

dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen, um den überschüssigen Polyelektrolytanteil zu entfernen.

Die SEM-Aufnahmen erfolgten an einer Zeiss-DSM-40-Anlage, die mit einer Spannung von 15 kV betrieben wurde. Nach dem Schichtaufbau wurde der MF-Kern durch Salzsäurezugabe entfernt. Die Proben wurden hergestellt, indem ein Tropfen der Polyelektrolythüllensuspension auf PEI-beschichtetes Glas aufgebracht wurde. Nach Adhäsion wurde ausgiebig mit entionisiertem Wasser gespült und durch einen leichten Stickstoffstrom getrocknet.

Die TEM-Proben wurden mit Glutaraldehyd, OsO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fixiert und in Ethanol/Aceton dehydriert. Danach wurden sie in Epon-812/Araldite-M-Harz eingebettet und über 2 d in einem Ofen polymerisiert.<sup>[15]</sup> Die Dünnschnitte (80–100 nm) wurden mit einem Reichert Mikrotom angefertigt und mit Uranylacetat und Bleicitrat kontrastiert. Die Messungen erfolgten an einem JEOL-100B-Elektronenmikroskop.

Die AFM-Aufnahmen wurden mit dem Nanoscope IIIa von Digital Instruments im Abgriff-Modus (tapping mode) durchgeführt. Ein Tropfen der Polyelektrolythüllensuspension wurde auf PEI-beschichtetes Glas aufgebracht. Nach Adhäsion wurde ausgiebig mit entionisiertem Wasser gespült und unter einem leichten Stickstoffstrom getrocknet.

Eingegangen am 13. Februar 1998 [Z11479]

**Stichwörter:** Kolloide • Nanostrukturen • Polyelektrolyte • Polymere • Schichtverbindungen

- [1] D. D. Lewis in *Biodegradable Polymers and Drug Delivery Systems* (Hrsg.: M. Chasin, R. Langer), Marcel Dekker, New York, **1990**.
- [2] J. P. McGee, S. S. Davis, D. T. O'Hagan, *J. Control. Release* **1995**, *34*, 77.
- [3] a) B. Miksa, S. Slomkowski, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 47; b) G. Crotts, T. G. Park, *J. Control. Release* **1995**, *35*, 91; c) S. L. Regen, J.-S. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5756; d) J. Hotz, W. Meier, *Langmuir* **1998**, *14*, 1031; e) K. B. Thurmond, T. Kowalewski, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6656.
- [4] D. D. Lasic, *Liposomes: From Physics to Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- [5] a) G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232, zit. Lit.; b) G. Decher, J.-D. Hong, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *46*, 321; c) G. Decher in *Templating, Self Assembly and Self-Organisation*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 507–528.
- [6] a) F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, Y. Okahata, *Langmuir* **1997**, *13*, 3422; b) G. J. Kellogg, A. M. Mayes, W. B. Stockton, M. Ferreira, M. F. Rubner, S. K. Satija, *Langmuir* **1996**, *12*, 5109; c) G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 831.
- [7] a) F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, Y. Okahata, *Langmuir* **1997**, *13*, 3427; b) G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, G. Decher, Y. M. Lvov, *Thin Solid Films* **1996**, *285*, 220; c) Y. Lvov, K. Ariga, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6117; d) S. W. Keller, S. A. Johnson, E. S. Brigham, E. H. Yonemoto, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12879; e) G. Decher, B. Lehr, K. Lowack, Y. Lvov, J. Schmitt, *Biosens. Bioelectron.* **1994**, *9*, 677; f) G. B. Sukhorukov, M. M. Montrel, A. I. Petrov, L. I. Shabarchina, B. I. Sukhorukov, *Biosens. Bioelectron.* **1996**, *11*, 913; g) G. B. Sukhorukov, J. Schmitt, G. Decher, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 948; h) Y. L. Liu, M. Q. Zao, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2114.
- [8] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, H. Möhwald, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, *137*, 253.
- [9] a) B. Philipp, H. Dautzenberg, K.-J. Linow, J. Kötz, W. Dawydoff, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 91; b) V. A. Kabanov, A. B. Zevin, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 343; c) V. A. Kabanov, A. B. Zevin, V. A. Izumrudov, T. K. Bronich, K. N. Bakeev, *Macromol. Chem. Suppl.* **1985**, *18*, 137.
- [10] Die verwendeten MF-Partikel hatten einen Durchmesser von 2.0 oder 3.3 µm.
- [11] E. Donath, M. Breulmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Der Querschnitt der MF-Oligomere wurde durch Moleküldynamik-simulationen mit dem Programm DISCOVERY bestimmt.
- [13] a) F. Caruso, E. Donath, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2011; b) R. V. Klitzing, H. Möhwald, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6901; c) R. V. Klitzing, H. Möhwald, *Langmuir* **1995**, *11*, 3554.
- [14] E. Donath, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] V. I. Popov, A. A. Moiseeva, H. P. Zippel, *J. Hirnforsch.* **1994**, *35*, 415.

