

Die Strukturen von **1**, **2** und einem zu **2** analog aufgebauten Blei-1,2-glycerolat<sup>[8]</sup> unterstreichen die Möglichkeit, mit Polyolatoliganden Bauelemente aus Oxidstrukturen – hier der PbO-Modifikationen – zu manipulieren. Im Koordinationspolymer **2** sind PbO-Schichten zu Bändern zerlegt, in **1** dagegen erfährt das Baumotiv des Feststoffs durch die Anordnung zum Ring eine Variation, die über das Herausschälen eines im Feststoff vorgegebenen Verknüpfungsmusters hinausgeht<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

3.31 g (10.0 mmol) Blei(II)-nitrat und 2.00 g (1.54 mmol)  $\gamma$ -CD werden in 15 mL Wasser gelöst. Bei Zugabe von 20 mL 1 M NaOH bildet sich eine farblose Gallerte; beim Erwärmen auf 75 °C entsteht eine klare Lösung, aus der farblose, stark lichtbrechende Kristalle von **1** ausfallen. Eine entwässerte Probe zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 210 °C.

Eingegangen am 18. April 1994 [Z 6857]

- [1] a) W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm (*Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 884–887) zeigen ein Beispiel mit Cellulose; b) *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials* (Hrsg.: J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittman, M. Zeldin, B. Currell), Plenum, New York, **1990**, c) C. E. Carraher, D. Gill, Y. Naoshima, M. Williams in Lit. [1 b], S. 319–326, sowie Y. Naoshima, C. E. Carraher in Lit. [1 b], S. 327–334, beschreiben metallhaltige Stärkeverbindungen.
- [2] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744.
- [3] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854.
- [4]  $C_{96}H_{128}O_{30}Pb_{16} \cdot 20 H_2O$ ,  $M_r = 6237.5$ , Kristallgröße  $0.15 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1$ ;  $a = 20.309(2)$ ,  $b = 18.884(2)$ ,  $c = 21.647(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.350(10)^\circ$ ,  $V = 8251.0(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.5107(4) \text{ g cm}^{-3}$ ; Stoe-IPDS-Flächendetektor,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), Raumtemperatur;  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ , 62767  $hkl$  gemessen, 31256  $hkl$  unabhängig und berücksichtigt, 25762  $hkl$  mit  $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ , Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 16.35 \text{ mm}^{-1}$ ), Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen  $F^2$  (SHELXL), 935 Parameter, H-Atome an C in berechneten Lagen mit gemeinsamem U,  $wR(F^2) = 0.146$ ,  $R(F)_{\text{av.}} = 0.058$ ,  $S = 1.095$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.1 \text{ e \AA}^{-3}$ , Auswertung und Darstellung mit PLATON und SCHAKAL. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400811 angefordert werden. – Röntgenographischer Wassergehalt: 19.3  $H_2O$  pro Formeleinheit auf 21 zum Teil nicht vollständig besetzten Punktlagen; analytischer Wassergehalt aus dem Masseverlust bei fünfständigem Erhitzen auf 110 °C im Ölpumpenvakuum: 19.7  $H_2O$ .
- [5] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] Von J. Burgess (*Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, **1978**, S. 290–304) ist als Beispiel die Bildung des  $[AlO_4\{Al(OH)_2\}_{12}]^{7-}$ -Ions in schwach saurer Lösung beschrieben, dessen  $\mu$ -Oxo-Liganden nach Zugabe einer ausreichenden Basenmenge im  $[Al(OH)_4]^-$ -Ion protoniert vorliegen.
- [7] a) K. Burger, L. Nagy in *Biocoordination Chemistry* (Hrsg.: K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, **1990**, S. 236–283, 236; b) D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225, 178.
- [8] H.-L. Keller, H.-J. Riebe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *550*, 102–108.
- [9] Einen Einstieg in die hier nicht diskutierte Nutzung von Bleialkoxiden für die Entwicklung bleihaltiger Supraleiter und anderer oxidischer Bleikeramiken bietet S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4640–4646.

