

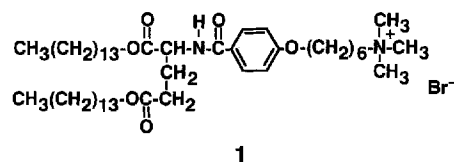
- [11] In dem in Schema 1 dargestellten 1:2-Komplex haben zwei Stickstoffatome eine chirale Umgebung. Wir zeichnen versuchsweise die Struktur, in der zwei Benzylgruppen der Amine die „*exo*“-Position anstelle der „*endo*“-Position einnehmen, da die „*exo*“-Position weniger sterisch gehindert zu sein scheint, was wir aus Kalottenmodellen schließen.
- [12] Neben dem Konformationseffekt könnten den 1:2-Komplex auch Dipolmomente im vorliegenden System stabilisieren.
- [13] Charakteristische ^1H -NMR-Signale (270 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.22$ (d, $J = 6.6$, (S)-PhCH(CH_3)NH $_2$), 1.29 (d, $J = 6.6$, (R)-PhCH(CH_3)NH $_2$), 4.02 (q, $J = 6.6$, (R)-PhCH(CH_3)NH $_2$), 4.12 (q, $J = 6.6$, (S)-PhCH(CH_3)NH $_2$), 4.75 (s, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{BOCHPhCHPhO})_2$). Die Zuordnung der absoluten Konfigurationen beruhte auf den NMR-Spektren von **1a** (0.10 M) – (R)- bzw. (S)-1-Phenylethylamin (0.20 M).
- [14] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 901.

Mesoskopische Schichten aus einer cyano-verbrückten Cu-Ni-Koordinationsverbindung; Templatsynthese in den Zwischenschichten von gegossenen Multidoppelschicht-Filmen**

Nobuo Kimizuka, Toyokazu Handa, Izumi Ichinose und Toyoki Kunitake*

Die gezielte Synthese niedrigdimensionaler anorganischer Aggregate ist das Herzstück der Forschungen zu mesoskopischen Materialien. Die Überführung der anorganischen Vorläuferverbindungen in die gewünschten Aggregate muß unter *milden Bedingungen* durchgeführt werden, da klassische Festkörper-chemische Synthesemethoden nur eine geringe Kontrolle über solche metastabilen Mikrostrukturen ermöglichen^[1, 2]. Synthetische Doppelschichtmembranen zeigen physikalisch-chemische Charakteristika ähnlich denen von Biomembranen. Ihre wäßrigen Dispersionen liefern beim Gießen auf feste Substrate – zumindest in vielen Fällen – selbsttragende, vielschichtige Filme. Diese gegossenen Filme eignen sich als zweidimensionale Matrices zur Präparation von mesoskopischen Aggregaten wie CdS-Quantenteilchen^[3]. Erst kürzlich gelang die Bildung von Bleihalogenid-Aggregaten mit quantisierten elektronischen Zuständen in diesem zweidimensionalen Raum über elektrostatische Wechselwirkungen mit den regelmäßig angeordneten kationischen Kopfgruppen der Doppelschicht^[4]. Diese Templatsynthesen waren bisher beschränkt auf Aggregate aus einer einzelnen Metallsorte. Ihre Ausweitung auf Heterometallkomplexe ist wünschenswert^[5]. Wir beschreiben nun eine neue, schrittweise Synthese von Aggregaten aus zwei Metallsorten mit Cyanobrücken. Solche Koordinationsverbindungen sind von großem Interesse, da ihre strukturellen Charakteristika oft mit neuartigen Eigenschaften wie molekularem Magnetismus^[6] und funktioneller gemischter Valenz^[6, 7] verbunden sind.