## Kationeninduzierte makroskopische Ordnung nichtmesomorpher Einheiten – eine neue Anwendung für Metallohelicate\*\*

Abdelkrim El-ghayoury, Laurent Douce,\*  
Antoine Skoulios und Raymond Ziessel\*

Eines der Hauptziele der supramolekularen Chemie ist es, die lokale Molekülarchitektur in Beziehung zur makroskopischen Ordnung eines Systems zu setzen. Diese makroskopische Ordnung ist vermutlich wesentlich für den Aufbau molekularer Vorrichtungen.<sup>[1–3]</sup> Trotz dieser Erkenntnis wurden bei der Umsetzung lokaler Ordnung in große mehrdimensionale Anordnungen<sup>[4]</sup> nur geringe Fortschritte erzielt. Beim schrittweisen Aufbau exotischer Supermoleküle aus kleineren Bausteinen waren die Fortschritte hingegen enorm.<sup>[5,6]</sup>

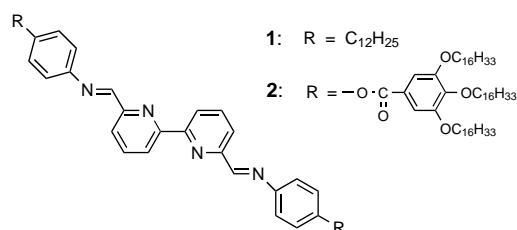
Wir stellen hier eine Strategie vor, bei der ein aus nicht-mesomorphen, lipidartigen organischen Strängen zusammengesetztes Metallohelicat zur beschleunigten Bildung eines flüssigkristallinen Zustands bei Raumtemperatur genutzt wird. Das Schlüsselement dieses Ansatzes ist die Helix, die für Rigidität und Polarisierbarkeit sorgt und so ein Gegengewicht zur Flexibilität und Nichtpolarisierbarkeit der aliphatischen Ketten (amphiphiler Charakter) bildet. Dieses subtile Gleichgewicht zwischen organisierten und chaotischen Bereichen kontrolliert die Bildung des mesomorphen Materials. Dieses System ist das erste flüssigkristalline Metallohelicat und demonstriert die enorme Organisationsfähigkeit von Kupfer(I)-Ionen. In Anbetracht des großen Volumens

[\*] Dr. L. Douce, Dr. R. Ziessel, A. El-ghayoury  
Laboratoire de Chimie, d'Electronique  
et de Photonique Moléculaires  
Ecole Chimie, Polymères, Matériaux (ECPM)  
UPRES-A 7008 au CNRS  
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Fax: (+ 33) 388416825  
E-mail: ziessel@chimie.u-strasbg.fr  
Dr. A. Skoulios  
Groupe des Matériaux Organiques  
Institut de Physique et Chimie des Matériaux, UMR 7504 au CNRS  
23 rue du Loess, F-67037 Strasbourg Cedex (Frankreich)

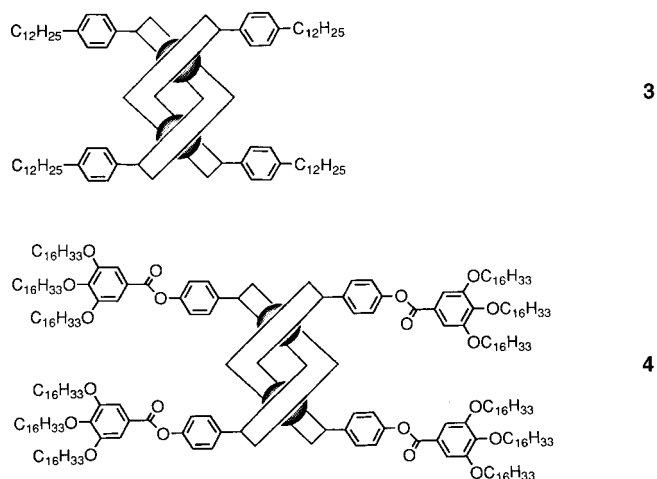
[\*\*] Wir danken Sebastian Ottogalli, Engineer CNRS (UMR 7504), für seine Hilfe bei den Abbildungen und Professor Anthony Harriman für hilfreiche und fruchtbare Diskussionen während der Durchführung der Untersuchungen sowie für seine Kommentare zum Manuskript. Die Arbeiten wurden vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und von der Engineering School of Chemistry (ECPM) gefördert.

und der strukturellen Unordnung des nicht-scheibenförmigen Liganden ist es tatsächlich bemerkenswert, welches Ausmaß an Ordnung das Kation sowohl auf molekularer als auch auf supramolekularer Ebene bewirkt. Der Vergleich der berechneten molaren Volumina für den Liganden ( $V_m = 1356 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) und das Kation ( $V_m = 2.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )<sup>[7]</sup> zeigt dies eindrucksvoll.

