Harriman für anregende Diskussionen, Prof. Robert Deschenaux für die DSC-Messungen und Prof. Duncan Bruce für hilfreiche Hinweise zur Synthese der Silbersalze. Diese Arbeit wurde zum Teil durch die Ecole Chimie, Polymères, Matériaux (ECPM) und durch das Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt.

[Pd(8-mq)Cl]₂^[12] (8-mq = 8-Chinolylmethyl) oder [Pd(dmba)Cl]₂^[13] (dmba = *o*-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)phenyl), die im ersten Schritt der Synthese durch die entsprechenden Silbersalze AgX enthalogeniert wurden. Die Reaktion mit L ergab dann in hohen Ausbeuten die gewünschten blaßgelben Komplexe **1a**, **1b**, **2a** und **2b**, die durch ¹H-, ¹³C{¹H}-NMR-, FT-IR-, FAB-MS- und UV/Vis-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse eindeutig charakterisiert wurden.

Eine erste Untersuchung der Komplexe mit der Polarisationsmikroskopie, Differenzthermoanalyse (differential scanning calorimetry, DSC) und Röntgenbeugung zeigte, daß **2a** und **2b** beim Erwärmen direkt zu isotropen Flüssigkeiten schmelzen. Vermutlich liegen wegen sterischen Wechselwirkungen zwischen den geminalen Methylgruppen die aromatischen Ringsysteme der Verbindungen nicht mehr in einer Ebene, so daß **2a** und **2b** kein flüssigkristallines Verhalten zeigen. Dagegen sind **1a** und **1b** – wie erwartet – sehr wohl in der Lage, thermotrope LCs zu erzeugen. Das Komplexsalz **1b** zersetzt sich beim Erhitzen auf hohe Temperaturen rasch, während **1a** recht stabil ist und zweistündiges Erhitzen auf 185°C übersteht. Wir konzentrierten uns hier daher nur auf das flüssigkristalline Verhalten von **1a**.

Die im Temperaturbereich von 25 bis 220°C aufgenommenen DSC-Thermogramme von **1a** enthielten zwei scharfe Signale bei 131 und 168°C, die reversible Übergänge erster Ordnung anzeigen. Die optischen Texturen, die beim langsamem Abkühlen aus der isotropen Schmelze beobachtet wurden, ließen die Bildung einer smektischen A-Phase bei 216°C (Auftreten von Bâtonnet-Texturen, die sich in fokalkonische und schließlich in homöotrope Texturen umwandeln) und einer weiteren flüssigkristallinen Phase bei 168°C erkennen. Letztere ähnelt einer smektischen C-Phase (es treten feine Schlierentexturen auf), ist tatsächlich aber, wie die Röntgenbeugung zeigt, columnar.



Die Röntgenbeugungsmuster des Kristalls zeigen recht viele Bragg-Reflexe, die mit einem (pseudo-)orthorhombischen Kristallgitter im Einklang sind: $a = 12.67 \text{ \AA}$, $b = 3.53 \text{ \AA}$, $c = 33.60 \text{ \AA}$. Die Identitätsperiode b stimmt mit dem bekannten Stapelabstand mehrkerniger aromatischer Moleküle überein,^[14] was darauf hindeutet, daß die aromatischen Ringsysteme der Moleküle^[15] aufeinandergestapelt sind und Säulen entlang der b -Achse des Kristalls bilden. Die Gitterkonstante a entspricht der lateralen Ausdehnung der aromatischen Ringsysteme, was darauf hinweist, daß die Säulen eng nebeneinander stehen, um so definierte Schichten zu ergeben. Das Auftreten mehrerer (00l)-Reflexe zeigt, daß diese Schichten entlang der c -Achse übereinander gestapelt sind, so daß ein lamellarer Kristall gebildet wird. Die Gitterkonstante c ist größer als die Abmessungen der aromatischen Ringsysteme und kleiner als die gesamte Länge der Moleküle (44.4 \AA), wenn diese in einer vollständig entfalteten Konformation vorlägen. Die Moleküle müssen daher in Einzelschichten angeordnet sein, wobei die aromatischen Ringsysteme parallel zu den b,c -Kristallflächen sind und die Alkylketten gegenüber den Schichtnormalen abgewinkelt

sind. Die Dodecylsulfat-Gegenionen liegen zwischen den Alkylketten der Bipyridineinheiten in den aliphatischen Teilschichten, wobei die ionischen Gruppen den positiv geladenen Palladiumzentren so nahe wie möglich sind (siehe unten).

