

harmonizitätskorrektur der Grundschrwingungen erfolgte gemäß Lit.[13]. Aus dem Vergleich der Isotopenpaare $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ / $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ und $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ / $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_3$ ergibt sich so ein O-Cl-O-Bindungswinkel von $113.5 \pm 2^\circ$ (ab-initio-berechnet: 114° [18]). Die Cl-O-Kraftkonstante beträgt $6.21 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$, und durch Vergleich der entsprechenden Kraftkonstanten und Bindungslängen von ClO_2 [13] (7.055 Nm^{-1} , 146.98 pm) und ClO [12] (4.713 Nm^{-1} , 156.96 pm) kann man für ClO_3 eine Cl-O-Bindungslänge von $150.0 \pm 1 \text{ pm}$ (ab-initio-berechnet: 144.5 pm [18]) abschätzen. Wie zu erwarten sind im ClO_3 -Radikal der O-Cl-O-Bindungswinkel und die Cl-O-Kraftkonstante jeweils größer als im ClO_3^- -Ion (106.6° , $5.87 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$)[14].

Das UV-Spektrum von ClO_3 (Abb. 1) wird unterhalb 300 nm durch das von ClO überlagert. Es zeigt wie die UV-Spektren von ClO und ClO_2 [11] eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur, weist jedoch einen geringeren Absorptionsquerschnitt auf als das von ClO . Die UV-Anregung von ClO_3 mit Licht der Wellenlänge $> 420 \text{ nm}$ führt in Matrix zu OCIO und O . In einer O_2 -Matrix wird das O-Atom zu O_3 abgefangen; in einer Ne-Matrix reagiert es mit OCIO zu OCIOO , einem unsymmetrischen ClO_3 -Isomer. Aus der Lage der O-O-Schwingung und aus der geringen Rotverschiebung der Cl-O-Schwingung gegenüber der entsprechenden von ClO in einer Ne-Matrix (s.o.) folgt, daß die Bindung zwischen ClO und O_2 sehr schwach ist. Dieses Isomer absorbiert UV-Licht unterhalb von 295 nm. Nach der Photolyse fehlen die Banden von OCIOO im IR-Spektrum, und es verbleibt ein van-der-Waals-Komplex $[\text{ClO}/\text{O}_2]$ im Matrixkäfig mit $\tilde{\nu}(\text{ClO}) = 844.4 \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 5. März 1994 [Z6731]

- [1] H. J. Schumacher, G. Stieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, 184, 272.
- [2] M. Jansen, G. Schatte, K. M. Tobias, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1703.
- [3] a) F. Zabel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 893; b) A. J. Colussi, S. P. Sander, R. R. Fridl, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4442.
- [4] a) V. Handwerk, R. Zellner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 92; b) R. Simonaitis, J. Heicklen, *Planet. Space Sci.* **1975**, 23, 1567.
- [5] C. F. Goodeve, F. A. Todd, *Nature* **1933**, 132, 514.
- [6] J. Fargenharson, C. F. Goodeve, F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 790.
- [7] a) T. Rathmann, R. N. Schindler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 421; b) *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 539.
- [8] A. Rauk, E. Tschnikow-Roux, Y. Chen, M. P. McGrath, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 7947.
- [9] P. Bruckmann, H. Willner, *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 352.
- [10] Das Chlorperchlorat wurde durch Umsetzung von CsClO_4 im Überschuß mit ClSO_3F in 5 Tagen bei -20°C in Anlehnung an die Vorschrift von K. O. Christe, C. J. Schack, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1589, synthetisiert. Zur Herstellung von ^{18}O -angereichertem CsClO_4 wurde CsCl in einem PFA-Gefäß (PFA = Tetrafluorethylen-Perfluor(propylvinylether)-Copolymer) in H_2^{18}O (Johnson-Matthey) gelöst und mit XeF_2 im Überschuß zunächst bei Raumtemperatur und dann 2 Stunden bei 80°C oxidiert.
- [11] „Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling“: W. B. Demore, D. M. Golden, R. F. Hampson, C. J. Howard, C. E. Kolb, N. J. Molina, A. R. Ravishankara, S. P. Sander, *JPL Publ.* **1992**, 20.
- [12] J. B. Burkholder, P. D. Hammer, C. J. Howard, A. G. Maki, G. Thompson, C. Chackerian, Jr., *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, 124, 139.
- [13] H. S. P. Müller, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10589.
- [14] H. Siebert in *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie* (Hrsg.: M. Becke-Goecking), Springer, Berlin, **1966**.

