

Experimentelles

Zu 1.0 mmol 4H-1-Benzothiopyran-4-on **5** spritzt man unter Argon 1.5 mmol (1.5 Äquiv.) Trifluormethansulfonsäuretrialkylsilylester und erhitzt ohne zu röhren 1 h auf 70 °C. Anschließend läßt man abkühlen, gibt nacheinander 2 mL Dichlormethan, 2,0 mmol 2,6-Lutidin, 0,6 mmol (0,6 Äquiv.) Trifluormethansulfonsäuretrialkylsilylester und eine Lösung von 1,3–1,5 mmol des α,β -ungesättigten Ketons **6** in 2 mL Dichlormethan zu und erhitzt unter Rückfluß. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) läßt man die Reaktionslösung abkühlen, versetzt dann mit 10 mL eiskalter 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und extrahiert zügig mit dreimal 10 mL eiskaltem Dichlormethan. Bei der gesamten Aufarbeitung muß unter Argon gearbeitet werden. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und Einengen erhält man das Rohprodukt, das durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (50 g) gereinigt wird. Durch anschließende Umkristallisation werden die Verbindungen **4** analysenrein isoliert.

Eingegangen am 22. Juli 1994 [Z 7153]

Stichworte: Anellierungen · Kaskadenreaktionen · Schwefelverbindungen

- [1] Übersichtsartikel: a) L. I. Belen'kii in *Chemistry of Organosulfur Compounds* (Hrsg.: L. I. Belen'kii), Ellis Horwood, Chichester, 1990, S. 193; b) T.-Y. Luh, Z.-J. Ni, *Synthesis* **1990**, 89; c) F. S. Guziec, Jr., L. J. Sanfilippo, *Tetrahedron* **1988**, 44, 6241.
- [2] Übersichtsartikel: L. A. Damani, *Sulphur-Containing Drugs and Related Organic Compounds*, Ellis Horwood, Chichester, 1989; b) A. Yoshida, K. Oda, T. Kassai, T. Koga, K. Hasegawa (Sankyo), *PCT Int. Appl. WO 93/06096*, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, 119, 180658c]; c) J. M. Ford, E. P. Bruggemann, I. Pastan, M. M. Gottesman, W. N. Hait, *Cancer Res.* **1990**, 50, 1748; d) I. Okabayashi, N. Murakami, K. Sekiya, *J. Heterocyclic Chem.* **1989**, 26, 635; e) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 288; f) K.-H. Pfoertner, M. Voelker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 527; g) K.-H. Pfoertner, *ibid.* **1991**, 523; h) W. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1119; i) C. H. Chen, J. L. Fox (Eastman Kodak), *Eur. Pat. Appl. EP 330444*, **1989** [*Chem. Abstr.* **1990**, 112, 138909r]; j) S. Kimura, Y. Nakamura, S. Kurimoto, K. Motouchi (Sankyo Chemical), *Ger. Offen. DE 2707784 A1*, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, 87, 203075x].
- [3] a) Übersichtsartikel über die Synthese sechsgliedriger S-Heterocyclen: J. Kuthan, P. Šebek, S. Böhm in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 59 (Hrsg.: A. R. Katritzky), Academic Press, San Diego, **1994**, S. 179; R. Livingstone in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. 4, Part E (Hrsg.: M. F. Ansell), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 398; A. H. Ingall in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, **1984**, S. 885; b) R. Armer, M. J. Begley, P. J. Cox, A. Persad, N. S. Simpkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 3099, 3105; c) C. W. Greengrass, J. A. Hughman, P. J. Parsons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 889.
- [4] Übersichtsartikel über 1-Benzothiopyrylium-Salze: a) I. Stahl, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952 – Bd. E7a, Teil 1, *Heterene II*, S. 205; b) D. C. Dittmer, B. H. Patwardhan in *The Chemistry of the Sulphonium Group* (Hrsg.: C. J. M. Stirling, S. Patai), Wiley, Chichester, **1981**, S. 470.
- [5] a) S. Watanabe, H. Nakazumi, S. Kado, K. Maeda, T. Kitao, *J. Chem. Res. Synop.* **1990**, 50; b) S. Watanabe, H. Nakazumi, K. Maeda, T. Kitao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 421.
- [6] a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131; b) H. M. R. Hoffmann, *ibid.* **1992**, 104, 1361 bzw. **1992**, 31, 1332; c) T.-L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley, New York, **1992**; d) H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 1133.
- [7] a) F. Krollpfeiffer, H. Schultze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 1819; b) P. R. Giles, C. M. Marson, *Aust. J. Chem.* **1992**, 45, 439.
- [8] A. I. Kipriyanov, A. A. Tolmachev, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1959**, 29, 2828.
- [9] Übersichtsartikel über Trialkylsilylperfluoralkansulfonate: G. Simchen in *Advances in Silicon Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. L. Larson), JAI Press, Greenwich, **1991**, S. 189.
- [10] Übersichtsartikel: a) F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, New York, **1990**; b) P. Brownbridge, *Synthesis* **1983**, 1, 85; c) E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1981**.
- [11] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401508 angefordert werden.
- [12] Die Reaktion wurde nach 50 % Umsatz abgebrochen. Nach Flash-Chromatographie an Kieselgel (Ether/Petrolether 1/30) wurden 50 % des nicht-umgesetzten **2e**, 19 % des all-cis-Thioxanthons *rac*-**4e** und 16 % *rac*-**9e** isoliert.

