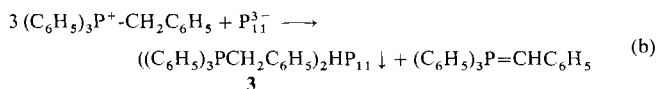


Eine andere Synthesemöglichkeit für Hydrogenpolyphosphide ergibt sich durch die Verwendung von großen, nicht-koordinierenden Kationen, die selbst sehr schwache Säuren sind. Ein einfacher Vertreter hierfür ist das Benzyltriphenylphosphoniumion, welches unter Abspaltung eines Protons in ein stabiles Benzylidientriphenylphosphoran übergehen kann. Aus Cs_3P_{11} und Benzyltriphenylphosphoniumbromid konnte so mit Bis(benzyltriphenylphosphonium)hydrogenundecaphosphid **3** ein weiteres Salz des Hydrogenpolyphosphids HP_{11}^{2-} synthetisiert werden [Gl. (b)].



Auch in diesem Fall gewährleistet ein einziges Reagens sowohl die Protonierung des eingesetzten Undecaphosphids wie auch die Bereitstellung voluminöser Kationen für die Kristallisation des gebildeten Hydrogenphosphids. Die Röntgenstrukturdaten^[15] ermöglichen für **3** in analoger Weise zu **1** die genaue Identifizierung des protonierten Phosphoratoms anhand der Verzerrung des Käfigs; auch das Wasserstoffatom selbst kann (bei aller aufgrund der geringen Kristallqualität gebotenen Vorsicht) lokalisiert und verfeinert werden (Abb. 1 unten).

Die beiden beschriebenen Darstellungsverfahren ermöglichen erstmals die gezielte Synthese von Hydrogenpolyphosphiden aus den entsprechenden Alkalimetallpolyphosphiden. Sie können durch den Einsatz von quartären Ammoniumionen als Gegenionen in Form stabiler Festkörper isoliert werden, die so einen bequemen Einstieg in die Chemie von in Lösung hochreaktiven Hydrogenpolyphosphidionen bieten.

Experimentelles

Cs_3P_{11} wurde aus den Elementen synthetisiert [16] und aus wasserfreiem, flüssigen NH_3 umkristallisiert. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. **1**: Cs_3P_{11} (ca. 0.5 mmol) und Benzyltrimethylammoniumtribromid (Aldrich) werden im Verhältnis 1:2 in die durch eine Glasfritte (G3) getrennten Schenkel eines U-Rohres eingefüllt. Ca. 50 mL über Kalium getrocknetes NH_3 werden durch Kühlen des U-Rohres mit flüssigem N_2 auf die Reaktanten aufgefroren und das Gefäß anschließend bei -40°C gelagert. Binnen 12 h bildet sich **1** in Form ca. 1 cm langer, leuchtend roter Nadeln. Nach Abtrennen des Lösemittels wird CsBr und überschüssiges NH_4Br durch Waschen mit flüssigem NH_3 (3×20 mL) entfernt. Ausbeute: 94% bezogen auf Cs_3P_{11} .

2: Verhältnis Cs_3P_{11} zu Ethyltrimethylammoniumiodid (Fluka) 1:3, ansonsten analoge Vorgehensweise wie bei **1**. Einkristallzucht durch deutliche Verlängerung des Diffusionsweges auf 25 cm. Ausbeute: 90% bezogen auf Cs_3P_{11} .

3: Verhältnis Cs_3P_{11} zu Benzyltriphenylphosphoniumbromid (Lancaster) 1:3, ansonsten Vorgehensweise wie bei **1**. Verbindung **3** bildet dunkelrote, weiche Kristalle, daneben sind hellgelbe Kristalle des entsprechenden Benzylidenphosphorans zu erkennen (Identifizierung durch Röntgenstrukturanalyse). Dieses wird durch Waschen mit wasserfreiem Diethylether abgetrennt. Ausbeute: 80%. – Festkörper-NMR: Varian Unity 400, ^{31}P -Meßfrequenz 161.419 MHz, Rotationsfrequenzen im Bereich von 7 bis 11 kHz, Pulswinkel 3 μs , 40 (**1**) bzw. 240 (**2**) Transienten, Wartezeit zwischen den Pulsen 120 s, Entkopplerstärke 60 kHz, Referenz 85proz. H_3PO_4 .

