

# $[(\text{PP})_2\text{RhH}]$ - und $[(\text{PP})_2\text{Rh}][\text{O}_2\text{CH}]$ -Komplexe als Modelle für die katalytisch aktiven Zwischenstufen der Rh-katalysierten Hydrierung von $\text{CO}_2$ zu $\text{HCOOH}$ \*\*

Von Thomas Burgemeister, Fritz Kastner und Walter Leitner\*

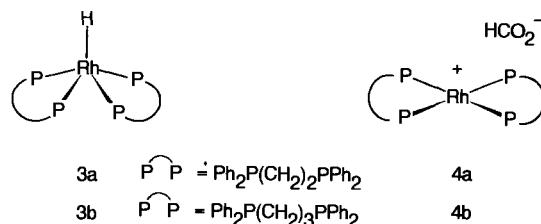
Die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure ist ein interessanter Ansatz zur chemischen Nutzung von  $\text{CO}_2$ <sup>[1, 2]</sup>. Wir berichteten kürzlich, daß bei Verwendung des *in situ* aus  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$  ( $c(\text{Rh}) = 1.35 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) und dppb<sup>[3]</sup> (dppb: Rh = 1.2) hergestellten Katalysators **1c** unter den in Schema 1 zusammengefaßten Bedingungen bis zu 1150 mol



Schema 1. Rhodiumkatalysierte Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure bei  $p = 40 \text{ atm}$ ,  $T = 297 \text{ K}$ ,  $t = 18 \text{ h}$ . Der Katalysator **1** wird *in situ* aus  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$  **A** ( $c(\text{Rh}) = 10^{-2} \text{ M}$ ) und einem zweizähnigen Phosphan ( $\text{PP}$ : Rh = 1.2) hergestellt. **1a**: **A** + dppe, 13 mol  $\text{HCO}_2\text{H}$  pro mol Rh; **1b**: **A** + dppp, 185; **1c**: **A** + dppb, 210; **1d**: **A** + dippe, 205 mol  $\text{HCO}_2\text{H}$  pro mol Rh.

Ameisensäure pro mol Rhodium gebildet werden können<sup>[4]</sup>. Annähernd zeitgleich mit unseren Arbeiten veröffentlichten Nicholas und Tsai ihre Untersuchungen zur Hydrierung von  $\text{CO}_2$  in THF mit dem ionischen Komplex  $[\text{Rh}(\text{PPhMe}_2)_3(\text{nbd})][\text{BF}_4]$  **2** als Katalysator<sup>[5]</sup>. Nach Aktivierung von **2** mit Wasserstoff entstehen unter drastischeren Bedingungen ( $p = 100 \text{ atm}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ) 64 mol  $\text{HCO}_2\text{H}$  pro mol Rhodium und Tag.

Im Rahmen unserer Versuche zur Optimierung der *in-situ*-Katalysatoren vom Typ **1** stellten wir fest, daß sterische und elektronische Eigenschaften der Phosphanliganden großen Einfluß auf die katalytische Aktivität haben (siehe Schema 1). Annähernd dieselben Tendenzen werden in der rhodiumkatalysierten Transferhydrierung mit Formiaten beobachtet<sup>[6]</sup>. Im folgenden berichten wir über erste Untersuchungen an den Modellkomplexen **3**<sup>[7]</sup> und **4**, die zum Verständnis dieser Effekte auf molekularer Ebene beitragen sollen.



[\*] Dr. W. Leitner

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg

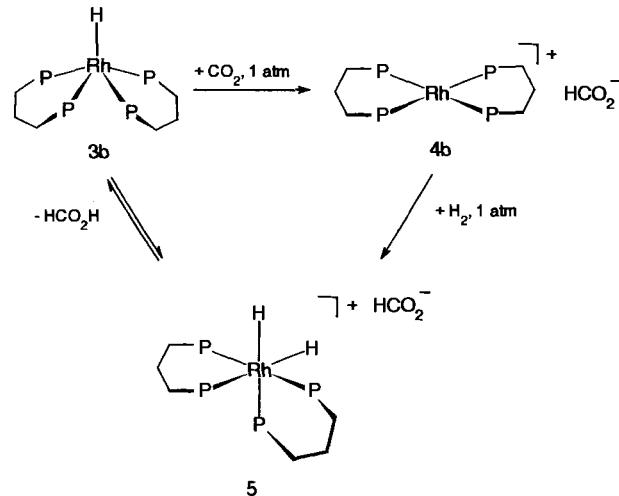
Neue Adresse:

Max-Planck-Gesellschaft  
Arbeitsgruppe  $\text{CO}_2$ -Chemie an der Universität Jena  
Lessingstraße 12, O-6900 Jena

Dr. T. Burgemeister, F. Kastner  
Zentrale Analytik der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV der  
Universität Regensburg,  
Abteilung für NMR-Spektroskopie

[\*\*]  $\text{CO}_2$ -Aktivierung. 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für W. L.) gefördert. Wir danken der Degussa AG für eine Spende von Rhodium(III)-chloridhydrat. – 1. Mitteilung: [4a].  $\text{PP}$  = zweizähniges Phosphan.

Die gute Übereinstimmung unserer Modellkomplexe mit den tatsächlich aktiven Spezies im Katalysecyclus wird dadurch betont, daß Modell **3b** ebenfalls als Katalysator in der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  in DMSO eingesetzt werden kann. Unter den in Schema 1 beschriebenen Bedingungen werden innerhalb von 16 h 30 mol Ameisensäure pro mol **3b** gebildet. Der große Aktivitätsunterschied von **3b** im Vergleich zu **1b** läßt sich auf das unterschiedliche Verhältnis von Ligand zu Metall zurückführen, da ein vergleichbares Absinken der Aktivität beobachtet wird, wenn im *in-situ*-System **1c** das Ligand/Metall-Verhältnis auf 2:1 (wie in **3b**) erhöht wird. Der 18e-Komplex **3b** ist natürlich auch weit weniger reaktiv als eine koordinativ ungesättigte, hypothetische Zwischenstufe  $[(\text{dppp})\text{RhH}]$ . Komplexe des Typs  $[(\text{PP})\text{RhH}]$  bilden in Abhängigkeit vom Liganden Cluster  $[(\text{PP})\text{Rh}(\mu-\text{H})_x]$ , die unter Katalysebedingungen wahrscheinlich mit den entsprechenden Monomeren im Gleichgewicht stehen<sup>[8]</sup>. Die Vermutung, daß solche Teilchen katalytisch aktive Zwischenstufen der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  in DMSO sein könnten, wird durch die Beobachtung gestützt, daß die katalytische Aktivität von  $[(\text{dippe})\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)]$ , aus dem unter  $\text{H}_2$ -Druck  $[(\text{dippe})\text{Rh}(\mu-\text{H})_2]$  entsteht<sup>[8b]</sup>, mit 200 Cyclen innerhalb von 18 h nahezu identisch ist mit der Aktivität des *in-situ*-Katalysators **1d**. Mit dem kationischen Komplex  $[(\text{dppb})\text{Rh}(\text{nbd})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  werden dagegen innerhalb von 18 h nur 83 mol Ameisensäure pro mol Rhodium gebildet, d.h. es werden nicht einmal halb soviele Cyclen durchlaufen wie mit **1c**. Letztere Beobachtung läßt es unwahrscheinlich erscheinen, daß die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure unter den von uns entwickelten Reaktionsbedingungen nach dem von Nicholas et al. beschriebenen Mechanismus verläuft<sup>[5]</sup>.



Schema 2.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufen der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure mit dem Komplex **4b** als Katalysator in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bei  $297 \text{ K}$ .

Komplex **3b** reagiert in DMSO unter 1 atm  $\text{CO}_2$  bei Raumtemperatur in weniger als 30 min quantitativ zu Komplex **4b**. Die Reaktion wird von einer Farbänderung der Lösung von Rot nach Gelb begleitet und läßt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch über das Verschwinden des Signals des Hydridoliganden bei  $\delta = -10.51$  (dq,  $J(\text{H}, \text{Rh}) = 8 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{H}, \text{P}) = 19 \text{ Hz}$ ) zugunsten des Singulett für den Formylwasserstoff bei  $\delta = 8.55$  verfolgen. Eine der Insertion von  $\text{CO}_2$  vorgelagerte Protonierung des Komplexes **4b** durch in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  vorhandenes Restwasser<sup>[9]</sup> wird aufgrund der geringen Basizität des dppb-Liganden nicht beobachtet. Ersetzt man nach vollständiger Umwandlung von **3b** in **4b** das