Die Röntgenbeugungsdiagramme der columnaren Phase enthalten eine breite Reflexbande (A, Abb. 1) bei 4.6 \AA, die zeigt, daß die Alkylketten eine flüssigkeitsähnliche Struktur aufweisen und sich unabhängig von den aromatischen Ringsystemen verhalten. Der breite Reflex (B, Abb. 1) bei 3.53 \AA

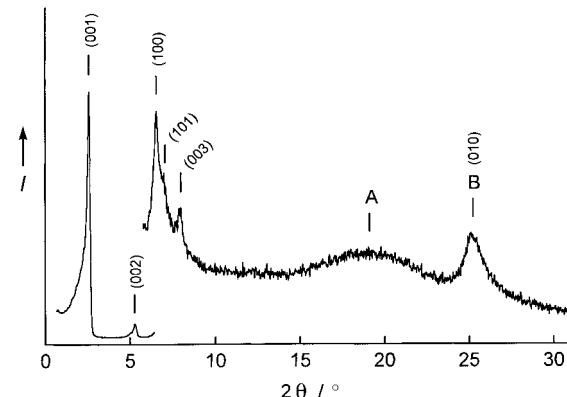


Abb. 1. Röntgenbeugungsmuster der columnaren Phase von **1a** bei 152°C. Die bei Beugungswinkel $2\theta > 5^\circ$ gestreute Intensität wurde mit 15 multipliziert. Die Zahlen in Klammern sind die Millerschen Indices der Reflexe (bestimmt anhand des pseudo-orthorhombischen Gitters der kristallinen Phase mit den Elementarzellenparametern a , b , c).

weist darauf hin, daß die aromatischen Ringsysteme übereinander gestapelt sind und Säulen bilden, ähnlich wie im Kristall, aber auf weniger regelmäßige Weise (die aus der Breite des Reflexes abgeschätzte Korrelationslänge ist 65 \AA). Außerdem sind fünf scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich zu erkennen, die zu einem zweidimensionalen rechteckigen Gitter passen: $a = 13.5 \text{ \AA}$, $c = 33.4 \text{ \AA}$; diese Werte sind nahezu identisch mit den a - bzw. c -Gitterkonstanten des Kristalls (die geringe Aufweitung der a -Achse weist auf freie Beweglichkeit der Säulen innerhalb der Schichten hin, was mit der beobachteten Fehlordnung der Stapelung der aromatischen Ringsysteme in den Säulen übereinstimmt). Die Struktur der columnaren Phase ist offensichtlich der im Kristall sehr ähnlich. So sind die aromatischen Ringsysteme in Säulen übereinander gestapelt und diese sind eng nebeneinander zu definierten Schichten angeordnet. Die Schichten wiederum sind regelmäßig übereinander gestapelt und durch die fehlgeordneten Alkylketten voneinander getrennt, wodurch sich eine lamellare Struktur ergibt (Abb. 2). Die Abwesenheit allgemeiner (hkl)-Reflexe deutet darauf hin, daß die Schichten (oder die Säulen) entlang der Säulenachse frei aneinander vorbeigleiten können, wobei aber senkrecht dazu ihre gegenseitigen Positionen bestehen bleiben. Aus den Parametern der Elementarzelle ergibt sich, daß die aromatischen Ringsysteme in der a,c -Ebene eine Fläche von $13.5 \times 3.53 = 47.7 \text{ \AA}^2$ einnehmen, wodurch für die „geschmolzenen“ Alkylketten (und die der Alkylsulfat anionen) eine vernünftige Querschnittsfläche von $2 \times 47.65/3 \approx 31.8 \text{ \AA}^2$ verbleibt.

