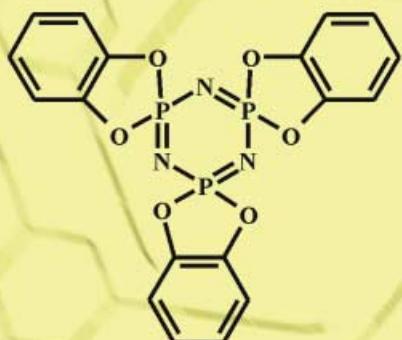


Kanalstruktur

Phosphazenmolek l



12

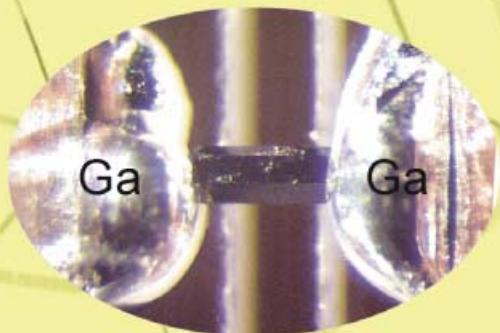
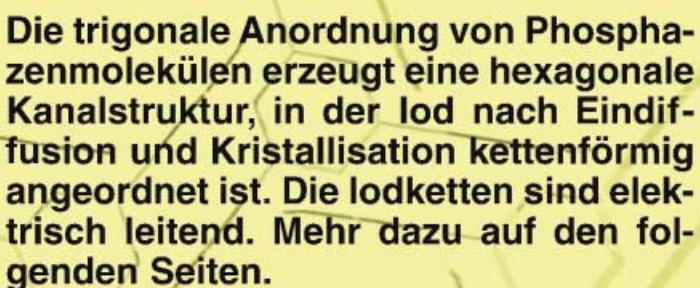


Eindiffusion



I

Iodketten



Leitfähigkeit: $10^{-6} - 10^{-8} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$

Tris(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazhen mit eingeschlossenen Iodmolekülen: ein supramolekularer elektrischer Leiter**

Tino Hertzsch, Felix Budde, Edwin Weber und Jürg Hulliger*

Eindimensionale Atom- oder Molekülanordnungen, die Ladung oder Lichtenergie leiten, werden zukünftig eine wichtige Rolle beim Bau funktionalisierter molekularer Module spielen.^[1] Langketige, konjugierte Moleküle in Lösung^[2] und Kohlenstoff-Nanoröhren^[3] zählen zu den typischen molekularen Leitern. Unter Verwendung eines Substrats ist es mit rastersondenmikroskopischen Methoden möglich, atomare Anordnungen gezielt in Ketten oder andere Formationen zu strukturieren.^[4] Vor kurzem wurden in den Kanälen einer anorganischen Substanz kaliumhaltige Fulerenketten nachgewiesen.^[5] Farbstoffe können in Kristallen anorganischer Zeolithe Lichtenergie transportieren.^[6] Dielektrische kristalline Wirtstrukturen, in denen funktionalisierte Moleküle ausgerichtet vorliegen, sind somit von allgemeinem Interesse, um Transporteigenschaften parallel oder senkrecht zu den Ketten der Gastmoleküle zu untersuchen.

Wir berichten hier über die Synthese von Einschlusskristallen des Tris(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazens (TPP, Abbildung 1)^[7] mit I₂ sowie über die Leitfähigkeit der TPP·y(I₂)-Kristalle parallel (||) und senkrecht (⊥) zur Kanalachse dieses organischen Zeoliths.

TPP gehört zu der immer umfangreicher werdenden Substanzklasse der Cyclophosphazene, von denen einige Einschlusverbindungen bilden.^[8] Bei einer dieser Einschlusverbindungen mit Benzol als Gastmolekül konnte eine quasizylinderförmige Kanaltopologie nachgewiesen werden. Aus den Parametern der Elementarzelle mit $a = 1.804 \text{ Å}$ und $c = 10.054 \text{ Å}$ ($P6_3$ für den Kristalleinschluss von Benzol) ergibt sich ein Kanaldurchmesser von ca. 5 Å.^[9] Der Abstand zwischen zwei benachbarten Kanälen beträgt etwa 12 Å. Nach der Freisetzung von Benzol erwies sich diese Kristallstruktur bis zu einer Temperatur von ungefähr 150 °C als metastabil.^[10] Da der Desorptionsprozess der Gastmoleküle reversibel ist, gilt TPP als einer der ersten organischen Zeolithe.

