

$\alpha = 90.42(2)$, $\beta = 100.19(2)$, $\gamma = 90.12(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.214 \text{ g cm}^{-3}$. Die Messung erfolgte auf einem Stoe-STADI4-Diffraktometer ($Mo_K\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$; Graphitmonochromator; $T = 273 \text{ K}$). Von 13681 Reflexen, davon 12332 unabhängig ($3^\circ < 2\theta < 54^\circ$), wurden 6386 mit $F > 3\sigma(F)$ als beobachtet angesehen. Die Lösung erfolgte mit Direkten Methoden, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop zu $R = 0.0621$, $R_w = 0.0544$ ($w = 1/\sigma^2$) verfeinert [21 b]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400153, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. b) G. M. Sheldrick, SHELX86, SHELX76 Program for crystal structure determination, University of Cambridge, 1986.

- [22] F. Ugozzoli, G. D. Andreetti, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *13*, 337.
 [23] Torsionswinkel w [°] von $\mathbf{1} \cdot \text{MeC(O)Et}$: +107, -77, +77, -107, +106, -78, +78, -106, $\Delta w = 30$; von $\mathbf{1} \cdot \mathbf{3} \cdot 4\text{EtOH}$: +100, -86, +89, -98, +98, -86, +89, -100, $\Delta w = 14$.

Verbesserte Eigenschaften ferroelektrischer Flüssigkristalle aus β -Diketonat-Palladium-Komplexen**

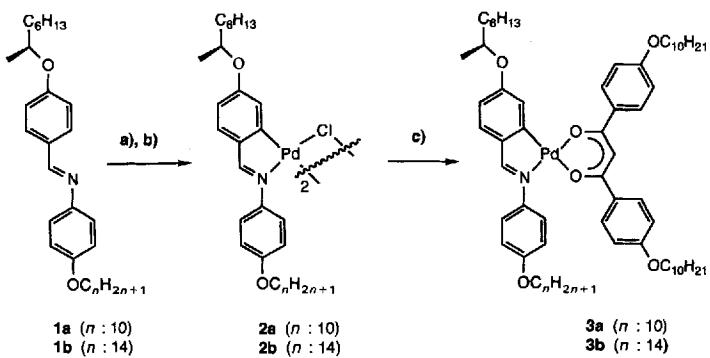
Von María Jesús Baena, Pablo Espinet*, María Blanca Ros, José Luis Serrano* und Amaya Ezcurra

Ein Hauptinteresse auf dem Gebiet der Flüssigkristalle gilt ferroelektrischen Flüssigkristallen (FLCs)^[1]. Obwohl viele organische Mesogene für FLCs bekannt sind, gibt es nur wenige Beispiele für entsprechende Metallkomplexe^[2, 3], und diese haben obendrein meist hohe Übergangstemperaturen, was ihrer thermischen Stabilität abträglich ist. Das erste FLC-Metallomesogen^[2], ein dimerer *ortho*-palladiertes Azinkomplex (ein Isomerengemisch) wies denn auch deutliche Nachteile auf: thermische Instabilität der Mesophasen bedingende hohe Übergangstemperaturen (K 102 °C SmC* 119 °C SmA 149 °C I) und sehr lange Schaltzeiten (fast eine Sekunde). Wir fanden dann, daß eine Veränderung der hochsymmetrischen Molekülgestalt dieser Dimere niedrigere Schmelzpunkte bewirkt^[4]. Während dimere Verbindungen des Typs $\{(\text{C-N})\text{PdCl}\}_2$ (C-N: *ortho*-palladiertes Imin mit langen Alkylketten) SmA- und SmC-Phasen bei hohen Temperaturen aufweisen^[5], bilden monomere Komplexe des Typs $[(\text{C-N})\text{Pd}(\text{acac})]$ N- und SmA-Phasen bei deutlich niedrigeren Temperaturen; die monomeren Komplexe können wiederholt ohne Zersetzung in den isotropen Zustand gebracht werden^[4].