Strukturbestimmung im Grenzbereich zwischen Monoschichten und dreidimensionalen Kristallen; eine Untersuchung nanokristalliner Aggregate von α,ω -Docosandiol an der Grenzfläche Wasser-Luft mit Röntgenbeugung unter streifendem Einfall**

Jaroslaw Majewski, Ron Edgar, Ronit Popovitz-Biro, Kristian Kjaer, Wim G. Bouwman, Jens Als-Nielsen, Meir Lahav und Leslie Leiserowitz*

Das Verständnis und die Kontrolle der Bildung dreidimensionaler (3D) Kristallisatonskeime ist von wesentlicher Bedeutung in der Grundlagen- und angewandten Forschung. Dazu ist die direkte Beobachtung der primär gebildeten, strukturierten Aggregate, die schließlich zu makroskopischen Kristallen führen können, wichtig. Vom kristallographischen Standpunkt aus stellen solche Keime wegen ihrer komplexen Beugungsmuster, die durch eine eingeschränkte Periodizität in bestimmten Richtungen und durch Fehlordnungen hervorgerufen werden, eine Herausforderung dar.

Schon früher wurde gezeigt, daß Amphiphile und Bolaamphiphile^[1] spontan zu kristallinen Multischichten aggregieren, wenn sie unter Oberflächen-Nulldruck auf einer Wasser- oder Formamidoberfläche gespreitet werden. Ihre Packungsanordnung wurde jedoch nicht bestimmt^[2–4]. Wir berichten nun über die Anwendung der Synchrotron-Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GID) zur Bestimmung der Packungsanordnung in kristallinen Aggregaten aus dem Bolaamphiphil α,ω -Docosandiol, das auf einer Wasseroberfläche gespreitet wurde und mehr als eine Schichtdicke aufwies^[5]. Dieses Vorgehen bietet drei besondere Vorteile: Dadurch, daß die Schicht durch die Wasseroberfläche eingegrenzt wird, werden den Molekülen bestimmte physikalische Randbedingungen aufgezwungen; diese fördern durch die Verringerung der Zahl der Freiheitsgrade die Selbstaggregation und ermöglichen so die Bildung stabiler Cluster. Darüber hinaus ist die Eindringtiefe der Röntgen-Strahlen im GID-Experiment nahezu auf die Oberflächenschicht begrenzt; dadurch werden Hintergrundsignale aus der darunterliegenden Phase effektiv verhindert^[5]. Schließlich konnte mit der GID-Methode die Hemmung des Wachstums von Multischichtkristallen untersucht werden, die durch die Zugabe von Hilfsmolekülen zur Spreitlösung erreicht wurde und die zur Bildung einer Monoschichtphase führte.

Für die GID-Untersuchungen wurden die langketigen Diole HO(CH₂)_nOH zum einen wegen ihrer Fähigkeit, als Kristallisationskeime zu wirken, ausgewählt^[6], zum anderen, weil ihre Kristallstruktur aufgeklärt werden kann, wenn man das Packungsverhalten und die Voraussetzungen für die Bildung von Wasserstoffbrücken berücksichtigt. Die GID-Daten für HO(CH₂)₂₂OH (α,ω -Docosandiol, C₂₂-Diol) wurden bei nicht-nachweisbarem Oberflächendruck und 70, 100 oder 200 % der für eine Monolage erforderlichen Bedeckung gemessen^[7, 8]. Abbildung 1a zeigt die Bragg-Reflexe einer GID-Pulveraufnahme des C₂₂-Diols. Die *q_z*-Breiten ihrer *z*-Komponenten (Abb. 1b) passen zu Kristalliten mit einer mittleren Dicke von zwei Mole-

[*] Prof. Dr. L. Leiserowitz, J. Majewski, R. Edgar, Dr. R. Popovitz-Biro, Prof. Dr. M. Lahav
Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
76100 Rehovot (Israel)
Telefax: Int. + 972-8-344138

Dr. K. Kjaer, Dr. W. G. Bouwman, Prof. J. Als-Nielsen
Department of Physics, Risø National Laboratory
DK-4000 Roskilde (Dänemark)

[**] Wir danken der Minerva Stiftung, München, für finanzielle Unterstützung.

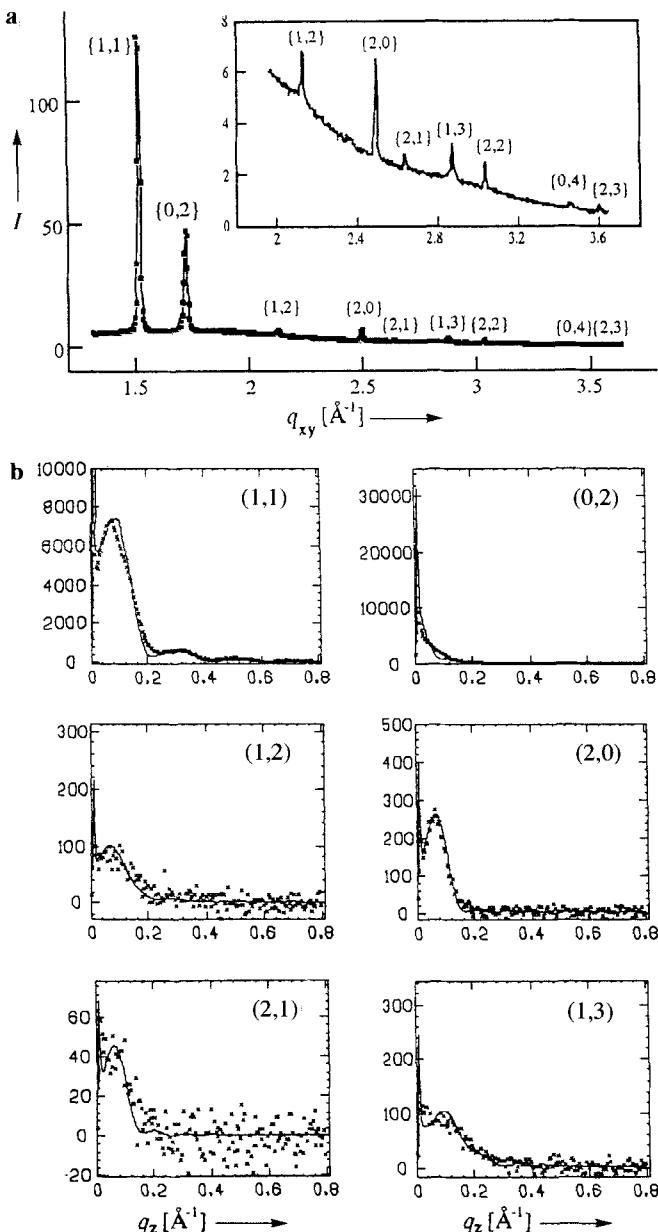
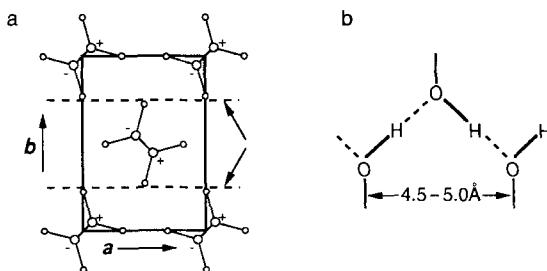


