

- Allerdings wurde eine solche Fragmentierung niemals bis zur „Synthesereife“ entwickelt.
- [5] ATPH kann durch Umsetzung von 2,6-Diphenylphenol (3 Äquiv.) mit Me_3Al in Toluol bei Raumtemperatur synthetisiert werden (Reaktionszeit 30 min). Andere Anwendungen in der Synthese: a) K. Maruoka, H. Imoto, S. Saito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4131; b) K. Maruoka, I. Shimada, H. Imoto, H. Yamamoto, *Synlett* **1994**, 519; c) K. Maruoka, M. Ito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9091; d) S. Saito, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2928; e) T. Ooi, Y. Hokke, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1181; f) T. Ooi, Y. Kondo, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1183; g) S. Saito, M. Shiozawa, M. Ito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 813; h) S. Saito, H. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1959, zit. Lit.
- [6] T. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Hamsen, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1818.

Molekulare Dispersion von Ketten aus den gemischtvalenten Komplexen $[\text{M}(\text{en})_2][\text{MCl}_2(\text{en})_2]$ (M: Pt, Pd, Ni) und anionischen Amphiphilen in organischen Lösungsmitteln**

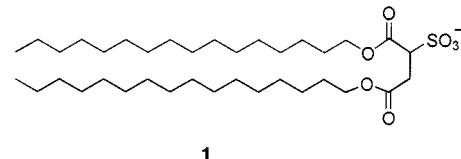
Nobuo Kimizuka,* Sang Ho Lee und Toyoki Kunitake

Die definierte Veränderung anorganischer Nanostrukturen durch organische Moleküle ist ein wichtiges Feld der derzeitigen Nanochemieforschung.^[1, 2] Es sind zwar bereits viele künstlich erzeugte anorganische Nanostrukturen bekannt,^[1] im Regelfall sind diese jedoch unlöslich und existieren lediglich als Grundstrukturtypen in Festkörpern. Die linearen, halogenverbrückten Platinkomplexe $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ (en = Ethyldiamin) gehören zu den pseudo-eindimensionalen anorganischen Systemen, die in kristalliner Form eingehend charakterisiert worden sind.^[4] Diese eindimensionalen Ketten existieren nur im Kristall und dissoziieren beim Auflösen in Wasser zu Molekülkomplexen. Wir haben vor kurzem einen Ansatz entwickelt, bei dem eindimensionale Platinkomplexe unter Strukturerhalt in organischen Lösungsmitteln solubilisiert werden, indem sie in lipophile supramolekulare Systeme überführt werden.^[5] Durch Einführung des anionischen Lipids **1** als Gegenion wurde der eindimensionale Komplex $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2]$ in organischen Lösungsmitteln in Form mesoskopischer supramolekularer Aggregate löslich.^[3] Hier beschreiben wir die

[*] Dr. N. Kimizuka, Dr. S. H. Lee, Prof. T. Kunitake
Department of Chemistry and Biochemistry
Graduate School of Engineering, Kyushu University
Hakozaki 6-10-1, Fukuoka 812-8581 (Japan)
Fax: (+81) 92-6423611
E-mail: kunitcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaften, Sport und Kultur gefördert (Nr. 08CE2005). S.H.L. dankt der koreanischen Stiftung für Natur- und Ingenieurwissenschaften (KOSEF).

Verallgemeinerung unseres Ansatzes durch Anwendung auf gemischtvalente Palladium- und Heterometallkomplexe. Die Morphologie der Aggregate, ihre spektroskopischen Eigenschaften und ihre thermische Stabilität in Chloroform werden diskutiert.



