

- H \cdots O-Wechselwirkungen vorhanden, z.B. zwischen dem α -CH-Wasserstoffatom der inneren Bipyridinium-Einheit, das sich in unmittelbarer Nähe des *m*-Xylyl-Spacers befindet, und dem zentralen Sauerstoffatom der BPP34C10-Komponente (H \cdots O = 2.52 Å, C-H \cdots O-Winkel = 153°) und zwischen dem genau gegenüberliegenden zentralen Sauerstoffatom des Kronenethers und einem der aromatischen Wasserstoffatome des *p*-Xylyl-Spacers (H \cdots O = 2.57 Å, C-H \cdots O-Winkel = 159°).
- [13] Auch der Abstand zwischen den Ebenen der inneren und äußeren Hydrochinonringe wird kleiner (6.85 Å in 2·4PF₆, 6.95 Å in 1·4PF₆).
- [14] Jeder Stapel enthält nur eine der beiden enantiomeren Formen der [2]-Catenane.
- [15] P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1550.
- [16] Im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes sind die Protonensignale der Komponenten 4·4PF₆ und Templat signifikant gegenüber denen der freien Verbindungen verschoben.
- [17] P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, N. Spencer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1680.
- [18] Röntgenstrukturdaten für 3·4PF₆·4MeCN: triklin, a = 12.669(5), b = 15.533(4), c = 21.801(9) Å, α = 84.50(2), β = 119.16(2), γ = 78.21(2)°, V = 4154 Å³, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.45 g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha)$ = 19 cm⁻¹, 7173 unabhängige Beobachtete Reflexe mit $||F_0|| > 3\sigma(||F_0||)$, $2\theta \leq 116$ °; R = 0.100, R_s = 0.097.
- [19] Wie bei 2·4PF₆ stabilisieren zusätzliche intramolekulare Wechselwirkungen die Struktur von 3·4PF₆ im Festkörper. Beispielsweise ist der H \cdots O-Abstand zwischen dem zentralen Sauerstoffatom der BPP34C10-Komponente und einem der Methylen-Wasserstoffatome der tetrakationischen Cyclophan-Komponente deutlich kürzer (H \cdots O = 2.35 Å, C-H \cdots O-Winkel = 157°) als üblich. Ein kurzer Abstand besteht auch zwischen dem gegenüberliegenden zentralen Ether-Sauerstoffatom und einem der α -CH-Wasserstoffatome der inneren Bipyridinium-Einheit (H \cdots O = 2.58 Å, C-H \cdots O-Winkel = 147°).
- [20] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1032.
- [21] ¹H-NMR-Daten von 2·4PF₆ (400 MHz in CD₃COCD₃) bei +25°C; δ = 3.40 (m, 4H, CH₂O), 3.63 (m, 6H, CH₂O und die Protonen des inneren Hydrochinonrings, die den π -Flächen der Xylyl-Spacer am nächsten sind, 3.77 (m, 4H, CH₂O), 3.82 (m, 4H, CH₂O), 3.83–4.03 (m, 16H, restliche CH₂O-Protonen), 4.42 (br. s, 2H, Protonen des inneren Hydrochinonrings, die vom Hohlraum des Cyclophans abgewandt sind), 6.03 (s, 4H, CH₂N), 6.10 (s, 4H, CH₂N), 6.27 (s, 4H, Protonen des äußeren Hydro-Chinonrings, 7.87 (t, 1H, 5-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 7.98 (s, 1H, 2-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.05 (s, 4H, ρ -Xylyl-Spacer arom. Protonen), 8.12–8.20 (überlappendes Dublett, 6H, 4- und 6-Position des *m*-Xylyl-Spacers und β -CH-Bipyridinium-Protonen), 8.25 (d, 4H, β -CH-Bipyridinium-Protonen), 9.15 (d, 4H, α -CH-Bipyridinium-Protonen), 9.27 (d, 4H, α -CH-Bipyridinium-Protonen). ¹H-NMR-Daten von 3·4PF₆ (400 MHz in CD₃COCD₃) bei +45°C; δ = 3.42 (m, 4H, CH₂O), 3.66 (m, 4H, CH₂O), 3.80 (m, 12H, CH₂O), 3.88 (m, 4H, CH₂O), 3.98 (m, 4H, CH₂O), 4.09 (m, 4H, CH₂O), 4.41 (br. s, 4H, Protonen des „inneren“ Hydrochinonrings, 6.13 (s, 8H, NCH₂), 6.31 (s, 4H, Protonen des äußeren Hydrochinonrings), 7.87 (t, 2H, 5-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.04 (s, 2H, 2-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.17 (d, 4H, 4- und 6-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.23 (d, 8H, β -CH-Bipyridinium-Protonen), 9.13 (d, 8H, α -CH-Bipyridinium-Protonen).
- [22] Der ΔG^\ddagger -Wert wurde aus der Koaleszenztemperatur (T_c = -28°C) der Signale für die Protonen des inneren Hydrochinonrings (δ = 3.17 und 5.53 bei -60°C, $\Delta\nu$ = 944 Hz) erhalten, die sich in räumlicher Nähe zum *m*-Xylyl-Spacer befinden (zur Berechnung siehe [23]).
- [23] Die k_c -Werte (I. O. Sutherland, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1971**, *4*, 71) wurden mit der Näherungsgleichung $k_c = \pi(\Delta\nu)/\sqrt{2}$ erhalten; zur Berechnung von ΔG^\ddagger bei der Koaleszenztemperatur T_c wurde dann die Eyring-Gleichung verwendet.
- [24] Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren lassen auch einen Prozeß erkennen, bei dem das tetrakationische Cyclophan durch die BPP34C10-Komponente „hindurchschlüpft“. Allerdings war es wegen der Komplexität der Spektren bei tiefer Temperatur nicht möglich, die Aktivierungsbarriere für diese Rotation abzuschätzen.
- [25] Die k -Werte wurden nach der Austauschmethode (J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**, Kapitel 6) mit der Näherungsgleichung $k = \pi(\Delta\nu)$ bestimmt, wobei $\Delta\nu$ die Differenz zwischen der Signalbreite bei einer bestimmten Temperatur und der Signalbreite in Abwesenheit von Austauschprozessen ist. Zur Berechnung von ΔG^\ddagger wurde dann die Eyring-Gleichung verwendet.
- [26] Die Steuerung der Catenanbildung durch Konstitutionsisomerie kann vorteilhaft für die hochselektive Selbstassoziation eines chiralen Bis[2]-catenans genutzt werden; siehe P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5286.
- [27] Nachdem die hier beschriebenen Forschungsarbeiten abgeschlossen waren, erfuhren wir, daß auch F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer und K. Rissanen (*Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 9) 2·4PF₆ synthetisiert und eine Kristallstrukturanalyse davon durchgeführt haben.