Abb. 1. a) Bragg-Reflexe einer GID-Pulveraufnahme des C₂₂-Diols auf Wasser, gemessen bei einer Bedeckung von 200% unter der Annahme einer Monolage. Der Einschub zeigt vergrößert die Reflexe höherer Ordnung. Die Reflexe wurden durch Abrastern entlang des horizontalen Streuvektors q_{xy} und durch Integration der Intensität entlang des vertikalen Streuvektors q_z erhalten. I in 1000 Zählereignissen. b) Beobachtete (x) und berechnete (durchgezogene Linien) Intensitätsprofile der z-Komponenten der Bragg-Reflexe des C₂₂-Diols (es sind sechs der neun Reflexe gezeigt), die durch die Aufzeichnung der Intensitätsverteilung entlang q_z , während der Integration der zugehörigen Bragg-Reflexe in q_{xy} erhalten wurden. Die Anpassung wurde für die in Abb. 3 gezeigte und im Text beschriebene Packungsanordnung der Doppelschicht vorgenommen. Auf der Ordinate ist jeweils die relative Intensität aufgetragen.

küllagen^[9]. Die Positionen der Bragg-Reflexe bei $q_{xy} = 1.52$ und 1.72 \AA^{-1} ($q_{xy} = 2\pi/d$, wobei d der Abstand zwischen zwei Beugungsebenen ist) ergeben eine rechteckige Elementarzelle mit $a = 5.04$ und $b = 7.30 \text{ \AA}$, so daß die beiden Reflexe mit {1,1} bzw. {0,2} indiziert werden können. Die ermittelten Gitterkonstanten sind ein eindeutiger Beweis dafür, daß sich die Kohlenwasserstoffketten (in all-trans-Konformation) in Form eines Fischgrätmusters^[10] anordnen, das durch eine Gleitspieglebene in der Elementarzelle hervorgerufen wird.

Die Intensitätsprofile der z-Komponenten der Bragg-Reflexe weisen darauf hin, daß die Molekülketten nahezu senkrecht zur Wasseroberfläche ausgerichtet sind, was mit den Gitterkonstanten der Elementarzelle übereinstimmt. Die Beobachtung, daß die z-Komponente des {0,2}-Reflexes ihr Maximum bei $q_z \approx 0 \text{ \AA}^{-1}$ hat und die der {1,1}- und {2,0}-Reflexe beide bei $q_z \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$, weist darauf hin, daß die Ketten relativ zur a -Richtung leicht geneigt sind. Folglich müssen die Moleküle innerhalb einer ab-Schicht über eine a -Gleitspieglebene^[11] unter Bildung des Fischgrätmusters verknüpft sein (Schema 1 a). In einer solchen



Schema 1. a) a -Gleitspieglebenen (Pfeile) und daraus resultierendes Fischgrätmuster der C₂₂-Diol-Schichten. Für eine Erläuterung der Darstellung siehe die Legende zu Abb. 2 und den Text. b) Definition des Wiederholungsabstands von Wasserstoffbrücken.

Anordnung müssen die Achsen der Kohlenwasserstoffketten parallel zueinander sein und jeweils in der Mitte zwischen zwei benachbarten Gleitspieglebenen liegen, damit eine dichte Packung erreicht wird^[12]. Die Molekülschwerpunkte der unteren Schicht liegen dementsprechend bei $x, y = (0,0)$ und $(1/2, 1/2)$. In einem vernünftigen Startmodell für einen starken {0,2}-Reflex der zweiten Schicht müßten die Kettenachsen der unteren und oberen Schicht entlang einer Linie angeordnet erscheinen, wenn sie in Richtung der a -Achse betrachtet werden. Aus diesen Überlegungen ergibt sich als Konsequenz, daß die Molekülschwerpunkte der zweiten Schicht wie die in der ersten Schicht in der Mitte zwischen benachbarten Gleitspieglebenen liegen müssen. Dementsprechend weisen beide Schichten die gleichen a -Gleitspieglebenen auf, so wie es auch in einem 3D-Kristall der Fall ist; die y -Koordinaten der Schwerpunkte der beiden Moleküle der oberen Schicht sind 0 und $1/2$. Um den Abstand zwischen den Schichten und die Abweichung von der a -Richtung bestimmen zu können, greifen wir auf die für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen nötigen Voraussetzungen zurück. Der Wiederholungsabstand der O–H \cdots O-Einheiten innerhalb einer OH-Gruppen enthaltenden Kette liegt zwischen 4.5 und 5.0 \AA (Schema 1 b); eine solche Anordnung kann durch Inversionszentren oder zweizählige Drehachsen in den Raumgruppen $P2_1/a$ bzw. $A2/a$ verwirklicht werden^[13] (Abb. 2).