Die ternären supramolekularen Komplexe wurden durch Mischen wässriger Lösungen der Komplexe $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ und $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ (12.7 M, 1 mL) mit der wässrigen Doppelschichtmembran **1** (in der Na^+ -Form, 12.7 M, 4 mL) bei Raumtemperatur erhalten. Es bildeten sich sofort intensiv farbige Niederschläge von $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (dunkelgrün), $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (gelb) bzw. $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (rot), die dreimal mit je 5 mL entionisiertem Wasser und zweimal mit je 5 mL Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurden. Die Stöchiometrie der Komplexe wurde durch Elementaranalyse bestätigt. Die beobachteten Farben unterscheiden sich von denen der Ethyldiaminkomponentenkomplexe und werden Elektronentransferübergängen zwischen verschiedenvalenten Metallzentren in den über Chlor verknüpften Komplexen zugeschrieben ($\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^{\text{IV}}$).^[4, 5] Dies belegt, dass die gemischtvalenten Strukturen als Lipidkomplexe erhalten blieben. Die ternären Komplexe lassen sich mit Ultraschall leicht ohne Farbverlust in Chloroform dispergieren. Auch beim erwähnten Platin-Komplex $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ blieb die Intervalenz-Elektronentransferabsorption in Chloroform erhalten,^[3] so dass die polyionische Komplexierung mit anionischen Amphiphilen eine generelle Methode ist, um halogenverbrückte, gemischtvalente Komplexe in organischen Lösungsmitteln unter Strukturerhalt zu solubilisieren.

In Abbildung 1 sind Transmissionselektronenmikroskopien von $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (a), $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (b) und $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (c) in Chloroform dargestellt. Diese Proben wurden nicht angefärbt. Die dunklen Partien werden den Metallkomponenten gemischtvalenter Komplexe zugeordnet. Der Palladiumkomplex bildet stäbchenförmige Strukturen mit Stärken von 60–120 nm und Längen von 2.5–17 μm (a). Der Heterometallkomplex $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ hingegen lieferte nur unregelmäßige Nanostrukturen (b). Bänderbruchstücke erkennt man bei $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (c), dessen Struktur somit der des Platinkomplexes $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ ^[3] ähnelt. Der daraus ersichtliche Einfluss der Metallzentren auf die Aggregatmorphologie ist bemerkenswert.

Abbildung 2 zeigt die UV/Vis-Spektren der vier Komplexe. Die farbigen Dispersionen waren über einen Zeitraum von einem Monat stabil. Die Absorptionsmaxima liegen bei $\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$ (2.80 eV, $\epsilon = 33733 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a), 524 nm (2.37 eV, $\epsilon = 21833 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, b), 590 nm (2.10 eV, $\epsilon = 27667 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, c) und 910 nm (1.36 eV, $\epsilon = 31567 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, d). Diese Banden treten bei den Ethyldiaminkomponentenkomplexen nicht

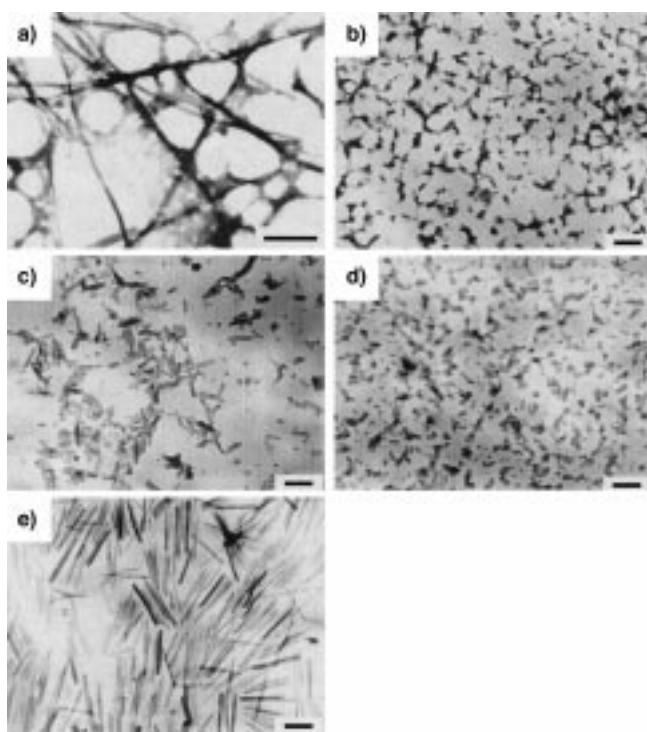


Abbildung 1. Transmissions-Elektronenmikrographien der folgenden Komplexe in Chloroform: a) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, b) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, c) $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, d) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, auf 60°C erhitzt, e) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, auf 60°C erhitzt und danach abgekühlt. Die Skalenbalken entsprechen 100 nm. Die Proben wurden nicht eingefärbt.