Iod ist ein zweidimensionaler Halbleiter^[11] und einer der bestcharakterisierten molekularen Donoren, der bei $n \rightarrow \sigma^*$ -Ladungtransferkomplexen untersucht wurde.^[12] Die elek-

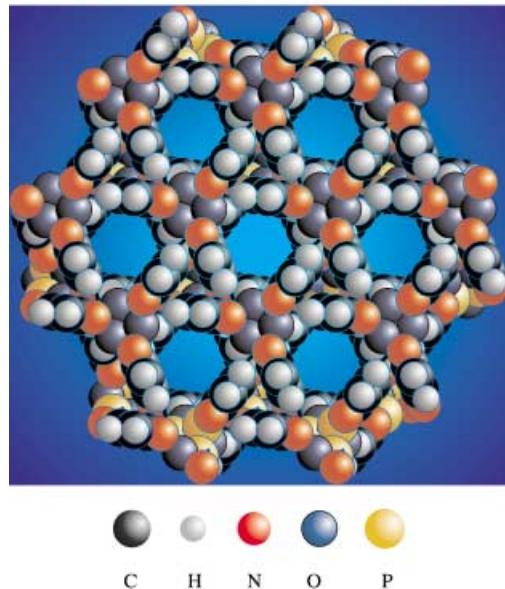
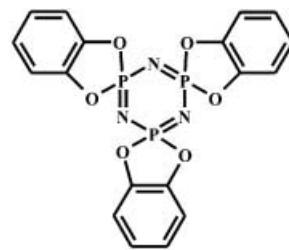


Abbildung 1. Molekülstruktur von TPP und Kanalaufbau entlang der *c*-Achse (Kanaldurchmesser 5 Å). Daten aus Lit. [8].

trische Leitfähigkeit in der (*b*,*c*)-Ebene der zweidimensional angeordneten I₂-Moleküle ist etwa 3400-mal größer als die Leitfähigkeit senkrecht zu dieser Ebene. In supramolekularen Festkörperstrukturen wurden Kettenanordnungen, Intercalierungen und Einschlüsse insbesondere in Cavitäten nachgewiesen.^[13] Die Sorptions- und Massentransporteigenschaften von eindimensional angeordneten I₂-Einschlüssen wurden im Zeolith MFI untersucht.^[14] Einschlusverbindungen von TPP mit verschiedenen Lösungsmitteln sind bekannt.^[8] Durch diffusiven Gastaustausch und Cokristallisation mit nicht-linearen optischen Verbindungen konnten kürzlich polare Materialien hergestellt werden, deren Polarität infolge des Kristallwachstums durch ein Markov-Modell erklärbar ist.^[15] Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand lassen sich vielversprechende Einschlusverbindungen und Zeolitheigenschaften für TPP postulieren, da neben den aufgeführten Spezies auch Atome (Xe^[10]) sowie andere Moleküle eingeschlossen werden (H₂O, Br₂, CH₃I).

Die vorliegenden Untersuchungen basieren auf folgender Beobachtung: Farblose, nadelförmige (1–2 mm) TPP·0.6(THF)-Kristalle (Abbildung 2a) wurden bei Raumtemperatur gemeinsam mit I₂-Kristallen ($p(I_2) \approx 0.3 \text{ Torr}$) in ein geschlossenes System überführt; unmittelbar nachdem I₂ in das System eingebracht war (Abbildung 2b), färbten sich die Enden des Kristalls, und nach 1–2 Tagen war eine vollständige Durchdringung des Kristalls mit I₂ zu erkennen (Abbildung 2c). Einschlusverbindungen von I₂ mit TPP

[*] Prof. Dr. J. Hulliger, T. Hertzsch, F. Budde

Departement für Chemie und Biochemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3993
E-mail: juerg.hulliger@iac.unibe.ch

