

12: MS (70 eV): m/z (%): 456 (61) [M^+], 441 (100) [$M^+ - \text{Me}$], 426 (15) [$M^+ - 2\text{Me}$], 411 (7) [$M^+ - 3\text{Me}$], 57 (60) [$t\text{Bu}^+$]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.32$ (s, 18 H; 1-, 7- oder 3-, 5- $t\text{Bu}$), 1.36 (s, 18 H; 1-, 7- oder 3-, 5- $t\text{Bu}$), 3.58 (d, $^3J(\text{P,H}) = 13.8$ Hz, 6 H; $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$), 5.95 (d, $^4J(\text{P,H}) = 6.7$ Hz, 2 H; 2-, 6-H), 7.68 (d, $^4J(\text{P,H}) = 3.2$ Hz, 1 H; 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.82$ (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.15 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.50 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.34 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.43 (s, OCH_3), 88.81 (d, $^1J(\text{P,C}) = 140.6$ Hz, C-3a, C-4a), 120.31 (d, $^2J(\text{P,C}) = 18.3$ Hz, C-2, C-6), 130.51 (d, $^2J(\text{P,C}) = 17.9$ Hz, C-7a, C-8a), 133.33 (s, C-8), 154.38 (d, $^xJ(\text{P,C}) = 13.5$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5), 161.46 (d, $^xJ(\text{P,C}) = 9.9$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.1$; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 240 (4.47), 275 (3.75) (sh), 328 (3.26) (sh), 338 (3.39), 472 (4.22) (sh), 482 (4.32), 638 nm (4.00)

Eingegangen am 17. August 1994 [Z 7243]

Stichworte: Aromatizität · Indacene

- [1] K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 1041–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 165–173; K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *ibid.* **1963**, 75, 35–46 bzw. **1963**, 2, 123–134; E. Sturm, Dissertation, Universität München, **1963**.
- [2] R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2391–2394; T. Nakajima, T. Saijo, H. Yamaguchi, *Tetrahedron* **1964**, 20, 2119–2124.
- [3] R. Klann, R. J. Bäuerle, F. Laermer, T. Elsaesser, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 172–178.
- [4] G. Gellini, G. Cardini, P. R. Salvi, G. Marconi, K. Hafner, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1286–1293.
- [5] K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 646–648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 630–632; K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 939–956; *ibid.* **1990**, 62, 531–540.
- [6] J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 415–418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 387–389.
- [7] E. Heilbronner, Z.-Z. Yang, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 369–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 360–362.
- [8] R. H. Hertwig, M. C. Holthausen, W. Koch, Z. B. Maksic, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1252–1254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1192–1194.
- [9] F. Closs, R. Gompper, U. Nagel, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1068–1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1037–1039.
- [10] M. Eiermann, B. Stowasser, K. Hafner, K. Bierwirth, A. Frank, A. Lerch, J. Reußwig, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1421–1431.
- [11] S. Schardt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**.
- [12] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [13] V. Sturm, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1987**.
- [14] H. J. Lindner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Über die Synthese eines 6-Phosphapentafulvens berichteten G. Märkl, K. M. Raab, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1077–1080.
- [16] Alle $^{31}\text{P-NMR}$ -Angaben sind bezogen auf 85proz. Phosphorsäure als externem Standard.
- [17] K. Dimroth, *Fortsch. Chem. Forsch.* **1973**, 38, 1–147; *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 58–64.
- [18] Die NMR-Signale von **3**, **4** und **7** konnten anhand von ^1H , ^{13}C -COSY-Spektren sowie von NOE-Experimenten zugeordnet werden.

Topochemische Aspekte der Erzeugung von vernetzten Strukturen in Langmuir-Blodgett(LB)-Schichtsystemen**

Michael Seufert, Matthias Schaub, Gerhard Wenz und Gerhard Wegner*

Bei Reaktionen in Schichtsystemen, die mit der LB-Technik hergestellt wurden, handelt es sich häufig um topochemische Reaktionen^[1–6], bei denen Reaktionsverlauf und Richtung der Produktbildung durch die Packung des Edukts im Kristall festgelegt sind^[3, 6]. In einem LB-Schichtsystem wird die monomolekulare Einzelschicht als (x,y)-Ebene definiert; der Schichtaufbau erfolgt in z-Richtung (Abb. 1 a). Alle Reaktionen in solchen Schichtsystemen können durch ihre „Dimensionalität“ charakterisiert werden, wobei zwischen Reaktionsdimensionalität und Produktdimensionalität unterschieden wird. Letztere bezieht sich auf die räumliche Struktur des Produkts, d. h. darauf, ob ein lineares Makromolekül, ein zwei- oder ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Dagegen beschreibt die Reaktionsdimensionalität den Tensorcharakter der Reaktion.