Es wurden die den Doppelschichten entsprechenden Molekülmodelle entwickelt^[14], ihre Strukturfaktoren berechnet^[15] und die Modelle verfeinert, indem die relativen Positionen der Schichten entlang der a -Achse so lange variiert wurden, bis die berechneten und die experimentellen z-Komponenten der Bragg-Reflexe möglichst gut übereinstimmten und die Geometrie für Wasserstoffbrückenbindungen möglichst optimal war^[17]. Die letztgenannte Einschränkung ermöglichte es uns auch, die absolute Orientierung der Molekülketten zur Hauptachse festzulegen. Nur einer der beiden möglichen Azimuthwinkel führte zu einer vernünftigen O–H \cdots O-Brückenbindung zwischen den Schichten^[18]. Des weiteren wurde für die a -Gleitspieglebene in der Schicht eine geringe Relaxation zugelassen, indem sie so mit einem kleinen Winkel δ zur Ebene senkrecht zur Wasseroberfläche

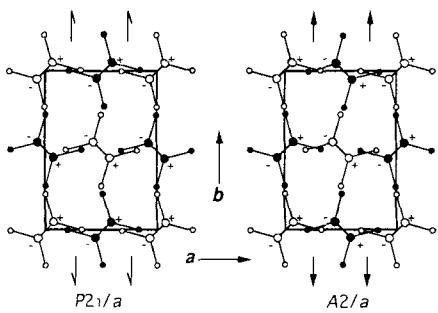


Abb. 2. Schematische Darstellung (Blick entlang der Molekülachsen) der Anordnung zweier Schichten C₂₂-Diol entsprechend den Raumgruppen P₂₁/a und A₂/a. Die leeren und ausgefüllten Kreise stellen die untere bzw. obere Schicht dar. Die (+)- und (-)-Zeichen an den Sauerstoffatomen markieren deren unterschiedliche Höhe innerhalb der Schichten. Das Wasserstoffbrückenmuster ist Abb. 3 zu entnehmen. In der Raumgruppe P₂₁/a schneidet die *a*-Gleitspiegellebene die *b*-Achse bei $y = 1/4, 3/4$, wie in Schema 1a gezeigt ist. Die kristallographischen Inversionszentren ($\bar{1}$), die mit den molekularen Inversionszentren zusammenfallen, liegen in der Mitte zwischen den Gleitspiegellebenen. Die zweizähligen Schraubenachsen (2_1 , \rightarrow), die bei $z = 0$ liegen, entstehen durch die Kombination der *a*-Gleitspiegellebene mit den $\bar{1}$ -Symmetrieelementen. Die beiden benachbarten Molekülschichten stehen über eine Translation entlang der *c*-Achse in Beziehung. Die *c*-Achse ist in der Raumgruppe P₂₁/a nicht notwendigerweise senkrecht zur *ab*-Ebene. In der Raumgruppe A₂/a sind die benachbarten Molekülschichten, von denen jede eine 2_1 -Achse wie in P₂₁/a enthält, über zweizählige Drehachsen (2_1 , \longrightarrow) bei $z = 1/4$ miteinander verknüpft. Man beachte, daß das Raumgruppensymbol *A* die Translation von Molekülen benachbarter Schichten entlang der Diagonale $1/2(b + c)$ spezifiziert.

che angeordnet wurde^[19], daß die beste Anpassung an die Profile der *z*-Komponenten der Bragg-Reflexe erhalten wurde. Die Packungsanordnung für diese Doppelschicht mit einer leicht von P₂₁/a-abweichenden Symmetrie ist in Abbildung 3 gezeigt, die zugehörige Anpassung an die *z*-Komponenten der Bragg-Reflexe in Abbildung 1b^[20, 21]. In dieser Modellstruktur stehen die beiden Schichten über eine „Pseudo-Translationsachse“ *c* miteinander in Beziehung; die Gitterkonstanten der Elementarzelle betragen $a = 5.04$, $b = 7.30$, $c = 30.2 \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 84$ und $\gamma = 90^\circ$.

Die Multischichtbildung konnte durch Zugabe von 10 % des Monoalkohols C₂₄H₄₉OH zur Ausgangslösung und anschließende Spreitung zu 100 % einer Monolage gehemmt werden. Die Überlegung war, daß ein amphiphiler Zusatz, der sich mit der Wirtmatrix über günstige laterale Wechselwirkungen mischt, aber Wechselwirkungen zwischen den Schichten verhindert, den Aufbau von Multischichten hemmen sollte (Abb. 4). In der Darstellung der Beugungsintensitäten $I(q_{xy}, q_z)$ erscheinen nun zwei Hauptphasen^[22], eine Mono- und eine Multischicht (α bzw. β). Diese beiden Phasen weisen überlappende {1,1}-Reflexe, aber aufgelöste {0,2}-Reflexe auf, die über die Breiten der zugehörigen *z*-Komponenten und ihre q_{xy} -Positionen leicht der entsprechenden Phase zugeordnet werden können. Die berechnete Besetzung der beiden Phasen ergibt, daß nur zu ca. 15 % die Doppelschicht vorliegt^[23].

Das GID-Muster des C₂₂-Diols wurde auch in Gegenwart des Additivs HO(CH₂)₂₂OCH₂C₆H₅ gemessen. Dieser Zusatz erwies sich wegen der voluminösen Phenylgruppen als weit effektiver als C₂₄H₄₉OH: 5 % sind ausreichend, um die Bildung von Multischichten fast vollständig zu verhindern.