Stabile, flexible Fasern und starre Röhren aus einkettigen, perfluoralkylierten Amphiphilen**

Françoise Giulieri, Marie-Pierre Krafft und Jean G. Riess*

Supramolekulare Verbände aus Amphiphilen haben im Grenzgebiet zwischen Chemie, Physik und Biologie beträchtliches Interesse geweckt. So werden beispielsweise Vesikeln als Modelle für Membranen und als Trägerstoffe für Arzneimittel intensiv untersucht[1]. In jüngster Vergangenheit fanden Mikrostrukturen mit zylindrischer Geometrie wie Stäbe, Röhren und Bänder große Aufmerksamkeit[2, 3]. Einige dieser Strukturen können möglicherweise als Bausteine in der biomolekularen Technik (Transportsysteme, Materialien für die Mikrochirurgie etc.) oder als neue Elemente für molekulare Vorrichtungen zur Informationsverarbeitung und Signalzeugung in der Materialwissenschaft (Verbundwerkstoffe, Flüssigkristalle für die Elektrooptik und die Mikroelektronik) verwendet werden[4]. Da zylindrische Strukturen höher organisiert sind als Vesikeln, kann ihre Untersuchung – unter Verwendung der Prinzipien der Selbstorganisation[3] – Einsichten gewähren in die molekularen Grundlagen der Evolution.

Als eine der Hauptantriebskräfte für die Bildung von langgestreckten Strukturen gelten die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Ketten der Amphiphile. Diese Wechselwirkungen schienen jedoch nicht auszureichen. Sie müssen durch intermolekulare Wechselwirkungen verstärkt werden, etwa durch H-Brückenbindungen, Polymerisation, Metallbeschichtung, Miteinbeziehung von starren, stabförmigen Struktursegmenten und meist durch Verwendung chiraler Moleküle[2, 3, 5]. Ein Stabilisator, beispielsweise Natriumdodecylsulfat, wird oft verwendet, um eine Kristallisation zu vermeiden. Helicale Fasern konnten aus Dispersionen chiraler Amphiphile hergestellt werden, die von Alkylaldonamiden[6, 7], Aminosäuren[8] und konjugierten Phospholipidnucleosiden[9] abstammten. Cochleate Lipidzylinder, die dadurch gebildet werden, daß unilamellare Vesikeln zu Doppelschichten verschmelzen, welche sich dann spiralförmig verdrehen, erhält man nach Zugabe von Ca^{2+} -Ionen zu Phospholipiden[10]. Auch konnten ultradünne, mit Metall beschichtbare, hohle Kapillare durch Polymerisation von Phosphatidylcholinen mit zwei Alkin-Einheiten hergestellt werden[3, 11].

Vor kurzem berichteten wir über die Bildung von äußerst stabilen, hitzesterilisierbaren Vesikeln aus einkettigen fluorierten Amphiphilen ohne Verwendung von Zusatzstoffen[12]. Wurden Dispersionen dieser Vesikel mit Ultraschall behandelt, so entstanden längliche Aggregate. Die Verwendung hochfluorierter Verbindungen in Medizin und Biologie wurde kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammenfassend beschrieben[13].