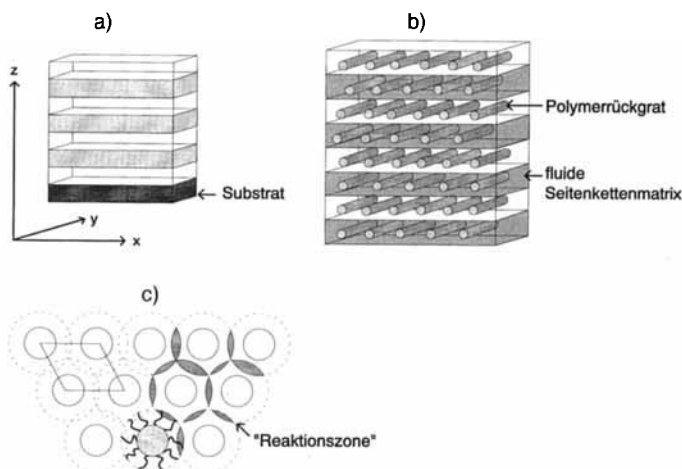


Abb. 1. a) Allgemeiner Aufbau von LB-Schichtsystemen. b) Schichtsystem aus Makromolekülen des Typs „haarige Stäbchen“ [11–13]. c) Definition der für den Verlauf von intermolekularen Reaktionen relevanten Zonen. Es handelt sich hier um eine schematische Darstellung der Packungsverhältnisse; bei Vorliegen anderer Symmetrien, z.B. bei monokliner Packung, würde sich jedoch an der prinzipiellen Aussage des Modells nichts ändern.

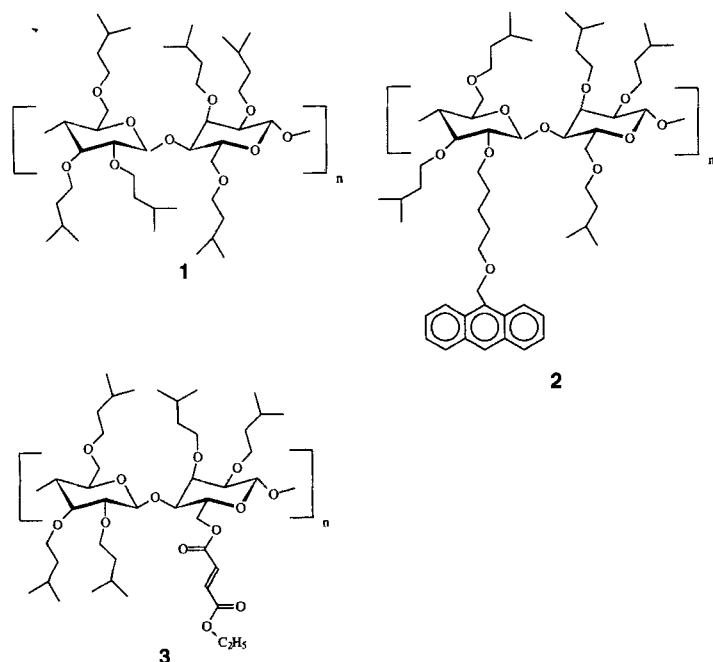
Bei der Polymerisation von amphiphilen Monomeren, die als LB-Schichten vorliegen, schreitet die Reaktion nur in einer Richtung fort und liefert die Polymerkette als eindimensionales Produkt. Die topochemische Polymerisation von amphiphilen Dialkinen ist hierfür ein Beispiel^[6, 8]. Andere Monomere, z.B. Acrylate, ergeben zwar auch „eindimensionale“ Produkte, jedoch läuft die Polymerisation in der Schichtebene ungerichtet ab. Sie ist somit quasi-eindimensional. Die fehlende topochemische Kontrolle führt dazu, daß die Reaktionsdimensionalität

[*] Prof. Dr. G. Wegner, Dipl.-Chem. M. Seufert, Dr. M. Schaub
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379-330
Prof. Dr. G. Wenz
Polymer-Institut der Universität Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des MATFO-Programms des Bundesministeriums für Forschung und Technologie als Teil des Projekts „Ultradünne Schichten“ durchgeführt.

