

rung. Zuschriften in der *Angewandten Chemie* sind bis zu 60mal zitiert worden, Veröffentlichungen in anderen Fachzeitschriften bis zu 35mal. Der Unterschied in der mittleren Zitierhäufigkeit ist statistisch hoch signifikant ($F_{1/408} = 11.17$, $p \leq .001$). Die durchgeführte Kovarianzanalyse berücksichtigt, daß die Zuschriften, welche von der *Angewandten Chemie* abgelehnt wurden, mit einer im Durchschnitt knapp sechsmonatigen Verzögerung in anderen Fachzeitschriften erschienen sind, der Zitierzeitraum für diese Arbeiten mithin etwas kleiner ist als der für die in der *Angewandten Chemie* veröffentlichten Zuschriften. Die statistische Signifikanz der Befunde wird noch augenfälliger, wenn die Zitierhäufigkeiten vor Durchführung der Kovarianzanalyse logarithmisch transformiert werden, um annähernd normalverteilte Werte mit homogenen Varianzen zu erhalten ($F_{1/408} = 20.41$, $p \leq .001$).

Die Ergebnisse der Zitationsanalyse stimmen sehr gut mit denen von Wilson^[17] überein, der die durchschnittliche Zitierhäufigkeit von Aufsätzen, die vom *Journal of Clinical Investigation* im Jahre 1970 zur Veröffentlichung akzeptiert worden waren, mit der durchschnittlichen Zitierhäufigkeit abgelehnter Manuskripte verglichen hat, die 1971 in anderen Fachzeitschriften erschienen sind. Aufsätze im *Journal of Clinical Investigation* erhielten in den ersten vier Jahren nach ihrem Erscheinen jährlich etwa doppelt so viele Zitate wie abgelehnte Manuskripte, die von anderen Fachzeitschriften publiziert wurden. Ganz ähnliche Ergebnisse hat Lock^[18] für das *British Medical Journal* ermittelt.

Gemessen an der durchschnittlichen Zitierhäufigkeit angenommenen und abgelehnter – jedoch andernorts publizierter – Manuskripte, weist die Herausgeberentscheidung demnach in allen bislang vorliegenden Studien eine übereinstimmend hohe prognostische Validität auf. Die Befunde zur prognostischen Validität der Herausgeberentscheidung lassen die Darstellung von Ross^[3] somit als weit übertrieben erscheinen, daß „the data about validity against the single criterion of citation of a work urge that current editing-refereeing processes cannot distinguish a ‚good‘ paper from a ‚bad‘ paper“ (S. 46). Vielmehr zeigen alle vorliegenden Studien, daß günstig beurteilte Manuskripte nach ihrer Veröffentlichung häufiger zitiert werden als negativ beurteilte.

Die Literatur zur Reliabilität, Fairneß und prognostischen Validität des Peer-Review-Verfahrens hat eine wichtige Funktion der Manuskriptbegutachtung bisher völlig vernachlässigt, nämlich die Verbesserung der Arbeiten aufgrund gutachterlicher Kommentare. In einem Beitrag, den Abelson^[23] anlässlich des 100. Geburtstages der Zeitschrift *Science* verfaßt hat, betont der Autor, daß aufgrund der gutachterlichen Kommentare fast jedes Manuskript verbessert wird. Dies gilt auch für die Zuschriften der *Angewandten Chemie*. Die Redaktion vermerkt jeweils, ob eine Zuschrift ohne Änderungen publiziert wurde oder erst, nachdem sie von den Autoren ergänzt oder überarbeitet worden ist. Fast zwei Drittel (63 %) aller Zuschriften sind vor ihrer Veröffentlichung in der *Angewandten Chemie* von den Autoren nochmals bearbeitet worden. Ein Vergleich der mittleren Zitierhäufigkeiten zeigt, daß überarbeitete Manuskripte nach ihrem Erscheinen genauso häufig zitiert wurden wie Arbeiten, an denen die Autoren keine Änderungen vorgenommen haben (Mittelwerttest bei ungleicher Varianz, t -Wert = 0.45, der Mittelwertunterschied ist statistisch nicht signifikant). Dies kann als Beleg dafür gewertet werden, daß die gutachterlichen Kommentare zur Verbesserung eines großen Teils der veröffentlichten Manuskripte beigetragen haben.

