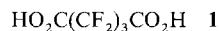


Zur Struktur des wasserstoffbrückengebundenen Komplexes aus Nylon-66 und Perfluorglutarsäure

Von Michal Harel, Meir Lahav, Leslie Leiserowitz,
Jan van Mil und Edel Wasserman*

Während über kristalline Komplexe aus Biopolymeren und kleinen Molekülen zunehmend häufiger berichtet wird^[1], werden entsprechende Komplexe mit synthetischen Polymeren nur selten beschrieben^[2]. Zu den wenigen Beispielen zählen die Addukte von Nylon-66, Nylon-6 und Kevlar mit Perfluor-, -glutar-, -adipin- und -bernsteinsäure^[3]. Diese Komplexe sind unter anderem deshalb ungewöhnlich, weil die Wasserstoffbrücken zwischen Carboxy- und Amidgruppen bewirken, daß sich die Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenwasserstoffkomponenten – trotz der sonst häufig auftretenden Phasentrennung – auf molekularer Ebene mischen. Über die Strukturen dieser Komplexe gibt es bisher jedoch nur Spekulationen. Wir beschreiben nun, wie wir durch eine Kombination von Röntgenbeugung an Pulverproben, Kristalldichtemessungen, Studien zur Molekülpackung und Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie die ungewöhnliche Struktur eines derartigen Komplexes, der kristallinen Phase aus Nylon-66 und Perfluorglutarsäure **1**, aufgeklärt haben.



Ein kristalliner Nylon-66/**1** Komplex wurde durch Rühren einer 0.1 M Lösung von **1** in Chloroform mit festem Nylon-66 bei Raumtemperatur erhalten. Die Elementaranalyse ergab, daß pro C₁₂-Einheit des Nylon-66 zwei Moleküle **1** im Komplex enthalten waren. Dasselbe Verhältnis von Polyamid zu Säure folgte nach der Zersetzung des Komplexes in Wasser aus der Titration der gelösten Säure.

Das Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes zeigte für das Carbonyl-C-Atom des Polyamids ein scharfes Singulett bei $\delta \approx 178$ und für das der Säure ein breites Multiplett bei $\delta \approx 162$. Die Verbreiterung dieses Signals läßt entweder auf ungeordnete oder auf nicht-äquivalente Säureeinheiten schließen^[4]. Letzteres ist in Einklang mit dem Vorliegen von zwei Disäuremolekülen pro C₁₂-Einheit. Denn zur Bildung von Wasserstoffbrücken zu allen Amidgruppen genügt ein Molekül **1** pro C₁₂-Einheit des Nylons.

Der Strukturaufklärung lag das Co_{Kα} ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$)-Röntgenbeugungsdiagramm einer Pulverprobe zugrunde. Es wurde eine trikline Elementarzelle gewählt und diese nach der automatisierten Visser-Methode verfeinert^[5]. In Tabelle 1 sind die beobachteten und die berechneten Werte für die Kristallebenenabstände $d(hkl)$ angegeben. Als Gitterkonstanten erhält man $a = 8.54$, $b = 17.75$, $c = 4.73 \text{ \AA}$, $\alpha = 92.2$, $\beta = 98.7$, $\gamma = 93.7^\circ$, $V = 707.4 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.67 \text{ g cm}^{-3}$ bei $Z = 2$ und einer Summenformel (Nylon, **1**) von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}, \text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{F}_6$; $\rho_{\text{exp.}} = 1.59 \text{ g cm}^{-3}$.

In Abbildung 1a ist die Struktur des Nylons in der a, b -Ebene des Komplexes dargestellt. Die b -Achse ist mit 17.7 Å nahezu gleich lang wie im nicht-komplexierten Nylon-66 (17.2 Å), das eine all-trans-Struktur aufweist^[6]. Die Konformation des Nylons im Komplex ähnelt der des reinen Poly-

Tabelle 1. Experimentelle und aus den verfeinerten Parametern der Elementarzelle berechnete $d(hkl)$ -Werte [\AA].