Kohlendioxid im Gasraum durch Wasserstoff, entfärbt sich die gelbe Lösung fast vollständig, und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird das für das Kation  $[(\text{dppp})_2\text{Rh}(\text{H})_2]^+$  typische<sup>[10]</sup> Signal bei hohem Feld beobachtet ( $\delta = -8.66$ , dm,  $J(\text{H}, \text{P}_{\text{trans}}) = 138$  Hz,  $J(\text{H}, \text{R}) = 12$  Hz  $\approx J(\text{H}, \text{P}_{\text{cis}})$ ). Die Integration der NMR-Signale ist mit der Zusammensetzung  $[\text{Rh}(\text{dppp})_2(\text{H})_2][\text{HCO}_2]$  5 in Einklang. Nach etwa 30 min können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum derselben Probe schließlich 3b und 5 nebeneinander im Verhältnis 1:1 beobachtet werden, so daß alle Schritte des in Schema 2 dargestellten Katalysekreislaufs der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Reaktion von 3a mit  $\text{CO}_2$ , die aufgrund der Unlöslichkeit von 3a in DMSO mit einer Suspension durchgeführt wurde, führt zu einer gelben Lösung, in der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch kein Formiat nachgewiesen werden kann. Komplex 4a wird jedoch in guten Ausbeuten durch Umsetzung von  $[(\text{dppe})\text{Rh}(\text{acac})]$  mit  $\text{HCO}_2\text{H}$  in Gegenwart eines weiteren Äquivalents dppe in THF erhalten. Die analoge Synthese von 4b gelingt nur, wenn man die Reaktion bei  $-40^\circ\text{C}$  durchführt. Während 4a auch durch Reaktion von  $[(\text{dppe})_2\text{RhCl}]$  mit  $\text{KO}_2\text{CH}$  in Aceton unter Rückfluß zugänglich ist, entsteht ausgehend von  $[(\text{dppp})_2\text{RhCl}]$  unter gleichen Bedingungen in über 80 % Ausbeute 3b. Die intermediäre Bildung von 4b lässt sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch beobachten, das freigesetzte  $\text{CO}_2$  kann durch Trübung einer wäßrigen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung nachgewiesen werden.

Aus den NMR-Daten geht hervor, daß die Komplexe 4 in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  vollständig dissoziiert vorliegen. Hierin unterscheiden sie sich von bisher bekannten Formiatorrhodiumkomplexen<sup>[5, 11]</sup> sowie von den verwandten Komplexen  $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCR}_3)]$ <sup>[12]</sup>, bei denen die Carboxylatgruppe auch in Lösung über mindestens eines der beiden Sauerstoffatome an das Metall koordiniert ist.

Der Einfluß der Chelatringgröße auf die Aktivierung der C-H-Bindung in der Formiatgruppe von 4a und 4b kann  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch über die Geschwindigkeit des  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ -Austauschs (in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ,  $T = 297\text{ K}$ , 1 atm  $^{13}\text{CO}_2$ ) quantifiziert werden, da das charakteristische Signal für die  $\text{HCO}_2^-$ -Gruppe bei  $\delta = 8.55$  beim Einbau von  $^{13}\text{CO}_2$  in ein Dublett ( $J(\text{H}, \text{C}) = 172$  Hz) aufspaltet. Die auf diese Weise bestimmte Halbwertszeit des Einbaus von  $^{13}\text{CO}_2$  in 4a beträgt 7.5 h, für 4b hingegen nur 8 min.

Diese Tendenz wird auch für den H/D-Austausch in der Formylposition beobachtet. Unter  $\text{D}_2$ -Atmosphäre ist der Einbau von Deuterium in der Formylposition von 4b bereits nach 15 min quantitativ, während bei 4a nach 64 h nur etwa 25 % des Wasserstoffs gegen Deuterium ausgetauscht sind. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Daten lässt sich nicht entscheiden, ob die mangelnde Bereitschaft zur  $\text{H}_2$ -Spaltung<sup>[10]</sup> oder die geringe Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$  der Grund für die niedrige katalytische Aktivität der dppe-Komplexe ist.

Interessanterweise ist im Gegensatz zum verwandten Nickelkomplex  $[(\text{cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{H})(\text{O}_2\text{CH})]$ <sup>[13]</sup> bei 4b der H/D-Austausch schneller als der  $\text{CO}_2$ -Austausch. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß  $\text{CO}_2$  unmittelbar nach der Decarboxylierung in der Koordinationssphäre des Rhodiumzentrums verbleibt<sup>[14]</sup>, so daß nicht jeder C-H-Bindungsbruch zu einem  $\text{CO}_2$ -Austausch führt. Denkbar wäre auch, daß die Aktivierung der Formylgruppe nach der oxidativen Addition von  $\text{H}_2$  oder  $\text{D}_2$  an 4b stark beschleunigt ist.