Diese Einschätzung wird durch eine linguistische Analyse gestützt, die Kretzenbacher und Thurmair^[24] an einem Teilkorpus der für die *Angewandte Chemie* 1984 verfaßten Gutachterkommentare vorgenommen haben: „Es ist das Bemü-

hen erkennbar, im Interesse der gesamten Fachgemeinschaft durch oft sehr detailliert ausgearbeitete inhaltliche und formale Korrekturvorschläge zu einer besseren endgültigen Veröffentlichung beizutragen.“

Eingegangen am 5. Oktober 1992 [Z 5611]

- [1] D. Crane, *Am. Sociologist* **1967**, 2(4), 195–201; W. A. P. Luck, *Phys. Bl.* **1981**, 27(2), 37–38.
- [2] H. H. Kornhuber in *Evaluation von Forschung: Methoden – Ergebnisse – Stellungnahmen* (Hrsg.: H.-D. Daniel, R. Fisch), Universitätsverlag Konstanz, Konstanz, **1988**, S. 361–382.
- [3] P. F. Ross, *The Sciences' Self-Management: Manuscript Refereeing, Peer Review, and Goals in Science*, The Ross Company, Lincoln, Massachusetts, MA 01773, USA, **1980**.
- [4] J. L. Fleiss, *Statistical Methods for Rates and Proportions*, Wiley, New York, **1981**, S. 212–236.
- [5] D. V. Cicchetti, *Behav. Brain Sci.* **1991**, 14, 123.
- [6] C. Walling, *The Refereeing of Scientific Manuscripts – Does the Peer System Work?*, unveröffentlichtes Manuskript, erhalten aus den Sammlungen des Archivs der National Academy of Sciences, Washington, DC, USA, ohne Jahr.
- [7] J. R. Landis, G. G. Koch, *Biometrics* **1977**, 33, 159–174.
- [8] G. A. Lienert, *Schulnoten-Evaluation*, Athenäum, Frankfurt am Main, **1987**, S. 320.
- [9] R. Crandall, *Am. Psychol.* **1978**, 33, 623–624.
- [10] A. Tolman, N. Farrier, K. Farrier, *DynaStat's Kappa Program*, Eugene, OR, **1988**, S. 3–4.
- [11] V. Bakanic, C. McPhail, R. J. Simon, *Sociol. Q.* **1989**, 30(4), 639–654; D. W. Fiske, L. Fogg, *Am. Psychol.* **1990**, 45(5), 591–598.
- [12] L. L. Hargens, *Behav. Brain Sci.* **1991**, 14(1), 150–151.
- [13] H. C. Kraemer, *Behav. Brain Sci.* **1991**, 14(1), 152–154.
- [14] Vgl. *Angew. Chem.* **1991**, 103(4), A-118.
- [15] A. W. Kimball, *Biometrics* **1954**, 10, 452–458.
- [16] H.-D. Daniel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39(9), 978–980.
- [17] J. D. Wilson, *J. Clin. Invest.* **1978**, 61(4), 1697–1701.
- [18] S. Lock, *A Difficult Balance: Editorial Peer Review in Medicine*, Nuffield Provincial Hospitals Trust, London, **1985**, S. 64.
- [19] a) *Ulrich's International Periodicals Directory 1992–93*, Bowker, New Providence, NJ, **1992**; b) E. Garfield, *SCI Journal Citation Reports: A Bibliometric Analysis of Science Journals in the ISI Data Base*, Institute for Scientific Information, Philadelphia, PA, **1984** ff.
- [20] M. H. MacRoberts, B. R. MacRoberts, *J. Am. Soc. Inf. Sci.* **1988**, 40(5), 342–349; A. L. Porter, D. E. Chubin, X.-Y. Jin, *Scientometrics* **1988**, 13(3–4), 103–124.
- [21] T. W. Dewitt, R. S. Nicholson, M. R. Wilson, *Scientometrics* **1980**, 2(4), 265–275.
- [22] Der ISI Journal Impact-Faktor der *Angewandten Chemie* für das Jahr 1986 wird zum Beispiel wie folgt berechnet: Impact-Faktor 1986 = Zitierhäufigkeit der Veröffentlichungen der Jahre 1984 und 1985 im Jahr 1986 geteilt durch die Anzahl der publizierten Arbeiten in den Jahren 1984 und 1985 = $3612:677 = 5.335$.
- [23] P. H. Abelson, *Science* **1980**, 209(4452), 60–62.
- [24] H. L. Kretzenbacher, M. Thurmair in *Kontrastive Fachsprachenforschung* (Hrsg.: K.-D. Baumann, H. Kalverkämper), Narr, Tübingen, **1992**, S. 144.