| h | k | l | $d_{\text{exp.}}$ | $d_{\text{ber.}}$ | h | k | l | $d_{\text{exp.}}$ | $d_{\text{ber.}}$ |
|-----|-----|-----|-------------------|-------------------|-----|-----|-----|-------------------|-------------------|
| 1 | 0 | 0 | 8.423 | 8.422 | 0 | 4 | -1 | 3.292 | 3.294 |
| -1 | 2 | 0 | 6.333 | 6.326 | -1 | 4 | 1 | 3.101 | 3.101 |
| | | | 5.304 | | -3 | 1 | 0 | 2.803 | 2.803 |
| 0 | 0 | 1 | 4.670 | 4.676 | 1 | 4 | 1 | 2.804 | |
| 1 | 3 | 0 | | 4.679 | 3 | 0 | -1 | 2.589 | 2.589 |
| 0 | 4 | 0 | 4.423 | 4.423 | 3 | 1 | -1 | 2.550 | 2.548 |
| 0 | 2 | -1 | 4.227 | 4.219 | 0 | 6 | -1 | 2.550 | |
| 2 | 1 | 0 | 4.032 | 4.033 | 0 | 1 | -2 | 2.332 | 2.333 |
| -1 | 4 | 0 | | 4.034 | 3 | 0 | 1 | 2.258 | 2.258 |
| -1 | 1 | -1 | 3.809 | 3.814 | 1 | 1 | 2 | 2.138 | 2.136 |
| 1 | 4 | 0 | | 3.807 | -1 | 2 | -2 | | 2.137 |
| 2 | 0 | -1 | 3.403 | 3.401 | 0 | 3 | 2 | | 2.138 |

mers. Die Zunahme des b -Wertes resultiert nicht aus einer Verlängerung der C–C-Bindungen von 1.54 Å, sondern aus einer Vergrößerung der C-C-C-Winkel auf 114.5°. Die Nylon-Moleküle sind parallel zur b -Achse ausgerichtet und in Richtung der c -Achse gestapelt, so daß sich b, c -Schichten ergeben. Durch die ausgedehnten Polymerketten wird eine Ausrichtung der Disäuremoleküle parallel zu den Polyamidmolekülen erzwungen. Tatsächlich ist der Wert der a -Achse von 8.5 Å vereinbar mit b, c -Schichten aus Molekülen **1**, die zwischen benachbarte Nylonschichten eingeschoben sind (Abb. 1a). Das Verhältnis von Amid- zu Carboxygruppen ist 1:2. Wir nehmen an, daß die Moleküle so angeordnet sind, daß das Maximum an OH- und NH-Protonendonoren und O-Protonenacceptoren an Wasserstoffbrücken beteiligt ist. Konformation und Orientierung der Moleküle **1** wurden darauf abgestimmt, eine möglichst hohe Stabilisierung durch Zwei- und Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindungen zu erreichen (Abb. 1).

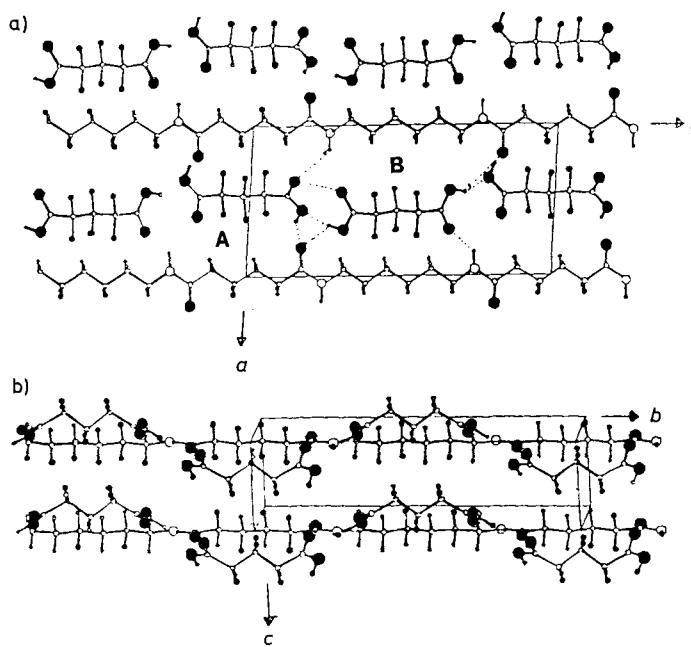


Abb. 1. Packung des Nylon-66/**1**-Komplexes in Blickrichtung der c -Achse (a) und der a -Achse (b). • = H, F; ○ = C; ● = O; ○○ = N.