Vor dem Hintergrund dieser Beobachtungen versuchten wir, ferroelektrische Metallomesogene mit niedrigen Übergangstemperaturen zu synthetisieren, die sowohl als Flüssig-

kristalle als auch in der nicht-linearen Optik (NLO) Anwendung finden könnten^[6]. Unsere zunächst verfolgte Strategie, die Einführung chiraler Zentren in die Alkylgruppen der acac-Komplexe^[4], führte nicht zu den gewünschten SmC*-Phasen. Hingegen bilden die modifizierte β -Diketonat-Liganden enthaltenden Analoga **3a** ($n = 10$) und **3b** ($n = 14$) (Schema 1) eine ferroelektrische flüssigkristalline SmC*-Phase bei niedrigeren Temperaturen; sie sind unter „Arbeitsbedingungen“ thermisch stabil, und ihre Schaltzeiten sind *tausendmal kürzer* als die des ersten ferroelektrischen Metallomesogens^[2].

Die Verbindungen **3** wurden aus **1** über die Zweikern-Komplexe **2** synthetisiert (Schema 1). Durch Reaktion von



Schema 1. a) $Pd_3(AcO)_6/AcOH$; b) $HCl/MeOH$; c) $Tl\{p-H_{21}C_{10}OC_6H_4CO\}_2\text{CH}_2/CH_2\text{Cl}_2$.

2a, b^[5] mit dem Thallium(I)- β -diketonat^[7] in $CH_2\text{Cl}_2$ erhielten wir die einkernigen Komplexe **3a** bzw. **3b**, die passende elementaranalytische sowie $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopische Daten ergaben.

Das thermotrope Verhalten der β -Diketonat-Derivate wurde durch optische Mikroskopie und Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) mit 10 K min^{-1} untersucht (Tabelle 1). SmA- und SmC*-Phasen wurden aufgrund ihrer Textur zugeordnet und ihr Vorliegen durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt. Die chirale smektische C-Phase zeigte eine charakteristische focal-konische Textur; es wurden keinerlei Dechiralisationslinien beobachtet. Die ferroelektrischen Eigenschaften dieser beiden β -Diketonat-Komplexe, spontane Polarisation (P_s), Schaltzeit (τ_E), Viskosität (γ_E) und Neigungswinkel (θ), sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[8]. Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit von P_s und θ der ferroelektrischen Pd-Komplexe.

Die Metallomesogene **3a** und **3b** zeigen moderate P_s -Werte mit einem Maximum bei 29 bzw. 22 nC cm^{-2} sowie maximale optische Neigungswinkel, die sehr nahe beim optimalen Neigungswinkel von 22.5° in ferroelektrischen Flüssigkristallen liegen. Angemerkt sei, daß die Neigungswinkel nicht aus den Röntgenbeugungsdaten berechnet werden konnten, da keine signifikanten Unterschiede zwischen der Schichtdicke von SmA- und SmC*-Phasen beobachtet wurden^[10].

Die Schaltzeiten der neuen ferroelektrischen Palladiumkomplexe **3a, b** liegen im Millisekundenbereich. Obwohl noch immer deutlich langsamer als typische organische FLCs (Millisekunden), schalten diese Komplexe doch um drei Größenordnungen schneller als der erste von uns beschriebene Palladiumkomplex^[2] und sogar schneller als polymere FLCs^[11]; ihre Schaltzeiten liegen im Bereich derjenigen von FLCs aus dimeren organischen Verbindungen^[12].

Das dielektrische Verhalten von **3a, b** wurde auch bei verschiedenen Frequenzen untersucht (Abb. 2; zur Methode siehe Lit.^[9a, 13]). Die SmC*-Phase zeichnet sich, wie üblich,

[*] Dr. P. Espinet, M. J. Baena
 Química Inorgánica, Facultad de Ciencias
 Universidad de Valladolid
 E-47005 Valladolid (Spanien)

Dr. J. L. Serrano, Dr. M. B. Ros
 Química Orgánica, Facultad de Ciencias-I.C.M.A.
 Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.
 E-50009 Zaragoza (Spanien)
 Telefax: Int. +36/567920

Dr. A. Ezcurra
 Física Aplicada II, Facultad de Ciencias
 Universidad del País Vasco, Aptdo. 644
 E-48080 Bilbao (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Projekte MAT90-0325, MAT90-0813 und MAT91-0962CO2-01) und der Consejería de Cultura de la Junta de Castilla y León gefördert. M. J. Baena dankt IBERDUERO für ein Stipendium. Wir danken Dr. J. Barberá für die röntgenographischen Messungen und M. M. Zurbarán für das β -Diketon. – Abkürzungen: K = kristallin, SmC* = chirale smektische C-Phase, SmA = smektische A-Phase, I = isotrop, N = nematisch. FLC = ferroelektrischer Flüssigkristall.