Das Tetracyanonickelat-Ion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ wurde als μ -Cyano-Vorläufer und das Cu^{II} -Ion als zweite Metallkomponente gewählt. Die schrittweise Synthese des $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Cu-Aggregats in der molekularen Zwischenschicht gelang durch Eintauchen des aus **1** gegossenen Films zunächst in eine wäßrige Lösung des Cyanonickelkomplexes (\rightarrow **1-Ni-Film**) und danach in eine wäßrige Kupfernitratlösung (\rightarrow **1-Ni-Cu-Film**). Der Einbau des Cy-



1

anonickelats in den Film aus **1** wurde durch das Auftreten der ν_{CN} -Bande bei 2120 cm^{-1} im IR-Spektrum belegt. Der Nickelgehalt laut AAS-Analyse entspricht einem 1:Ni-Verhältnis von 2.7:1; die Bromid-Ionen wurden im wesentlichen quantitativ ausgetauscht. Ein ähnlich stöchiometrischer Austausch wurde für Bleihalogenid-Aggregate^[4], Porphyrine^[8] und Myoglobin^[9] beschrieben.

Der nach dem zweiten Eintauchen erhaltene **1-Ni-Cu-Film** zeigte eine Gruppe von CN-Streckschwingungen bei 2195, 2185 und 2175 cm^{-1} , die gegenüber der des **1-Ni-Films** (2120 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen verschoben waren. Diese Verschiebungen^[10] deuten darauf hin, daß die Stickstoffatome des vororganisierten Cyanonickelats an die später eingebauten Kupfer-Ionen koordinieren und somit ein cyanoverbrücktes Ni-Cu-Aggregat vorliegt. Das aus den Ni- und Cu-Gehalten abgeschätzte Verhältnis 1:Ni:Cu ist 3.4:1.6:1. Das Vorliegen eines Überschusses an $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ relativ zu Cu^{II} bedeutet, daß das gebildete Aggregat eine negative Ladung trägt. Die Ladungsneutralität des gesamten Films wird durch NO_3^- -Ionen gewährleistet, was durch die NO-Streckschwingung für unkoordiniertes NO_3^- bei 1380 cm^{-1} belegt ist.

Röntgenbeugungsaufnahmen des **1-Ni-Cu-Films** ergaben Reflexe bis zur zehnten Ordnung und eine Dicke einer Doppelschichtmembran von 42.8 Å . Demzufolge bleibt die geordnete Multidoppelschichtstruktur während der schrittweisen Aggregatbildung intakt. Der Abstand ist kürzer als der im nur aus **1** bestehenden gegossenen Film ($d = 66.6\text{ Å}$). Die molekulare Orientierung in der Doppelschicht muß eine erhebliche Änderung erfahren haben, die auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der kationischen Doppelschicht und den anionischen Ni-Cu-Aggregaten zurückzuführen sein dürfte. Eine ähnliche Abstandsänderung wurde bei einem gegossenen **1-PbBr $_4^{2-}$** -Film beobachtet^[4].

In Abbildung 1 sind ESR-Spektren der Kupfer(II)-Ionen im **1-Ni-Cu-Film** dargestellt. Der Cyanonickelat-Teil ist diamagne-

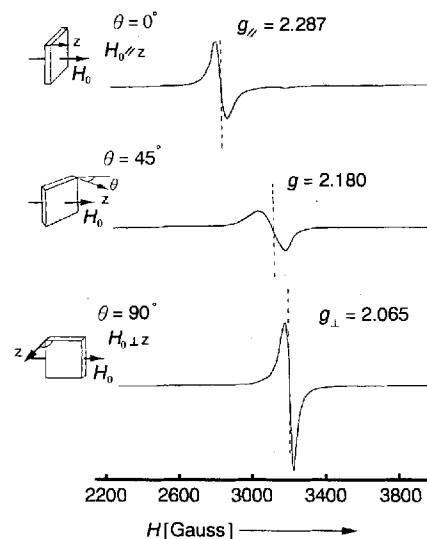


Abb. 1. ESR-Spektren eines **1-Ni-Cu-Films** bei Raumtemperatur; Modulationsamplitude 12.5 G, Mikrowellenfrequenz 9.208 GHz. θ ist der Winkel zwischen der Film-Flächennormalen und dem Magnetfeld.