Die hier beschriebenen Ergebnisse weisen erstmals gesichert die Insertion von  $\text{CO}_2$  in die M-H-Bindung neutraler Rhodiumkomplexe nach<sup>[11, 15, 16]</sup>, obwohl diese Reaktion nach quantenmechanischen Rechnungen ein Elementarschritt der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  sein kann<sup>[17]</sup> und für andere

Metalle bereits experimentell nachgewiesen wurde<sup>[18]</sup>. Das wichtigste Ergebnis dieser Studie ist jedoch die Tatsache, daß sich ausgehend von Komplexen des Typs 3 alle Schritte eines Katalysezyklus für die rhodiumkatalysierte Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachvollziehen lassen, wobei der Einfluß der Liganden auf die Reaktivität der resultierenden Zwischenstufen 4 ihrem Einfluß auf die katalytische Aktivität der entsprechenden in-situ-Systeme entspricht. Damit steht ein leistungsfähiges Modell zur Verfügung, an dem sich der Einfluß sterischer und elektronischer Eigenschaften auf die katalytische Aktivität eines Metallzentrums systematisch studieren lässt. Auf diese Weise hoffen wir dem für ein rationales „Katalysatordesign“ notwendigen Verständnis dieser Effekte etwas näher zu kommen.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt. Die eingesetzten Komplexe und Liganden wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt. Die Durchführung der Hochdruckversuche ist an anderer Stelle beschrieben [4a]. NMR-spektroskopische Untersuchungen erfolgten an einem Bruker-AC250-Spektrometer.

**4a:** Zur Lösung von 180 mg (0.61 mmol)  $[(\text{nbd})\text{Rh}(\text{acac})]$  in 20 mL THF gibt man 492 mg (1.23 mmol) dppe und erhitzt zum Sieden. Innerhalb von 30 min scheidet sich ein gelber Feststoff ab. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man zu dieser Mischung 30  $\mu\text{L}$  (0.79 mmol) wasserfreie Ameisensäure und röhrt 30 min, wobei sich die Farbe des Niederschlags etwas aufhellt. Zur Vollständigung der Fällung versetzt man mit 20 mL Pentan. Nach dem Filtern, Waschen mit Pentan und gründlichem Trocknen im Hochvakuum erhält man 490 mg 4a (0.52 mmol, 85 %) in analysenreiner Form.  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 250 MHz):  $\delta = 8.55$  (s, 1 H,  $\text{HCO}_2^-$ ), 7.38 (m, 8 H, *para*-H), 7.24 (m, 32 H, *meta,ortho*-H), 2.20 (br.m., 8 H,  $\text{P}-\text{CH}_2-$ );  $^{31}\text{P}(\text{H})$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 101 MHz):  $\delta = 58.8$  (d,  $J(\text{Rh}, \text{P}) = 133$  Hz).

**4b:** Herstellung wie für 4a beschrieben, jedoch erfolgt die Zugabe der Ameisensäure und die Aufarbeitung bei  $-40^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 250 MHz):  $\delta = 8.55$  (s, 1 H,  $\text{HCO}_2^-$ ), 7.18 (m, 40 H, Ph), 2.39 (br.m., 8 H,  $\text{P}-\text{CH}_2-$ ), 1.81 (br.m., 4 H,  $-\text{CH}_2-$ );  $^{31}\text{P}(\text{H})$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 101 MHz):  $\delta = 9.1$  (d,  $J(\text{Rh}, \text{P}) = 133$  Hz);  $^{13}\text{C}(\text{H})$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 63 MHz):  $\delta = 164.7$  (s; gated decoupling: d,  $J(\text{H}, \text{C}) = 171.7$  Hz,  $\text{HCO}_2^-$ ).