Prof. Dr. E. Weber
Institut für Organische Chemie
TU Bergakademie Freiberg
Leipziger Straße 29, 09599 Freiberg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung im Rahmen des Programms „Funktionelle Supramolekulare Materialien“ (no 4047-057476/1) finanziell unterstützt. E.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

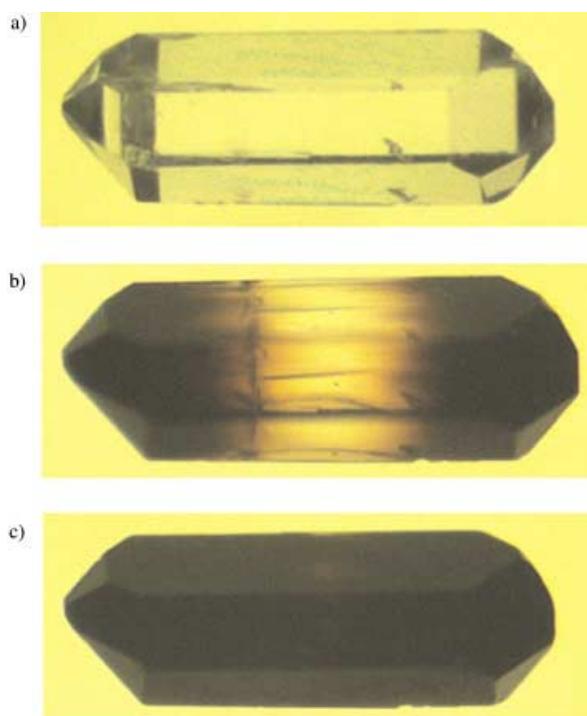


Abbildung 2. $\text{TPP} \cdot x'(\text{THF}) \cdot y(\text{I}_2)$ -Kristalle (typische Größe: 2 mm): drei Stadien der I_2 -Einlagerung und des Austretens von THF in $\text{TPP} \cdot x(\text{THF})$ -Kristallen. a) Anfangszustand; b) Eintreten von I_2 an den Kristallenden; c) Endzustand, bei dem der Kristall vollständig gefärbt ist. Die Abbildung unterstützt die Vorstellung einer Gegendiffusion von THF und I_2 .

wurden ebenfalls durch Cokristallisation aus der Gasphase und aus Lösungen in Mesitylen erhalten. Bei allen Reaktionen (I, II, III, Abbildung 3) erhielten wir hexagonale, dichroitische, purpur bis schwarz gefärbte Einkristalle. Die optische Dichte der gefärbten Kristalle änderte sich in Abhängigkeit von den jeweiligen Systembedingungen: Der Beladungsgrad der Kristalle kann also variiert werden.

In Anbetracht der bereits erwähnten elektronischen Eigenchaften von I_2 wäre es wünschenswert, Ketten zusammenhängender I_2 -Moleküle in den TPP-Kanälen bilden zu können. Unter der Annahme, dass zwischen den I_2 -Molekülen in den Kanälen Van-der-Waals-Wechselwirkungen bestehen,

kann bei einem maximalen I_2 -Gehalt die Zusammensetzung von $\text{TPP} \cdot x(\text{I}_2)$ mit $y \approx 0.75$ angenommen werden.

In Tabelle 1 sind die chemischen Zusammensetzungen aller synthetisierten $\text{TPP} \cdot x'(\text{THF}) \cdot y(\text{I}_2)$ - und $\text{TPP} \cdot y(\text{I}_2)$ -Einkristalle zusammengefasst: Nach der Diffusion von I_2 in $\text{TPP} \cdot 0.6(\text{THF})$ -Kristalle (Ia, Abbildung 3) erhält man Kristalle mit einem reduzierten Gehalt an THF ($x \approx 0.4$). Es

Tabelle 1. Synthesewege und daraus resultierende Zusammensetzungen von $\text{TPP} \cdot x'(\text{THF}) \cdot y(\text{I}_2)$ - und $\text{TPP} \cdot y(\text{I}_2)$ -Kristallen.