Unsere kürzliche Entdeckung,<sup>[8]</sup> daß ein stabiles Kupfer(I)-Helicat, das überbrückende Bisiminobipyridin-Untereinheiten enthält, selektiv und quantitativ über einen kooperativen Prozeß gebildet wird, führte zur Untersuchung anderer kettenartiger Liganden vom Iminobipyridin-Typ als Bausteine. Diese nicht-scheibenförmigen Einheiten sind das Hauptelement zur Einbeziehung der lokalen Molekülarchitektur (Doppelhelix) in ein organisiertes makroskopisches Ensemble. Die Liganden **1** und **2** wurden in 90 bzw. 99 %



Ausbeute durch die Reaktion von 6,6'-Diformyl-2,2'-bipyridin<sup>[9]</sup> mit dem entsprechenden Anilinderivat<sup>[10]</sup> in Gegenwart von Säurespuren synthetisiert. In Gegenwart von [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub><sup>[11]</sup> assoziierten beide Liganden erwartungsgemäß unter Bildung tiefgrüner, luftstabiler Substanzen in ausgezeichneter Ausbeute. Die Produkte wurden als die beiden zweikernigen Kupfer(I)-Komplexe der Formeln [Cu<sub>2</sub>(**1**)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**) und [Cu<sub>2</sub>(**2**)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**4**) identifiziert.



Ihren Massenspektren und Elementaranalysen zufolge waren diese zweikernigen Kupfer(I)-Komplexe nicht mit Einkernkomplexen oder Koordinationspolymeren verunreinigt (**3**: Positiven-FAB-MS:  $m/z$  1611.8 [ $M^+ - \text{BF}_4$ ], 1524.8 [ $M^+ - 2\text{BF}_4$ ]; **4**: MALDI-TOF-MS: 4388 [ $M$ ], 4301 [ $M -$

BF<sub>4</sub>], 4214 [ $M - 2\text{BF}_4$ ]). Die gut aufgelösten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe (Abb. 1) lassen erkennen, daß die Liganden äquivalent sind und symmetrisch um das Zentrum angeordnet sind. Das Imin-H-Signal ist wegen der

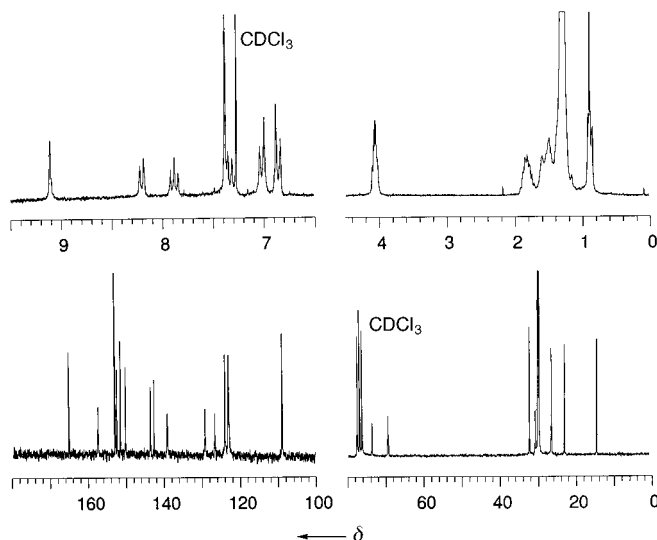
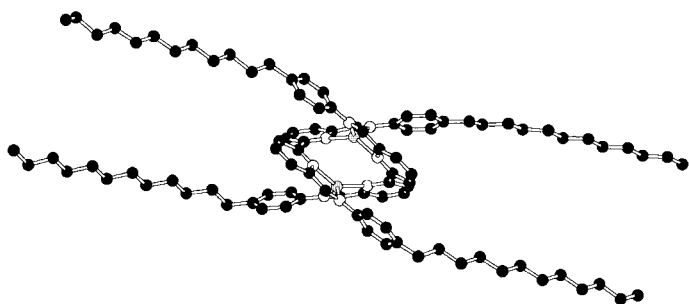


Abb. 1. NMR-Spektren von **4** in CDCl<sub>3</sub>. Oben: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz); unten: <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz). Der Bereich der Arensignale der Spektren (links) wurde gegenüber dem Bereich der Aliphatsignale (rechts) vierfach vergrößert.