Eine photochemisch betriebene molekulare Maschine **

Von Roberto Ballardini*, Vincenzo Balzani*, Maria Teresa Gandolfi, Luca Prodi, Margherita Venturi, Douglas Philp, Howard G. Ricketts und J. Fraser Stoddart*

Wir machen im täglichen Leben umfangreichen Gebrauch von makroskopischen Geräten, die Maschinen genannt werden. Dabei handelt es sich um Zusammenbauten aus Komponenten, die für spezifische Funktionen entwickelt wurden. Das Konzept Maschine kann auf den molekularen Bereich ausgedehnt werden^[1–9]. Die Maschinen der makroskopischen Welt werden von Maschinenbauern entworfen und konstruiert. Molekulare Maschinen mit Dimensionen im Nanometerbereich werden von „Molekülingenieuren“, d.h. von Chemikern, konstruiert. Molekulare wie makroskopische Maschinen benötigen zum Funktionieren Energie. Aus mehreren Gründen ist die Energieform, die für den Betrieb molekularer Maschinen am besten geeignet ist, das Licht. Wir beschreiben nun erste Studien mit dem Ziel, einfache lichtbetriebene mechanische molekulare Maschinen zu konstruieren, die eine Rolle beim Speichern und Verarbeiten von Information auf molekularer Ebene spielen könnten^[10].

Zu den vielen neuen in letzter Zeit von Chemikern synthetisierten Verbindungstypen gehören die Rotaxane **1**^[11]; sie bestehen aus einem makrocyclischen Ring und einer linearen Komponente mit sperrigen Gruppen an beiden Enden, die also die Form einer Hantel hat und auf die der Ring aufgefädelt ist. Fehlt eine oder fehlen beide sperrigen Endgruppen, so kann der Ring von der linearen Komponente gleiten. Diese supramolekulare Spezies wird Pseudorotaxan **2** genannt^[12]. In den letzten Jahren hat man durch Selbstorganisation unter Ausnutzen von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen π -Elektronensystemen eine Vielfalt von Rotaxanen und Pseudorotaxanen erhalten^[6–8, 11c, 13, 14].