[*] Prof. Dr. T. Kunitake, N. Kimizuka, T. Handa, I. Ichinose
Department of Chemical Science and Technology
Faculty of Engineering, Kyushu University
Higashi-ku, Fukuoka 812 (Japan)
Telefax: Int. + 92/632-1842

[**] Beitrag Nr. 996 aus dem Department of Chemical Science and Technology. Wir danken Prof. Fumiyuki Nakashio für die Erlaubnis, AAS-Analysen an seinem Seiko SAS 760 durchzuführen.

tisch. Für die Spektren wurde die Flächennormale der Filmebene (z -Achse) unter Winkeln von 90, 45 und 0° zum äußeren Magnetfeld H_0 ausgerichtet. Die Hyperfeinkopplung des Cu-Kerns ($I_{Cu} = 3/2$) geht wegen der Spin-Spin-Wechselwirkungen im Aggregat verloren. Über eine ähnliche Beobachtung wurde beim Hofman-Typ-Clathrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ berichtet^[11]. Die ESR-Signale des 1-Ni-Cu-Films kommen für $\theta = 0^\circ$ vorwiegend durch die parallele Komponente ($g_{\parallel} = 2.287$) und für $\theta = 90^\circ$ ausschließlich durch die senkrechte Komponente ($g_{\perp} = 2.065$) zustande. Nach diesen g -Werten ist es naheliegend, daß Kupfer quadratisch-planar (N-Koordination) oder gestreckt oktaedrisch (mit axialen Wasserliganden) koordiniert vorliegt. Die Winkelabhängigkeit zeigt darüber hinaus deutlich, daß die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Kupfer-Ionen parallel zur Oberfläche der Doppelschicht ausgerichtet sind. Das bei $\theta = 45^\circ$ aufgenommene Spektrum besteht aus einem zwischen den Signalen der anderen liegenden Signal ($g = 2.180$); dies steht im Gegensatz zu früheren Beobachtungen an orientierten Kupferchelaten^[12] und Myoglobin^[19], bei denen im Spektrum die g_{\parallel} - und g_{\perp} -Komponenten mit komplementären Intensitätsverläufen bei Variation der Filmorientierung koexistierten.

In Abbildung 2 ist ein Vergleich der Winkelabhängigkeit des ermittelten g -Wertes mit der theoretischen Winkelabhängigkeit eines axialsymmetrischen g -Faktors bei einem Einkristall darge-

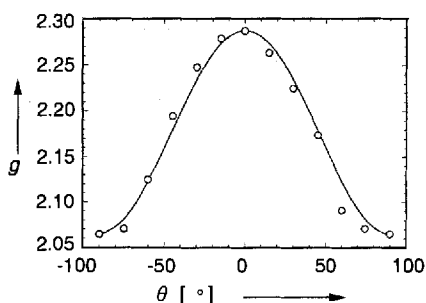


Abb. 2. Meßwerte für g (o) in Abhängigkeit vom Winkel θ . Die durchgezogene Linie ist eine theoretische Kurve, die nach folgender Gleichung [13] erhalten wird: $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$.

stellt^[13]. Die befriedigende Übereinstimmung zeigt deutlich, daß die zwei Metallarten enthaltende Koordinationsverbindung eine hochgeordnete zweidimensionale Struktur mit Fernordnung hat. Die Kupfer(II)-Ionen sind darin in Richtung der z -Achse des Films ohne wesentliche Orientierungsfuktuation^[12] flächig verteilt. Bei Verwendung eines pulverisierten Films zeigen die ESR-Spektren nur die Koexistenz der g_{\parallel} - und g_{\perp} -Komponenten ohne Winkelabhängigkeit.

Die schrittweise Synthese des μ -Cyano-Addukts ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Offensichtlich sind die Addukte so groß, daß eine Orientierungsfuktuation trotz einer wahrscheinlich gewellten Oberfläche der Doppelschicht nicht auftritt. Die Größe und Form des Addukts kann nicht endgültig bestimmt werden, obwohl das beobachtete Ni:Cu-Verhältnis (3:2) mit einem quadratisch-planaren 8×8 -Gitter in Einklang ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß erstmals ein hochorientiertes Aggregat aus zwei Metallarten unter Nutzung eines Doppelschicht-Templats synthetisiert wurde. Das wiederholte Eintauchen eröffnet einen neuen Zugang zu Aggregaten aus zwei Metallarten mit einzigartigen elektro-optischen oder aus der Quantisierung resultierenden elektronischen Eigenschaften.