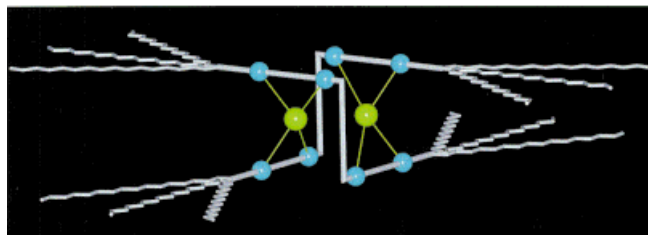
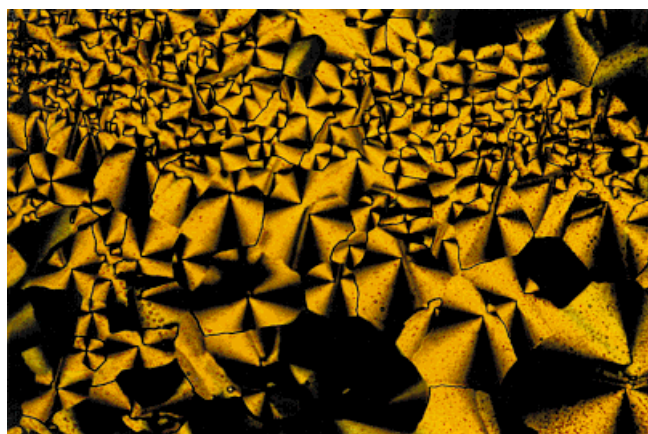
direkten Beteiligung des Stickstoffatoms an der Koordination des Kupferions in beiden Komplexen um  $\Delta\delta = 0.3$  hochfeldverschoben. Diese Bindungssituation wurde durch FT-IR-Untersuchungen in der festen und flüssigen Phase bestätigt, nach denen die Frequenz der Imino-Streckschwingungen um ca.  $40 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der der freien Liganden verschoben ist.

Der auffälligste Komplexeffekt wird bei den Signalen der 3- und 3'-H-Atome (*ortho* zur exocyclischen Bipyridin-C-C-Bindung) deutlich, die bei **3** und **4** um  $\delta = 1.9$  bzw.  $1.3$  zu tiefem Feld verschoben sind. Diese Verschiebung ist dadurch bedingt, daß jeder Ligand an die beiden Kupfer(I)-Ionen koordiniert, wobei das Iminopyridin-Fragment cisoid chelatisiert und die zwei Pyridineinheiten um die zentrale exocyclische C-C-Bindung gedreht werden (d.h. um  $40^\circ$  im Komplex **3**<sup>[12]</sup>). Dies führt dazu, daß die 3- und 3'-H-Atome in der abgeschirmten Region der Iminophenylringe des komplementären Liganden positioniert werden. Bei den Signalen der anderen H-Atome der Bipyridin- und Phenylfragmente waren die Differenzen der chemischen Verschiebungen geringer. Der einzigartige Koordinationsmodus dieses  $\alpha,\alpha'$ -Imino-substituierten Bipyridins wird durch die röntgenographisch bestimmte Struktur von **3**<sup>[12]</sup> (Abb. 2) bestätigt, in der die zentrale Einheit nicht chelatisierend wirkt, sondern einen überbrückenden Koordinationsmodus annimmt (siehe Strukturformeln von **3** und **4**).

Beobachtet man die Liganden **1** und **2** sowie den Komplex **3** unter einem Polarisationsmikroskop und analysiert sie durch Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC), so erscheinen sie nichtmesomorph mit scharfen Schmelzpunkten. Wir nehmen an, daß das Gleichgewicht zwischen dem aromatischen Zentrum und den aliphatischen Ketten in **3** für die Bildung

Abb. 2. Struktur des Kations von **3** im Kristall.

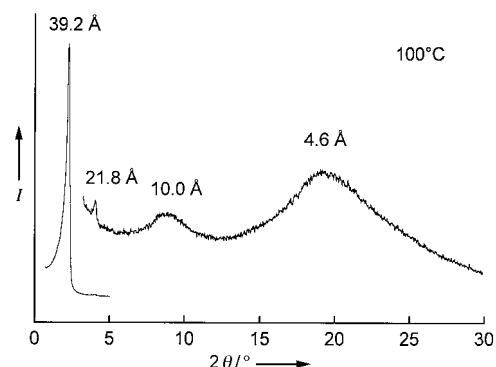
von Mesophasen ungünstig ist. Die Temperaturabhängigkeit des polymorphen Verhaltens von **4** wurde durch DSC und Polarisationsmikroskopie untersucht. Die DSC-Thermogramme wurden beim Erhitzen und Abkühlen im Temperaturbereich zwischen 0 und 200 °C aufgenommen und enthalten zwei scharfe Maxima, die auf reversible Phasenübergänge erster Ordnung hindeuten. Der Peak bei 25 °C ( $\Delta H \approx 132 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ist dem Auftreten einer flüssigkristallinen Phase zuzuordnen, während der Peak bei 181 °C ( $\Delta H \approx 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) durch das Schmelzen zu einer isotropen Flüssigkeit zustandekommt. Die bei langsamem Abkühlen der isotropen Schmelze (Abb. 3, oben) beobachtete Textur läßt eindeutig das Vorliegen einer viskosen columnaren Phase erkennen (Auftreten

Abb. 3. Oben: Polarisationsmikroskopisch beobachtete Texturen von **4** beim langsamen Abkühlen der isotropen Schmelze: pseudofokal-konische Textur bei 100 °C. Unten: Schematische Ansicht eines isolierten Kations von **4**. Stickstoff: blau, Kupfer: grün.

einer pseudofokal-konischen Textur, die in eine klassische Textur übergeht). Die Beobachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:



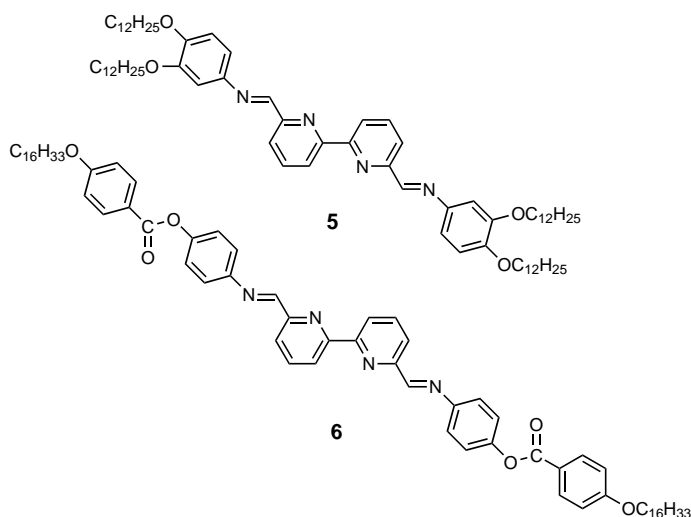
Die columnare Form der flüssigkristallinen Phase wurde durch Röntgenbeugung bestätigt. Die in der Röntgenstreuung beobachtete diffuse Bande bei 4.6 Å (Abb. 4) deutet

Abb. 4. Typische Röntgenbeugungsmuster von **4** in der columnaren Phase bei 100 °C. Intensität *I* in willkürlichen Einheiten.

darauf hin, daß die Alkylketten eine Konformation wie in einer Flüssigkeit annehmen. Die diffuse Bande bei 10 Å entspricht dem Abstand der starren organometallischen Zentren, wie sich mit Kalottenmodellen abschätzen läßt und was durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3**<sup>[12]</sup> bestätigt werden konnte (Abb. 2).

Im unteren Teil von Abbildung 3 ist die Struktur des Kations von **4** schematisch dargestellt. Die Zentren sind ungeordnet in Säulenform gestapelt. Das Vorliegen zweier scharfer Reflexe bei 39.2 und 21.8 Å spricht hingegen dafür, daß die Moleküle, trotz der Fehlordnung in den Säulen, auf makroskopischer Ebene periodisch angeordnet sind. Es ist bemerkenswert, daß die gemessenen Bragg-Abstände in einem nichtkristallographischen Verhältnis ( $\sqrt{3.2}$ ) stehen und das Vorhandensein eines zweidimensionalen Kristallgitters nahelegen. Die Struktur der flüssigkristallinen Phase scheint folglich aus Säulen starrer Zentren zu bestehen, die von geschmolzenen Alkylketten umgeben sind und in Form eines zweidimensionalen Gitters rechtwinkliger oder schiefer Symmetrie seitlich gepackt sind. Aus den Abmessungen der starren organometallischen Kerne ( $8 \times 8 \times 10 \text{ Å}$ , Abb. 3, unten) läßt sich die von den zwölf Alkylketten jedes Komplexes bedeckte Fläche um die aromatischen Einheiten berechnen:  $4 \times (8 \times 10) = 320 \text{ Å}^2$ , entsprechend einer Molekülfläche von  $320/12 \approx 27 \text{ Å}^2$  pro Alkylkette.

Die Erkenntnis, daß nicht-scheibenförmige  $\alpha, \alpha'$ -Diimino-substituierte 2,2'-Bipyridine stabile Kupfer(II)-Helicate bilden, die flüssigkristallines Verhalten aufweisen, ebnet den Weg zu vielfältigen interessanten Bereichen der supramolekularen Chemie. Obwohl eine Vielzahl von Kupfer(II)-Helicaten bekannt ist, hat es sich als äußerst schwierig erwiesen, solche Strukturen zu organisierten Einheiten zusammenzufügen. Die Anzahl, Länge und Art der lipidartigen Ketten muß dabei sorgfältig gewählt werden. In den meisten Fällen werden nichtmesomorphe Metallohelicate gebildet, und die Anordnung der Metallohelicate in geordnete Säulen ist mit einer hohen Barriere verbunden (die Liganden **1**, **5** und **6** waren **2** diesbezüglich deutlich unterlegen). Obwohl thermotrope flüssigkristalline Bipyridin-Liganden bekannt sind<sup>[13]</sup>



und viel Arbeit bei der Entwicklung von auf Bipyridinen basierenden Metallomesogenen geleistet wurde, ist bisher nur über wenige Beispiele berichtet worden.<sup>[14]</sup> In dieser Hinsicht kann man den Übergang zu flüssigkristallinem Verhalten als ein subtiles Gleichgewicht zwischen Ordnung (Helix) und Chaos (Alkylketten) ansehen. Die Optimierung dieses Gleichgewichts führt zu einem Niedrigtemperatur-Metallomesogen. Wie hier gezeigt und auch zuvor häufiger<sup>[2]</sup> beschrieben, ist die Verwendung von scheibenförmigen Liganden für die Bildung von columnaren Mesophasen nicht zwingend erforderlich.