niedriger ist als die Produktdimensionalität^[5]. Stellvertretend für Reaktionen nullter Dimension seien *cis-trans*-Isomerisierungen genannt^[1], also Reaktionen, die nur am Ort des Moleküls stattfinden. Die Bildung eines definiert dreidimensionalen Netzwerks ausgehend von einem LB-Schichtsystem ist unseres Wissens nur einmal dokumentiert worden, und zwar bei der photochemischen Vernetzung von Copolyglutamaten, die in der Seitenkette Cinnamoylgruppen enthielten^[7]. Bei Arbeiten, die sich mit der Bildung rein zweidimensionaler Netzwerke^[9] in LB-Schichtsystemen beschäftigten, konnte bisher eine Reaktion in der dritten Dimension, der *z*-Richtung, nicht ausgeschlossen werden^[10]. Zweidimensionale Netzwerke sollten jedoch einfach herstellbar sein, indem man Reaktionen zur Bildung dreidimensionaler Netzwerke nutzt, die Reaktionspartner aber in *z*-Richtung so weit voneinander trennt, daß die Bildung des Netzwerks auf die (*x,y*)-Ebene beschränkt bleibt; man sorgt also für eine Matrixisolierung der reaktiven Schichten.

Im folgenden werden Schichtsysteme aus semiflexiblen, d. h. wurmartigen Cellulosederivaten, die als Copolymere aus Anhydroglucose-Einheiten mit statistischer Funktionalisierung durch Ether- und Estergruppen aufgefaßt werden können, untersucht. Sie entsprechen in ihrer Packung der von kettensteifen Polymeren, die mit flexiblen Seitenketten versehen sind („haarige Stäbchen“). Die aus ihnen erhältlichen LB-Schichtsysteme (Abb. 1b) sind gut untersucht^[11–13]. Wir verwendeten Isopentylcellulose **1** mit einem Substitutionsgrad DS von 2.9, [5-(9-Anthrylmethoxy)pentyl]isopentylcellulose **2** (DS = 2.8 bezüglich der Isopentyl- und 0.1 bezüglich der Anthrylgruppen) und das teilweise mit Fumaratresten modifizierte Derivat **3** (DS = 2.5 bezüglich



der Isopentyl- und 0.25 bezüglich der Fumaratreste). Der mittlere Polymerisationsgrad P_n der Cellulosederivate betrug 87.

Die Anthrylreste in **2** gehen bei Belichtung eine $4_\pi + 4_\pi$ -Cycloaddition ein^[14], was zur Vernetzung führt. Diese Reaktion läßt sich anhand der Abnahme der Anthracenabsorption bei 250 nm verfolgen. Um die Reaktion in *z*-Richtung zu unterbinden, wurde ein Schichtsystem aufgebaut, das aus Einzelschichten von **2** zwischen Schichten aus **1** bestand. Abbildung 2a zeigt die UV-Spektren eines solchen Schichtsystems, bestehend aus

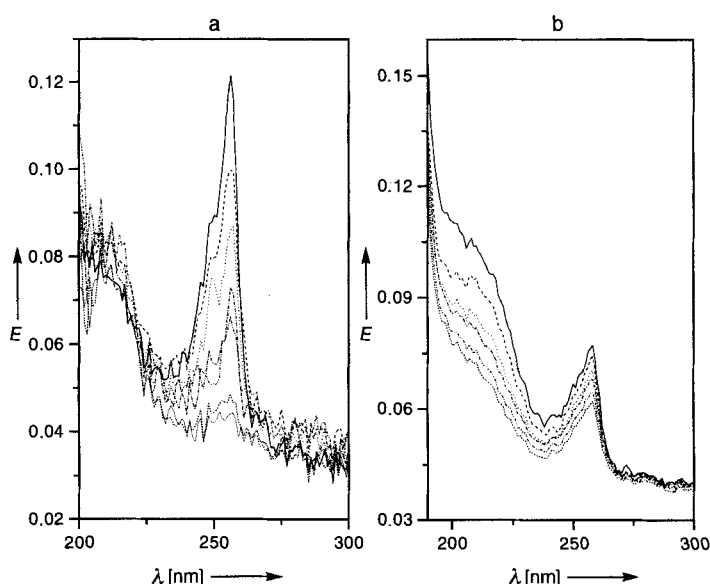


Abb. 2. a) UV-Spektrum eines $(112)_{30}$ -Schichtsystems in Abhängigkeit von der Belichtungszeit: unbelichtet, 30, 60, 120, 240, 480, 960 s. b) UV-Spektrum eines $(11123)_{15}$ -Schichtsystems ohne Tempern und nach Tempern bei 150 °C für eine Dauer von 10, 25, 50, 120 und 270 min.