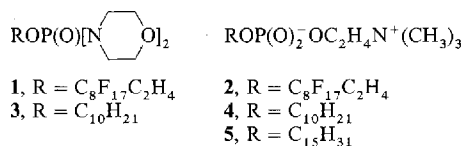
Wir fanden nun, daß sich stabile zylinderförmige Aggregate, sowohl flexible lange Fasern als auch starre hohle Röhren, spontan bei Raumtemperatur in verdünnten Lösungen nicht-chiraler, fluorierter einkettiger Amphiphile bilden – ohne Ultraschallbehandlung oder die Hilfe von H-Brückenbindungen, Polymerisation oder stabilisierenden Zusatzstoffen. Dies zeigt, daß die star-

[*] Prof. J. G. Riess, F. Giulieri, Dr. M.-P. Krafft
Unité de Chimie Moléculaire, associée au CNRS
Université de Nice-Sophia Antipolis, Faculté des Sciences
F-06108 Nice Cedex 2 (Frankreich)
Telefax: Int. + 9352-9020

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique und der ATTA gefördert. Dem Centre Commune de Microscopie Appliquée (CCMA, Prof. G. Nicaise, S. Pagnotta, J. P. Laugier) der Universität von Nice-Sophia Antipolis danken wir für seine Unterstützung.

ken hydrophoben Kräfte, die allein von den fluorierten Ketten ausgehen, ausreichen können, um Mikrostrukturen zu bilden, die höher organisiert sind als Vesikeln. Je nach polarer Kopfgruppe des Tensids haben diese supramolekularen Verbände unterschiedliche Morphologien und unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten. Darüber hinaus läßt sich durch ein Gemisch aus zwei fluorierten Tensiden das Wachstum der flexiblen Fasern beschleunigen.

Zwei perfluoralkylierte einkettige Tenside wurden verwendet: ein neutrales, das Dimorpholinophosphamidat **1**^[14] und ein zwitterionisches, das Phosphocholin **2**^[15]. Die analogen hydrierten Verbindungen Decyldimorpholinophosphamidat **3**, Decylphosphocholin **4** und Pentadecylphosphocholin **5** wurden zu Vergleichszwecken hergestellt.



Diese fluorierten Tenside haben kein stereogenes Zentrum, welches ihre Aggregate stabilisiert; es gibt weder ein starres Strukturelement, um die molekulare Ausrichtung zu beeinflussen, noch die Möglichkeit, spezifische intermolekulare Bindungen zu bilden. Im Vergleich zu den fluorfreien Analoga **3** und **4** und dem Tensid **5**, dessen Hydrophobie der von **2** entspricht^[16], zeigt das Verhalten von **1** und **2** deutlich den Einfluß der fluorierten Ketten auf die Aggregation und die Organisation dieser Amphiphile. Aus Dispersionen von **1** und **2** bildeten sich nämlich leicht Fasern, ohne oder nur mit geringer Energiezufuhr und ohne Ultraschallbehandlung. Für die Herstellung der Fasern brauchen sich lediglich dünne Amphiphil-Filme zu bilden; diese werden bei 50 °C durch leichtes Schütteln mit der Hand anschließend hydratisiert, worauf man Dispersionen der Konzentration 6 Gew.-% erhält.

Starre, röhrenartige Aggregate (Abb. 1 a, b) bildeten sich – wie die Phasenkontrastmikroskopie zeigte – innerhalb von Stunden

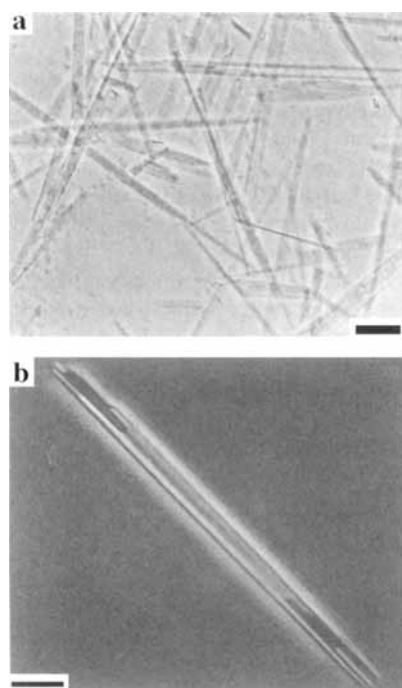


Abb. 1. Phasenkontrastmikroskopische Aufnahmen von a) Röhren aus **1**, b) einer isolierten Röhre aus **1**; bei der letzteren Aufnahme ist zu erkennen, daß diese Röhren hohl und starr sind. Die Länge der Balken entspricht 8 µm (a) und 4 µm (b).