* Dr. E. Wasserman, Dr. J. van Mil[†]

E. I. du Pont de Nemours and Company
Central Research and Development Department, Experimental Station
Wilmington, DE 19898 (USA)

Dr. M. Harel, Prof. M. Lahav, Prof. L. Leiserowitz
Department of Structural Chemistry
Rehovot 76100 (Israel)

[†] Derzeitige Adresse:

AT&T Laboratories POB 900, Princeton, NJ 08540 (USA)

Die Pseudo-Raumgruppensymmetrie der a, b -Schichtstruktur der Nylon-Komponente ist monoklin $P112/m$, d. h. es existiert eine zweizählige Achse senkrecht zur a, b -Ebene, und die a, b -Ebene ist eine Spiegelebene. Die pseudo-zweizählige Symmetrie der a, b -Nylonschicht läßt vermuten, daß die beiden „kristallographisch unabhängigen“ Moleküle **1** auf den pseudo-zweizähligen Achsen bei $x, y \approx (1/2, 0)$ und

(1/2, 1/2) zentriert sind. Das Disäuremolekül^[7] auf (1/2, 0), **A** (Abb. 1), kann die in einem Abstand von ca. 7.6 Å liegenden Nylonamidgruppen überbrücken, da in seinem coplanar ausgerichteten Kohlenstoffgerüst der intramolekulare Abstand zwischen den Carboxygruppen etwa 7.2 Å beträgt. Die Carboxygruppen von **A** haben jeweils eine antiplanare O=C—O—H-Konformation, da sie so am besten O—H···O(Amid)-Bindungen bilden und die 8.5 Å voneinander getrennten Nylonketten verknüpfen können. Eine derartige antiplanare Konformation ist bei Carbonsäuren selten^[9], wurde aber beispielsweise schon bei einem Prolinderivat^[10] und bei 1,4-Cubaniccarbonsäure gefunden^[11]. Damit sich die O—H···O(Amid)-Bindung bilden kann, befindet sich jede Carboxygruppe in einer Ebene senkrecht zur Ebene der Glutarsäure-Kohlenstoffkette. Entlang der *b*-Achse bildet das Molekül **A** Wasserstoffbrücken zu den Carboxygruppen der beiden verbrückenden Moleküle **B**, die auf den zweizähligen Achsen bei $x, y \approx (1/2, 1/2)$ und $(1/2, -1/2)$ zentriert sind. Die Carboxygruppen von **B** nehmen zur Bildung der Wasserstoffbrücken die häufigere synplanare O=C—O—H-Konformation ein. Die Ensembles der Säuremoleküle **A** und **B** können entweder durch eine Pseudo-Translation oder durch eine Pseudo-Gleitebene entlang *b* zueinander in Beziehung gebracht werden. Die zweite Möglichkeit sollte – wie Abbildung 1b zeigt – bevorzugt sein, da die Carboxygruppen dann lineare O—H···O-Bindungen und coplanare O—H···O=C-Gruppen bilden können. Die Annahme von zwei Arten von Säuremolekülen (**A**, **B**) ist in Einklang mit der Verbreiterung des ¹³C-NMR-Signals bei $\delta = 162$.

Das Röntgenbeugungsdiagramm, das sich aus den oben angegebenen Koordinaten berechnen lässt, stimmt bis $2\theta \approx 25^\circ$ recht brauchbar mit den experimentellen Daten überein (Abb. 2), was für die Gültigkeit des Modells im großen und ganzen spricht. Die Abweichungen bei höheren Bragg-Winkel sowie die geringere experimentelle Dichte ρ_{exp} können durch lokale Störungen oder „amorphe“ Regionen hervorgerufen sein^[12].

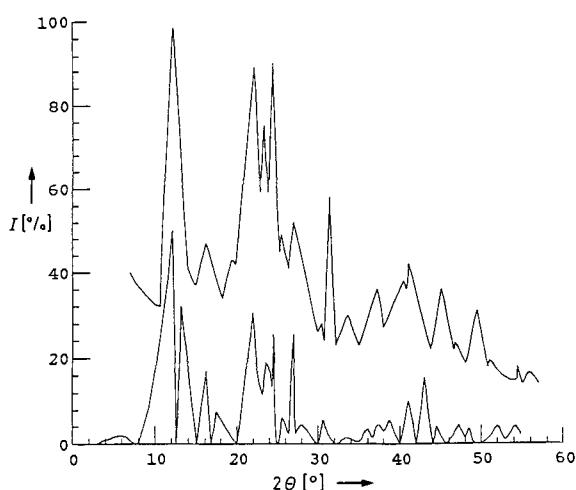


Abb. 2. Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) Intensitätsdiagramm der Pulver-Röntgenbeugungsaufnahme des Nylon-66/**I**-Komplexes als Funktion des Bragg-Winkels 2θ (für $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung).