Selbstorganisation und Flüssigkristallbildung von Folsäuresalzen**

Von Stefania Bonazzi, Monica Miranda De Moraes, Giovanni Gottarelli*, Paolo Mariani* und Gian Piero Spada

An Vorgängen zur molekularen Erkennung und an Selbstorganisation, die in einigen Fällen zur Bildung von flüssigkristallinen Mesophasen führen können, besteht großes Interesse^[1]. Nur wenige biologisch relevante Moleküle zeigen

[*] Prof. G. Gottarelli, Dr. S. Bonazzi, Prof. G. P. Spada
Dipartimento di Chimica Organica „A. Mangini“
Università di Bologna
via S. Donato, 15, I-40127 Bologna (Italien)

Dr. P. Mariani, Dr. M. M. De Moraes
Istituto di Scienze Fisiche
Università di Ancona
via Ranieri, 65, I-60131 Ancona (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von CNR und MURST gefördert.

ein derartiges Verhalten^[2]. Die Bildung geordneter Mesophasen kann ferner dabei helfen, durch Röntgenbeugung Informationen über den durch die Selbstorganisation entstandenen supramolekularen Aufbau zu erhalten^[3]. Wir berichten nun darüber, daß die Selbstorganisation des Dikaliumsalzes von Folsäure^[4] in Wasser zu supramolekularen Objekten mit chiraler Säulenform zur Bildung einer hexagonalen lyotropen flüssigkristallinen Phase führt.

Abbildung 1 zeigt die bei niedriger und bei hoher Konzentration aufgenommenen CD-Spektren des Folsäuresalzes, die deutlich unterschiedlich sind. Auch die Absorptionsspek-

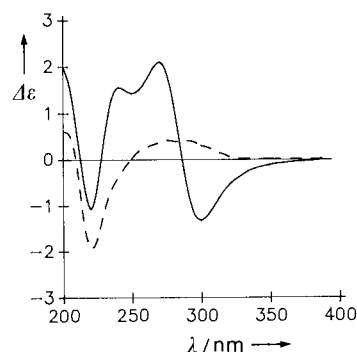


Abb. 1. CD-Spektren von Dikaliumfolat in Wasser für $c = 8.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (gestrichelte Linie; aufgenommen bei 20 °C; das Spektrum ändert sich beim Erwärmen auf 80 °C nicht) und $c = 8.4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (durchgezogene Linie; aufgenommen bei 5 °C). Die Messungen wurden mit einem Jasco-J-710-Dichrographen in thermostatisierten Zellen mit einer Durchtrittslänge von 0.001 bis 1 cm durchgeführt.

tren zeigen bei Erhöhung der Konzentration einen beträchtlichen hypochromen Effekt. Das CD-Spektrum der konzentrierten Lösung weist ein Excitonenmuster auf, wie es für eine helicale Anordnung der chromophoren Gruppen charakteristisch ist.

Bei einer Konzentration von ca. 35 Gew.-% wird die Lösung bei 25 °C doppelbrechend; mikroskopisch zeigen sich Texturen (Abb. 2) ähnlich denen der hexagonalen Mesophasen von Homoguanyloligodesoxynucleotiden^[3, 5], DNA^[6] und „chromonen“ Phasen^[7]. (Chromon = Benzopyranon). In früheren Untersuchungen haben wir gezeigt, daß mehrere Desoxyguanosinderivate flüssigkristalline Phasen bil-