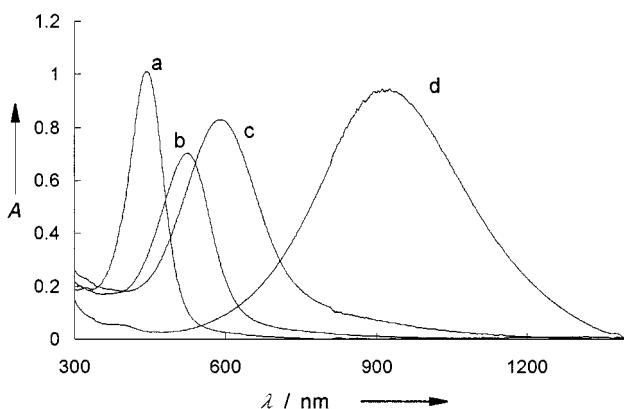


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren der folgenden Komplexe in Chloroform ($[\text{M}^{\text{II}}] = [\text{M}^{\text{IV}}] = 0.3 \text{ M}$, 1-mm-Zelle, 20°C): a) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, b) $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, c) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, d) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$.

auf; sie werden daher den Intervalenz-Elektronentransfer-Übergängen entlang der chlorverbrückten Ketten zugeschrieben und sind offensichtlich von der Metallzentrenkombination abhängig, was darauf hindeutet, dass die elektronische Struktur dieser supramolekularen Aggregate einstellbar ist. Die Reihenfolge der Charge-Transfer-Banden ist dieselbe wie bei den entsprechenden kristallinen Perchloraten [Reflexionsspektren:^[4, 5] Pd/Pt: 385 nm (3.22 eV), Ni/Pt: 440 nm (2.82 eV), Pt/Pt: 456 nm (2.72 eV), Pd/Pd: 605 nm (2.05 eV)], jedoch sind die der supramolekularen Aggregate beträchtlich rotverschoben. Es ist bekannt, dass die Intervalenz-Elektronentransfereigenschaften halogenverbrückter, gemischtvaleenter Platinkomplexe mit zunehmendem Abstand zwischen Pt^{II} und Pt^{IV} abnimmt.^[4, 6] Da die Lipidkomplexe als Pulver und in Chloroform identische Farben haben, müssen die beobachteten Rotverschiebungen in Lösung größeren Metall(II)-Metall(IV)-Abständen in den eindimensionalen Ketten zugeschrieben werden, die wahrscheinlich durch die großen organischen Gegenionen verursacht werden.

Da die elektronenmikroskopisch ermittelten Aggregatdurchmesser (Abbildung 1) viel größer sind als die Molekülänge von **1**, sollten die beobachteten Strukturen aus Aggregaten der supramolekularen polyionischen Komplexe bestehen, wie dies in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist. In diesen Struktureinheiten sind die langen Alkylketten von **1** solvophil und die polyionischen Regionen solvophob, was zu einer amphiphilen supramolekularen Struktur im organischen Lösungsmittel führt.^[7]

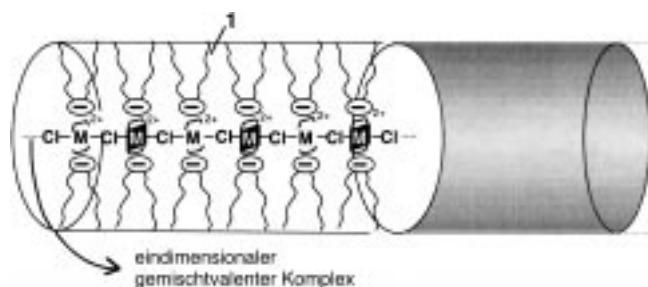


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Struktureinheiten von $[\text{M}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ als Dispersion in Chloroform. Die Aggregation dieser Struktureinheiten führt zu den beobachteten Nanostrukturen.