Tabelle 1. Phasenübergangsdaten und ferroelektrische Eigenschaften von 3.

Komplex	Übergang [a]	T [°C] (ΔH [kJ mol ⁻¹])	P_s (max) [nC cm ⁻²]	τ_E [b] [μs V μm ⁻¹]	γ_c [b] [Pa s]	θ [b] [°]	$P_s/\sin\theta$ [b] [nC cm ⁻²]
(S)-3a	K-SmA	114.4	-29	984	0.120	21.3	-59
	SmA-I	118.4 (29.67) [c]					
	I-SmA	118.2 (-4.66)					
	SmA-SmC* [d]	110.8 (-0.27)					
	SmC*-K	88.7 (-17.53)					
(S)-3b	K-I	110.9 (26.84)	-22	1596	0.185	21.5	-55
	I-SmA	110.3 (-4.55)					
	SmA-SmC* [d]	99.2 (-0.16)					
	SmC*-K	85.1 (-17.63)					

[a] Siehe [**]-Fußnote. [b] Daten gemessen bei $T_c - T = 10$ °C (T_c : durch DSC bestimmte Temperatur des SmA-SmC*-Übergangs). [c] Kombinierte Enthalpien. [d] Monotroper Übergang.

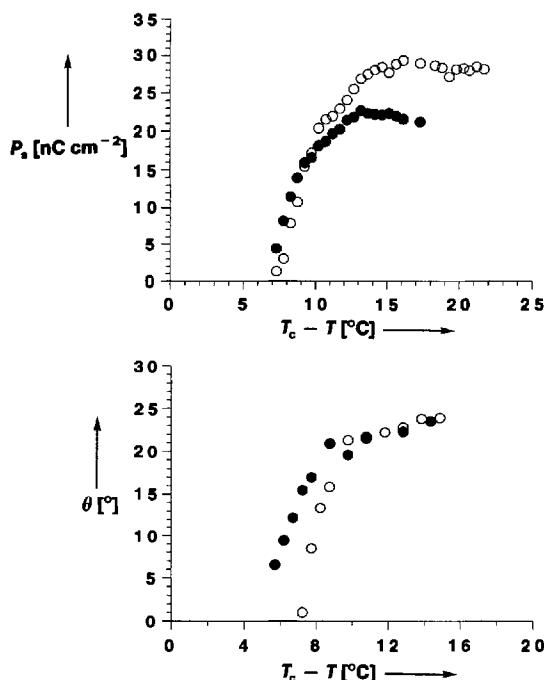


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisierung P_s und des Neigungswinkels θ für 3a (○) und 3b (●). T_c ist die durch DSC bestimmte Temperatur des SmA-SmC*-Übergangs.

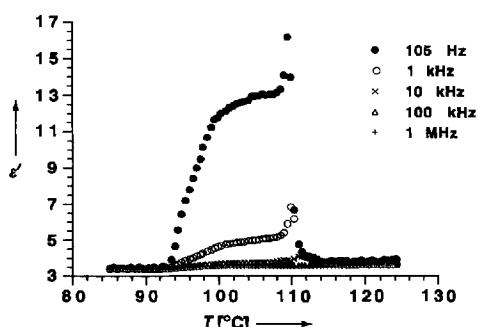


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ' von 3a bei verschiedenen Frequenzen.

durch einen zusätzlichen, hauptsächlich von der helicalen Struktur herrührenden Beitrag zu ϵ' aus, der mit zunehmender Frequenz abnimmt und schließlich Null wird, da der verantwortliche Mechanismus relaxiert.

Keine der als Liganden benutzten Schiffschen Basen ist selbst flüssigkristallin (1a, C-I 60.3 °C und 1b, C-I 44.3 °C).

Das ferroelektrische Verhalten dieser chiralen organischen Verbindungen wurde an 15proz. binären Mischungen^[14] untersucht, in denen die SmC*-Phase induziert wurde. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, betragen die auf 100% 1a und 1b ex-

Tabelle 2. Ferroelektrische Eigenschaften der binären Mischungen der chiralen Imine 2 [a].