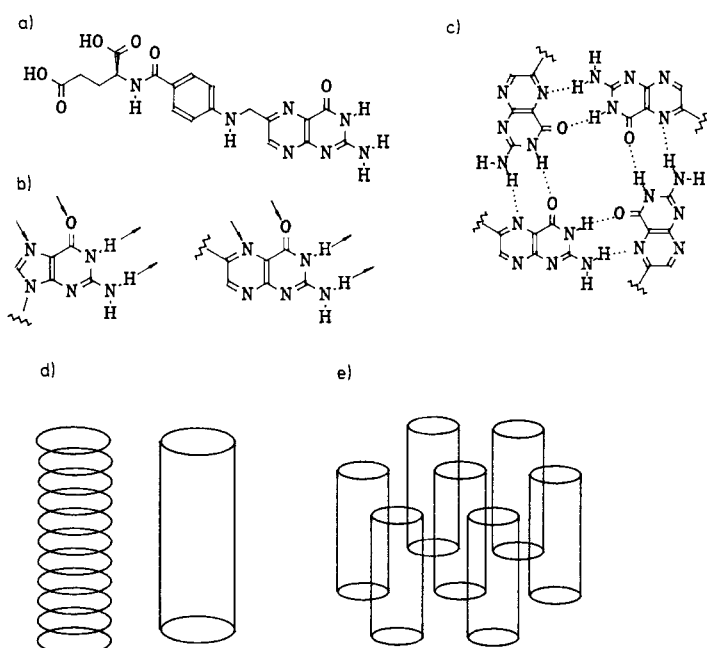


Abb. 3. a) Struktur von Folsäure und b) Ähnlichkeit zwischen dem Guanin- und dem Pterinrest; c) das vorgeschlagene, aus vier Folsäuremolekülen gebildete Tetramere. Diese Tetramere können sich unter Bildung zylindrischer Aggregate stapeln (d) und diese in der flüssigkristallinen Phase hexagonal angeordnet sein (e).

den^[3, 5, 9]. Baustein dieser Phasen ist ein chirales, säulenförmiges Aggregat aus aufeinander gestapelten Tetrameren, die aus in Art der Hoogsteen-Basenpaarung verknüpften Guanosineinheiten aufgebaut sind. In Anbetracht der Ähnlichkeit von Guanin und Pterin (Abb. 3) ist der Vorschlag nahelegend, daß auch beim Folsäuresalz die Selbstorganisation zur Bildung chiraler Säulenaggregate führt, die hier aus aufeinander gestapelten Folsäure-Tetrameren bestehen. Das stereogene Zentrum in den Seitenketten der chromophoren Gruppen erzeugt die CD-spektroskopisch nachgewiesene supramolekulare Chiralität der Säulen. Aus den CD-Spektren folgt, daß die planaren chromophoren Tetramere nicht exakt übereinander liegen, sondern ähnlich wie Polyguanylsäure-Tetramere^[10–12] gegeneinander verdreht sind.