Synthese- weg	Reaktionsbedingungen	Zusammensetzung von $\text{TPP} \cdot x'(\text{THF}) \cdot y(\text{I}_2)$	$T_{\text{Zers}} [\text{C}]$
Ia	$\text{TPP} \cdot 0.6(\text{THF}), \text{I}_2$ $25^\circ\text{C}, 24 \text{ h}$	$x' = 0.4, y = 0.16$	230–248
Ib	$\text{TPP} \cdot 0.35(\text{THF}), \text{I}_2$ $25^\circ\text{C}, 24 \text{ h}$	$x' = 0.25, y = 0.45$	238–249
II	$\text{TPP}, \text{I}_2,$ $180^\circ\text{C}, \text{evakuiert}$	$x' = 0, y = 0.40$	244–249
III	TPP, I_2 in Mesitylen, $100^\circ\text{C}, \text{langsame Abkühlen}$	$x' = 0, y = 0.65–0.75$	247–250

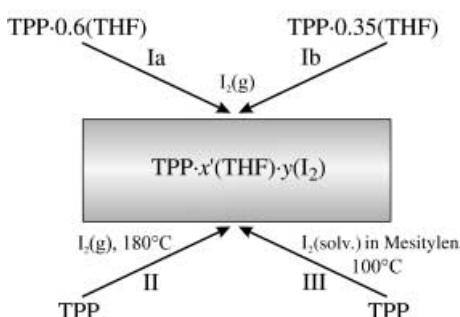
ist auch möglich, den I_2 -Gehalt durch eine Teildesorption des Lösungsmittels aus $\text{TPP} \cdot 0.6(\text{THF})$ vor der Einlagerung des I_2 zu erhöhen: Die erhaltenen $\text{TPP} \cdot 0.35(\text{THF})$ -Kristalle nahmen bei gleichen Expositionsbedingungen mehr I_2 als die $\text{TPP} \cdot 0.6(\text{THF})$ -Kristalle auf (Ib, Abbildung 3).

Die millimeterlangen $\text{TPP} \cdot x(\text{THF})$ -Einkristalle wiesen nach dem Einlagern von I_2 kaum Risse an den Kristallflächen auf. Damit stellt sich die Frage nach dem Mechanismus der I_2 -Sorption und der gleichzeitig ablaufenden THF-Desorption. Denkbar wäre eine Gegendiffusion von THF und I_2 , da die Einlagerung von den Kristallenden her erfolgt. Ein Mechanismus für die Gegendiffusion von THF und organischen Molekülen bei $\text{TPP} \cdot x(\text{THF})$ -Kristallen wurde bereits vorgeschlagen,^[15] wobei in diesem Fall die organischen Gastmoleküle (Arene, Biphenyle, Stilbene) wesentlich größer als I_2 waren. Ein derartiger Vorgang setzt aber voraus, dass die Kanalwand eine beachtliche Flexibilität aufweist. Ein Mechanismus für Festkörperreaktionen in molekularen Kristallen wurde bereits unter der Annahme einer beträchtlichen Gitterflexibilität diskutiert.^[16]

Die Cokristallisation aus der Gasphase (II, Abbildung 3) erfolgt bei 180°C . Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck von TPP hinreichend hoch. Die erhaltenen Kristalle waren sehr klein und wiesen einen geringeren I_2 -Gehalt auf als jene, die nach Methode Ib hergestellt wurden. Die Untersuchungen anhand der aufgezeigten Reaktionen I, II und III ergaben, dass die Cokristallisation aus Mesitylen die maximale Beladung der Kristalle mit I_2 ermöglichte: $\text{TPP} \cdot y(\text{I}_2)$ -Kristalle, die bei $T \approx 80–100^\circ\text{C}$ synthetisiert wurden, hatten einen I_2 -Gehalt von $x \approx 0.65$ bis 0.75. Hierbei wurde kein Mesitylen in die TPP-Kanäle eingelagert.

Alle $\text{TPP} \cdot y(\text{I}_2)$ -Kristalle sind bemerkenswert temperaturbeständig: Ein durch Thermogravimetrie(TG)- und Dynamische-Differenzkalorimetrie(DSC)-Messungen nachweisbarer I_2 -Verlust findet erst oberhalb von 150°C statt, und die Zersetzung der Kristalle (Schmelzen) trat bei $T \approx 250^\circ\text{C}$ ein. Im Vakuum bei 25°C konnte auch nach 12 h keine erkennbare I_2 -Desorption festgestellt werden.