## Herstellung höchstgeordneter flüssigkristalliner Phasen durch Komplexbildung von Polyacrylsäure mit kationischen Tensiden

Markus Antonietti\* und Jürgen Conrad

Ionische Tenside bilden mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten spontan Anlagerungskomplexe, die aus wässriger Lösung ausfallen. Für die Entstehung dieser Komplexe sind Nachbargruppeneffekte wichtig, die schon bei sehr kleinen Konzentrationen wirksam werden; die Bildung erfolgt nach einem Reißverschlußmechanismus hoch kooperativ, und die Stöchiometrie dieser Komplexe ist – bezogen auf ihre Ladung – in den meisten Fällen 1:1<sup>[1–3]</sup>.

Erst neuerdings wurden jedoch die Eigenschaften solcher Komplexe in nichtwässrigen Lösungsmitteln und im Festkörper untersucht. Dabei zeigte das System Poly(*n*-alkyltrimethylammoniumstyrolsulfonat) hochgeordnete lamellare Strukturen, wobei durch die Variation der Kettenlänge der Alkylgruppen offensichtlich verschiedene Phasenmodifikationen durchlaufen werden<sup>[4]</sup>. Treibende Kraft für das Auftreten dieser Phasen ist die Unverträglichkeit zwischen ionischem Rückgrat und Alkylseitenketten, die Amphotropie des Systems. Wir stellen nun mit der Komplexbildung an Polyacrylsäure als Rückgratkette ein System vor, bei dem durch sterische Effekte eine parallele Orientierung der *n*-Alkyl-Ketten und die darauf aufbauenden Schichtstrukturen nicht möglich sind. Dieses polymere System hat somit erstmalig noch differenziertere Phasenstrukturen.

Der durch einfaches Mischen entstehende Polyelektrolyt-Tensid-Komplex PAA- $C_{12}$  aus Polyacrylsäure und Dodecyltrimethylammoniumchlorid ist ein hochelastisches, verformbares Material, welches schon ungereckt als gegossener Film unter dem Polarisationsmikroskop stark doppelbrechende Domänen im Größenbereich weniger Mikrometer aufweist. Bei Dehnung verfestigt sich das Material unter Dehnungshalsbildung; gleichzeitig steigt die Größe der doppelbrechenden Domänen bis in den Millimeterbereich an. Die beobachteten Effekte sind dabei nicht temperaturabhängig, d. h., die Struktur bleibt bis zur Materialzerstörung unverändert erhalten. Abbildung 1 zeigt die polarisationsmikroskopische Aufnahme einer nur leicht gedehnten Probe, die Abbildungen 2 und 3 das Weitwinkel- bzw. Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm der unverstreckten Probe.

Die Weitwinkel-Röntgendaten zeigen, daß es sich bei PAA- $C_{12}$  lokal um ein amorphes, ungeordnetes Material handelt.



Abb. 1. Polarisationsmikroskopische Aufnahme von PAA- $C_{12}$  bei einer Dehnung von  $\lambda = 1.5$ .

[\*] Prof. Dr. M. Antonietti, J. Conrad  
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Kantstraße 55, D-14513 Teltow  
Telefax: Int. + 3328/46-204

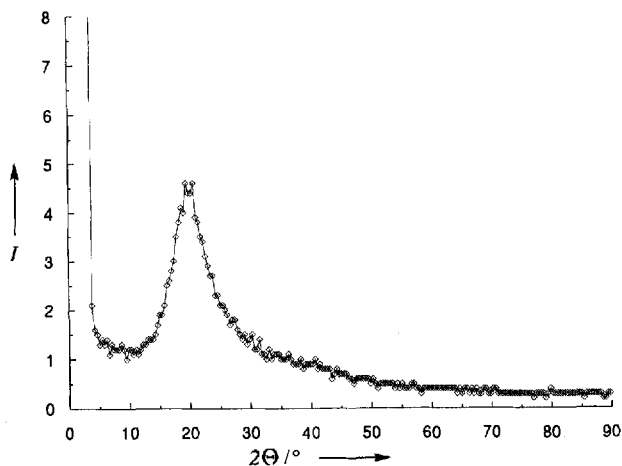


Abb. 2. Weitwinkel-Diffraktogramm von PAA-C<sub>12</sub>,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ .  $I$  = Intensität (counts per second).