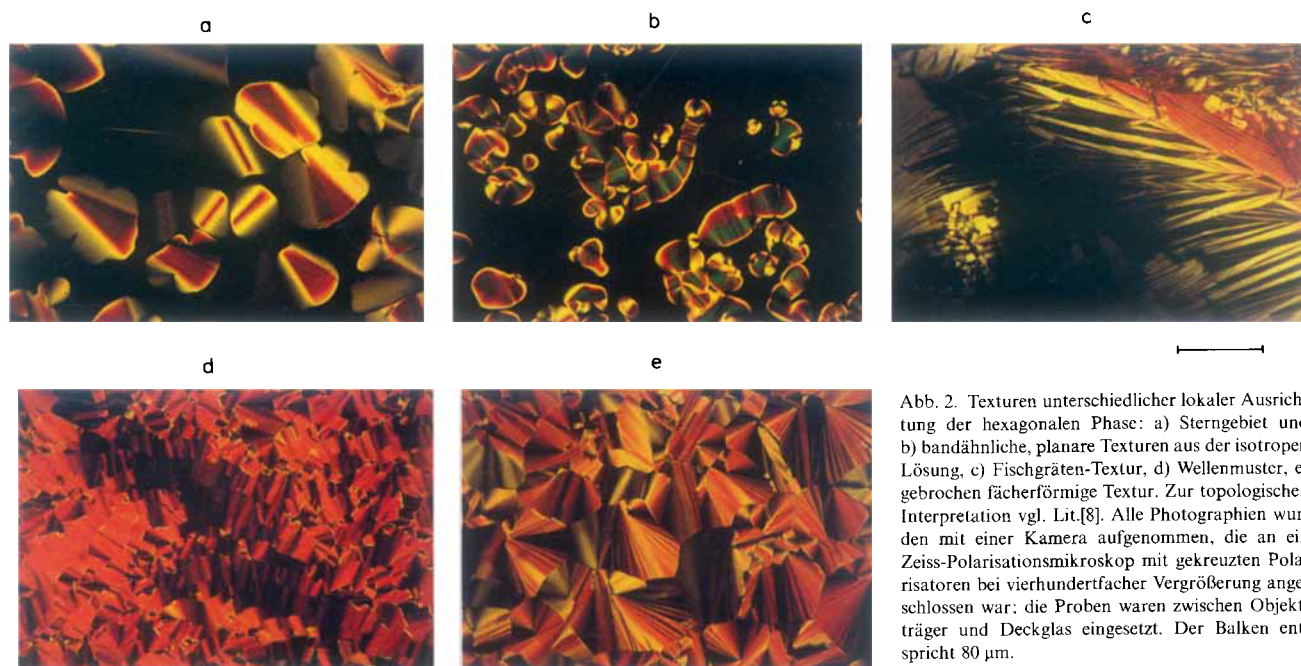


Abb. 2. Texturen unterschiedlicher lokaler Ausrichtung der hexagonalen Phase: a) Sterngebiet und b) bandähnliche, planare Texturen aus der isotropen Lösung, c) Fischgräten-Textur, d) Wellenmuster, e) gebrochene fächerförmige Textur. Zur topologischen Interpretation vgl. Lit.[8]. Alle Photographien wurden mit einer Kamera aufgenommen, die an ein Zeiss-Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren bei vierhundertfacher Vergrößerung angeschlossen war; die Proben waren zwischen Objektträger und Deckglas eingesetzt. Der Balken entspricht 80 µm.

Die bei 25 °C im Konzentrationsbereich zwischen 35 und 70 Gew.-% aufgenommenen Röntgenbeugungsdiagramme sind durch mehrere schmale Reflexe im Kleinwinkelbereich charakterisiert, aus ihren Abstandsverhältnissen in Werten von s ($s_{hk} = 2 \sin \theta / \lambda$ mit dem Streuwinkel 2θ und der Röntgen-Wellenlänge $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) von $1:3^{1/2}:4^{1/2}:7^{1/2}:9^{1/2} \dots$ ergibt sich eindeutig ein hexagonales zweidimensionales Gitter. Im genannten Konzentrationsbereich zeigt das Beugungsdiagramm im Weitwinkelbereich ($s > (10 \text{ \AA})^{-1}$) einen scharfen Reflex bei $s \approx (3.3 \text{ \AA})^{-1}$. Entsprechend dem oben beschriebenen und bereits früher für die flüssigkristallinen Mesophasen von Guanosinderivaten vorgeschlagenen Strukturmodell^[3, 5, 9] weist ein solches Röntgenbeugungsdiagramm darauf hin, daß die untersuchte Phase aus parallelen, säulenförmigen Aggregaten bestehen könnte, die in ein zweidimensionales, hexagonales Gitter gepackt sind. Jeder Stab setzt sich aus aufeinandergestapelten Tetrameren zusammen^[13], die alle den gleichen Abstand von 3.3 Å haben und von vier über Wasserstoffbrücken gebundenen Folatresten gebildet werden. Unter der Annahme von zylinderförmigen Aggregaten, die in eine Wassermatrix eingebettet sind, aber nicht von Wassermolekülen durchdrungen werden^[3, 9, 14], wurde der Zylinderradius berechnet: Er ist nahezu unabhängig vom Wasseranteil und beträgt ca. 14.5 Å^[15].

Interessant ist die Analyse der Einflüsse der Konzentration auf die röntgenographisch bestimmten Strukturmerkmale. Die Länge a der hexagonalen Elementarzelle ist eine Funktion der Konzentration und ändert sich von 36.2 Å ($c = 70 \text{ Gew.-%}$) auf ca. 48.6 Å ($c = 36 \text{ Gew.-%}$) (Abb. 4). Außerdem bleibt bei Annäherung an den Übergang zur isotropen Flüssigkeit (insbesondere bei Konzentrationen unter ca. 45 %) nur noch der erste Kleinwinkelreflex – breit und diffus – erhalten. Diese Beobachtung könnte auf den Übergang in eine nematische, säulenförmige Phase bei steigendem Wasseranteil hindeuten. Ziemlich überraschend ist, daß sich auch das Weitwinkelmuster bei Verdünnung ändert: Insbesondere die Position des Reflexes ist eine Funktion der Folatkonzentration (Abb. 4 rechts). In der Nähe des Übergangs zur isotropen Flüssigkeit wird der Reflex sehr breit und diffus.

Untersuchungen durch optische Mikroskopie ergeben jedoch einen direkten Übergang von der isotropen Flüssigkeit zur hexagonalen flüssigkristallinen Phase. Aus struktureller Sicht scheint daher die Verdünnung eine wachsende Unordnung der hexagonalen Packung hervorzurufen, bis schließlich die isotrope Phase erreicht wird. Da die bereits untersuchten Guanosinderivate^[3, 5, 9] auch eine cholesterische Phase bilden, ist dieses Verhalten ziemlich neu und könnte für eine lockere Konformation der säulenförmigen Folataggregate sprechen. Insbesondere der konstante Zylinderradius und die kontinuierliche Lageänderung des Weitwinkelreflexes bei steigendem Wasseranteil lassen vermuten, daß