Gibt man den molekularen Faden **3** mit einer 1,5-Dioxy-naphthalineinheit als Elektronendonator zu einer Lösung des Elektronenacceptor-Cyclophans **4**, so fädelt er sich spontan unter Bildung des 1:1-Komplexes oder Pseudorotaxans **5** durch das Zentrum des tetrakationischen Cyclophans, wie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen^[14]. Dieses Auffädeln kann auch anhand des Absorptions- oder Emissionsspektrums verfolgt werden: Die Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronendonator und dem π -Elektronenacceptor führt zu einer Charge-Transfer-Bande im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 520$ nm, $\varepsilon_{\text{max}} = 700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und zum Verschwinden der intensiven Lumineszenz von **3** ($\lambda_{\text{max}} =$

[*] Dr. R. Ballardini

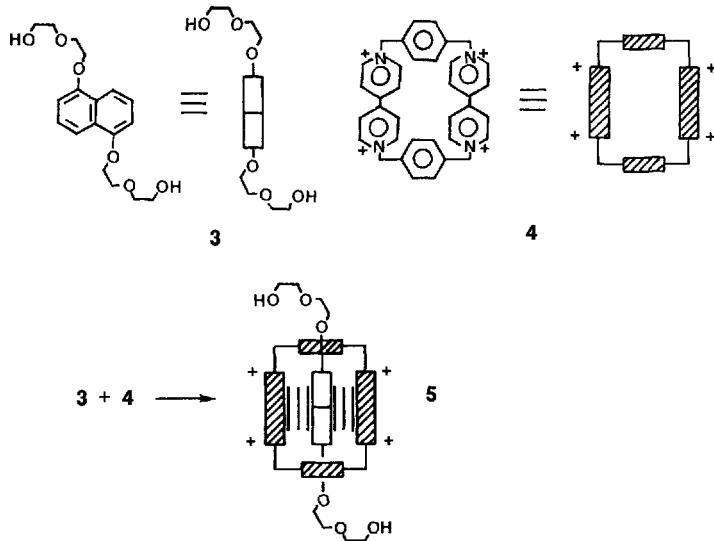
Istituto FRAE-CNR
via De Castagnoli 1, I-40126 Bologna (Italien)

Prof. V. Balzani, Prof. M. T. Gandolfi, Dr. L. Prodi, Prof. M. Venturi
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell’Università
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 39/51/259-456

Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. Philp, H. G. Ricketts
School of Chemistry, The University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Finalizzato Chimica Fine II), vom italienischen Ministero dell’Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica sowie in Großbritannien vom SERC und von Glaxo Group Research gefördert. Wir danken Anna Godi für einige vorbereitende Experimente.

345 nm, $\tau = 7.5$ ns)^[15]. Das Auffädeln findet in einer Vielzahl von Lösungsmitteln statt^[14] und erreicht ein mehr oder weniger in Richtung des Pseudorotaxans **5** verschobenes Gleichgewicht. Wir führten unsere Untersuchungen in Wasser als Lösungsmittel durch. Ausgehend von einer 6.0×10^{-5} M Lösung von **3** und **4** (in Form seines Tetrachlorids) bildeten sich bei Raumtemperatur zu 80% das Pseudorotaxan^[16].



Da die Überstruktur des Pseudorotaxans auf der Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen seinen beiden Komponenten beruht, sollte die Reduktion des Elektronenacceptors oder die Oxidation des Elektronendonors^[17] die supramolekulare Anordnung destabilisieren und zum Ausfädeln führen^[17]. Wir haben nun einen einfachen, photochemischen Weg gefunden, der eine Steuerung des Ausfädelungsprozesses in diesem System ermöglicht.