Dabei ist der beobachtete Peak deutlich breiter als beim analogen Polystyrolsulfonat-Derivat, was für eine höhere Unordnung oder eine nichtlamellare Anordnung der Alkylseitenketten spricht.

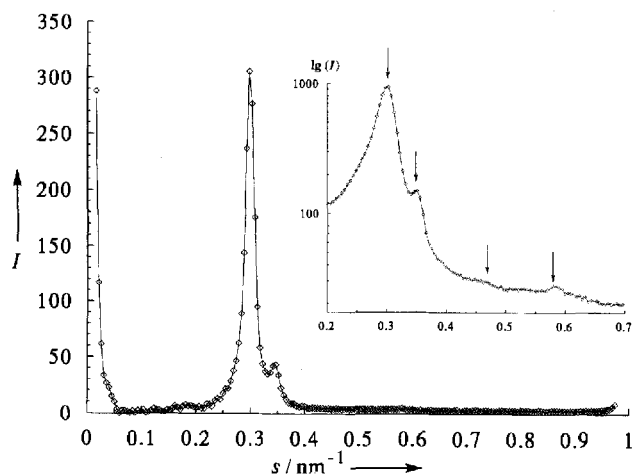


Abb. 3. Kleinwinkel-Diffraktogramm von PAA-C<sub>12</sub>, der Streuvektor ist definiert als  $s = 2 \sin \Theta / \lambda$ . Für die bessere Sichtbarkeit der höheren Beugungsordnung ist die logarithmische Auftragung des unverschmierten Spektrums eingefügt.  $I$  = Intensität (counts per second).

Das Kleinwinkel-Diffraktogramm zeigt eine Reihe außergewöhnlich schmaler Streupeaks, welche für die Existenz einer hochgeordneten flüssigkristallinen Struktur sprechen. Aus einer logarithmischen Auftragung und der Streuung an der gedehnten Probe kann eine Peakfolge von 1:1.16:1.63:2 identifiziert werden, was einem kubisch flächenzentrierten Gitter entspricht. Aus der Absolutlage der Peaks ergibt sich eine Zellengröße von 5.80 nm.

Offensichtlich bildet also auch der einfache Polyelektrolyt-Tensid-Komplex Poly(dodecyltrimethylammoniumacrylat) PAA-C<sub>12</sub> spontan amphiotrope flüssigkristalline Strukturen mit sehr hoher Ordnung aus. Im Gegensatz zu den analogen Polystyrolsulfonat-Derivaten, die im wesentlichen lamellar geschichtet vorliegen, kann man PAA-C<sub>12</sub> auf Grund des optischen und mechanischen Verhaltens eine Zylindermorphologie zuordnen, bei der die ionischen Rückgratketten in einer kontinuierlichen Alkylmatrix eingelagert sind.

Schwierigkeiten bereitet dabei der durch die Kleinwinkel-Röntgenstreuung festgelegte Symmetrietyp (kubisch-flächenzentriert, FCC), der mit einer Zylindersymmetrie scheinbar nicht in Einklang zu bringen ist.

Eine mögliche Erklärung, die ohne umfangreiche Modellierung des Elektronendichteprofiles für das konkrete System jedoch spekulativ bleibt, wären periodische Dickschwankungen der Zylinder, wobei die Schwankungen auf Grund der Inkompressibilität stark koppeln und FCC-Symmetrie aufweisen (Abbildung 4).