Eingegangen am 7. Juni.
veränderte Fassung am 21. Dezember 1995 [Z 8065]

Stichworte: Polyphosphide · Phosphorverbindungen

- [1] N. Korber, H. G. von Schnering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1713.
- [2] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 1623.
- [3] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, 1273.
- [4] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 243.
- [5] M. Baudler, R. Rieckhof-Böhmer, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1424.
- [6] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas B* **1923**, 42, 718.
- [7] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1306; M. Baudler, R. Heumüller, J. Germershausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 526, 7; M. Baudler, R. Heumüller, *ibid.* **1988**, 559, 49; M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, *ibid.* **1993**, 619, 1007.
- [8] J. Jander, E. Kurzbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 296, 117.
- [9] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 104.

- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{P}_{11}$, monoklin, Raumgruppe $C 2/c$, $a = 26.243(7)$, $b = 12.015(2)$, $c = 9.938(3)$ Å, $\beta = 110.12(1)^\circ$, $V = 2943(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.447$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.65$ cm⁻¹, $Z = 8$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 193(1)$ K, $\omega/2\theta$ -Abtastung, 4620 gemessene Reflexe ($1.6 < \theta < 24.0$), 2316 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1935 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS 86), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL 93), Wasserstoffatome isotrop und nach dem Reitermodell eingesetzt, 170 verfeinerte Parameter, konvergiert bei $wR_2 = 0.115$ (alle Reflexe), entspricht konventionellem $R = 0.042$ für $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Restelektro-nendichte 0.59 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] S. Charles, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5303.
- [12] H. G. von Schnering, V. Manriquez, W. Hönle, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 594.
- [13] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 155.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{P}_{11}$, trigonal, Raumgruppe $R \bar{3}c$, $a = 16.984(5)$, $c = 17.446(8)$ Å, $V = 4358(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.66$ cm⁻¹, $Z = 6$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 123(1)$ K, $\omega/2\theta$ -Abtastung, 3377 gemessene Reflexe ($2.4 < \theta < 22.0$), 1178 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1122 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS 86), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL 93), Wasserstoffatome isotrop und nach dem Reitermodell eingesetzt, 100 verfeinerte Parameter, konvergiert bei $wR_2 = 0.116$ (alle Reflexe), entspricht konventionellem $R = 0.045$ für $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Auf der Position von P_{11}^{1-} liegt in geringem Anteil auch das Enantiomer des chiralen „Ufosan“-Käfigs; P_1 , P_2 und P_5 gehören jeweils zu beiden Enantiomeren, P_3 und P_4 (Besetzungsfaktor 0.87) entsprechen zwei weitere Phosphoratom im anderen Enantiomer (Besetzungsfaktor 0.13). Restelektro-nendichte 0.44 e Å⁻³ [10].
- [15] Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{P}_{13}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.226(8)$, $b = 13.550(9)$, $c = 20.20(1)$ Å, $\alpha = 72.46(3)$, $\beta = 88.97(4)$, $\gamma = 65.63(5)^\circ$, $V = 2649(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.315$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.45$ cm⁻¹, $Z = 2$. Stoe-STAD14-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 203(1)$ K, ω -Abtastung (ca. 2° breite Reflexe), 6461 gemessene Reflexe ($1.7 < \theta < 22.0$), 6461 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 4460 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS 86), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL 93), Wasserstoffatome isotrop und (außer H1) nach dem Reitermodell eingesetzt, 476 verfeinerte Parameter, konvergiert bei $wR_2 = 0.284$ (alle Reflexe), entspricht konventionellem $R = 0.087$ für $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Restelektro-nendichte 1.25 e Å⁻³. Das an Phosphor gebundene Wasserstoffatom H1 wurde in der Differenzfouriersynthese lokalisiert und anschließend isotrop verfeinert [10].
- [16] T. M. Meyer, Dissertation, Universität Stuttgart, **1985**.