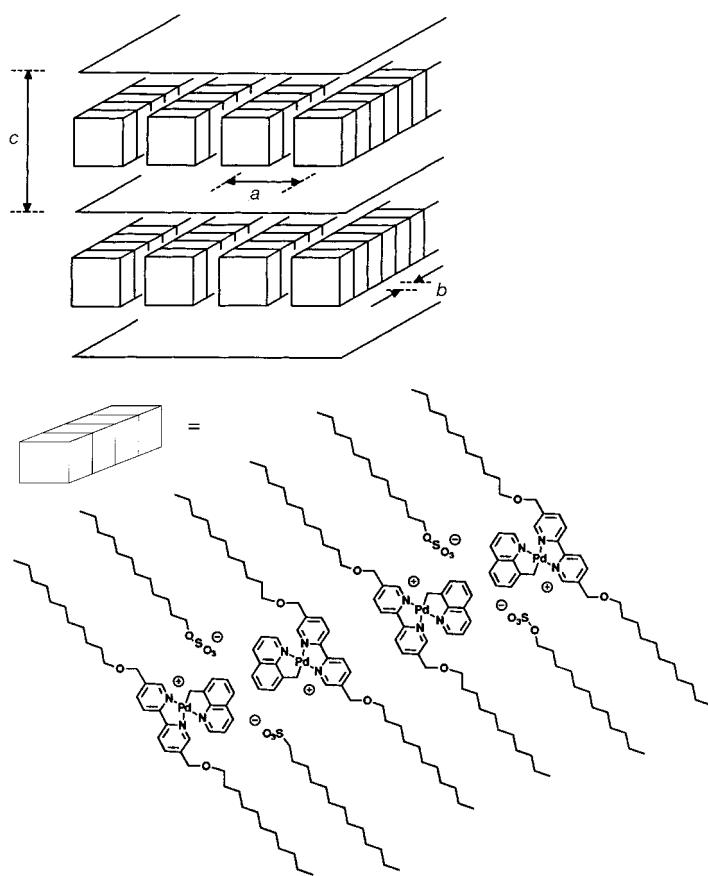


Abb. 2. Idealisierte schematische Ansicht der Molekülpackung von **1a**. Die aus dem Pd-Atom und den koordinierten aromatischen Ringen bestehenden Molekükerne (dargestellt als Quader) sind entlang der *b*-Richtung übereinander gestapelt und bilden Säulen (untere Hälfte). Diese Säulen sind entlang der *a*-Richtung nebeneinander gestellt und bilden Schichten aus, die wiederum entlang der *c*-Richtung zu einer lamellaren Struktur übereinander gelagert sind.

Das Beugungsmuster der smektischen *A*-Phase enthält wie üblich eine diffuse Bande bei 4.6 Å, die für fehlgeordnete Alkylketten charakteristisch ist, sowie zwei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, die auf eine smektische Anordnung einzelner Schichten mit einer Identitätsperiode von 31.3 Å hinweisen. Zusätzlich erscheinen aber noch zwei diffuse Banden bei denselben Abständen, bei denen bei der columnaren Phase die scharfen (100)- und (010)-Reflexe auftreten. Dies weist darauf hin, daß noch eine lokale Ordnung der Moleküle innerhalb der Schichten vorliegt, die an die Struktur der columnaren Phase erinnert. Diese Struktur ähnelt der, die Levelut et al.^[16] für die smektische *A*-Phase einer leitfähigen Charge-transfer-Verbindung von Tetrathiofulvalen und Tetracyanochinodimethan beschrieben. Darin haben die aromatischen Ringsysteme der Moleküle die Tendenz, sich übereinander zu stapeln, wobei sie nebeneinander liegende kurze Säulen bilden, die in den smektischen Schichten zufällig angeordnet sind.

Auch wenn die hier beschriebene columnare Phase den Symmetrieanforderungen an columnare LCs vollständig gerecht wird (die langreichweitige Ordnung der Moleküle wird vollständig durch ein zweidimensionales Kristallgitter be-

schrieben), ist sie dennoch recht ungewöhnlich. Eine allgemeine Regel wird hier durchbrochen, da die Säulenkerne nicht von den „geschmolzenen“ Alkylketten umgeben und somit vollständig voneinander isoliert sind. Stattdessen vereinigen sie sich zu definierten kompakten Schichten, die durch Alkylketten getrennt und periodisch übereinander gestapelt sind. Aus rein phänomenologischer Sicht stellt sich daher die Frage, ob die columnare Phase nicht ebenso gut als smektische Mesophase beschrieben werden kann, genauer gesagt, als eine geordnete smektische Phase mit eindimensionaler Anordnung der Moleküle in den Schichten. Solch eine Phase wäre eine Art plastische Mesophase, weil die Wechselwirkungen zwischen den Säulen stärker sind als die zwischen den Schichten, so daß die Schichten bei moderater Scherbeanspruchung senkrecht zur Säulenachse aneinander vorbeigleiten können.