30 sich periodisch wiederholenden (112) -Schichten, in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Die Anthracenabsorption nimmt mit zunehmender Belichtungszeit ab. Wegen fehlender Reaktionspartner in *z*-Richtung können die Anthrylgruppen nur in der (*x,y*)-Ebene reagieren. Es bildet sich somit ein zweidimensionales Netzwerk. Da der Selbstdiffusionskoeffizient der Makromoleküle in den Schichten unmeßbar klein ist^[11, 13], kann man ausschließen, daß die Photoreaktion unter lateraler Diffusion der Makromoleküle abläuft. Tempern der Schichten (120 °C, 7 h im Dunkeln) ergab keine Veränderung im optischen Spektrum.

Eine weitere Strategie, um ein zweidimensionales Produkt zu erhalten, ist die selektive Vernetzung benachbarter Schichten. Eine Reaktion, die eindimensional in *z*-Richtung verläuft, ergibt dennoch ein zweidimensionales Netz, wie Abbildung 1c zu entnehmen ist. Reaktionen in der (*x,y*)-Ebene müssen dabei ausgeschlossen werden. Dies erfordert eine entsprechende Funktionalisierung benachbarter Schichten. Diese Bedingungen wurden mit einer thermisch geführten $2_\pi + 4_\pi$ -Reaktion (Diels-Alder-Reaktion) erfüllt^[15]. Die Reaktionspartner sind dabei **2** und **3**. Um zu beweisen, daß eine Reaktion in der (*x,y*)-Ebene nicht stattfindet, wurden einzelne Schichten aus **2** und **3**, jeweils durch zwei Schichten aus **1** voneinander getrennt, auf einen Quarzträger übertragen und eine periodische Struktur aus elf solchen Abfolgen erzeugt. Wenn die so erhaltene $(112113)_{11}$ -Probe bei 120–150 °C mehr als fünf Stunden getempert wurde, war keine Reaktion nachzuweisen. Wurde dagegen ein analoges Schichtsystem präpariert, in dem benachbarte Schichten aus **2** und **3** in je vier Schichten aus **1** eingebettet waren, so ergab sich in Abhängigkeit von der Temperzeit bei gleicher Temperatur eine substantielle Abnahme der Anthracenabsorption (Abb. 2b). Da die einzige Variation gegenüber dem Kontrollexperiment in der Abfolge der Schichten aus **2** und **3** bestand, kann nur die Reaktion von **2** mit **3** über die Grenzfläche benachbarter Schichten zur Veränderung im UV-Spektrum führen.

Röntgenreflexionsmessungen^[13, 16, 17] ermöglichten es, die Gesamtschichtdicke eines Schichtsystems $(11123)_{16}$ vor und nach der Reaktion zu messen. Hier wurden die in Abbildung 3 gezeigten „Kiessig-Säume“ verwendet, die aus der Interferenz der an den Grenzflächen Luft/Polymer und Polymer/Glas-

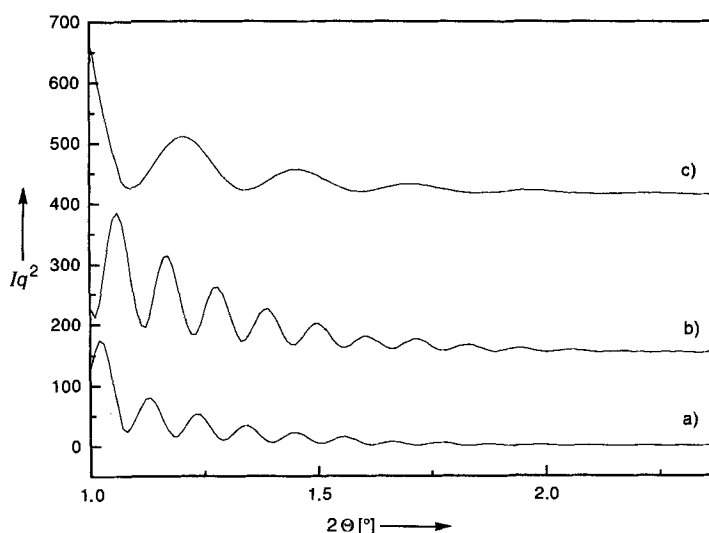


Abb. 3. Röntgenreflektogramme eines $(111123)_{16}$ -Schichtsystems auf Glas: a) Nach der Präparation, b) nach dem Tempern (540 min, 150 °C), c) nach der Extraktion mit Toluol. Iq^2 in beliebigen Einheiten ($q = \frac{2\Theta}{\lambda}$).

substrat reflektierten Röntgenstrahlung entstehen. Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Direkt nach der Präparation ergibt sich eine Schichtdicke D von 817 Å. Bei der Reaktion

Tabelle 1. Dimensionen der Schichtsysteme $(111123)_N$ vor und nach thermischer Vernetzung.