nach der Herstellung von Dispersionen aus **1**. Diese Aggregate sind dann typischerweise 10 bis 50 µm lang und haben einen Durchmesser von 0.1 bis 0.5 µm. Eine Röhrenstruktur aus gewundenen Doppelschichten^[2] scheint deshalb wahrscheinlich, weil sich diese Strukturen reversibel zu großen Vesikeln umlagern, was unter dem Lichtmikroskop bei 40 °C beobachtet werden kann^[11b]. Oberhalb 40 °C zeigen sich unter dem Polarisationsmikroskop charakteristische Defekte einer lamellaren Phase (Malteser-Kreuze), die bei den höher organisierten Röhrenstrukturen nicht vorkommen. Wie aus Abbildung 1 b hervorgeht, sind diese Röhren hohl und brechen leicht, wenn sie manipuliert werden. Die fluorierten Röhren sind bei Raumtemperatur stabil; zumindest während einer sechsmonatigen Lagerung bei 20 °C ändert sich weder ihre Größe signifikant noch bilden sich dreidimensionale Kristalle^[17].

Fasern aus **2** unterscheiden sich makroskopisch völlig von Fasern aus **1**. Während **1** starre, lineare und hohle Röhren bildet (siehe oben), entstehen aus Dispersionen von **2** – langsam und ohne Ultraschallbehandlung – flexible Filamente. Nach einem Monat waren diese Fasern (ca. 10 µm lang und 0.1 µm im Durchmesser) unter dem Transmissionselektronenmikroskop zu erkennen (Abb. 2a). Nach vier Monaten Lagerung bei Tempe-

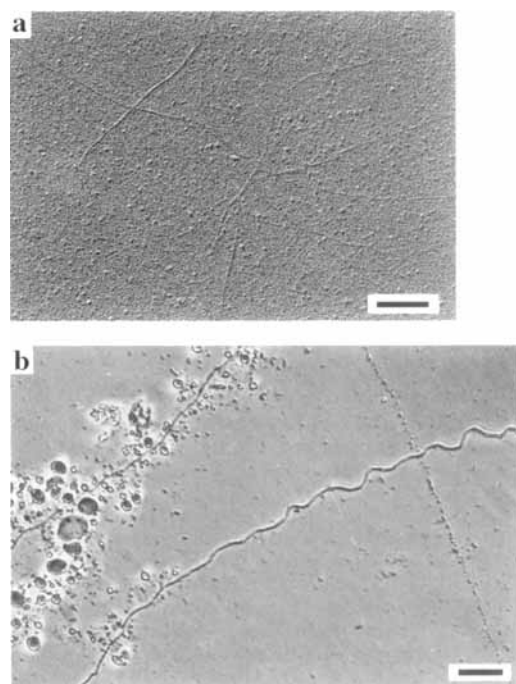


Abb. 2. a) Mit Au/C kontrastierte transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der flexiblen Fasern aus **2**; b) phasenkontrastelektronenmikroskopische Aufnahme der reversiblen, bei 50 °C ablaufenden Umwandlung der flexiblen Fasern von **2** in große Vesikeln. Die Länge der Balken entspricht 0.5 µm (a) und 8 µm (b).

raturen unter 20 °C waren sie so groß, daß man sie mit Phasenkontrast- und Nomarsky-Mikroskopie sehen konnte. Die Fasern sind dann sehr lang (50–100 µm) und dünn (1–5 µm im Durchmesser) und können Verästelungen aufweisen. Nach einiger Zeit fangen sie an, Netzwerke zu bilden. Werden diese Fasern manipuliert, so verhalten sie sich flexibel und brechen nicht. Ihre gebogene und verästelte Struktur, ihre Flexibilität und die Tatsache, daß sie Netzwerke bilden, weist darauf hin, daß ihre Mikrostruktur wahrscheinlich eine andere ist als die der Röhren, die sich aus **1** bilden. Sie sind nicht kristallin, was sich bei polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zeigt, und daraus folgt, daß keine Elektro-

nenbeugung auftritt, wenn man sie nach Negativfärbung unter dem Elektronenmikroskop betrachtet.