Zusammenfassend haben wir eine Synthesestrategie vorgestellt, die die Reaktion *ortho*-palladierter Chinoline mit nicht mesogenen, dialkylsubstituierten 2,2'-Bipyridinen nutzt. Da wir darauf achteten, die Anzahl der Phenylringe in den Komplexen so gering wie möglich zu halten, war es uns möglich, bei recht niedrigen Temperaturen LCs zu erhalten und so deren thermische Zersetzung zu vermeiden. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen konnten wir eine smektische *A*-Phase und eine columnare flüssigkristalline Phase identifizieren, in denen die aromatischen Ringsysteme zu Säulen übereinander gestapelt sind. Die Säulen sind in kompakten Schichten angeordnet, die durch Alkylketten mit fehlgeordneter Konformation voneinander getrennt sind. Offensichtlich ergeben sich diese speziellen Strukturen aus dem Zusammenwirken der stereochemischen Anforderungen des Kations, der Stapelmöglichkeiten des 8-Chinolylmethyl-Liganden und der Insertion des Anions zwischen die Alkylketten. Die Packungsart der aromatischen Ringsysteme sollte durch die Position der Alkylketten an den bipy-Resten optimiert werden können. Die lamellare Morphologie der columnaren Phase spricht dafür, daß makroskopische orientierte Proben relativ leicht hergestellt werden können, die sich wegen ihrer physikalischen Eigenschaften nutzbringend anwenden lassen sollten. Da hier Säulen von dicht übereinander gestapelten aromatischen Einheiten bei moderaten Temperaturen zugänglich sind, nehmen wir an, daß diese Materialien als molekulare Drähte mittlerer Länge oder als chemische Sensoren fungieren könnten.

Experimentelles

L: Nach 2 h Erhitzen von Dodecanol (ca. 2 g) mit Na (0.08 g) auf 80 °C wurde bei 20 °C zum erhaltenen weißen Niederschlag ($C_{12}H_{25}ONa$) eine Suspension von 5,5'-Dibromomethyl-2,2'-bipyridin (0.30 g, 0.94 mmol) in wasserfreiem THF (5 mL) getropft. Die Mischung wurde 24 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und säulenchromatischer Reinigung (Flash-Kieselgel, *n*-Hexan/CH₂Cl₂: Gradient von 1/1 bis 0/1) wurde analytisch reines L erhalten (0.36 g, 70 %). R_f = 0.65 (CH₂Cl₂/MeOH 98/2); Schmp.: 60–62 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (e): 290 nm (28500); ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.6 (s, 1 H; H⁶), 8.4 (d, ³J = 8 Hz, 1 H; H³), 7.8 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz, 1 H; H⁴), 4.6 (s, 2 H; bipy-CH₂), 3.5 (t, ³J = 6 Hz, 2 H; OCH₂), 1.6 (m, 2 H; OCH₂CH₂), 1.3 (breites s, 18 H; CH₃), 0.9 (t, ³J = 6 Hz, 3 H; CH₃); ¹³C{¹H}-NMR (50.1 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 154.7–120.1 (aromatische C), 70.2 (bipy-CH₂), 69.6 (OCH₂), 31.3 (OCH₂CH₂), 29.1 (3C, CH₂), 28.9 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.7 (CH₂), 25.5 (CH₃CH₂CH₂), 22.1 (CH₃CH₂), 13.5 (CH₃); IR (KBr): ν = 2925 (s), 2853 (s), 1598 (w), 1553

(w), 1467 (m), 1384 (w), 1350 (w), 1109 cm^{-1} (s); FAB⁺-MS: m/z (%): 553.4 (100) [M^+], 383.2 (32) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$]; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_2$ (552.465): C 78.21, H 10.94, N 5.07; gef.: C 78.09, H 10.79, N 5.02.