Probenstatus	D [Å] [a]	d [Å] [b]	N [b]	d' [Å] [b]
wie hergestellt	817	51.06	6	8.51
nach Tempern	790	49.38	6	8.23
nach Extraktion	346.5	21.66	2	10.83

[a] Dicke des Schichtsystems. [b] Dicke der sich periodisch wiederholenden Einheiten des Schichtsystems, das aus N solchen Einheiten aufgebaut ist; d' ist der Mittelwert der Dicken der einzelnen Monolagen.

erniedrigt sich diese um ca 3 % auf 790 Å. Die periodische Anordnung der Einzellagen der Cellulosederivate äußert sich nicht in einem Bragg-Reflex, da der Elektronendichteunterschied zwischen Cellulosehauptkette und Seitenkettenmatrix zu gering ist^[18]. Die Doppelbindungen der Fumarateste im ungetemperten Substrat bieten jedoch die Möglichkeit einer Kontrastierung mit Osmiumtetroxid. Nach der Kontrastierung erhält man in Übereinstimmung mit der Probenarchitektur einen Reflex für eine Periodizität von 51.3 Å. Nach der thermisch induzierten Vernetzung ist dieser Bragg-Reflex nicht mehr zu erzeugen, da der Gehalt an Doppelbindungen, an die sich OsO_4 addieren könnte, zu gering geworden ist.

Die Stabilität des durch die Diels-Alder-Reaktion erhaltenen zweidimensionalen Netzwerks wurde überprüft, indem das gesamte Präparat in Chloroform oder Toluol, Lösungsmitteln für die unvernetzten Cellulosederivate, gespült wurde. Im UV-Transmissionspektrum des Präparats zeigten sich dabei keine Veränderungen der Anthracenabsorption; die Zahl der Chromophore pro Flächeneinheit ist somit konstant. Die Röntgenreflexionsmessungen ergaben jedoch, daß die Gesamtschichtdicke drastisch auf 346.5 Å abnimmt, ein sinnvoller Wert unter der Annahme, daß alle Lagen aus **1** herausgelöst wurden. Wegen des gewählten Schichtaufbaus kann es sich bei der thermischen Vernetzung benachbarter Schichten nur um eine Reaktion in z -Richtung handeln, die als eindimensional zu bezeichnen ist. Das

als Produkt erhaltene Netz ist jedoch zweidimensional. Da sich Produkt- und Reaktionsdimensionalität unterscheiden, handelt es sich hier um eine quasi-zweidimensionale Reaktion. Durch das Herausspülen der Zwischenschichten kann zusätzlich der Aufbau in z -Richtung manipuliert werden. Die Verknüpfung reaktiver Gruppen benachbarter Makromoleküle ist in den Schichtstrukturen mit hexagonal dichtester Zylinderpackung auf die Zonen beschränkt, in denen die Hüllen aus den Substituenten um die jeweiligen stäbchenförmigen Rückgrate überlappen (Abb. 1c). Obgleich die hier untersuchten Reaktionen nicht im eigentlichen Sinn topochemisch sind, führen sie doch zu einer Stabilisierung der periodischen Packung der Makromoleküle. Wie groß die Überlappungszonen sind und in welchem Maß bimolekulare chemische Reaktionen durch die aufgezwungene räumliche Beschränkung in ihrer Reichweite begrenzt werden, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Experimentelles

1: 10 g Celluloseacetat ($\text{DS} = 2.34$, $P_n = 150$) werden in Dimethylsulfoxid mit 174 g 3-Methylbutylbromid und 46 g NaOH bei Raumtemperatur 8 Tage umgesetzt. Zur Aufarbeitung gießt man in ca. 1.5 L Wasser und schüttelt mit CH_2Cl_2 aus. Die organische Phase wird eingengt und der Rückstand aus Methanol umgefällt. Ausbeute (nach Trocknen im Vakuum): 9.21 g (66 %). $\text{C}_{20.5}\text{H}_{39}\text{O}_5$ (365.53). $^1\text{H-NMR}$ ($1,1,2,2$ -Tetrachlor[D_2]ethan, 80 °C): $\delta = 4.3$ (d, 1H), 3.7–2.9 (m, 12H), 1.63 (s, 3H), 1.44 (m, 6H), 0.87 (s, 17H); $\text{DS}(\text{NMR}) = 2.9$. Membranose in Toluol: $M_n = 32000 \text{ g mol}^{-1}$.