In diesem Beitrag haben wir gezeigt, wie die GID-Methode, ergänzt durch Überlegungen zur Packung der Moleküle und zu den Voraussetzungen für die Bildung von Wasserstoffbrücken, zur Bestimmung möglicher „Raumgruppen“ und molekularer Packungsanordnungen in kristallinen Aggregaten, die nur wenige Moleküllagen dick sind, verwendet werden kann^[24]. Der gebildete Film enthält bei Bedeckungsgraden von 70–200 % Inseln

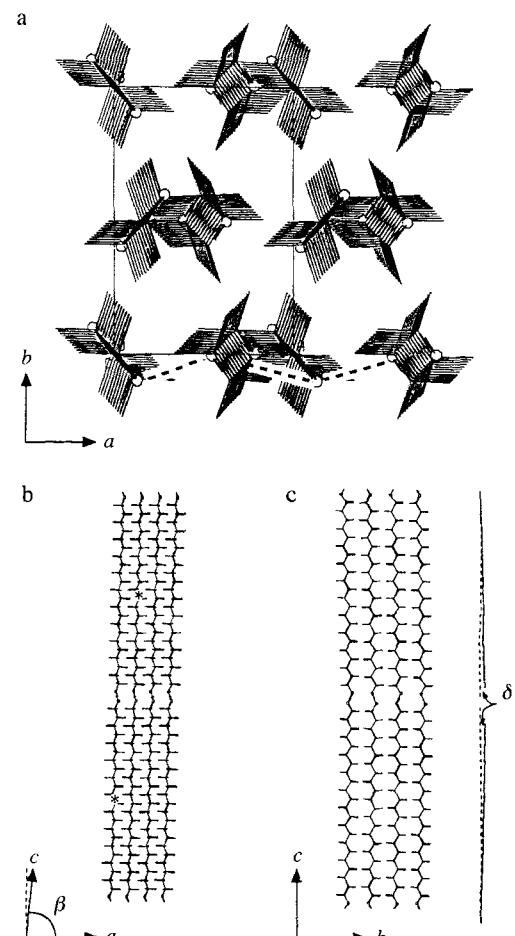


Abb. 3. Modell-Packungsanordnung einer Doppelschicht aus C₂₂-Diol in einer Pseudo-P₂₁/a-Raumgruppe. a) Blick senkrecht zur *ab*-Ebene. Die gestrichelten Linien stellen die Wasserstoffbrücken entlang der *a*-Achse dar. Die berechneten Abstände zwischen den Wasserstoffbrücken gebundenen Sauerstoffatomen betragen 2.5 und 3.4 Å. Diese Werte können leicht auf einen für die Wasserstoffbrückenbindung befriedigenden Mittelwert von ca. 2.9 Å gebracht werden, indem geringe Anpassungen der Molekülneigung, der Drehung um die Molekülachsen oder der Konformation vorgenommen werden. b) Blick entlang der *b*-Achse. Die Länge der *c*-„Achse“ ist durch den Abstand zwischen den beiden Sternchen, die an den Molekülschwerpunkten zweier Moleküle der oberen und der unteren Schicht eingetragen sind, gegeben. c) Blick entlang der *a*-Achse. Die Schichten wurden, um die bestmögliche Anpassung an die *z*-Komponenten der Bragg-Reflexe zu erhalten, so angeordnet, daß sie um einen Winkel δ gegeneinander geneigt sind.

aus Doppelschichten, die vermutlich mit reiner Wasseroberfläche im Gleichgewicht stehen. Wir können jedoch die Anwesenheit geringer Anteile an Multi- und Monoschichtmaterial nicht ausschließen. Die Doppelschicht-Inseln weisen eine mittlere translatorische Kohärenzlänge von 400–1000 Å auf. Eine Relaxation der Kristallsymmetrie, wie sie gewöhnlich bei Monolagen aus Amphiphilen mit der GID-Methode bestimmt wird, wird auch in den Doppelschichtsystemen gefunden, das Ausmaß und die Ursachen dafür unter dem Aspekt möglicher Einflüsse der Wassersubphase zu verstehen erfordert jedoch noch weitere Untersuchungen.

Die Untersuchung dieser Strukturen ermöglichte auch die Bestimmung der absoluten Orientierung der Diolketten; es ist nahezu unmöglich, derartige Aussagen für Monolagen einfacher kettenartiger Moleküle aus den GID-Daten abzuleiten. Trotz der im Vergleich zu Untersuchungen von 3D-Kristallen geringen Menge an Beugungsdaten basieren die abgeleiteten Modelle nur auf sehr wenigen Annahmen. Wir sind der Überzeugung, daß die Schichtstruktur eindeutig durch die Gitterkonstanten der

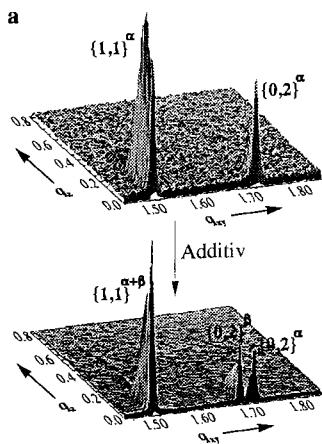


Abb. 4. a) Zweidimensionale Intensitätsverteilung im Beugungsbild, $I(q_{xy}, q_z)$, bei 100proz. Oberflächenbelegung mit reinem C₂₂-Diol (oben) sowie mit C₂₂-Diol, das auf der wässrigen Subphase 10% C₂₄H₄₉OH enthält (unten) und ebenfalls auf 100proz. Belegung gespreitet wurde, als Funktion des horizontalen (q_{xy}) und vertikalen Streuvektors (q_z). Es sind nur die {1,1}- und {0,2}-Bragg-Reflexe dargestellt. Die α- und β-Phasen entsprechen Doppel- bzw. Monoschichtstrukturen. b) Das Schema zeigt, wie der Aufbau einer Doppelschicht (oben) aus C₂₂-Diol durch die Zugabe zweier Arten von Additiven gehemmt wird, was zur Bildung einer Monoschicht führt (unten).

Elementarzelle und die geometrischen Bedingungen für die Bildung von Wasserstoffbrücken bestimmt wird. Gleichwohl ergibt sich eine Mehrdeutigkeit bei der Festlegung der Struktur der Schichten relativ zueinander; es sind zwei Anordnungen möglich, die beide an die Daten aus den z-Komponenten der Bragg-Reflexe angepaßt werden können.