Verb.	T [°C] [b]	P_s [nC cm ⁻²]	P_s (ext) [nC cm ⁻²]	$\theta(T)$ [°]	P_s (ext)/sin θ (T)
(S)-1a	57.0	-5.5 [c]	-33	25.4	77
(S)-1b	58.7	-3.5 [c]	-24	21.8	64

[a] 15proz. binäre Mischung von 1 [14]. [b] $T = T_c - 10$ K (T_c : durch optische Mikroskopie bestimmte Temperatur des SmA-SmC*-Übergangs). [c] Maximalwert.

trapolierten $P_s/\sin\theta$ -Werte 77 bzw. 64 nC cm⁻² (bei 10 K unterhalb des SmA-SmC*-Übergangs der jeweiligen binären Mischung).

Vergleicht man die temperaturunabhängigen $P_s/\sin\theta$ -Werte von 1 und 3, so scheinen die P_s -Werte der chiralen organischen Liganden mit der Komplexierung etwas abzunehmen. Da allerdings eine Komplexierung mit einer drastischen Strukturänderung einhergeht, die zweifellos die Anordnung der molekularen Dipole in der SmC*-Phase verändert, kann dies ein irreführender Effekt sein; weitere Untersuchungen sind notwendig, bevor man auf irgendwelche Effekte des Metallatoms schließen kann.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung des jeweiligen dimeren Komplexes 2 (0.05 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 wurde unter Rühren eine stöchiometrische Menge des Thallium- β -diketonats gegeben, woraufhin sich sofort ein TiCl_3 -Niederschlag bildete. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat über eine 20 cm lange Kieselgelsäule filtriert (Eluens: CH_2Cl_2). Das Eluat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit einer Aceton-Ethanol-Mischung (1:3) verrieben und der resultierende gelbe Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. 3a und 3b ergaben korrekte Elementaranalysen. Repräsentative spektroskopische Daten der Palladiumkomplexe: 3a IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1608 (C = N), 1591 (C = O), 1544 (C = C), 1254 (C-O), 1023 (C-O); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.83–0.95 (m, 12H, CH_3), 1.24–1.60 (m, 50H, CH_2), 1.39 (d, 3H, $J(\text{H},\text{H})$ = 6.0 Hz, CH_3), 1.72–1.90 (m, 8H, CH_2), 3.9–4.0 (m, 6H, CH_2), 4.59 (m, 1H, CH), 6.60 (dd, 1H, $J(\text{H},\text{H})$ = 8.24 Hz, $J(\text{H},\text{H})$ = 2.40 Hz, CH), 6.61 (s, 1H, CH), 6.79 (d, 2H, $J(\text{H},\text{H})$ = 8.97 Hz, CH), 6.90 (d, 2H, $J(\text{H},\text{H})$ = 8.97 Hz, CH), 6.93 (d, 2H, $J(\text{H},\text{H})$ = 8.97 Hz, CH), 7.29 (d, 1H, CH), 7.31 (d, 2H, $J(\text{H},\text{H})$ = 8.79 Hz, CH), 7.42 (d, 2H, $J(\text{H},\text{H})$ = 8.79 Hz, CH), 7.71 (d, 2H, $J(\text{H},\text{H})$ = 8.79 Hz, CH), 7.97 (d, 2H, $J(\text{H},\text{H})$ = 8.97 Hz, CH), 7.99 (s, 1H, CH).

Eingegangen am 9. Februar 1993 [Z 5858]

[1] Zur Einführung in FLCs: S. T. Lagerwall, B. Otterholm, K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 152, 503; L. A. Beresnev, L. M. Blinov, M. A. Osipov, S. A. Pikan, *ibid.* **1988**, 158A, 3; D. M. Walba, *Adv. Synth. React.*