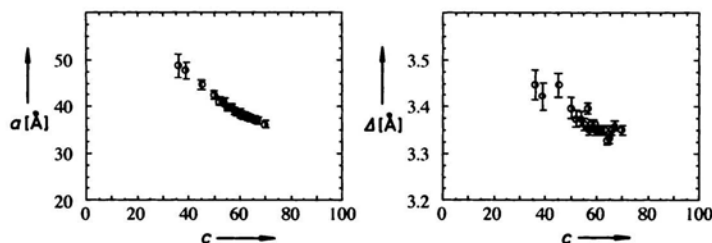


Abb. 4. Änderungen zweier Strukturparameter der säulenförmigen hexagonalen Phase bei $T = 25^\circ\text{C}$ als Funktion der Folatkonzentration. Links: Parameter a der hexagonalen Elementarzelle, aus den Abständen der Kleinwinkelreflexe im Röntgenbeugungsdiagramm berechnet. Rechts: Abstand zwischen den gestapelten tetrameren Scheiben, aus der Lage des Weitwinkelreflexes bestimmt. c = Konzentration an Dikaliumfolat in Gew.-%.

die gegenüber den Guanosinderivaten^[3, 5] geringere Aggregatfestigkeit auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen den gestapelten Scheiben zurückzuführen sein könnte. Die Lageänderung des Weitwinkelreflexes könnte durch Wechselwirkungen des Wassers mit den polaren Gruppen der Seitenketten verursacht sein. Des weiteren ist ein geringer Einfluß der Temperatur auf die Parameter der hexagonalen Struktur festzustellen: Bei steigender Temperatur ändert sich zwar die Größe der Elementarzelle nicht, aber der Abstand zwischen den Tetrameren nimmt zu (von 3.32 auf 3.42 Å in einer Probe mit einer Folatkonzentration von 52 Gew.-% bei einem Temperaturanstieg von 2 auf 60 °C).

Die mit einem Quellversuch (Intensität der Kleinwinkelbeugungsdaten als Funktion der Probenkonzentration)^[3, 5, 9, 16] aus den Beugungsintensitäten berechnete Elektronendichte-Verteilung einer Probe mit einer Konzentration von 59.5 Gew.-% Folat gibt Abbildung 5 wieder. Die Karte zeigt

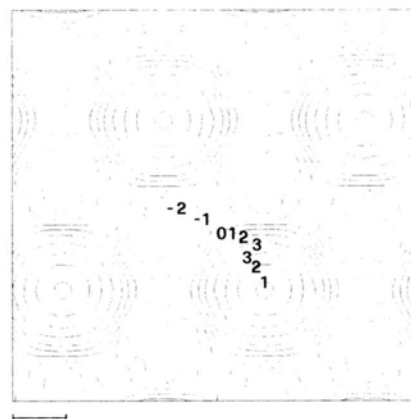


Abb. 5. Elektronendichteverteilung der hexagonalen Phase von einer Probe mit einer Folatkonzentration von 59.5 Gew.-%. Die Elektronendichteskala ist willkürlich: Die Intensitätsdaten wurden normiert, so daß die Summe der gestreuten Intensitäten gleich Eins ist^[17]. Die Elektronendichtekarte ist daher ein normiertes, dimensionsloses Bild der Elektronendichteverteilung. Die Höhenlinien sind äquidistant angeordnet: punktierte entsprechen Bereichen niedriger Elektronendichte (d.h. negativen Werten nach unserer Datennormierung), durchgezogene Bereichen hoher Elektronendichte (d.h. positiven Werten) (vgl. Lit.[17]). Die Strukturformeln $F(h, k)$ mit h, k = Millersche Indices betragen: $F(1,0) = +0.348$, $F(2,1) = -0.165$, $F(2,0) = -0.055$, $F(3,1) = -0.077$, $F(3,0) = 0$, $F(4,2) = +0.029$, $F(4,1) = +0.036$. Der Balken entspricht 10 Å.

deutlich die elektronenreichen Säulen umgeben von einem Bereich niedrigerer Elektronendichte, der dem Wasser zuzuordnen ist^[17]. Zwischen dem direkt aus der Karte bestimmten und dem mit unserem Modell (siehe oben) berechneten Zylinderdurchmesser besteht hervorragende Übereinstimmung. Der zentrale Bereich der Säulen, der dem „Loch“ in der tetrameren Folatanordnung entspricht, ist durch ein Elektronendichteminimum charakterisiert, was in Einklang wäre mit der Annahme, die zentrale Region des Tetramers könnte das Kalium-Ion enthalten^[3, 9]. Da die kritische Konzentration, bei der die flüssigkristalline Phase auftritt, durch einen Austausch von Kalium gegen Natrium nicht merklich beeinflusst wird, ist die Ionenabhängigkeit nicht so spezifisch wie bei Guanosinderivaten, und auch Wassermoleküle könnten in den zentralen Hohlraum passen.