5-(9-Anthrylmethoxy)-1-brompentan: 3.6 g einer 80proz. Suspension von NaH in Mineralöl werden mit einer Lösung von 5 g 9-Anthrylmethanol in 80 mL wasserfreiem THF versetzt. Die Suspension wird bei 60 °C zu einer Mischung aus 55.2 g 1,5-Dibrompentan und 80 mL THF getropft. Man rührt 20 h unter Rückfluß, gießt in Wasser und extrahiert mit CH_2Cl_2 . Nach Aufarbeiten und Chromatographie (in Toluol/Essigester 10/1 an Kieselgel) beträgt die Ausbeute 6.7 g (78 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.31$ (s, 1H), 8.22 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 7.35 (m, 4H), 5.31 (s, 2H), 3.5 (t, 2H), 3.19 (t, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.31 (m, 2H).

2: Synthese analog zu der von **1**; die beiden Bromide werden als Gemisch eingesetzt. Ansatz: 0.5 g Celluloseacetat, 2.76 g NaOH, 10.1 g 3-Methylbutylbromid, 0.715 g 5-(9-Anthrylmethoxy)-1-brompentan. Ausbeute: 0.3 g (41.5 %). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 100 °C): $\delta = 8.34$ (d, 2H), 8.12 (s, 1H), 7.72 (d, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 5.31 (d, 1H), 4.58 (d, 1H), 4.02 (m, 2H), 3.86–3.64 (m, 4H), 3.57 (m, 3H), 3.37 (m, 2H), 3.13 (t, 1H), 1.75 (m, 1H), 1.54 (m, 1H), 1.27 (m, 3H), 0.93 (m, 1H); $\text{DS}_{\text{isopentyl}}(\text{NMR}) = 2.8$; $\text{DS}_{\text{anthryl}}(\text{NMR}) = 0.1$.

3: 0.91 g **1** ($\text{DS} = 2.6$) und 0.15 g Fumarsäuremonoethylester werden in 10 mL THF (über Na/K-Legierung destilliert) gelöst. Bei 0 °C werden 5 mg *para*-Dimethylaminopyridin und 0.21 g Dicyclohexylcarbodiimid in 5 mL CH_2Cl_2 zugegeben; die Mischung wird 4 h bei 0 °C gerührt, dann 12 h bei 25 °C. Man gießt in Wasser und arbeitet wie bei **1** beschrieben auf. Ausbeute: 0.761 g (71 %). $\text{C}_{20.05}\text{H}_{36.6}\text{O}_{5.75}$ (369.71). $^1\text{H-NMR}$ ($1,1,2,2$ -Tetrachlor[D_2]ethan, 80 °C): $\delta = 6.85$ (s, 0.5H), 4.5–2.9 (m, 12H), 1.8–1.1 (m, 9H), 0.9 (s, 15H); $\text{DS}_{\text{isopentyl}}(\text{NMR}) = 2.5$; $\text{DS}_{\text{fumarat}}(\text{NMR}) = 0.25$.

Präparation der LB-Schichten: Zu den verwendeten Quarz- und Glassubstraten sowie zur Charakterisierung der LB-Schichtsysteme siehe Lit. [19]. Alle Substanzen wurden aus Lösungen von jeweils 5 mg Substanz in 10 mL Chloroform auf Wasser (20 °C) gespreitet. Sowohl beim Ein- als auch beim Austauschen (Tauchgeschwindigkeit 1 cm min^{-1}) wird von **1**, **2** und **3** je eine Monolage mit einem Übertragungsverhältnis von $1 (\pm 5\%)$ übertragen. – Übertragungsdichten: **1**: 14.5, **2**: 15.5, **3**: 16.5 mN m^{-1} . Vernetzung: Belichtet wurde mit einer Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO 100W/2) unter Verwendung eines Quarzdiffusors und eines Kantenfilters WG 360 im Abstand von 30 cm.

Eingegangen am 5. Juli,
veränderte Fassung am 27. August 1994 [Z 7101]

Stichworte: Cellulosederivate · LB-Schichtsysteme · Supramolekulare Chemie · Topochemie

- [1] D. G. Whitten, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 472–483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 440–450.
- [2] D. Möbius, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 96, 319–334.
- [3] C. Bubeck, *Thin Solid Films* **1988**, 160, 1–14.
- [4] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113–158.
- [5] P. Eggl, D. Pink, B. Quinn, H. Ringsdorf, E. Sackmann, *Macromolecules* **1990**, 23, 3472–3480.
- [6] B. Tieke, *Adv. Polym. Sci.* **1985**, 71, 79–152.