1a: $\text{AgO}_3\text{SOC}_{12}\text{H}_{25}$ (0.034 g, 0.090 mmol) in wasserfreiem CH_3CN (5 mL) wurde bei 20°C unter Argon zu einer Suspension von $[\text{Pd}(8\text{-mq})\text{Cl}]_2$ (0.026 g, 0.045 mmol) gegeben, woraufhin sofort ein weißer Niederschlag von AgCl auftrat. Nach 2 h wurde die Mischung unter Argon durch Celite filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Nach Zugabe einer Lösung von 5,5'-Di(dodecyloxymethyl)-2,2'-bipyridin (0.05 g, 0.09 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 (5 mL) wurde die gelbe Lösung 2 h gerührt und das Produkt danach durch Zugabe von Pentan (10 mL) ausgefällt. **1a** wurde durch Zentrifugieren als gelbes Pulver isoliert (0.08 g, 84%). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 229 nm (45500), 243 (43800), 315 (25900); $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 9.1 (d, 1 H; aromatische H), 8.8 (s, 1 H; aromatische H), 8.6 (dd, 2 H; aromatische H), 8.4 (s, 1 H; aromatische H), 8.2 (d, 1 H; aromatische H), 8.1 (pseudo-t, 2 H; aromatische H), 7.9 (dd, 1 H; aromatische H), 7.5 (m, 3 H; aromatische H), 4.8 (s, 2 H; bipy- CH_2), 4.5 (s, 2 H; bipy- CH_2), 4.2 (t, 3J = 7 Hz, 2 H; O_3SOCH_2), 3.75 (s, 2 H; CH_2Pd), 3.6 (m, 4 H; OCH_2), 1.7 (m, 6 H; OCH_2CH_2), 1.3 (breites s, 54 H; CH_2), 0.9 (t, 3J = 6 Hz, 9 H; CH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (50.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 155.2–123.5 (aromatic C), 71.6 (bipy- CH_2), 69.0 (OCH_2), 67.6 (O_3SOCH_2), 34.4 (CH_2Pd), 32 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 26.4 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2923 (s), 2854 (s), 1604 (w), 1509 (w), 1468 (m), 1386 (w), 1251 (s), 1223 (s), 1117 cm^{-1} (s); FAB-MS: m/z (%): 800.4 (100) [$M - \text{O}_3\text{SOC}_{12}\text{H}_{25}]^+$, erwartetes Isotopenmuster, 658.3 (8) [$M - \text{O}_3\text{SOC}_{12}\text{H}_{25} - 8\text{mq}$], 630.2 (30) [$M - \text{O}_3\text{SOC}_{12}\text{H}_{25} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$], 247.9 (45) [$M - \text{O}_3\text{SOC}_{12}\text{H}_{25} - \text{L}$]; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{93}\text{N}_3\text{O}_6\text{SPd}$ (1065.58): C 65.32, H 8.80, N 3.94; gef.: C 65.17, H 8.61, N 3.69.

Eingegangen am 4. November 1997,
veränderte Fassung am 9. Januar 1998 [Z1119]

Stichwörter: Bipyridine • Metallomesogene • N-Liganden • Palladium • Stapelwechselwirkungen

- [1] A. P. Polishchuk, T. V. Timofeeva, *Russ. Chem. Rev.* **1993**, 62, 291; D. W. Bruce in *Inorganic Materials*, 2. Auflage (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, **1996**, S. 429–522; J. L. Serrano, T. Sierra in *Metallomesogens* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, **1996**, 43–129.
- [2] R. Deschenaux, J. W. Goodby in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9, S. 471–495.
- [3] N. J. Thompson, J. L. Serrano, M. J. Baeana, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 214.
- [4] P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1065.
- [5] M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.-S. Kitzerow, G. Heppe, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1201.
- [6] L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillo, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 157; *ibid.* **1996**, 20, 235; A. Elghayoury, L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, *ibid.* **1996**, 21, 143.
- [7] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 183.
- [8] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3913.
- [9] F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, *Chem. Commun.* **1996**, 2463.
- [10] M. Ghedini, D. Pucci, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 395, 105.
- [11] R. Ziessel, M. Hissler, G. Ulrich, *Synthesis* **1998**, im Druck.
- [12] A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 117.
- [13] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 909.
- [14] A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, **1961**, S. 7.
- [15] Tatsächlich sind die aromatischen Ringsysteme wegen der sterischen Abstoßung zwischen den zu den palladierten Stickstoffatomen *orthogonalen* Wasserstoffatomen nicht streng planar, sondern etwas verdreht.
- [16] P. Davidson, A. M. Levelut, H. Strzelecka, V. Gionis, *J. Phys. Fr.* **1983**, 44, L823.