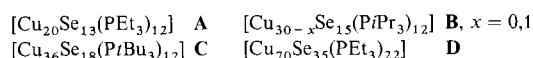
Die Anwesenheit von Folataggregaten geringer Größe auch in der isotropen Phase wird durch eine vorläufige Kleinwinkel-Neutronenstreuungsuntersuchung bestätigt: Die an einer Probe mit einer Folatkonzentration von 1 Gew.-% gemessene Streuung ist in Einklang mit der Existenz stabähnlicher streuender Partikel mit einer mittleren Länge von ca. 80 Å und einem Guinier-Radius des Querschnitts von ca. 14.5 Å. Aufgrund der Ergebnisse ähnlicher Versuche^[18] scheint zu diesen Daten ein Modell mit zylinderförmigen

- [1] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [2] S. Hoffmann, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 395.
- [3] S. Bonazzi, M. Capobianco, M. M. De Morais, A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, M. G. Ponzi Bossi, G. P. Spada, L. Tondelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5809.
- [4] Dikaliumfolat wurde aus käuflicher Folsäure (Aldrich) durch Neutralisation mit der stöchiometrischen Menge Kaliumhydroxid erhalten.
- [5] S. Bonazzi, M. M. De Morais, A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 495.
- [6] F. Livolant, A. M. Levelut, J. Doucet, J. P. Benoit, *Nature* **1989**, *339*, 724.
- [7] T. K. Attwood, J. E. Lydon, F. Jones, *Liq. Cryst.* **1986**, *1*, 499.
- [8] F. Livolant, Y. Bouligand, *J. Phys. (Paris)* **1986**, *47*, 1813.
- [9] P. Mariani, C. Mazabard, A. Garbesi, G. P. Spada, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6369.
- [10] S. Arnott, R. Chandrasekaran, C. A. Martila, *Biochem. J.* **1974**, *141*, 537.
- [11] S. B. Zimmermann, G. H. Cohen, D. R. Davies, *J. Mol. Biol.* **1975**, *92*, 181.
- [12] G. Gottarelli, P. Palmieri, G. P. Spada, *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, *120*, 101.
- [13] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1984**, S. 315–320.
- [14] V. Luzzati in *Biological membranes* (Hrsg.: D. Chapman), Academic Press, London, **1968**, Kap. 3.
- [15] Die für die Berechnungen erforderlichen Volumenkonzentrationen wurden unter Zugrundelegung von 1.000 und 0.649 cm³g⁻¹ als spezifische Volumina von Wasser bzw. Folsäure bestimmt; D. Mastropaolo, A. Camerman, N. Camerman, *Science* **1980**, *210*, 334.
- [16] N. P. Franks, *J. Mol. Biol.* **1976**, *100*, 345.
- [17] P. Mariani, V. Luzzati, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1988**, *204*, 165.
- [18] F. Carsughi, M. Ceretti, P. Mariani, *Eur. Biophys. J.* **1992**, *21*, 155.

Neue Cu-Te-Cluster**

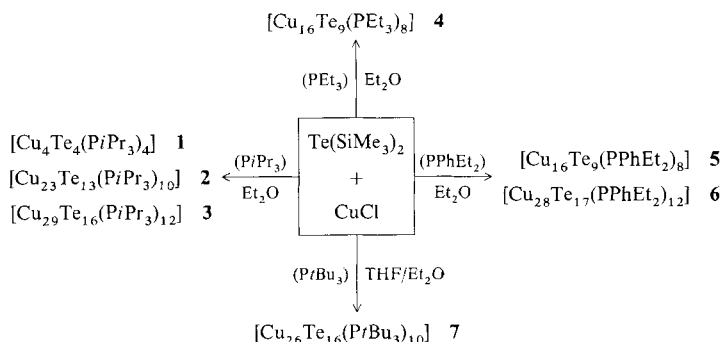
Von Dieter Fenske* und Jörg-Christian Steck

PR₃-Komplexe (R = Et, *i*Pr, *t*Bu) von CuCl reagieren in organischen Lösungsmitteln mit Se(SiMe₃)₂ unter Abspaltung von Me₃SiCl zu metallreichen Kupferclustern. Beispiele hierfür sind die Komplexe A–D^[1].