Zur Zeit werden die Charakteristika der Molekülpakung bei dieser Klasse von bolaamphiphilen Materialien für einen weiteren Bereich von Kettenlängen untersucht^[25].

Eingegangen am 14. September 1994 [Z 7313]

Stichworte: Bolaamphiphile · Dünne Filme · Strukturaufklärung

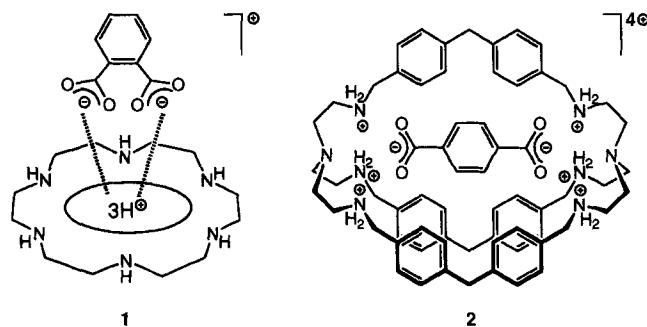
- [1] Ein Bolaamphiphil besteht aus einer hydrophoben Kette und hydrophilen Gruppen an beiden Kettenenden. Siehe G. H. Escamilla, G. R. Newkome, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1937.
- [2] R. Popovitz-Biro, J. Majewski, L. Margulis, S. Cohen, L. Leiserowitz, M. Lahav, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4970.
- [3] R. Popovitz-Biro, J. Majewski, L. Margulis, S. Cohen, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 956.
- [4] a) S. Weinbach, K. Kjaer, W. G. Bouwman, G. Grübel, G. Legrand, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Science* **1994**, *264*, 1566; b) S. Weinbach, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5200.
- [5] J. Als-Nielsen, K. Kjaer in *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Phase Transition in Soft Condensed Matter* (Hrsg.: T. Riste, D. Sherrington), Plenum, New York, Geilo, Norwegen, **1989**, S. 113.
- [6] R. Popovitz-Biro, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Die GID-Messungen wurden an BW1-Wiggler-Strahl am HASYLAB, DESY, Hamburg an einem Diffraktometer für flüssige Oberflächen durchgeführt. Ein Strahl der Wellenlänge 1.35 Å wurde unter einem streifenden Einfallsinkel eingestrahlt, der etwas kleiner war als der kritische Winkel für äußere Totalreflexion. Diese geometrische Anordnung erhöht die Oberflächenempfindlichkeit. Der Abdruck des Röntgen-Strahls auf der Oberfläche betrug 5 × 50 mm. Der Hintergrund durch Streuung wurde durch eine He-Atmosphäre im Trog verringert. Die Detektion der horizontalen (q_{xy}) und der vertikalen Komponenten (q_z) des gebeugten Strahls erfolgt über einen vertikal angeordneten, positionssensitiven Detektor (q_z -Auflösung), der hinter einem Soller-Kollimator für die q_{xy} -Auflösung installiert wurde. Die Bolaamphiphile wurden bei Raumtemperatur aus einer 5×10^{-4} M Lösung in Chloroform auf Millipore-gefiltertem Wasser gespreitet. Das Wasser befand sich in einem Langmuir-Trog, der an das Diffraktometer angebaut war. Die GID-Messungen wurden nach Abkühlung der Subphase auf 5 °C durchgeführt. Weitere experimentelle Einzelheiten sind in Lit. [12] zu finden.
- [8] Die GID-Muster für 70, 100 und 200 proz. Oberflächenbelegung waren im wesentlichen gleich; sie unterschieden sich lediglich in ihren Intensitäten und damit in der Zahl der beobachtbaren Reflexe.
- [9] Daß über die GID-Untersuchung zwei Schichten gefunden wurden, steht im Widerspruch zu den zwei bis fünf Lagen C₂₂-Diol, die nach der Abscheidung auf Glimmer durch Kraftmikroskopie ermittelt wurden [2]. Wir können diese Unterschiede damit erklären, daß die Multischichten unter dynamischen und nicht unter Gleichgewichtsbedingungen präpariert wurden, so daß geringe Änderungen von Temperatur, Druck und Trägermaterial zu strukturellen Änderungen führen können.
- [10] D. M. Small in *Handbook of Lipid Research*, Vol. 4, Plenum, New York, 1986.
- [11] Die b-Gleitspiegelene kann ausgeschlossen werden, da sie zu einer kreuzweisen Anordnung der Kettenachsen und damit zu einer geringeren Packungsdichte führen würde, was bis jetzt noch nicht beobachtet wurde. Des Weiteren würde eine solche Packung nicht zu den z-Komponenten der Bragg-Reflexe passen.
- [12] F. Leveiller, D. Jacquemain, L. Leiserowitz, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10380.
- [13] Die Inversionszentren und zweizähligen Drehachsen sind für die Kettenmoleküle kristallographisch korrekt, für die Hydroxylwasserstoffatome in den Wasserstoffbrücken (Schema 1b) dagegen, die wie in den 3D-Kristallstrukturen von hexagonalem Eis [15a], Methanol [15b], C₁₆H₃₃OH [15c] und C₂₄H₄₉OH [15d] ungeordnet vorliegen, nur statistisch richtig. Ein vollständig geordnetes System aus O—H···O-Brücken mit identischen O—H···O-Einheiten entlang der α -Achse der Wasserstoffbrückenkette kann durch eine zweizählige Schraubenachse parallel zu α erreicht werden. Eine solche Anordnung würde die häufig beobachtete orthorhomatische Raumgruppe *Pcab* ergeben. Diese paßt jedoch nicht zu den GID-Daten, aus denen hervorgeht, daß alle Kettenachsen gleichartig gegen die α -Achse geneigt sein müssen.
- [14] Die beste Anpassung der berechneten Intensitätsprofile der z-Komponenten der Bragg-Reflexe an die experimentellen Daten wurde für eine Verschiebung der Schichten gegeneinander entlang der α -Achse von 3.3 Å und einen Schichtabstand von 30 Å erhalten. Des Weiteren ergab die Modellierung von einer oder drei Schichten berechnete z-Komponenten der Bragg-Reflexe, die von den experimentellen Daten deutlich verschieden waren.
- [15] a) D. W. Peterson, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 70; K. Shimaoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1960**, *15*, 106; b) K. J. Tauer, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 606; c) S. Abrahamsson, G. Larsson, E. von Sydow, *ibid.* **1960**, *13*, 770; d) J.-L. Wang, F. Leveiller, D. Jacquemain, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1192.
- [16] D. Jacquemain, S. Grayer Wolf, F. Leveiller, K. Kjaer, M. Deutsh, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 130.
- [17] Modellsstrukturen aus einer oder drei Schichten ergaben unbefriedigende Anpassungen an die experimentellen z-Komponenten der Bragg-Reflexe. Wir stellten außerdem fest, daß bei unserer Geometrie für den streifenden Einfall die Intensität der Röntgen-Strahlung exponentiell mit der Eindringtiefe abnimmt, und zwar fällt sie in einer Tiefe von $A \approx 90$ Å auf den Wert I_0/e ab (wobei I_0 die Intensität des einfallenden Strahls ist). Solange die Dicke der Multischichtkristalle kleiner als 2.4 ist, wird die Form der z-Komponenten der Bragg-Reflexe kaum durch die begrenzte Eindringtiefe beeinflußt. Des Weiteren zeigt die (hier nicht aufgeführte) zweidimensionale Kontur der Beugungsintensitäten $I(q_{xy}, q_z)$ der Reflexe, daß die ab-Ebene der Multischichtkristalle in erster Näherung parallel zur Wasseroberfläche ausgerichtet ist. Es findet sich jedoch eine gewisse Tendenz, davon abzuweichen. Falls eine solche Fehlorientierung sehr ausgeprägt ist, sollte sich eine Verbreiterung der z-Komponenten der Bragg-Reflexe entlang q_z ergeben, worauf in einer detaillierten Analyse geachtet werden muß (K. Kjaer, W. G. Bouwman, noch unveröffentlicht).
- [18] Bei kettenförmigen Kohlenwasserstoffmolekülen kann wegen der begrenzten Zahl beobachtbarer GID-Reflexe nicht zwischen zwei Strukturen unterschieden werden, die in ihrer Orientierung entlang der Molekülhauptachse um 180° verschieden sind, sofern nicht zusätzliche Kriterien eingeführt werden.
- [19] Es stellte sich heraus, daß diese Erniedrigung der Kristallsymmetrie nötig ist, um für die Strukturen von Monolagen mehrerer amphiphiler Moleküle auf Wasser eine gute Anpassung an die GID-Daten zu erhalten [12, 15d]. In der Multischichtstruktur des C₂₂-Diols weisen die Neigungswinkel der ersten und der zweiten Schicht unterschiedliche Drehrichtungen auf. In der verfeinerten Struktur sind die Molekülketten relativ zur α -Achse und relativ zur b -Achse 1.5° geneigt.
- [20] Bei dieser Packung gehen das Inversionszentrum und die zweizähligen Drehachsen, die die zwei Schichten in den beiden Raumgruppen miteinander verknüpfen, verloren. Des Weiteren manifestiert sich die Relaxation der P₂/a- oder A₂/a-Symmetrie in einem beobachtbaren, aber sehr schwachen, symmetrieverbotenen {1,0}-Reflex.
- [21] Eine Symmetrie-Relaxation ausgehend von A₂/a ist im Ergebnis einer ausgetauschten P₂/a sehr ähnlich und wird deshalb hier nicht behandelt.
- [22] Zusätzlich zur α- und β-Phase wurde eine γ-Phase mit zwei sehr schwachen z-Komponenten der Bragg-Reflexe beobachtet. Ihre Intensitäten betragen etwa ein Hundertstel von denen der Hauptphasen. Die q_{xy}, q_z -Positionen dieser