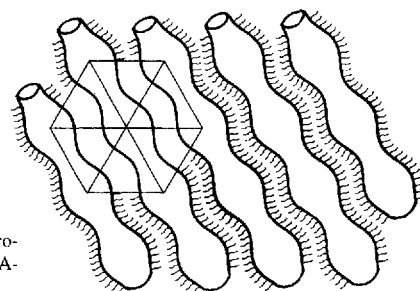


Abb. 4. Modell der amphiotrophen Phasenstruktur von PAA-C<sub>12</sub>.

Solche hochkorrelierten Dickschwankungen, besonders bei lamellaren Strukturen, sind nicht ungewöhnlich, sondern von lyotropen Tensidphasen<sup>[5, 6]</sup> oder – auf einer anderen Längenskala – von Blockcopolymeren im Festkörper<sup>[7, 8]</sup> bekannt. Sie entstehen durch die unterschiedliche Packung von Alkylkette und Rückgrat und werden auch mit dem Begriff „Frustration“ bezeichnet<sup>[9]</sup>.

Das zuvor aufgeführte Strukturmodell steht, im Gegensatz zu einem einfachen FCC-Gitter, auch in Einklang mit der polymeren Natur des Rückgrats, die eine ausgedehnte Ionenphase bedingt. Die relativen Phasenvolumina von disperser Ionenphase und Alkylmatrix sind bei PAA-C<sub>12</sub> mit ca. 0.3 zu 0.7 genau in dem Bereich, in dem auch bei Blockcopolymeren die Zylindermorphologie zu beobachten ist. Die Größe der Elementarzelle ist in diesem Modell 5.8 nm, der Abstand der Fluktuationen entlang der Kette 4.10 nm.

Aus der Gitterkonstanten und den relativen Phasenvolumina (durch die Stöchiometrie vorgegeben) kann bei den vorliegenden Komplexen der mittlere Durchmesser eines Zylinders zu ca. 2.1 nm abgeschätzt werden. Daraus wiederum läßt sich die Zahl von Polymerketten pro Zylinderquerschnitt berechnen. Bei einer gestreckten Konformation der Ketten ergibt sich hierbei die Maximalzahl von fünf. Durch die Dickenfluktuationen und die Kettenfaltung benötigt man eine entsprechend kleinere Zahl, wobei aus sterischen Gründen eine Zahl um zwei oder drei wahrscheinlich ist. Interessanterweise lägen damit die Ketten als eine Art „Spinnfaden“ nahezu gestreckter Polymerketten vor (Abb. 5), eine Morphologie, die bisher nur ihre Entsprechung in der Natur findet<sup>[10]</sup> und kein synthetisches Analogon hat.



Abb. 5. Lage der Polymerketten in der zylindrischen Phase.

Zur weiteren Strukturaufklärung von PAA-C<sub>12</sub>- bis PAA-C<sub>18</sub>-Komplexen sind elektronenmikroskopische und struktursensitive Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen geplant. Das hier vorgestellte Bauprinzip der Polyelektrolyt-Komplexbildung läßt noch weite Variationsmöglichkeiten of-

fen. So kann durch Änderung des Polyelektrolyten (Ladungsabstand, Molvolumen, Hydrophobie, Glaspunkt) oder des Seifenmoleküls (Länge, Zahl der Schwänze, Funktionalität, platten- oder scheibenartiger Aufbau) wahrscheinlich eine weite Fülle möglicher Morphologien realisiert werden. In Anbetracht der preiswerten und großtechnisch erhältlichen Ausgangskomponenten und des einfachen Zugangs zu diesem System der Selbstorganisation darf man auf die weitere Entwicklung dieser Materialklasse sehr gespannt sein.

### Experimentelles

5.0 g Polyacrylsäure (Aldrich,  $M_n \approx 250.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) werden in 200 mL Wasser gelöst und mit NaOH in das Natriumsalz überführt. Unter Rühren werden 24 g Dodecyltrimethylammoniumchlorid (Aldrich) in 200 mL Wasser zugetropft.