Es ist bekannt^[19], daß der erste angeregte Zustand von 9-Anthracencarbonsäure (im folgenden **P** abgekürzt) ein langlebiges (250 μ s) und starkes Reduktionsmittel ist ($E_{\text{red}}(\mathbf{P}^+/\mathbf{P}) = -0.88$ V gegen SCE). Daher sollte die Anregung einer sauerstofffreien Lösung, die **P** (5.0×10^{-6} M) und **5** (4.8×10^{-1} M) enthält, mit Licht zur Reduktion der Elektronenacceptorkomponente **4** des Pseudorotaxans ($E_{\text{red}} = -0.32$ V) führen und so das Ausfädeln fördern (Abb. 1). Das Ausfädeln ist aber langsam, da es starke Kernbewegungen erfordert, und kann deshalb nicht mit dem schnellen Elektronenrücktransfer von reduziertem **5** zu oxidiertem **P** konkurrieren^[19]. Wenn jedoch ein „Opfer“-Reduktionsmittel (z.B. Triethanolamin, 0.1 M) zusätzlich in der Lösung vorliegt, wird die oxidierte Spezies **P**⁺, die beim Elektronentransfer aus dem angeregten Zustand entsteht, schnell abgefangen (Abb. 1). Dies hat zur Folge, daß der Elektronenrücktransfer verhindert wird und das Pseudorotaxan in

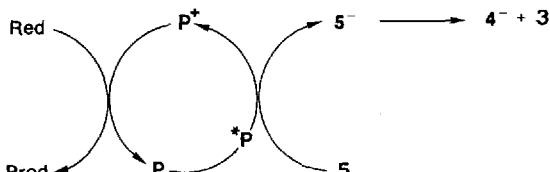


Abb. 1. Schematische Darstellung des lichtinduzierten Ausfädelns. Der Photosensibilisator **P** ist 9-Anthracencarbonsäure, und das „Opfer“-Reduktionsmittel **Red** ist Triethanolamin. Für Einzelheiten siehe Text. **Prod** = Produkt der Triethanolamin-Oxidation.

reduzierter Form erhalten bleibt, wie das Auftreten der charakteristischen Banden für reduzierte Einheiten vom Parquat-Typ im Absorptionsspektrum der Lösung zeigt (Abb. 2). Unter diesen Bedingungen wird die Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen Faden und Ring dauerhaft verringert und das Ausfädeln findet statt, wie das Auftreten der durch freies **3** hervorgerufenen Fluoreszenz zeigt (Einschub in Abb. 2)^[20]. Unter den experimentellen Bedingungen^[15] waren nach 25 min Bestrahlung 35% des Pseudorotaxans entfädeln. Mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) als Photosensibilisator gelingt das Ausfädeln auch, allerdings weniger effizient, was hauptsächlich auf die kürzere Lebensdauer des angeregten Zustandes dieses Komplexes zurückzuführen ist^[21].

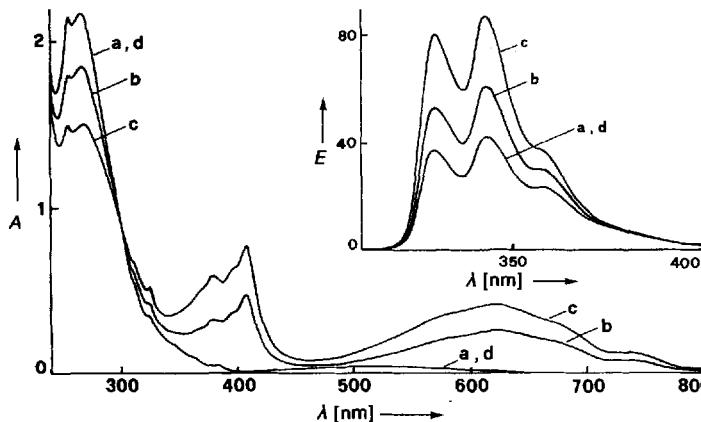


Abb. 2. Änderungen des Absorptions- (*A*) und Lumineszenzspektrums (*E* [a.u.]) des Pseudorotaxans **5** bei Photoanregung. Kurve a: Ausgangslösung; Kurven b und c: 4 bzw. 15 min bestrahlte Lösungen; Kurve d: Lösung c nach Oxidation mit Sauerstoff.