- beiden *z*-Komponenten weisen auf eine rechteckige Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 5.08$ und $b = 8.73 \text{ \AA}$ hin. Die Modellierung ergab eine Multischichtstruktur (drei Schichten), in der die Moleküle um ca. 30° aus der Vertikalen heraus in *b*-Richtung geneigt sind.
- [23] Zur Ableitung eines Strukturmodells wurden die Intensitätsprofile der {0,2}- und {2,0}-Reflexe der Monolagenphase α (in Abb. 4a nicht gezeigt) verwendet. Die berechnete Intensitätsverteilung dieser Modellstruktur wurde vom Intensitätsprofil des nichtaufgelösten {1,1}-Reflexes abgezogen. Die Restintensität paßte zusammen mit dem aufgelösten {0,2}-Reflex der β -Phase gut zur berechneten Struktur der zuvor bestimmten Doppelschicht (Abb. 3). Es wurde festgestellt, daß die Monoschicht hinsichtlich der Abmessungen ihrer Elementarzelle etwas von der Doppelschicht abweicht: $a = 5.0, b = 7.43 \text{ \AA}$.
- [24] Eine detaillierte Bestimmung der Multischichtstruktur könnte von Berechnungen zur interatomaren potentiellen Energie, wie sie für amphiphile Monoschichtstrukturen durchgeführt wurden [12], profitieren.
- [25] Die Strukturen der C_{16} -, C_{23} - und C_{30} -Diole werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Molekulare Erkennung von Terephthalsäure durch supramolekulare Selbstorganisation eines Cyclen-Zn^{II}-Komplexes mit Acridin-Seitenarm**