Die bisher von uns durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Clusterstruktur vom Phosphanliganden und den Synthesebedingungen abhängt^[2]. Von entscheidender Bedeutung sind dabei die Reaktionstemperatur und das Lösungsmittel, da bereits bei Raumtemperatur eine Tendenz zur Bildung von Cu₂Se zu beobachten ist. Obwohl zwischen den Strukturen von Cu₂Se und den Clusterkomplexen kein Zusammenhang besteht, sind letztere möglicherweise als Zwischenstufen der Synthese metastabiler, binärer Kupferselenide anzusehen. Wir haben nun analoge Umsetzungen von Te(SiMe₃)₂ mit PR₃-Cu-Komplexen untersucht (Schema 1).

In THF oder Ether bei –78 °C findet keine Reaktion statt. Erst nach langsamer Erhöhung der Reaktionstemperatur entstehen im Verlauf mehrerer Tage tieffarbige Lösungen, aus denen feinkristalline Niederschläge ausfallen. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle erhält man, wenn die



Schema 1. Umsetzungen von CuCl mit Phosphanen PR₃ und Te(SiMe₃)₂.

flüchtigen Reaktionsprodukte bei –40 °C abkondensiert werden und der Rückstand mit wenig THF oder Ether aufgelöst wird^[3].

1 bildet rote und 2–7 metallisch glänzende Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Die IR-Spektren haben keinen diagnostischen Wert, da sie im Bereich von 400–4000 cm⁻¹ nur die für die PR₃-Liganden charakteristischen Schwingungen enthalten. Zur Aufklärung der Molekülstrukturen wurden daher an 1–7 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt^[4].

Setzt man CuCl mit Te(SiMe₃)₂ in Gegenwart von PPr₃ um, erhält man zunächst in hohen Ausbeuten 1, das sich jedoch in Ether innerhalb weniger Tage in ein kristallines Gemisch aus 2 und 3 umwandelt. In 1 (Abb. 1) bilden die vier Cu-Atome eine Schmetterlingsstruktur, die von zwei μ₄-Te₂⁻-Liganden (Te–Te 280.0(3), 281.2(3) pm) überbrückt wird (Cu–Cu 279.4–309.5(4) pm). Zusätzlich ist jedes Cu-

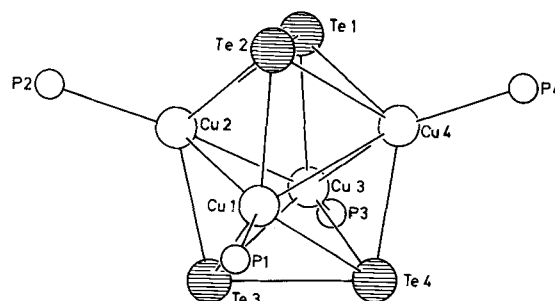
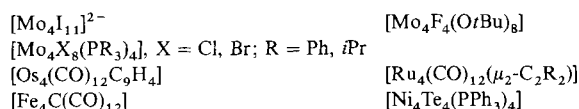


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ohne C-Atome); Cu–Cu–Abstände und Te–Cu–Abstände bis 290 pm als Bindungen eingezeichnet.

Atom durch das P-Atom eines PPr₃-Liganden koordiniert. Dadurch ist jedes Cu verzerrt tetraedrisch von drei Te- und einem P-Atom umgeben. Die Cu–Te–Abstände sind unterschiedlich lang und können in einen kurzen (257.4(2)–258.5(2) pm) und zwei längere (265.8(3)–285.6(4) pm) aufgeteilt werden. Über vierkernige Metallcluster mit Schmetterlingsstruktur wurde bereits von anderen Autoren berichtet. Beispiele dafür sind in Schema 2 zusammengefaßt^[5,6].

Geht man davon aus, daß in 1 Te₂⁻-Liganden vorliegen, erhalten die Cu-Zentren die Ladung +1. Während man mehrere dichalcogenidoverbrückte Komplexe mit S und Se kennt, z.B. [Cp₂V₂Se₅] und [(Co₃S(CO)₇)₂(S₂)I]^[7], sind nur



Schema 2. Vierkernige Metallcluster mit Schmetterlingsstruktur.

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J.-C. Steck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, W-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 195) und dem Fonds der chemischen Industrie gefördert.