Diffusion



Cokristallisation

Abbildung 3. Unterschiedliche Synthesewege für den Einbau von I_2 -Molekülen in Kanäle von TPP. g = gasförmig, solv. = solvatisiert.

Die I₂-Moleküle sind im Kristall quasiparallel ausgerichtet (bestätigt durch den ausgeprägten Dichroismus) und von zweimal Drei-Phenyl-Einheiten umgeben, die eine „π-Elektronenwand“ bilden (Abbildung 1). Wie bei Komplexen mit Arenen nachgewiesen,^[17] ist eine stabilisierende Wechselwirkung von $\Delta H_f^\circ = 8\text{--}15 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu erwarten. Legt man die Größe des I₂-Moleküls mit 6.8 Å und ein aus der Anordnung der TPP-Moleküle resultierender Abstand von $c = 10 \text{ Å}$ zu Grunde, lassen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit die Gast-einschlüsse nicht strukturell mit dem Wirtgitter vereinbaren. Das Auftreten einer Teilbeladung ($y < 0.75$) könnte zu einer translatorisch gestörten Anordnung der I₂-Moleküle in den einzelnen Kanälen führen. Die Daten aus Einkristall- und Pulverdiffraktogrammen bestätigten die bekannte Struktur des Wirtgitters.^[18]

Leitfähigkeitsmessungen wurden an einzelnen Kristallen durchgeführt. Hierzu wurde eine spezielle Messanordnung entworfen, bei der kleine Kristalle durch flüssiges Gallium kontaktiert und zwischen Kupferelektroden arretiert werden. Diese Messanordnung ermöglichte die Beobachtung der Kristalle während der Messung. In einer Atmosphäre von 1–2 bar SF₆ wurden die Leitfähigkeitsmessungen (Keithley-Elektrometer 6517A) an sechs TPP·y(I₂)-Kristallen ($y \approx 0.65\text{--}0.75$, $T = 25^\circ\text{C}$) durchgeführt, die aus zwei unterschiedlichen Kristallisationsexperimenten (Syntheseweg III, Abbildung 3) hervorgegangen waren. Bei einer Spannung von 50 V wurden $\sigma_{||}$ -Werte zwischen 10^{-6} und $10^{-8} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ gemessen. Bei drei Kristallen nahm im Verlauf einiger Stunden die gemessene Stromstärke I zu (bis zu einem Faktor 2). Wurde die Spannung auf 500–1000 V erhöht, stieg die Leitfähigkeit um den Faktor 30–300 (je nach Kristall) an. Für Kristalle, bei denen sich nach einigen Stunden eine konstante Stromstärke eingestellt hatte, wurde ein Anisotropiefaktor ($\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$) von über 30 bestimmt. Dieser hohe Faktor ist ein Hinweis auf eine bevorzugte Leitfähigkeit entlang von I₂-Ketten in den Kanälen des TPP. Weitere Untersuchungen, insbesondere zur Nichtlinearität und zur Zeitabhängigkeit der $I(U)$ -Kennlinie werden gegenwärtig durchgeführt.

Wir konnten zeigen, dass sich I₂-Moleküle kettenförmig in einem von Phenylringen gebildeten Kanal anordnen. Die Leitfähigkeit der TPP·y(I₂)-Kristalle liegt in der gleichen Größenordnung wie die von elementarem I₂ in der (*b,c*)-Ebene ($1.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, 25°C).^[11] Die effiziente Sorption von I₂ in TPP·x(THF)-Zeolithkristalle eröffnet neue Möglichkeiten zur Messung und Entfernung von radioaktivem ¹²⁹I₂.^[19]

Experimentelles

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spectroscopin-AC-300-Spektrometer aufgenommen. Die UV/Vis-Untersuchungen wurden an einem Cary-Spektrometer ausgeführt.

Synthese von TPP: Hexachlorcyclophosphazhen (aus Heptan umkristallisiert), sublimiertes Brenzcatechin und wasserfreies Natriumcarbonat wurden in wasserfreiem THF 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der resultierende Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wurde durch Umkristallisieren aus Toluol und doppelte Sublimation ($p = 10^{-2} \text{ mbar}$, $T = 210^\circ\text{C}$) gereinigt.