Eiichi Kimura*, Takuya Ikeda, Mitsuhiro Shionoya und Motoo Shiro

Die selektive molekulare Erkennung von anionischen Substraten ist gegenwärtig von besonderem Interesse. Ein klassisches Beispiel für einen Rezeptor ist eine kationische makrocyclische Polyammonium-Verbindung, die Phthalat unter Bildung des Komplexes **1** aufgrund günstigerer elektrostatischer und Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen stärker bindet als die *m*- und *p*-Isomere^[1]. Weiterhin wurde ein Cryptat **2** be-



schrieben, in dem das in den Hohlraum passende Substrat, das Terephthalsäure-Dianion, durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen sowie durch elektrostatische und hydrophobe Wech-

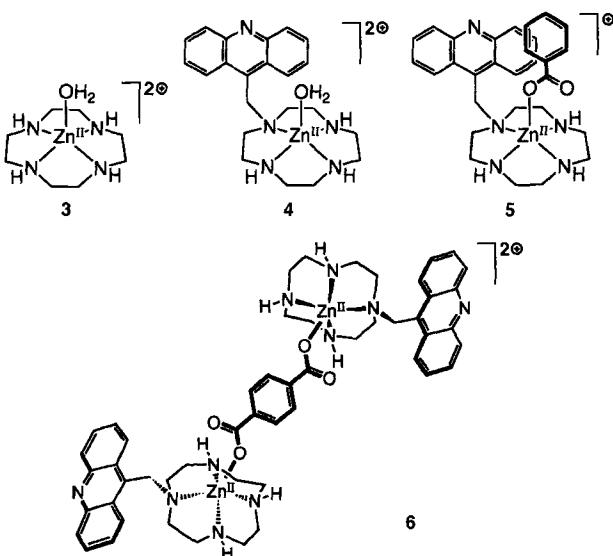
[*] Prof. Dr. E. Kimura, T. Ikeda, Dr. M. Shionoya
Department of Medicinal Chemistry, School of Medicine
Hiroshima University
Kasumi 1-2-3, Minami-ku, Hiroshima 734 (Japan)
Telefax: Int. + 82/257-5324
Dr. M. Shiro
Rigaku Corporation
Matsubaracho 3-9-12, Akishima, Tokio 196 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grants 04403024 und 06807172), von der Kato Memorial Bio-science Foundation, von der Tokyo Biochemical Research Foundation und von der Japan Science Society (Sasagawa Scientific Research Grant für T. I.) gefördert. Es wurden die NMR-Instrumente und das Computergrafik-System CAChe (Tektronix) im Medical Molecules Exploring Center der Hiroshima University verwendet. – Cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan.

selwirkungen innerhalb des makrobicyclischen Polyammoniumcryptanden gebunden wird^[2].

Ein anderer supramolekularer Ansatz für die selektive molekulare Erkennung von Anionen besteht in der Bildung von Aggregaten durch Selbstorganisation von zwei oder mehr molekularen Einheiten aufgrund nichtkovaler Wechselwirkungen. Sind die Bindungspartner hinreichend komplementär, können sie spontan ein geordnetes Aggregat bilden.

Im Rahmen unserer Arbeiten an Zink(II)-Komplexen von Cyclen, **3**, und von dessen Acridinyllderivat, **4**, die ursprünglich zur selektiven Erkennung von Thymin und seinen Derivaten konzipiert worden waren^[3], stellten wir eine recht hohe Affinität von **4** zum Benzoat-Ion fest^[4], die in wäßriger Lösung zur Bildung eines 1:1-Komplexes **5** führt ($\log K = 2.25 \pm 0.05$, Stabilitätskonstante $K = [5]/([4] \cdot [\text{Anion}]) \cdot [M]^{-1}$, Ionenstärke $I = 0.10 \text{ M}$ (NaNO_3), 25°C). Mit Terephthalsäure (5 mm) bildet **4** (10 mm) in wäßriger Lösung mit 25 mm ClO_4^- bei pH = 8.4 [25 mm TAPS-Puffer (TAPS = *N*-Tris(hydroxymethyl)methyl-3-aminopropansulfonsäure)] spontan kristallines **6** in hoher Ausbeute (90 % bezogen auf Terephthalsäure).



Der isolierte Komplex ist aus zwei Einheiten **4** und einem Terephthalat-Ion zusammengesetzt. Er wurde vollständig durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu} = 1599 \text{ cm}^{-1}$ (COO^-), 1360 (COO^-)) sowie eine korrekte Elementaranalyse charakterisiert^[5].

Zunächst vermuteten wir, daß dieser 2:1-Komplex ausgeprägte π (Gast)- π (Wirt)-Stapelwechselwirkungen aufweisen würde. Die Kristallstrukturanalyse von **6** · BF_4^- · ClO_4^- · $3\text{H}_2\text{O}$ ^[5] (Abb. 1)^[6] deutet jedoch auf komplexere Wechselwirkungen hin. Das Zink(II)-Ion ist verzerrt quadratisch-pyramidal von den vier Stickstoffatomen des Cyclens und dem Sauerstoffatom des Terephthalats umgeben ($\text{O}1^*-\text{Zn}1 1.946(7), \text{O}3^*-\text{Zn}2 1.906(7) \text{ \AA}$). Weitaus interessanter ist die Anordnung der Komplexe untereinander (Abb. 2). Die Gegenionen liegen mittig zwischen zwei Zink(II)-Komplexen und vermindern die Abstoßung zwischen den positiven Ladungen erheblich. Zwei der drei Wassermoleküle befinden sich in der Nachbarschaft der Zink(II)-Ionen, das dritte in der eines Gegenions. Es wird angenommen, daß alle Moleküle der Elementarzelle – zwei Zink(II)-Komplexe, ein Terephthalsäure-Dianion, ein ClO_4^- - und ein BF_4^- -Ion sowie drei Wassermoleküle – an der Stabilisierung beteiligt sind. Darüber hinaus führen die intermolekularen Wechselwirkungen