Der erste Schritt des Gesamtvorgangs ist die Bildung eines stabilen Metallohelicates, was in Anbetracht der sperrigen Alkylketten, die das Anordnen der Liganden um die Kationen erschweren, an sich schon eine große Herausforderung ist. Die Helix liefert die für die nachfolgende Stapelung der aromatischen Einheiten notwendige Festigkeit. Es ist nicht sicher, ob die Bildung eines Helicates für flüssigkristallines Verhalten notwendig ist, das Vorliegen irgendeiner Art von geordneter zentraler Struktur ist für die makroskopische Ordnung aber essentiell. Die entscheidende Rolle des zentralen Metallkations in solchen Systemen kann nicht deutlich genug betont werden. Die Kombination verschiedener Eigenschaften (Farbe, Polarisierbarkeit und Magnetismus) im selbstassoziierten Supermolekül ist ziemlich einzigartig und eröffnet neue Möglichkeiten für die zukünftige Anwendung von Flüssigkristallen, die über schwache magnetische oder elektrische Felder adressierbar sind. Zur Zeit untersuchen wir die Eigenschaften anderer faszinierender mehrkerniger Komplexe, die aus Terpyridinen, Naphthyridinen, Pyridin-substituierten Diazinen, Pyrazinen und Anthyridinen aufgebaut sind, in der Hoffnung, weitere Einblicke in die chemischen und Materialeigenschaften dieser anspruchsvollen Systeme zu erhalten.

### Experimentelles

**Ligand 2:** In ein Schlenk-Rohr wurden nacheinander 6,6'-Diformyl-2,2'-bipyridin (0.015 g, 0.07 mmol), 4-(3,4,5-Tri(hexadecyloxy)benzoyloxy)anilin (0.137 g, 0.14 mmol), EtOH (15 mL) und Essigsäure (1 Tropfen) gegeben. Während 6 h bei 80 °C fiel der Ligand aus. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff abfiltriert und mit EtOH (3 × 15 mL) gewaschen. Ausbeute: 0.143 g **2** (99 %). Schmp. 102–104 °C; UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 228 nm (72 400 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), 280 (54 400), 301 (55 200); <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 8.76 (s, 2H; Imin-H), 8.62 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 2H; H<sub>3</sub>, H<sub>3'</sub>), 8.31 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H; H<sub>5</sub>, H<sub>5'</sub>), 8.00 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H; H<sub>4</sub>, H<sub>4'</sub>), 7.43 (s, 4H), 7.34 (AB-System, J<sub>AB</sub> = 8.7 Hz,  $\Delta\nu$  = 27.1 Hz, 8H), 4.07 (m, 12H; OCH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 12H; CH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 12H; CH<sub>2</sub>), 1.27 (s, 144H; CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 18H; CH<sub>3</sub>); IR (CaF<sub>2</sub>-Zelle, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2919 (s), 2849 (m), 1725 (m), 1629 (w), 1587 (w), 1498 (w), 1465 (w), 1432 (w), 1384 (w), 1334 (m), 1289 (w), 1196 (s), 1120 (s); Positiven-FAB-MS (Thioglycerin-Matrix):  $m/z$  (%): 2043 (20) [ $M^+$ ], 1801 (7) [ $M^+$  – OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>], 1560 (27) [ $M^+$  – 2 OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>], 1202 (15) [ $M^+$  – OCOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>3</sub>], 360 (23) [ $M^+$  – 2(OCOC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>3</sub>)]; Elementaranalyse: ber. für C<sub>134</sub>H<sub>218</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>: C 78.69, H 10.74, N 2.74; gef.: C 78.51, H 10.46, N 2.64.

**Helicat 4:** Zu einer gerührten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung (15 mL) von **2** (0.100 g, 0.049 mmol) wurde bei Raumtemperatur unter Argon über eine Kanüle eine Lösung von [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (0.016 g, 0.051 mmol) in CH<sub>2</sub>CN (10 mL) gegeben. Während der Zugabe verfärbte sich die Lösung tiefgrün, was auf eine schnelle Komplexbildung von Cu<sup>I</sup> hindeutete. Die Mischung wurde 5 min auf 60 °C erhitzt und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert; man erhielt 0.087 g **4** (81 %). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 227 nm (140 800 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), 280 (96 600), 314 (113 300), 452 (sh, 5700), 600 (sh, 2200); <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 9.11 (s, 4H; Imin-H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4H; H<sub>5</sub>, H<sub>5'</sub>), 7.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 4H; H<sub>4</sub>, H<sub>4'</sub>), 7.38 (s, 8H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 4H; H<sub>3</sub>, H<sub>3'</sub>), 6.93 (AB-System, J<sub>AB</sub> = 8.6 Hz,  $\Delta\nu$  = 30.8 Hz, 16H), 4.07 (m, 24H; OCH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 24H; CH<sub>2</sub>), 1.49 (m, 24H; CH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 288H; CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 36H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 165.3 (C=O), 157.6 (C=N), 153.1, 152.6, 151.7, 150.3, 143.7, 142.7, 139.2, 129.2, 124.0, 123.1, 122.9, 108.8, 77.0 (OCH<sub>2</sub>), 69.5 (OCH<sub>2</sub>), 31.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>); IR (CaF<sub>2</sub>-Zelle, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3046 (w), 2926 (s), 2854 (m), 1729 (m), 1589 (w), 1499 (w), 1463 (w), 1429 (w), 1384 (w), 1336 (m), 1189 (s), 1062 (m); Elementaranalyse: ber. für C<sub>268</sub>H<sub>436</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>20</sub>: C 73.31, H 10.01, N 2.55; gef.: C 73.00, H 9.74, N 2.19.