Als Nächstes wurde die thermische Stabilität dieser supramolekularen Aggregate in Chloroform untersucht. Bei $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ ($2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) wirkte eine Temperaturerhöhung von 5 auf 55°C einen Rückgang der Absorption um ca. 35 % und eine Blauverschiebung auf 878 nm (Abbildung 4a). Durch Kühlen auf 5°C wurde die ursprüngliche Absorptionsintensität wieder hergestellt. In einer Elektronenmikrographie von $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ als 60°C warme Lösung auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfergebebe aufgetropft waren keinerlei stäbchenförmige Nanostrukturen, sondern nur unregelmäßige Aggregate festzustellen (Abbildung 1d), die denen von $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ bei 20°C ähneln. Obwohl wir nicht ausschließen können, dass diese unregelmäßige Struktur wegen der raschen Verdampfung des warmen Chloroforms entsteht, scheint es wahrscheinlicher, dass die stäbchenförmige Nanostruktur durch teilweise Dissoziation der linearen Koordinationskette in die Molekülkomplexe $[\text{Pd}(\text{en})_2](\mathbf{1})_2$ und $[\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_2$ zerstört wird. In Einklang mit der beobachteten spektroskopischen Reversibilität ist, dass die stäbchenförmige Nanostruktur beim Abkühlen der erwärmten Lösung erneut gebildet wird (die Daten sind hier nicht wiedergegeben). Wurde die Temperatur dagegen auf 60°C erhöht, bildete sich die Absorption beim Abkühlen kaum zurück (ca. 18 % der ursprünglichen Intensität). Dies kann der geringen thermischen Stabilität von $[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2]$ zugeschrieben werden, das bei höheren Temperaturen unter Oxidation des koordinierten Chloridions leicht zu einer $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2$ -Spezies reduziert wird.^[8]

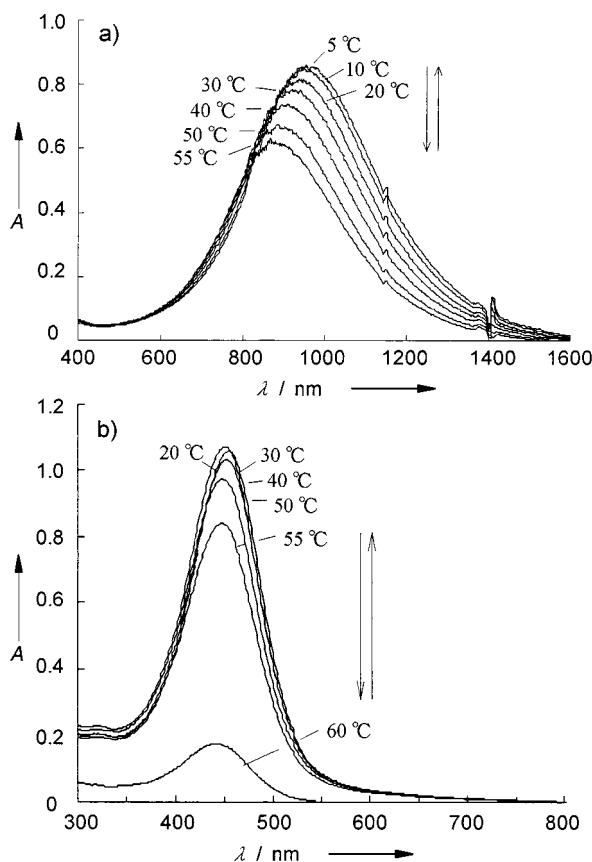


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der UV/Vis-Spektren von a) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, 0,25 mM in Chloroform, 1-cm-Zelle, b) $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$, 0,4 mM in Chloroform, 1-mm-Zelle.