Die fluoriierten Fasern aus **2** lassen sich oberhalb 50 °C reversibel in große Vesikeln verwandeln (Abb. 2b). Diese Fasern sind höchstwahrscheinlich Zwischenstufen in der Evolution supramolekularer Verbände zu röhrenförmigen Aggregaten. Einige ähnlich flexible und verästelte Fasern traten kurzzeitig in Dispersionen von **1** auf; diese wandeln sich jedoch innerhalb weniger Stunden in Röhren um, was mit der zuvor diskutierten Hypothese in Einklang steht. Unter diesen Bedingungen trat keine Kristallisation auf, was im Gegensatz zum Verhalten von Kohlenwasserstoff-Amphiphilen steht^[5].

Die Bildungsgeschwindigkeit der langen, flexiblen und verästelten Röhren läßt sich erhöhen, wenn man äquimolare Gemische der fluoriierten Amphiphile **1** und **2** verwendet. Die so erzeugten Fasern sehen genau so aus wie die aus dispergiertem Tensid **2**, wachsen aber viel schneller. So erhält man schon nach zwei Wochen 50 µm lange, unter dem Lichtmikroskop sichtbare Fasern. Röhrenbildung wurde dabei nicht beobachtet.

Im Fall der Wasserstoffanaloga **3** und **4** (Konzentration der Dispersionen bis zu 20 Gew.-%) konnten dagegen keine supramolekularen Verbände – weder sphärische noch langgestreckte – mit Licht- oder Elektronenmikroskopie beobachtet werden. Auch in Dispersionen von **5**, dem Amphiphil, dessen CMC der von **2** ähnelt, wurden keine Fasern gefunden. Dies beweist, daß die fluoriierte Kette den entscheidenden Einfluß auf die Strukturierung der Amphiphile zu supramolekularen Verbänden hat.

Die Faserbildung aus fluoriierten Amphiphilen unterscheidet sich von der aus Bolaamphiphilen (Arborolen), in denen die Wechselwirkungen zwischen einer großen Zahl von Amidgruppen die polaren Kopfgruppen so eng aneinander binden, daß der hydrophobe Effekt vernachlässigbar wird^[18]. Fasern aus Arborolen bilden sich durch bevorzugte Kopf-Kopf-Wechselwirkungen, was einen Kontakt zwischen den hydrophoben Oligomethylenketten fast unmöglich macht. Das Gegenteil ist bei den hier untersuchten Amphiphilen der Fall; hier treten Wechselwirkungen primär zwischen den fluoriierten Ketten auf.

Bei der bevorzugten Bildung von Fasern mag, wie für polymerisierbare Phospholipide diskutiert^[3], zusätzlich zum starken hydrophoben Charakter auch die all-*trans*-Konformation der fluoriierten Ketten^[19] eine Rolle spielen.

Eingegangen am 27. Januar 1994 [Z 6650]

- [1] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1982; G. Gregoriadis, *Liposomes as Drug Carriers. Recent Trends and Progress*, J. Wiley, Chichester, 1988; H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 1988, 100, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 113–158; G. Gregoriadis, *Liposome Technology*, Vol I, II, III, 2. Aufl., CRC, Boca Raton, FL, 1993.
- [2] J. H. Fuhrhop, *Chem. Rev.* 1993, 93, 1565–1582; T. Kunitake, *Angew. Chem.* 1992, 104, 692–709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 709–726.
- [3] J. M. Schnur, *Science* 1993, 262, 1669–1675.
- [4] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1304–1319.
- [5] J. H. Fuhrhop, P. Schnieder, J. Rosenberg, E. Boekma, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3387–3390.
- [6] J. H. Fuhrhop, S. Svenson, *Surfactant Sci. Ser.* 1991, 23, 273–299.
- [7] J. H. Fuhrhop, P. Schnieder, E. Boekma, W. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2861–2867.
- [8] N. Nakashima, S. Asakuma, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 509–510; T. Imae, Y. Takahashi, H. Muramatsu, *ibid.* 1992, 114, 3414–3419.
- [9] H. Yanagawa, Y. Ogawa, H. Furuta, K. Tsuno, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4567–4570.
- [10] P. Papahadjopoulos, W. J. Vail, K. Jacobson, G. Poste, *Biochim. Biophys. Acta* 1975, 394, 483–491.