Differenz-Scanning-Kalorimetrie: Perkin-Elmer DSC 7, Aufheiz/Abkühlgeschwindigkeit 10 °C min<sup>-1</sup>. Polarisationsmikroskop: Leitz Orthoplan, Mettler FP 82 Heizplatte. Röntgenbeugung: Guinier-Kamera, Cu<sub>Kα1</sub>-Strahlung, Pulverproben in Lindemann-Kapillaren, INSTEC-Heizplatte, INEL-CPS-120-Detektor.

Eingegangen am 16. Februar 1998 [Z11483]

**Stichwörter:** Helicale Strukturen • Kupfer • Metallomesogene • N-Liganden

- [1] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, 276, 384.
- [2] R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4097, zit. Lit.
- [3] J. N. H. Reek, A. H. Priem, H. Engelkamp, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9956.
- [4] J. L. Serrano, *Metallomesogens*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [5] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005.
- [6] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [7] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [8] R. Ziessel, A. Harriman, J. Suffert, M.-T. Youinou, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2509.
- [9] J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53.
- [10] H.-T. Nguyen, C. Destrad, J. Malthête, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 375, zit. Lit.
- [11] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Poslethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **3**: C<sub>96</sub>H<sub>134</sub>N<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>·2 BF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O ( $M_r$  = 1718.90), triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 13.056(1),  $b$  = 15.378(1),  $c$  = 24.045(1) Å,  $\alpha$  = 79.17(1),  $\beta$  = 84.83(1),  $\gamma$  = 88.42(1)°,  $V$  =

- 4725.5(6) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ , 17 026 gemessene Reflexe, davon 9056 mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.084$ ; N. Kyritsakas, A. De Cian, J. Fischer, A. El-ghayoury, L. Douce, R. Ziessel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] K. Hanabusa, J.-I. Higashi, T. Koyama, H. Shirai, N. Hojo, A. Kurose, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 1; T. Kuboki, K. Araki, M. Yamada, S. Shiraishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 948; L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillos, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 157; L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillos, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 235; A. El-ghayoury, L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 143; K. E. Rowe, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 183; A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2648.
- [14] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3913; A. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1255.

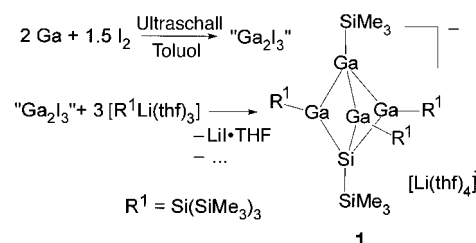
## Ein Silatetragallan – klassisches Heterobicyclopentan oder *closo*-Polyeder?\*

Gerald Linti,\* Wolfgang Köstler, Holger Piotrowski und Alexander Rodig

Die Clusterchemie des Galliums hat erst in den letzten Jahren einen bedeutenden Aufschwung genommen. Sperrige Silylreste erwiesen sich dabei als zur Clusterstabilisierung besonders geeignet. So gelang es zum einen, die elektronenpräzisen Oligogallane und Galliumcluster  $\text{R}_4\text{Ga}_2^{[1]}$  bzw.  $(\text{R}^1\text{GaCl})_4^{[2]}$  ( $\text{R}^1 = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) und  $[\text{R}^1\text{Ga}[\text{GaR}^1(\text{I})]_3]^-^{[3]}$  herzustellen, und zum anderen, die Elektronenmangelcluster  $(\text{RGa})_4$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ,<sup>[4a]</sup>  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ,<sup>[4b]</sup> und  $\text{Si}t\text{Bu}_3$ ,<sup>[4c]</sup> und  $[\text{R}_6\text{Ga}_9]^-$  zu synthetisieren.<sup>[3]</sup> An Oligogallanen sind ferner  $[(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{GaGaSi}t\text{Bu}_3]^+$ ,<sup>[5]</sup>  $\text{M}_2\text{Ga}_3\text{Ar}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Ar} = 2,6$ -Dimesitylphenyl),<sup>[6]</sup>  $\text{Ga}_3\text{I}_5(\text{PET}_3)_3$ ,<sup>[7]</sup>  $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{OEt}_2)]_3[\text{ClGa}(\text{OEt}_2)_2]\text{Ga}^{[8a]}$  und  $\text{Ga}_8\text{I}_8(\text{PET}_3)_6$ <sup>[8b]</sup> zu nennen. Auch das in Lösung monomere  $\text{Cp}^*\text{Ga}$  bildet im Kristall hexamere Einheiten.<sup>[9]</sup> Im Vergleich zur reichhaltigen Chemie der Borancluster nimmt sich dies bescheiden aus, zeigt aber auch deutliche Unterschiede auf. Trotz der Fülle an Heteroboranen gibt es Silaborane erst seit kurzem, und die wenigen bekannten liegen in Form ikosaedrischer Cluster vor.<sup>[10]</sup> Im folgenden beschreiben wir den ersten Silagallancluster mit einem III/IV-Gerüst.