Eingegangen am 2. November 1992 [Z 5660]

- [1] a) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; b) *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization* (NATO ASI Ser. C **1990**, 314).
- [2] a) A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661; b) I. S. Kolomnikov, T. V. Lysak, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1990**, *59*, 344; c) D. Walther, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1214.
- [3] Folgende Abkürzungen und Akronyme werden verwendet: PPh = zwei einzähnige Liganden oder ein zweizähniger Chelatligand mit Phosphor als Donator; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan; dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan; dpbb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan; dippe = 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan; cod = 1,5-Cyclooctadien, nbd = 2,5-Bicyclo[2.2.1]heptadien (Norbornadien); DMSO = Dimethylsulfoxid.
- [4] a) E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 623; b) W. Leitner, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, *36*, 912.
- [5] J.-C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5117.
- [6] a) H. Brunner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1180; b) W. Leitner, J. M. Brown, H. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 152.
- [7] A. Sacco, R. Ugo, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3274.
- [8] a) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, F. W. B. Einstein, T. Jones, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 883; b) M. D. Fryzuk, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Organometallics* **1984**, *3*, 185.
- [9] T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3411.
- [10] B. R. James, D. Mahajan, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 180.
- [11] T. Yoshida, D. L. Thorn, T. Okano, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4212.
- [12] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1341.
- [13] D. J. Daresbourg, P. Wiegreffe, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5759.

- [14] a) J. C. Calabrese, T. Herskovitz, J. B. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5914; b) L. Dahlenburg, C. Prengel, *Organometallics* **1984**, *3*, 934.
- [15] Aufgrund von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten wurde die Bildung von **4a** bei der Umsetzung von **3a** mit  $\text{CO}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  postuliert [16a]. Wir erhielten unter diesen Bedingungen ein gelbes Pulver, dessen  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektren nicht mit denen von **4a** identisch sind, sich jedoch mit der Bildung eines Carbonato- oder Hydrogencarbonatokomplexes deuten lassen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von diesen Verbindungen und von **4a** zeigen bei vollständiger Dissoziation nur das Signal von  $[(\text{dppe})_2\text{Rh}]^+$  und sind daher identisch.
- [16] a) S. Slater, J. H. Wagenknecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5367; b) S. Krogstrup, S. Komiya, T. Ito, J. A. Ibers, A. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2798.
- [17] a) A. Dedieu, C. Bo, F. Ingold in [1a], S. 23–42; b) C. Bo, A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 304.
- [18] a) L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3896; b) S. Komiya, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 784; c) D. J. Daresbourg, M. Y. Daresbourg, L. Y. Goh, M. Ludvig, P. Wiegreffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7539; d) J. R. Pugh, M. R. M. Bruce, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 86.

## Können einkettige perfluorierte Amphiphile allein Vesikel und andere organisierte supramolekulare Verbände bilden?\*\*

Von Marie-Pierre Krafft, Françoise Giulieri und J. G. Riess\*

Die Bildung von Doppelschichten und Vesikeln erfordert im allgemeinen zweikettige (bicaudale) Amphiphile, die natürlich oder synthetisch sein können<sup>[1, 2]</sup>. Einkettige Amphiphile dagegen neigen normalerweise bei Konzentrationen oberhalb der kritischen Micellenbildungskonzentration zur Aggregation, wobei die entstandenen Micellen kugelförmig, zylindrisch oder plattenförmig sein können<sup>[3]</sup>. Im letztgenannten Fall können bei sehr hohen Konzentrationen (> 50 % w/v) lamellare Mesophasen entstehen.

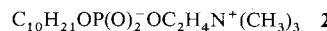
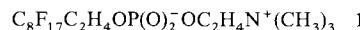
Betrachtet man verdünnte Dispersionen, so erfordert die Bildung von Doppelschichten und Vesikeln aus einkettigen Amphiphilen (d. h. amphotropes Verhalten) ein Ordnungselement, das die Anordnung der Moleküle in Doppelschichten fördert und die Molekülpackung aufrechterhält<sup>[3]</sup>. Eine solche Ordnung könnte durch sterische Wechselwirkungen entstehen. So ist eine Vesikelbildung von starren Amphiphilen bekannt, wenn diese ein stabförmiges, zwischen der polaren Kopfgruppe und der hydrophoben Kette eingebautes Mesogen aufweisen (typischerweise Biphenyl-, Azobenzol- oder Diphenylazomethin-Gruppen)<sup>[4]</sup>. Starre Coamphiphile wie Cholesterin werden ebenfalls zur Herstellung stabiler Vesikel verwendet<sup>[5]</sup>. Eine Ordnung kann ferner durch Bildung intermolekularer Assoziate, die auf elektrostatischen Kräften (Paarung entgegengesetzt geladener Amphiphile)<sup>[6]</sup>, Wasserstoffbrückenbindung<sup>[7]</sup> oder Polymerisation<sup>[8]</sup> beruht, herbeigeführt werden.