- Solids.* **1991**, *1*, 173; L. A. Beresnev, S. A. Pikin, W. Hasse, *Condens. Matter News* **1992**, *1*, 13.
- [2] 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. Übersicht über Metallomesogene: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375.
- [3] M. Marcos, J. L. Serrano, T. Sierra, M. J. Giménez, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1471.
- [4] M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 711.
- [5] J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 833.
- [6] D. Walba, M. B. Ros, N. A. Clark, R. Shao, M. G. Robinson, J.-Y. Liu, K. Johnson, D. Doroski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5471, zit. Lit.
- [7] J. Barberá, C. Cativiela, J. L. Serrano, M. M. Zurbarán, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 602.
- [8] P_s , τ_p und γ wurden gleichzeitig mit der Dreieckswellen-Methode [9] unter Benutzung von 10 μm dicken Zellen mit polyimidüberzogenen Indium-zinnoxid-Elektroden bestimmt. Für diese Messungen wurden 50 Hz-Felder mit Spannungsspitzen-Abständen von 30–40 V verwendet. Für die optischen Untersuchungen wurden dieselben Zellen und Proben benutzt unter Anwendung elektrischer Felder von 30 V.
- [9] a) K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, *22*, L661; b) M. R. De la Fuente, A. Ezcurra, M. A. Pérez-Jubindo, J. Zubia, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 51.
- [10] R. Bartolino, J. Doucet, G. Durand, *Ann. Phys.* **1978**, *3*, 389; R. Halfon, E. N. Keller, E. Nachatiel, D. Davidov, C. Escher, *Ferroelectrics* **1991**, *114*, 354.
- [11] M. Dumon, H. T. Nguyen, M. Mauzac, C. Destrade, M. F. Achard, H. Gasparoux, *Macromolecules* **1990**, *23*, 355; H. Poths, A. Schonfeld, R. Zentel, F. Kremer, K. Siemensmeyer, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 351.
- [12] M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, T. Sierra, A. Ezcurra, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 285.
- [13] M. A. Pérez-Jubindo, A. Ezcurra, M. R. de la Fuente, C. Santamaría, J. Etxebarria, J. L. Serrano, M. Marcos, *Ferroelectrics* **1988**, *81*, 405.
- [14] Achiraler Wirt: 4-Hexyloxyphenyl-4'-decycloxybenzoat, K 62.5°C/SmC 78.2°C/SmA 84.5°C/N 90.5°C/L.

Untersuchung der Oberflächenstruktur der Zeolithe FAU und EMT mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie **

Von Viveka Alfredsson*, Tetsu Ohsuna, Osamu Terasaki und Jan-Olov Bovin

Synthetische Zeolithe sind gemessen in Tonnen pro Jahr eines der Hauptprodukte der chemischen Industrie. Meist werden sie als Zusatz zu Waschmitteln verwendet. Künstlich hergestellte faujasitische Zeolithe werden in großem Umfang als Katalysatoren und als Absorbenten für Wasser oder organische Verbindungen eingesetzt; natürlich vorkommende Zeolithe werden in der Abwasseraufbereitung verwendet.

Der kubische Zeolith Faujasit (FAU) hat, abgesehen von seinem erst kürzlich entdeckten hexagonalen Polymorph

[*] V. Alfredsson, J.-O. Bovin
National Center for HREM, Inorganic Chemistry 2
Lund University

P. O. Box 124, S-221 00 Lund (Schweden)
Telefax: Int. + 46/10-4525

T. Ohsuna
Department of Material Science, Iwaki Meisei University, Iwaki (Japan)
O. Terasaki
Department of Physics, Tohoku University, Aramaki Aoba, Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Science Research Council und vom Swedish Research Council for Engineering Sciences gefördert (V. A. und J.-O. B.). Wir danken M. W. Andersson, Manchester, und S. W. Carr, Unilever Research, für die Überlassung der EMT-Probe und A. Carlsson, Lund, für Hilfe bei der Computergraphik. T. O. dankt Prof. D. Watanabe, Iwaki, O. T. Prof. S. Andersson, Lund, für ihre Unterstützung. Wir danken dem National Center for Electron Microscopy, Lawrence Berkeley Laboratory, und dem US Department of Energy für die Überlassung der Computerprogramme NCEMSS und IFTOOL und A. Fogden, Lund, für seine Hilfe bei der Erstellung des Textes.