Bei der Ultraschallbehandlung von Gallium und Iod (1.5 Äquiv.) in Toluol<sup>[3, 11]</sup> bilden sich neben in Toluol lösli-

chem  $\text{Ga}[\text{GaI}_4]$  auch unlösliche Galliumsubhalogenide. Dies kann auch mit einer Ga:I-Mischung im Verhältnis 1:1 erreicht werden, wenn die Beschallung vor der vollständigen Umsetzung abgebrochen wird. Die Zugabe von Tris(trimethylsilyl)sylolithium  $\cdot 3 \text{THF}$  zu diesem Galliumhalogenidgemisch führt in einer komplexen Reaktion zur Bildung des anionischen Galliumclusters **1** (Schema 1), der in schwarz-violetten Kristallen anfällt.



Schema 1.

Der Röntgenstrukturanalyse von Kristallen von **1**<sup>[12]</sup> zufolge liegen  $\text{C}_3$ -symmetrische Clusteranionen mit einem trigonal-bipyramidalen  $\text{Ga}_4\text{Si}$ -Gerüst vor (Abb. 1). Das Gegen-

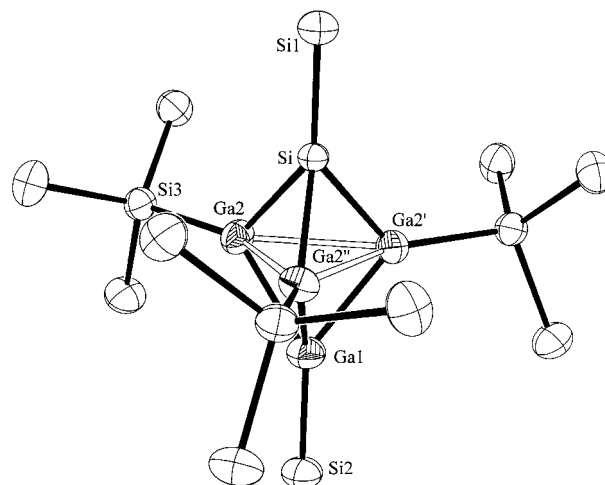


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Methylgruppen weggelassen. Ausgewählte Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Ga1–Ga2 244.0(1), Ga2–Ga2' 279.0(1), Ga2–Si 240.2(2), Si–Si1 227.1(4), Ga1–Si2 233.8(3), Ga2–Si3 237.6(2); Ga2–Ga1–Ga2' 69.74(4), Ga1–Ga2–Si 96.58(4), Ga2–Si–Ga2' 71.00(6), Si2–Ga1–Ga2 138.69(2), Si3–Ga2–Si 128.73(6), Si3–Ga2–Ga1 134.64(5), Si3–Ga2–Ga2' 151.58(6), Si3–Ga2–Ga2'' 148.08(6).

ion ist  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ . An die in der Äquatorebene befindlichen Galliumatome sind Hypersilylreste gebunden und an das Galliumatom und das Siliciumatom in den axialen Positionen Trimethylsilylgruppen. Die Ga–SiMe<sub>3</sub>-Bindung ( $d_{\text{GaSi}} = 233.8(3) \text{ pm}$ ) ist 4 pm kürzer als die Bindungen zwischen Galliumatomen und Hypersilylresten. Einen ähnlichen Unterschied gibt auch in der einzigen anderen strukturell untersuchten Verbindung mit einer Ga–SiMe<sub>3</sub>-Einheit, dem vierringheterocyclischen Anion  $[\text{Ga}_3\text{SiR}_3^1(\text{SiMe}_3)_3]^-$  ( $\text{R}^1 = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ).<sup>[13]</sup> Die Ga–Si-Abstände des Siliciumatoms des Clusters ähneln mit 240.2(2) pm denen der Ringsiliciumatome in  $[\text{R}_3^1\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ .<sup>[13]</sup> Die Ga–Ga-Abstände zum axialen Galliumatom betragen 244.0 pm und sind damit um

[\*] Dr. G. Linti, Dipl.-Chem. W. Köstler, Dipl.-Chem. H. Piotrowski, Dipl.-Chem. A. Rodig  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: linti@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Zur Chemie des Galliums, 15. Mitteilung: Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danken für Meßzeit am Diffraktometer. – 14. Mitteilung: Lit. [13].