Wir untersuchten nun, ob aus einem einzelnen monocaudalen, nichtstarren Amphiphil lamellare Phasen, Vesikel und — allgemeiner gesagt — organisierte supramolekulare Verbände erhalten werden können, wenn man die *hydrophoben Wechselwirkungen* im Tensidfilm durch Verwendung eines perfluorierten Schwanzstücks verstärkt, d. h., ohne auf klassische sterische Effekte oder intermolekulare Wechselwir-

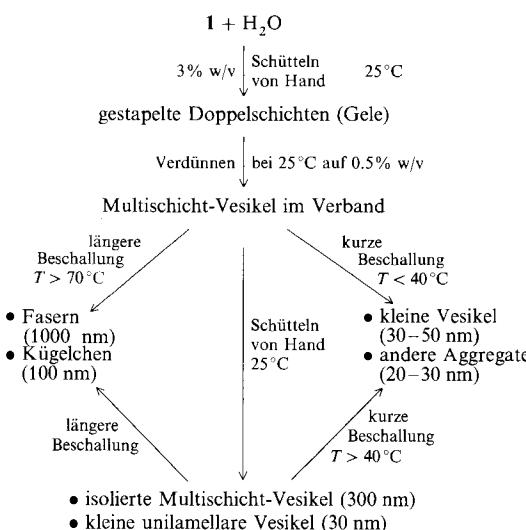
[\*] Prof. J. G. Riess, Dr. M.-P. Krafft, F. Giulieri  
Unité de Chimie Moléculaire, associée au CNRS  
Université de Nice-Sophia Antipolis  
Faculté des Sciences, F-06108 Nice Cedex 2 (Frankreich)  
Telefax: Int. + 93/52 90 20

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

kungen zurückzugreifen. Zu diesem Zweck synthetisierten wir das lineare „perfluoralkylierte“ amphiphile Phosphocholin-Derivat (F-Alkyl-PC) **1**<sup>[9]</sup> und dessen Kohlenwasserstoff-Analogon **2** und untersuchten ihre Dispersionen in



Wasser, um den Effekt der Fluorierung der Kette auf die supramolekulare Organisation zu beurteilen. F-Alkyl-PC **1** bildet im Gegensatz zu seinem Kohlenwasserstoff-Analogon sogar in sehr verdünnten wäßrigen Dispersionen stabile organisierte supramolekulare Systeme, ohne daß weitere Zusätze notwendig sind (Schema 1). Abhängig von den Herstellungsbedingungen werden mehrere, sich morphologisch signifikant unterscheidende organisierte Systeme wie gestapelte Doppelschichten, Vesikel, Kugelchen und lange Fasern beobachtet.



Schema 1. Herstellung organisierter supramolekularer Verbände aus **1**.

Dispersionen von F-Alkyl-PC **1** wurden durch 15minütige Hydratation dünner Schichten der Verbindung mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur und anschließendes leichtes Schütteln von Hand hergestellt. Abhängig von der Konzentration entstanden klare bis leicht trübe Gele mit viskoelastischen Eigenschaften. Die Konsistenz dieser Gele liegt zwischen der von Gelatine (1–3 % w/v) und der von Glas (> 6 % w/v). Bei Raumtemperatur bleiben sie länger als 12 Monate stabil, ohne daß eine Sedimentation, Kristallisation oder Phasentrennung auftritt. Die Gele können sogar ohne sichtbare Veränderungen hitzesterilisiert werden (121 °C, 15 min,  $10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ).

Untersucht man diese Gele (3 % w/v) mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)<sup>[10]</sup>, so zeigt sich, daß sie einheitlich aus gestapelten Doppelschichten aufgebaut sind (Abb. 1). Die lamellare Struktur dieser Anordnungen wird durch Polarisationsmikroskopie deutlich, die die charakteristischen „Malteserkreuze“ und „oily strikes“ genannten Defekte von Doppelschichten sichtbar macht<sup>[11]</sup>. Gestützt wird die lamellare Struktur ferner durch  $^1\text{H}$ -entkoppelte  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie, die eine signifikante Abnahme der Linienbreite aller Signale bei steigender Temperatur zeigt (z.B. von ca.  $\Delta\nu_{1/2} = 400 \text{ Hz}$  bei 10 °C auf ca. 70 Hz bei 70 °C für das  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ -Signal) und damit auf einen Mesophasenübergang hinweist. Die F-Alkylketten liegen über einen ungewöhnlich großen Temperaturbereich (30–60 °C) in flüssiger Phase vor; dies stimmt mit unseren Beobachtungen an