(EMT), die offenste Gerüststruktur aller Zeolithe, vernachlässigt man einmal gewisse Aluminophosphate, die ein Gerüst mit noch geringerer Dichte haben. FAU ist aus Sodalithkäfigen (gekäpten Oktaedern) aufgebaut, die über Doppel-Sechsringe dreidimensional verknüpft sind^[1]. Durch Punktspiegelung dieser Sodalithkäfige in vier Richtungen entstehen „Superkäfige“ mit einem Durchmesser von 13 Å. Zwischen ihnen verlaufen in [110]-Richtung Kanäle. FAU kristallisiert in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit einer Gitterkonstanten von 24.7 Å^[2]. In der eng verwandten Struktur von EMT (Raumgruppe $P6_3/mmc$, $a = 17.3$ Å, $c = 28.8$ Å)^[2] sind die Doppel-Sechsringe spiegelsymmetrisch entlang der c -Achse angeordnet. Dadurch entstehen zwei verschiedene Hohlräume – ein größerer als der kubische Superkäfig und ein kleinerer, elliptischer. Erst kürzlich ist es gelungen, den hexagonalen Polytyp, bisher nur als hypothetische „Breck's structure six“ (BSS) bekannt^[1, 3], mit Kronenethern als Templanten zu synthetisieren^[4]. Verwachsungen der zwei polymorphen Strukturen wurden ebenfalls beobachtet: Bei der Polyverzwillingung von FAU entsteht lokal EMT^[5], und bei der Synthese beider Strukturen mit Kronenethern kann die Kristallisation in Richtung EMT oder FAU gesteuert werden^[6]. FAU entsteht dann bei der punktsymmetrischen Verknüpfung von Schichtpaketen der Faujasit-Struktur (Abb. 1), EMT bei der spiegelsymmetrischen Verknüpfung.

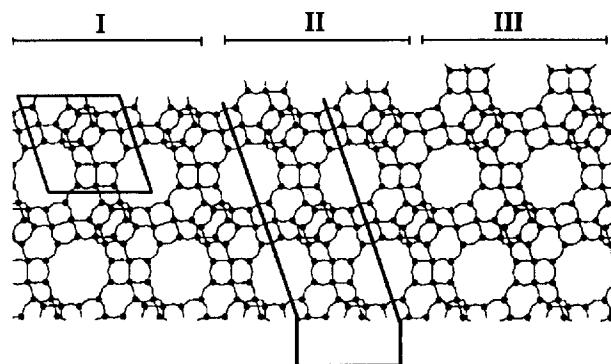


Abb. 1. Projektion der FAU-Struktur entlang [110]. Si-Atome als schwarze, ausgefüllte Kreise, Si-O-Si-Bindungen als gebogene Linien. Ein FAU-Schichtpaket sei definitionsgemäß der Bereich zwischen den zwei halbfett gezeichneten Linien. In der hexagonalen EMT-Struktur sind die Schichtpakete spiegelsymmetrisch angeordnet. Am oberen Rand ist angedeutet, welche drei Strukturmodelle in den Computersimulationen angenommen wurden. Der Rhombus markiert die mögliche Flächenwachstumseinheit an der Stufe.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) liefert ein direktes Abbild von Kristallstrukturen und ihren Defekten oder lokalen Abweichungen. Daher ist diese Methode unverzichtbar zur Aufklärung von Verwachsungen. HRTEM-Untersuchungen konnten bisher nur an Si-reicherem Zeolithen durchgeführt werden. Meist zersetzen sich nämlich die Zeolithstrukturen im Elektronenstrahl recht schnell; als kritischer Faktor gilt der Wassergehalt des Gerüstes, der wiederum vom Aluminiumgehalt abhängig ist^[7]. Daher sind hydrophobe Zeolithe wie ultrastabiler Zeolith Y (USY) und Silicalith gewöhnlich besser für HRTEM-Untersuchungen geeignet. Jedoch waren die hier untersuchten NaY-Zeolithe (FAU) ($\text{Si}/\text{Al} = 2.8$), d. h. solche, die noch ihre ursprüngliche Form haben, stabil genug, um zum ersten Mal Abbildungen der atomaren Struktur einer sauberen Oberfläche zu erhalten. Wir führen das auf die gute Kristallinität der Proben zurück. Unsere Kristalle wiesen nahezu keine Defekte auf außer den Zwillingsebenen im FAU, die ja Verwachsungen dünner Schichtpakete der hexagonalen Struk-