Der ausgefallene rohe Komplex enthält noch größere Mengen überschüssiges Tensid, Salz und Wasser. Zur Reinigung wird der Komplex in 2-Butanol gelöst und zu dieser Lösung vorsichtig Wasser gegeben, bis es zur Phasenseparation in eine komplexreiche Gelphase und eine Wasserphase kommt. Die Wasserphase ist reich an Salz und nicht umgesetztem Tensid. Nach deren Entfernen wird die Sol-Gel-Separation wiederholt, bis in der Wasserphase mit Silbernitrat kein Chlorid mehr nachgewiesen werden kann. Die Gelphase kann direkt im Vakuum in Dünnschicht eingedampft werden.

Die Elementaranalyse des Komplexes zeigt minimale Restgehalte an Natrium- und Chlorid-Ionen an ( $< 0,01\%$ ). Aus diesem Grund kann sowohl die Anwesenheit von Salz und freiem Tensid (durch die Cl-Bestimmung) als auch die von nicht umgesetzten Acrylsäureeinheiten (durch die Na-Bestimmung) ausgeschlossen werden; der reine 1:1-Komplex wird erhalten. Nach Vakuumtrocknen (24 h,  $60^\circ\text{C}$ ) sind durch hochaufgelöste Festkörper-NMR-Spektroskopie auch Butanol und Wasser als Filmbestandteile auszuschließen; letzteres wird zwar unter Umgebungsbedingungen in geringen Mengen wieder in den Film aufgenommen, dies beeinflusst jedoch die beschriebenen Effekte nicht.

Eingegangen am 11. März,  
veränderte Fassung am 4. Mai 1994 [Z 6749]

- [1] E. D. Goddard, *Colloids Surf.* **1986**, *19*, 301.
- [2] K. Hayagawa, J. P. Santerre, J. C. T. Kwak, *Macromolecules* **1983**, *16*, 1642.
- [3] K. Hayagawa, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3866; *ibid.* **1983**, *87*, 506.
- [4] M. Antonietti, J. Conrad, A. Thünemann, *Macromolecules*, eingereicht.
- [5] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1989**.
- [6] J. M. Scddon, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, 1031.
- [7] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [8] K. Almdal, K. A. Koppi, F. S. Bates, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1743.
- [9] P. G. de Gennes, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, 1.
- [10] E. Sackmann, *Macromol. Chem. (Oxford)* **1994**, *195*, 7.

## $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_\infty^+[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ – die erste Verbindung mit einer Tetraederhelix als Bauelement\*\*

Hans Hartl\* und Farbod Mahdjour-Hassan-Abadi

Die große Strukturvielfalt bei Iodocupraten(I)  $[\text{Cu}_x\text{I}_y]^{(y-x)-}$  ist zum einen darauf zurückzuführen, daß  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in diesen Verbindungen sowohl trigonal-planar als auch tetraedisch koordiniert sein kann, zum anderen darauf, daß neben Ecken- und Kantenverknüpfung von  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern auch die ungewöhnliche Tetraederflächenverknüpfung möglich ist. Die Flächenverknüpfung