- [7] S. Iida, M. Schaub, M. Schulze, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 564–568.
 [8] B. Tieke, H.-J. Graf, G. Wegner, B. Naegele, H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day, J. B. Lando, *Colloid Polym. Sci.* **1977**, *255*, 521.
 [9] H. Rehage, M. Veyssié, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 497–506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 439–448.
 [10] B. J. Lee, T. Kunitake, *Langmuir* **1994**, *10*, 557–562.
 [11] G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *235*, 1–34.
 [12] S. Schwegk, T. Vahlenkamp, Y. Xu, G. Wegner, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2513–2525.
 [13] M. Schaub, K. Mathauer, S. Schwegk, P.-A. Albouy, G. Wenz, G. Wegner, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 397–400.
 [14] K. Müllen, A. Böhm, G. Fieser, R. O. Garay, H. Mauermann, S. Stein, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1993**, *34*(1), 195.
 [15] H. Wollweber, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed. 1952; Bd. 5/1c*, **1970**, S. 977–1139.
 [16] F. Rieutord, J. J. Benattar, L. Bosio, *J. Phys.* **1986**, *47*, 1249–1256.
 [17] F. Rieutord, J. J. Benattar, L. Bosio, P. Robin, C. Blot, R. de Kouchkovsky, *J. Phys.* **1987**, *48*, 679–687.
 [18] M. Schaub, C. Fakirov, G. Lieser, G. Wenz, G. Wegner, P. A. Albouy, A. Schmidt, C. Majrzkak, S. Satija, H. Wu, M. D. Foster, *Macromolecules*, im Druck.
 [19] G. Wegner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1326, zit. Lit.

Selbstorganisation von Zink- und Cadmiumcyaniden $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$, $x \leq 27$, zu Helicaten**

Ian Dance*, Phillip A. W. Dean und Keith Fisher

Metallcyanide sind in fester Phase und in Lösung schon seit langem bekannt, doch über ihre Eigenschaften in der Gasphase weiß man noch kaum etwas^[1]. Wir berichten hier über die Bildung einer Reihe von Zink- und Cadmiumcyanid-Anionen in der Gasphase, die sich durch die allgemeine Formel $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$ mit $x \leq 27$ beschreiben lassen. Berechnungen der Molekülstrukturen mit Dichtefunktional(DF)- und Kraftfeld(FF)-Methoden lassen auf einen regelmäßigen, helicalen Aufbau dieser Ionen schließen.

Wird festes CuCN und AgCN mit Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm verdampft, so bilden sich zwei Serien von Ionen, $[M_x(CN)_{x-1}]^+$ und $[M_x(CN)_{x+1}]^-$ mit $x \leq 5$ und $M = \text{Cu}$ oder Ag, und sehr wahrscheinlich auch Neutramoleküle $[M_x(CN)_{2x}]$ mit $x \leq 5$ ^[1a]. Drei Argumente sprechen für vollständig lineare Strukturen der Ionen $[M_x(CN)_{x-1}]^+$ und $[M_x(CN)_{x+1}]^-$, in denen sich M- und CN-Bausteine abwechseln: Erstens lassen sich zwei Moleküle NH_3 , H_2S oder CO an die Kationen $[M_x(CN)_{x-1}]^+$ addieren, zweitens assoziieren die Anionen $[\text{Ag}_x(\text{CN})_{x+1}]^-$ mit einem oder zwei Na^+ -Ionen, und drittens stimmt dieser Strukturvorschlag mit den Ergebnissen einer DF-Optimierung der Molekülgeometrie überein.

Die analog durch Laserverdampfung von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ und $\text{Cd}(\text{CN})_2$ erzeugten Anionen haben Zusammensetzungen vom Typ $[M_x(\text{CN})_{2x+1}]^-$ mit x bis zu 27 und vielleicht sogar noch höher. Das Massenspektrum des Produktgemisches aus der Verdampfung von Cadmiumcyanid zeigt, daß Ionen der Serie bis $x < 8$ quasi nicht vorhanden sind, während Ionen im Bereich

$15 \leq x \leq 23$ die intensivsten Signale ergeben (Abb. 1). Die Produktverteilung im Falle der $[\text{Zn}_x(\text{CN})_{2x+1}]^-$ -Ionen ist ähnlich, wenn auch die Ionen mit $x = 15, 17$ und 19 etwas häufiger auftreten und Ionen im Bereich $3 \leq x \leq 8$ nachzuweisen sind.