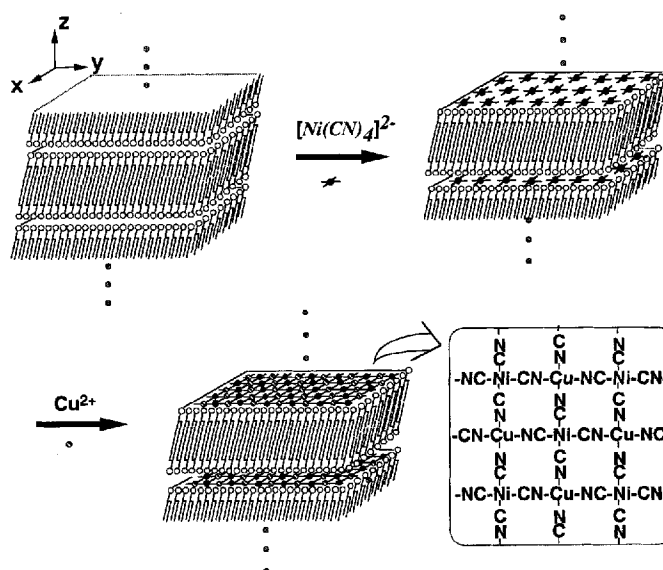


Abb. 3. Idealierte Wiedergabe der schrittweisen Synthese eines μ -Cyano-Cu-Ni-Aggregates. Links oben: gegossener Film aus 1; rechts oben: 1-Ni-Film; unten: 1-Ni-Cu-Film und Ausschnitt aus dem μ -Cyano-Ni-Cu-Aggregat.

Experimentelles

Gegossene Multidoppelschicht-Filme wurden hergestellt durch Aufbringen wäßriger Dispersionen von Doppelschichten aus 1 auf Quarzplatten oder Fluorkohlenwasserstoff-Membranfilter wie früher beschrieben [3, 4]. Die Filme aus 1 wurden zuerst 5 d in eine wäßrige Lösung von Kalium(tetracyanonickelat) (100 mM) getaucht, um den Austausch gegen die Bromid-Ionen zu bewerkstelligen. Nach Spülen mit entionisiertem Wasser wurden die Filme (1-Ni-Film) 5 d in wäßrige Kupfernitratlösung (100 mM) und anschließend zur Entfernung nicht gebundener Kupfer-Ionen 10 min in reines Wasser getaucht (1-Ni-Cu-Film). Die Ni- und Cu-AAS-Analysen wurden an den Filmen durchgeführt, nachdem diese mit Ultraschall in wäßriger Salzsäure (0.1 N, 0.25% Natriumhypochlorit) dispergiert worden waren.

Eingegangen am 21. Juni 1994 [Z 7057]

- [1] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, 259, 1558.
- [2] S. Mann, *Nature (London)* **1993**, 365, 499.
- [3] N. Kimizuka, T. Miyoshi, I. Ichinose, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1992**, 2039.
- [4] N. Kimizuka, T. Maeda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1993**, 941; *Proc. 3rd IUMRS-Int. Conf. Adv. Mater.* **1993**, im Druck.
- [5] Beispielsweise H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6738.
- [6] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* **1993**, 262, 1554.
- [7] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Parsoons, *Nature (London)* **1993**, 363, 58.
- [8] H. Wakayama, T. Kunitake, unveröffentlicht.
- [9] I. Hamachi, T. Konda, S. Noda, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1991**, 1121.
- [10] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [11] T. Miyoshi, T. Iwamoto, Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, 2, 329.
- [12] Y. Ishikawa, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 621.
- [13] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, McGraw-Hill, New York, **1972**, Kap. 7.