Wenn die bestrahlte Lösung mit Luftsauerstoff in Berührung kommt, wird das reduzierte Cyclophan augenblicklich reoxidiert, und **3** fädet sich wieder durch dessen Ring, wie es die Intensitätsabnahme der Fluoreszenzbande und das Wiedererhalten des ursprünglichen Absorptionsspektrums zeigen (Abb. 2). Im Prinzip könnte auch der Rück einfädelungsprozeß photoinduziert werden, wenn ein passendes „Opfer“-Oxidationsmittel zur Lösung gegeben würde. Die beschriebene Strategie sollte auf interessante Systeme erweiterbar sein, bei denen der Photosensibilisator als Ppropfen in die molekulare Struktur des Rotaxans eingebaut ist. Ein besonders reizvolles System, das auf den bereits beschriebenen molekularen Shuttles^[16, 8, 13] basiert, zeigt Abbildung 3. In einem solchen System ist ein Elektronendonator-Ring **D** auf eine Hantelkomponente aufgefädelt, die aus zwei Elektronenacceptor-„Stationen“ **A**₁ und **A**₂, einem sperrigen Photosensibilisator **P**, einem inerten Ppropfen **S** und geeigneten Verbindungsgliedern besteht. Wenn **A**₁ ein besserer Elektronenacceptor als **A**₂ ist, wird der Ring bevorzugt an **A**₁ gebunden sein. Die Anregung des Photosensibilisators **P** durch Licht in Gegenwart eines „Opfer“-Elektronendonors könnte

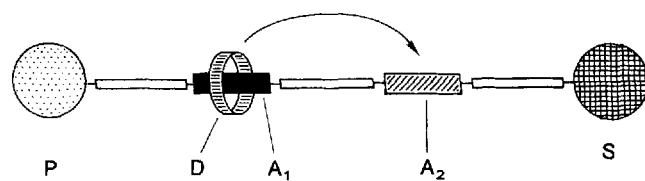


Abb. 3. Strukturvorschlag für ein lichtbetriebenes molekulares Shuttle.

dann zur Reduktion von \mathbf{A}_1 verwendet werden, was eine Verschiebung des Ringes \mathbf{D} nach \mathbf{A}_2 zur Folge haben könnte. Diese Bewegung würde auf die Verwendung von Licht zur Bedienung eines molekularen Abakus hinauslaufen.

Eingegangen am 26. April 1993 [Z 6036]

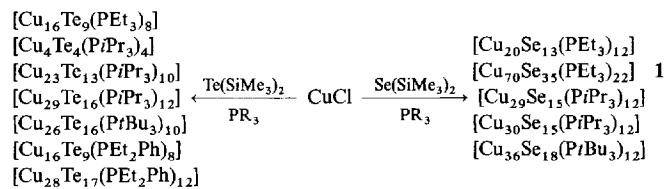
- [1] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, 1987, S. 1.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1988, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 89; b) *ibid.* 1990, 102, 1347 bzw. 1990, 29, 1304.
- [3] *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowsky, H. Woltjen), North Holland, Amsterdam, 1988; P. Ball, L. Garwin, *Nature* 1992, 355, 761.
- [4] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991, Kap. 12.
- [5] H. Kuhn in *Molecular Electronics* (Hrsg.: P. I. Lazarac), Kluwer, Dordrecht, 1991, S. 175.
- [6] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5131.
- [7] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pictraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 193.
- [8] P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* 1992, 923.
- [9] K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, 1992.
- [10] D. Bradley, *Science* 1993, 259, 890.
- [11] a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, 1971; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* 1987, 87, 795; c) J. F. Stoddart in *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, 1991, S. 251.
- [12] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* 1991, 445.
- [13] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1124.
- [14] a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Blower, M. Ciano, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *New J. Chem.*, im Druck; b) P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1306.
- [15] Die Experimente wurden bei Raumtemperatur in einer sauerstofffreien, wässrigen Lösung durchgeführt, die 0.1 M an MeCOONa war. Die Absorptions- und Lumineszenzspektren wurden mit Perkin-Elmer-λ6- bzw. -LS50-Geräten aufgenommen. Die Lumineszenz-Lebensdauern τ wurden mit einem Edinburgh-199-Einzelphotonenzählgerät bestimmt. Die Photoanregung erfolgte mit einer Hanau-Q400-Mitteldruck-Hg-Lampe, die mit einem 365 nm-Filter ausgestattet war. Die Intensität des in die 3 mL-Reaktionszelle einfallenden Lichtes betrug 2×10^{-6} N/min, der vom Photosensibilisator absorbierte Anteil des einfallenden Lichtes 13%.
- [16] Die Pseudorotaxanne, die unter den Bedingungen der photochemischen Experimente vorlag, wurde aus der Abnahme der Lumineszenz von **3** und der Intensität der Charge-Transfer-Absorptionsbande abgeleitet. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen (300 MHz) am Komplex aus **3** und **4** in D_2O (jeweils 0.013 M) bei Raumtemperatur zeigen signifikante Veränderungen der chemischen Verschiebungen für die aromatischen Protonen von **3**. Die größte Änderung betrifft die Protonen 4-H und 8-H des Naphthalinringes ($\Delta\delta = -4.52$). Dieser große $\Delta\delta$ -Wert ist zusammen mit der starken Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten ein zwingender Beweis für die Bildung des Komplexes **5**, dessen Struktur in wässriger Lösung man am besten als Pseudorotaxan-ähnlich beschreibt: a) P. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1677; b) P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1039; c) P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Im Prinzip kann die Donor-Acceptor-Wechselwirkung gestört werden, indem man die supramolekulare Spezies mit Licht im Bereich ihrer Charge-Transfer-Bande anregt. Wie erwartet [4], ist der Elektronenrücktransfer jedoch wesentlich schneller als der Ausfädelungsprozeß [18]. So ein „Ansatz der direkten Anregung“ scheint darum nicht sehr vielversprechend zu sein.
- [18] P. L. Anelli, A. C. Benniston, A. Harriman, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, eingereicht.
- [19] O. Johansen, A. W. H. Mau, W. H. F. Sasse, *Chem. Phys. Lett.* 1983, 94, 107.
- [20] Fände das Ausfädeln nicht statt, wäre die Lumineszenz des dann weiterhin gebundenen **3** durch das reduzierte Cyclophan im Komplex aufgrund von Energietransfer geschwächt.
- [21] V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, *Top. Curr. Chem.* 1990, 158, 31.