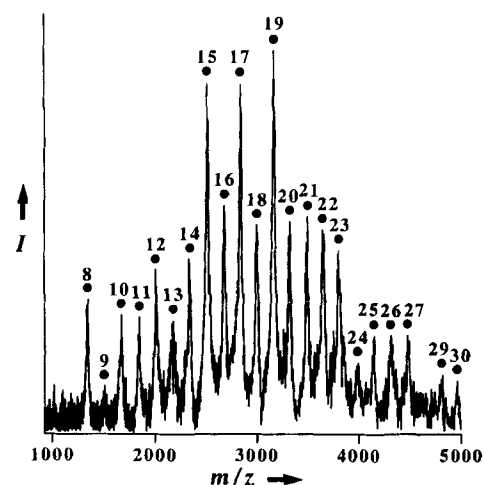


Abb. 1. Massenspektrum der Ionen $[\text{Cd}_x(\text{CN})_{2x+1}]^-$, die durch Laserverdampfung von festem $\text{Cd}(\text{CN})_2$ mit Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm (Leistung ca. 12000 MW cm^{-2}) erzeugt wurden. Die Werte von x sind an den Peaks vermerkt.

Welche Strukturen haben diese Ionen? Es gilt, ein Strukturprinzip zu finden, nach dem sich eine kontinuierliche Reihe $[M_x(\text{CN})_{2x+1}]^-$ aufbauen läßt, wobei Zink- und Cadmiumcyanide wahrscheinlich isostrukturell sind. Wir erwarteten, daß mit diesem Strukturprinzip die Clusterdichte ein Maximum erreichen sollte, so wie es mit anisotropen Strukturen in der Cu-/Ag-Reihe erreicht wird. Es gibt zwei Gründe, weshalb die $[M_x(\text{CN})_{2x+1}]^-$ -Ionen keine Ausschnitte der diamantartigen Kristallgitter von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ und $\text{Cd}(\text{CN})_2$ sein sollten: Zum einen haben die $\text{M}(\text{CN})_2$ -Gitter eine geringe Dichte mit großen M-CN-M-Abständen, die durch eine gegenseitige Durchdringung nicht miteinander verbundener, diamantartiger Gitter^[2] oder durch ein Füllen des Gitters mit Solvensmolekülen kompensiert werden^[3–5], zum anderen lassen sich keine Teilstrukturen herauslösen, die unter Erhaltung einer chemisch sinnvollen Koordination aller Metallzentren die beobachteten Zusammensetzungen liefern könnten.

Um die Strukturen der beobachteten Ionen zu ermitteln, wurde zunächst an den kleineren Ionen der Reihe versucht, mit DF-Methoden^[7] die relevanten Strukturprinzipien festzulegen (Abb. 2). Sowohl bei $[\text{Zn}_2(\text{CN})_5]^-$ als auch bei $[\text{Zn}_3(\text{CN})_7]^-$ ist das Isomer mit linearen Zn-CN-Zn-Brücken, trigonal-planar umgebenem Zn-Atom und linearen Zn-CN-Endgruppen das eindeutig stabilste. Die einzelnen Optimierungsstufen deuten darauf hin, daß nicht-lineare CN-Brücken weniger favorisiert sein werden (Abb. 2). Dieser Schluß ist in Einklang mit den Berechnungen für Kupfer und Silber sowie mit den Kristallstrukturen anderer $\text{Zn}(\text{CN})_2$ - und $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -Derivate^[3–6, 8].

Strukturelement 4 liegt der ganzen Reihe zugrunde, wie das Beispiel $[\text{Zn}_{27}(\text{CN})_{55}]^-$ in Abbildung 3 zeigt. Bei diesem helicalen Strukturtyp ist die primäre Koordinationssphäre jedes Zn-Atoms trigonal-planar mit linearen M-C-N-Brücken oder linearen endständigen M-C-N-Gruppen. Durch sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Zn-Atomen und den verbrückenden C- und N-Atomen des benachbarten Stranges wird eine helicale Konformation stabilisiert. Die stabilisierenden Wechselwirkungen kommen nur bei gebrochenen Zahlen n von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ -Einheiten pro

[*] Prof. I. Dance, Prof. P. A. W. Dean^[+], Dr. K. Fisher
 School of Chemistry, University of New South Wales
 Sydney 2052 (Australia)
 Telefax: Int. + 2/662-2835

[+] Ständige Adresse: Department of Chemistry, University of Western Ontario, London (Kanada)

[**] Wir danken dem Australian Research Council für die finanzielle Unterstützung und den Australian Numerical Simulation and Modelling Services für die großzügig zur Verfügung gestellten Rechnerkapazitäten. P.A.W.D. dankt der University of Western Ontario für die Freistellung und dem National Sciences and Engineering Research Council of Canada für den Reisekostenzuschuß.