Synthese der TPP·x(THF)-Kristalle: TPP wurde bei 60°C in THF gelöst. Einkristalle von mehreren Millimetern Größe wurden durch langsames

Abkühlen erhalten (1°Ch^{-1}). Das Verhältnis TPP:THF wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie ($x \approx 0.60$, 1a) bestimmt. Partiell desorbierte Kristalle wurden im Vakuum bei Raumtemperatur nach 24 h erhalten ($x' \approx 0.35$, 1b). Synthese der Einschlussverbindungen TPP·x'(THF)·y(I₂): Syntheseweg I: TPP·x(THF)-Kristalle wurden in einer Glasampulle ($V \approx 3 \text{ cm}^3$) in der homogen heißen Zone eines Ofens bei unterschiedlichen Temperaturen ($25\text{--}100^\circ\text{C}$) einem Überschuss von I₂ ausgesetzt.

Synthese der Einschlussverbindungen TPP·y(I₂): Syntheseweg II: Cokristallisation wurde in der Gasphase bei 180°C in einer Glasampulle ($V \approx 3 \text{ cm}^3$) durchgeführt, in der ein geringer Temperaturgradient zwischen I₂ und TPP vorlag. Syntheseweg III: Sublimiertes TPP und ein Überschuss an I₂ wurden in Mesitylen bei 100°C gelöst. Schwarze Einkristalle konnten durch langsames Abkühlen erhalten werden (1°Ch^{-1}). Das Verhältnis TPP:I₂ wurde durch UV/Vis-Untersuchungen bestimmt, indem drei unabhängige Messreihen sowie eine Standardmessreihe für I₂ aufgenommen wurden. Der durchschnittliche Gehalt y an I₂ der Proben aus unterschiedlichen Ansätzen variierte von 0.65 bis 0.75. Ein ermittelter Wert von $y = 0.75$ zeigt, dass es möglich ist, die maximale I₂-Konzentration im Kanal tatsächlich zu erreichen.

Eingegangen am 2. Januar 2002 [Z18461]

- [1] C. Joachim, S. Roth, *Atomic and Molecular Wires*, Kluwer, Dordrecht, 1997.
- [2] K. J. Donovan, E. G. Wilson, *Synth. Met.* **1989**, *28*, 569–574.
- [3] C. H. Olk, J. P. Heremans, *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 927–932.
- [4] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy I, II (Springer Series in Surface Sciences, Vol. 20, 28)*, Springer, Berlin, 1992.
- [5] B. Ye, M. L. Trudeau, D. M. Antonelli, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 561–565.
- [6] D. Brühwiler, N. Gfeller, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2923–2929.
- [7] H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2591–2595.
- [8] H. R. Allcock, L. A. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140–5144.
- [9] L. A. Siegel, J. H. van der Hende, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 817–820.
- [10] P. Sozzani, A. Comotti, R. Simonutti, T. Meersmann, J. W. Logan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2807–2810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2695–2699.
- [11] A. S. Balchin, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1948–1949.
- [12] G. DeBoer, J. W. Burnett, M. A. Young, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 368–375.
- [13] M. Noltemeyer, W. Sänger, *Nature* **1976**, *259*, 629–632; M. Noltemeyer, W. Sänger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2710–2713; R. D. Bailey, G. W. Drake, M. Grabarczyk, T. W. Hanks, L. L. Hook, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, *12*, 2773–2779; F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 348–354; M. Chachisvilis, I. Garcia-Ochoa, A. Douhal, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *29*, 153–159.
- [14] M. Kočířík, J. Kornatowski, V. Masařík, P. Novák, A. Zikánová, J. Maixner, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 295–308; G. Wirnsberger, H. P. Fritzer, A. Popitsch, G. van der Goor, P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2951–2953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2777–2779.
- [15] T. Hertzsch, S. Kluge, F. Budde, E. Weber, J. Hulliger, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1864–1867.
- [16] G. Kaupp, M. Haak, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2948–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2774–2777.
- [17] J. Joens, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1126–1128.
- [18] H. R. Allcock, M. L. Levin, R. R. Whittle, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 41–47.
- [19] J. Hulliger, T. Hertzsch, Patentantrag vom 15. 11. 2001, USA, **2001**.