Ein neuer Kupferselenidcluster mit PPh_3 als Ligand: $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]^{**}$

Von Harald Krautscheid, Dieter Fenske*, Gerhard Baum und Marcus Semmelmann

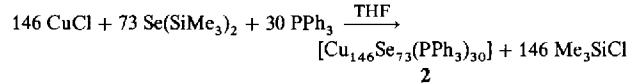
Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Komplexe von Übergangsmetallhalogeniden mit Cyclopentadienyl- und Carbonylgruppen sowie vor allem tertiären Phosphanen als Liganden reagieren mit silylierten Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe zu Halogentrimethylsilan und metallreichen Clusterverbindungen^[1]. Dabei beeinflußt der Phosphanligand über seinen sterischen Anspruch die Struktur der sich bildenden Cluster. Beispielsweise erhält man bei der Reaktion von CuCl mit PEt_3 , PiPr_3 , PtBu_3 oder PEt_2Ph und $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) Kupferchalkogenidcluster unterschiedlicher Größe (Schema 1)^[2].



Schema 1.

Wir fanden bei analogen Umsetzungen der Kupferkomplexe $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)]_4$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ und $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$, daß in organischen Lösungsmitteln entweder dunkelbraune Pulver oder schwarze Kristalle gebildet wurden, die für eine Kristallstrukturanalyse ungeeignet waren^[2]. Dagegen gelang es uns jetzt, durch Reaktion von CuCl mit PPh_3 und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF als Lösungsmittel geeignete Einkristalle zu erhalten^[3]. Bei dieser Umsetzung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Verhältnis von PPh_3 zu CuCl ab. Während Umkristallisationsversuche bisher nicht erfolgreich waren, konnte durch Erhöhung der Phosphankonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Kristallisationsgeschwindigkeit so verlangsamt werden, daß sich die Kristallqualität verbesserte. Nach dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse hat das Produkt die Zusammensetzung $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$ **2**.



NMR-spektroskopische Untersuchungen von **2** in Lösung bilden wegen der geringen Löslichkeit des Clusters und aufgrund des schnellen Austausches der Phosphanliganden keine Strukturinformation. Im IR-Spektrum von **2** findet man lediglich intensitätsschwache Banden der koordinierten PPh_3 -Liganden.

Aufgrund der systematischen Auslöschen wurde die Strukturlösung und -verfeinerung in den Raumgruppen $P\bar{3}1c$ und $P6_3/mmc$ durchgeführt^[4]. Während der Clusterkern $\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}$ und die P-Atome der PPh_3 -Liganden der Raumgruppensymmetrie von $P6_3/mmc$ gehorchen, konnten die C-Atome nur teilweise und mit Fehlordnung lokalisiert

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. H. Krautscheid, G. Baum, M. Semmelmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/661921

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