Bei $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (3×10^{-4} M) war die Rückbildung der Intervallenz-Elektronentransferabsorption nach dem Erwärmen schlechter als bei $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$. Nach dem Abkühlen der 60 °C warmen Lösung auf Raumtemperatur wurden nur ca. 50% der ursprünglichen Intensität gemessen. Hingegen zeigte $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ (4×10^{-4} M) wieder reversible Thermochromie. Wurde diese Lösung auf 60 °C erwärmt (Abbildung 4b), ging die Absorption auf 17% der ursprünglichen Intensität zurück, ohne dass sich die Signallage änderte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur stellte sich die ursprüngliche Intensität wieder ein, und das galt auch noch nach drei Temperaturzyklen. Abbildung 1e zeigt eine Elektronenmikrographie von $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ nach dem Abkühlen. Rechteckige Nanokristalle (Länge ca. 1400–2000 nm, Stärke ca. 80–200 nm) sind reichlich vorhanden. Diese Nanostrukturen sind besser ausgebildet als die vor der thermischen Behandlung (Abbildung 1b). Diese regelmäßigen supramolekularen Strukturen werden eindeutig durch Selbstorganisation der thermisch dissozierten Komponentenkomplexe gebildet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Bildung amphiphiler supramolekularer Aggregate eine generell anwendbare Methode ist, um halogenverbrückte eindimensionale gemischtvalente Komplexe in organischen Lösungsmitteln zu stabilisieren. Die Metallionenkombination hat dabei entscheidenden Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften und Morphologien der Aggregate, wodurch ein

breites Spektrum eindimensionaler elektronischer Systeme in Lösung zugänglich ist. Diese Befunde schaffen eine neue Basis für Arbeiten über molekulare Drähte.

Experimentelles

Die Synthese des Natriumsalzes von Sulfobernsteinsäuredihexadecylester, Na-1, ist bereits beschrieben worden.^[9] Die Ethylenediamin-Komponentenkomplexe und die chlorverbrückten gemischtvalenten Komplexe wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt.^[10] C, H, N-Analysen (ber. (gef.) in %): $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ ($\text{C}_{152}\text{H}_{308}\text{N}_8\text{O}_{28}\text{S}_4\text{Cl}_2\text{PdPt}$): C 57.11 (56.80), H 9.71 (9.68), N 3.51 (3.45); $[\text{Ni}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ ($\text{C}_{152}\text{H}_{308}\text{N}_8\text{O}_{28}\text{S}_4\text{Cl}_2\text{NiPt}$): C 57.97 (57.31), H 9.86 (9.81), N 3.56 (3.45); $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ ($\text{C}_{152}\text{H}_{308}\text{N}_8\text{O}_{28}\text{S}_4\text{Cl}_2\text{Pt}_2$): C 55.57 (55.06), H 9.45 (9.38), N 3.41 (3.32); $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{PdCl}_2(\text{en})_2](\mathbf{1})_4$ ($\text{C}_{152}\text{H}_{308}\text{N}_8\text{O}_{28}\text{S}_4\text{Cl}_2\text{Pd}_2$): C 58.74 (58.11), H 9.99 (10.09), N 3.61 (3.52). Die UV/Vis-Absorptionspektren wurden mit einem JASCO-V-570-Spektrophotometer gemessen. Zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde ein Hitachi H-600 eingesetzt. Die Proben ließen sich problemlos in Chloroform (0.3 M) durch Ultraschallbehandlung dispergieren (Branson Sonifier, Modell 185, 0.5–1 min bei 0 °C) und wurden auf Kohlenstoff-beschichtete Kupfergewebe getropft. Die TEM-Untersuchung dieser Gewebe wurde bei 75 kV Beschleunigungsspannung und Vergrößerungen von 5000–20000 durchgeführt.

Ein eingegangen am 23. Juni 1999 [Z 13616]

- [1] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612–649.
- [2] N. Kimizuka, T. Kunitake, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 89–91.
- [3] N. Kimizuka, N. Oda, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1998**, 695–696.
- [4] H. Okamoto, M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2023–2039, zit. Lit.
- [5] Y. Wada, T. Mitani, M. Yamashita, T. Koda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1985**, *54*, 3143–3153.
- [6] H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, M. Yamashita, *Mater. Sci. Eng. B* **1992**, *13*, L9–L14.
- [7] Durch Amphiphilie gesteuerte Bildung supramolekularer Aggregate in organischen Medien: N. Kimizuka, T. Kawasaki, K. Hirata, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6360–6361.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1980**, Kap. 22.
- [9] T. Kunitake, Y. Okahata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1877–1879.
- [10] F. Basolo, J. C. Bailar, B. R. Tarr, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2433–2438.