von  $\text{MX}_4$ -Tetraedern wurde lange Zeit für unwahrscheinlich gehalten, weil sich dabei die Tetraederzentren sehr nahe kommen<sup>[1]</sup>. Bei unverzerrten  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern mit einer mittleren Kantenlänge von  $4.40 \text{ \AA}$  wären das Cu-Cu-Abstände von nur  $1.81 \text{ \AA}$ . In den bisher gefundenen Iodocupraten(I) mit Flächenverknüpfung weichen die Cu-Atome so weit aus den Tetraederzentren aus, daß Cu-Cu-Abstände von  $2.45\text{--}2.53 \text{ \AA}$  erreicht werden (Cu-Cu-Abstand in metallischem Kupfer:  $2.56 \text{ \AA}$ ). Wurden die ersten Iodocuprate(I) mit Tetraederflächenverknüpfung noch als exotische Ausnahmen betrachtet<sup>[2]</sup>, so kann man heute feststellen, daß diese Art der Polyederverknüpfung zwar eine Besonderheit der Strukturchemie von Iodocupraten(I) ist, es dort aber inzwischen zahlreiche Beispiele für sie gibt. Neben zwei, drei und fünf flächenverknüpften  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern<sup>[3]</sup> sind auch unendliche Tetraederketten mit Flächenverknüpfung bekannt. In  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_\infty^+[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$  sind Einheiten von zwei und in  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_\infty^+[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$  solche von drei flächenverknüpften  $\text{CuI}_4$ -Tetraedern über gemeinsame Kanten zu Ketten verbunden<sup>[3,4]</sup>. Abgesehen von den Beispielen bei Iodocupraten(I) sind bisher nur noch zwei Anionen mit flächenverknüpften  $\text{MX}_4$ -Tetraedern bekannt: Heptabromopentacuprat(I)  $[\text{Cu}_5\text{Br}_7]^{2-}$ <sup>[5]</sup> und das zweikernige Pentathiolatodibocaltat  $[\text{Co}_2(\text{SC}_3\text{H}_7)_5]^{16-}$ <sup>[6]</sup>.

Mit dem Problem, Tetraeder über gemeinsame Flächen zu verknüpfen, haben sich in der Vergangenheit wiederholt Wissenschaftler unterschiedlicher Fachrichtungen und auch Künstler befaßt. Ein Beispiel dafür ist die schon von A. H. Boerdijk<sup>[7]</sup> beschriebene und von Buckminster-Fuller<sup>[8]</sup> als „Tetrahelix“ bezeichnete Kette aus flächenverknüpften Tetraedern (siehe Abb. 1). Dieser Kette hat man in Anlehnung an quasiperiodi-

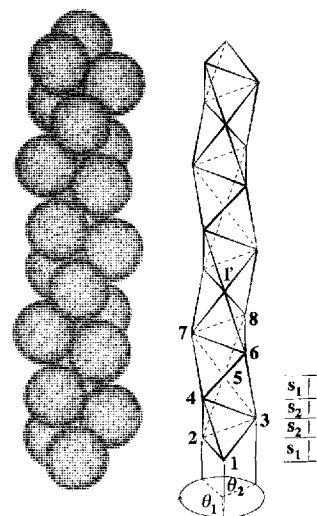


Abb. 1. Iod-Tetraederhelix in  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_\infty^+[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ . Links: Kugelmodell. Rechts: Polyederdarstellung; die Twistwinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  betragen  $138.2$  bzw.  $131.8^\circ$ , die Steigungsparameter haben die Werte  $s_1 = 0.348$  und  $s_2 = 0.309$  (für Einzeleinheiten siehe Text).

sche Strukturen den Namen Bernal-Spirale gegeben, da sie einen irrationalen Twistwinkel (siehe unten) und damit eine unendliche Translationsperiode in Kettenrichtung besitzt. Vor wenigen Jahren sind Bandstrukturrechnungen für hypothetische Verbindungen mit dieser helicalen Struktur, unter anderem für  $\text{CuI}$ , durchgeführt worden<sup>[9]</sup>. Eine reale Verbindung mit einer Tetraederhelix als Strukturelement war aber bisher nicht bekannt. Um so größer war die Überraschung, als wir entdeckten, daß in  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_\infty^+[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$  die  $\text{CuI}_4$ -Tetraeder des Anions in Form dieser Tetraederspirale vorliegen.

Der Aufbau der Tetraederhelix kann folgendermaßen beschrieben werden (Abb. 1): Legt man eine Tetraederecke (im

[\*] Prof. Dr. H. Hartl, Dr. F. Mahdjour-Hassan-Abadi  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

[\*\*] Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I), 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. Dr. Roald Hoffmann danken wir für einen wertvollen Hinweis, Herrn Dipl.-Chem. F. Schröder für die Durchführung der DSC-Messungen. – 15. Mitteilung: M. Hoyer, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 45–50.