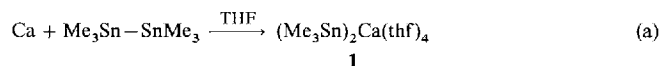
- [11] a) P. Yager, P. E. Schoen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1984, 106, 371–381; b) J. M. Schnur, R. Price, P. Schoen, P. Yager, J. M. Calvert, J. Georger, A. Singh, *Thin Solid Films* 1987, 152, 181–206.
- [12] M. P. Krafft, F. Giulieri, J. G. Riess, *Angew. Chem.* 1993, 105, 783–785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 741–743.
- [13] J. G. Riess, *Colloids Surf.* 1994, 84, 33–48.
- [14] M. P. Krafft, P. Vierling, J. G. Riess, *Eur. J. Med. Chem.* 1991, 26, 545–550.
- [15] M. P. Krafft, J. P. Rolland, P. Vierling, J. G. Riess, *N. J. Chem.* 1990, 14, 869–875.
- [16] Die kritischen Konzentrationen für die Micellenbildung (CMCs) betrugen 0.9 · 10⁻⁴ M bei 25 °C für **2** und 0.3 · 10⁻⁴ M bei 50 °C für **5**. M. P. Krafft, F. Giulieri, *Colloids Surf.* 1994, 84, 121–127.
- [17] Zusätzliche Beweise für das Vorhandensein einer internen wäßrigen Domäne ergaben sich aus Carboxyfluorescein-Einschluß- und -Freisetzungsexperimenten.
- [18] G. R. Newkome, G. R. Barker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, L. E. Rogers, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. M. R. Murray, B. Philipps, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8458–8465.
- [19] C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature* 1954, 174, 549–551.

Synthese und Molekülstruktur von Calciumbis(trimethylstannanid) · 4 THF **

Matthias Westerhausen *

Bei der Cokondensation von Calcium mit Trimethylsilyl-trimethylstannan und der anschließenden Umsetzung mit Brombenzol und Wasser isolierten Mochida und Yamanishi^[1] als Hydrolyseprodukte von Me₃Si-Ca-SnMe₃ vor allem Hexamethyldisiloxan, Trimethylstannan, Hexamethyldistannan und Hydroxy(trimethyl)stannan; die Autoren erhielten jedoch bei einem in Abwesenheit von Calcium durchgeführten Kontrollexperiment ebenfalls Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldistannan und Hydroxy(trimethyl)stannan. Stannanide von Calcium haben sich allerdings bereits als Polymerisationsstarter für die Synthese von Polyacrylnitril bewährt^[2]; ein spektroskopischer Nachweis gelang bisher jedoch nur für Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid} · 2DME mit solvensgetrennten Ionen^[3].

Bei der heterogen geführten Reaktion von Calcium mit Hexamethyldistannan in THF isoliert man nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur entsprechend Gleichung (a) das Insertionsprodukt Calcium-bis(trimethylstannanid) · 4 THF **1**, das aus einem Lösungsmittelgemisch von THF und *n*-Pentan umkristallisiert wird.



In geringem Anteil bildet sich bei dieser Reaktion entsprechend Gleichung (b) auch Calcium-bis{tris(trimethylstannyl)stannanid} · 4 THF **2**, da sowohl das Calcium als auch die bereits gebildete Verbindung **1** um noch vorhandenes Hexamethyldistannan konkurrieren. (Die analoge Reaktion von Lithium-trimethylstannanid mit Me₃Sn-SnMe₃ wurde bereits mechanistisch aufgeklärt^[4].) Die in Tabelle 1 zusammengestellten

[*] Dr. M. Westerhausen

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/685-4241

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. J. Weidlein für hilfreiche Diskussionen und Dr. W. Schwarz für die Sammlung des Datensatzes.