Simultane doppelte lebende Polymerisationen – ein neuer einstufiger Zugang zu Block- und Ppropf-Copolymeren**

David Mecerreyes, Georges Moineau, Philippe Dubois, Robert Jérôme,* James L. Hedrick,* Craig J. Hawker,* Eva E. Malmström und Mikael Trollsas

Die Notwendigkeit, Polymereigenschaften immer genauer zu kontrollieren, erklärt, warum die Synthese von Blockpolymeren mit genau definierter makromolekularer Struktur ein andauerndes Forschungsgebiet ist. Seit ihrer Entdeckung 1956 durch Szwarc et al.^[1] ist die lebende Polymerisation das Hauptwerkzeug für den Polymerchemiker, um Länge, Zusammensetzung und Aufbau von Polymerketten effizient zu kontrollieren.^[2] In den letzten zwei Jahrzehnten entstanden neue „lebende“ (kontrollierte) Polymerisationen auf der Basis der Radikalchemie.^[3] Obwohl es sich dabei streng genommen nicht um lebende Polymerisationen handelt, haben diese Verfahren viele der Eigenschaften von traditionellen lebenden Polymerisationen, z.B. von lebenden anionischen oder kationischen Verfahren. Unter ihnen sind die Polymerisation über stabile freie Radikale (Stable Free Radical Polymerization SFRP) und die radikalische Atom-Transfer-Polymerisation (Atom Transfer Radical Polymerization ATRP) die erfolgreichsten Methoden, die eine genaue Kontrolle des Molekulargewichts, der Polydispersität und der Funktionalitäten am Kettenende erlauben. Das erneute Interesse an der Ringöffnungs-Polymerisation (ROP) von Lactonen und Lactiden beruht auf der Fähigkeit von metallorganischen Verbindungen, aliphatische Polyester mit hohem Molekulargewicht zu synthetisieren. So ist die Aluminiumalkoxid-gesteuerte ROP eine lebende Polymerisation^[4] und ermöglicht die kontrollierte Synthese von am Kettenende funktionalisierten Oligomeren und Block-Copolymeren.^[5]

Die traditionelle Synthese von Block-Copolymeren beruht auf der sequentiellen Polymerisation von den entsprechenden Monomeren durch die gleiche Chemie (z.B. durch anionische

[*] Prof. R. Jérôme, D. Mecerreyes, G. Moineau

Center for Education and Research on Macromolecules (CERM)

University of Liege

Sart-Tilman, B6, 4000 Liège (Belgien).

Fax: (+32) 4-3663-497

E-mail: rjerome@ulg.ac.be

J. L. Hedrick, C. J. Hawker, E. E. Malmström, M. Trollsas

Center for Polymeric Interfaces and Macromolecular Assemblies

IBM Almaden Research Center

650 Harry Road, San Jose, CA, 95120-6099 (USA)

Fax: (+1) 408-9273-310

E-mail: hedrick@almaden.ibm.com

P. Dubois

Laboratory of Polymeric Materials and Composites

University of Mons-Hainaut

Place du Parc 20, 7000 Mons (Belgien)

[**] D.M. bedankt sich bei der „Gobierno Vasco“ und G.M. bei Elf-Atochem für ein Stipendium. P.D. ist Research Associate bei dem belgischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung (FNRS). Wir danken für die finanzielle Unterstützung des Center for Polymeric Interfaces and Macromolecular Assemblies durch den NSF und des CERM im Rahmen der „PAI 4-11: Chimie et catalyse supramoléculaire“ durch die „Services Fédéraux des Affaires Scientifiques, Techniques et Culturelles“.