Aus dem Netzwerk von Wasserstoffbrücken erklärt sich, warum die Komplexbildung zwischen einer Disäure und Nylon-66 sehr stark von der Kettenlänge der Disäure abhängt. Kürzere oder längere Säuren passen nicht zu den Abständen zwischen den wasserstoffbrückenbildenden Amidgruppen des Polymers. Daher bilden weder Perfluorbernstein- noch Perfluoradipinsäure Addukte mit Nylon-66^[3, 13]. Die Konformation und Ausrichtung der Moleküle **1** ergibt eine wirkungsvolle Packung der CF_2 -Ketten entlang der *c*-Achse. Nicht-fluorierte Glutarsäure bildet kein Addukt mit Nylon-66; eine analoge Anordnung der Kohlenstoffketten wäre in diesem Fall offener^[3, 14]. Sinnvolle F···F-Abstände zwischen den 4.7 Å voneinander getrennten Molekülen **1** werden durch Stapelung der CF_2 -Gruppen erreicht. Eine ähnliche Anordnung findet man in der Hochdruckmodifikation von Polytetrafluorethylen, in der die Kohlenstoffketten planar angeordnet und entlang einer 5 Å langen Achse gestapelt sind^[15]. Im Nylon/**I**-Komplex können sowohl die CH_2 - als auch die CF_2 -Ketten wirkungsvoll entlang der 4.7 Å langen Achse gestapelt werden, da die Ebenen der zugehörigen Kohlenstoffgerüste nahezu senkrecht zueinander stehen. Der Abstand zwischen den Fluoratomen der Disäure und den Wasserstoffatomen des Nylons ist erstaunlich gering; dies lässt auf eine gewisse Verträglichkeit dieser oft so ungleichen Komponenten schließen. Als eine Ursache könnte die Anziehung zwischen negativ polarisierten Fluor- und leicht positiv polarisierten Wasserstoffatomen gesehen werden.

Eingegangen am 22. Juni,
veränderte Fassung am 23. Dezember 1988 [Z 2820]

CAS-Registry-Nummer:
Nylon-66/**I**-Komplex: 119243-73-1.

- [1] a) S. Susaki, S. Tukiyawa, *Polym. J. (Tokyo)* 19 (1987) 1081; b) D. Lee, J. Blackwell, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 459; c) J. Kraut in P. Boyer (Hrsg.): *The Enzymes, Vol. III*, Academic Press, New York 1971, S. 547–560; d) L. N. Johnson, D. C. Philips, *Nature* 206 (1965) 761.
- [2] a) M. M. Ivleva, S. P. Popkov, *Polym. Sci. USSR (Engl. Transl.)* 24 (1982) 236; b) K. H. Gardner, R. R. Matheson, P. Avakian, Y. T. Chiu, T. D. Gierke, *ACS Symp. Ser.* 260 (1984) 91; c) Y. Chatani, S. Okamura, *Polymer* 28 (1982) 1815.
- [3] a) S. M. Aharoni, E. Wasserman, US-Pat. 4 362 851 (1982), Allied; b) *Macromolecules* 15 (1982) 20.
- [4] Der Komplex von Nylon-6 mit **I** zeigt dagegen ein scharfes ¹³C-NMR-Signal für die Carboxygruppe von **I**.
- [5] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 89.
- [6] C. W. Bunn, E. V. Garner, *Proc. R. Soc. London A* 189 (1947) 39.
- [7] Für die Bindungsängen und -winkel der Perfluorglutarsäure wurden die Werte der unsubstituierten Glutarsäure eingesetzt [8]. Der C-F-Abstand wurde mit 1.3 Å angenommen.
- [8] J. D. Morrison, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* 1949, 1001.
- [9] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 775.
- [10] M. Fujinaga, M. N. G. James, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 3196.
- [11] O. Ermer, J. Lex, *Angew. Chem.* 99 (1987) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 447.
- [12] Zu solchen Abweichungen können Rotationen der Ebenen der Kohlenstoffatome und *syn-anti*-Umwandlungen einer Carboxygruppe beitragen, wie sie von Dr. J. J. Wendoloski (du Pont) bei Moleküldynamik-Simulationen beobachtet wurden.
- [13] Im Gegensatz dazu bildet Nylon-6 stabile Komplexe mit Perfluorbernstein-, -adipin- und -glutarsäure.
- [14] Andere Strukturformen könnten dann auftreten, wenn das Nylon zur besseren Packung der CH_2 -Ketten entlang der 4.7 Å langen *c*-Achse eine helicale Konformation wie im γ -Nylon annehmen würde. In diesem Fall würden die Amidgruppen durch N—H···O(Amid)-Bindungen entlang der *c*-Achse gebunden. Zusätzlich könnten in der Nähe dieser Amidgruppen eingeschobene Carboxygruppen weiterhin O—H···O(Amid)-Bindungen bilden, obwohl diese – wie in kristallinem Harnstoff – verzerrt wären.
- [15] H. D. Flack, *J. Polym. Sci. Part. A-2* 10 (1972) 1799.