Verknottete Hetero-Zweikernkomplexe**

Christiane O. Dietrich-Buchecker,
Jean-Pierre Sauvage*, Nicola Armaroli,
Paola Ceroni und Vincenzo Balzani*

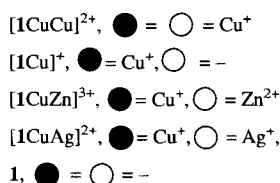
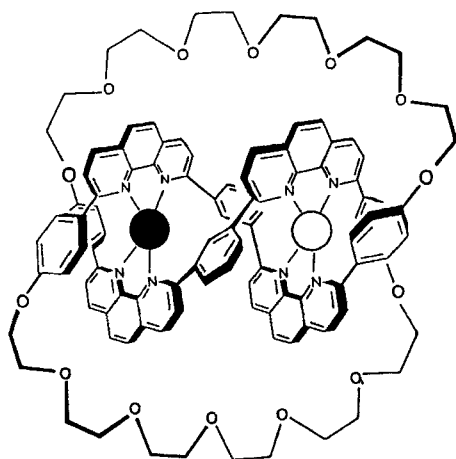
Chemische Objekte mit ungewöhnlicher molekularer Topographie sind von besonderem Interesse in der Mathematik, in den graphischen Künsten, in der Biologie und in den Molekularwissenschaften^[1]. Molekulare Knoten kommen in der Natur auf DNA- oder Protein-Basis vor^[2,3], wurden aber auch durch

[*] Dr. J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, URA 422 au CNRS
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88607312
Prof. V. Balzani, N. Armaroli, P. Ceroni
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“
Università di Bologna
via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51259456

[**] Wir danken Annik Dupont-Gervais, Dr. Emanuelle Leize und Dr. Alain van Dorsselaer für die ES-MS-Messungen sowie Jean-Daniel Sauer und Michelle Martignaux für die Aufzeichnung der NMR-Spektren. Diese Arbeit wurde vom CNRS, vom CNR (Progetto Strategico Tecnologia Chimiche Innovative), vom MURST und durch das Galileo-Projekt gefördert.

Synthese hergestellt^[4]. So wurden mit der 1,3-Phenylengruppe als Spacer zwischen zwei 1,10-Phenanthrolingruppen (phen) durch Kupfer(I)-vermittelte Synthese Knotenverbindungen in präparativem Maßstab hergestellt^[5].

Wir berichten hier darüber, daß die Dikupfer(I)-Knotenverbindung $[1\text{CuCu}]^{2+}$ überraschend stabil ist und schrittweise zum Monokupfer(I)-Komplex $[1\text{Cu}]^+$ und zum freien verknoteten Liganden **1** demetalliert werden kann. Die freie Koordinationsstelle der einfach demetallierten Spezies $[1\text{Cu}]^+$ kann durch ein anderes Metall-Kation besetzt werden, wodurch z.B. die unsymmetrischen Komplexe $[1\text{CuZn}]^{3+}$ und $[1\text{CuAg}]^{2+}$ entstehen. Diese Hetero-Zweikernspezies weisen interessante elektro- und photochemische Eigenschaften auf, die wir hier ebenfalls beschreiben.



Der Komplex $[1\text{Cu}]^+\text{BF}_4^-$ wurde in quantitativer Ausbeute durch Reaktion von $[1\text{CuCu}]^{2+}(\text{BF}_4)_2$ mit KCN in großem Überschuß in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur erhalten^[6]. Er kann als Ausgangsverbindung für die unsymmetrischen Komplexe verwendet werden sowie in wasserhaltigem Acetonitril unter Rückfluß vollständig zum freien Liganden **1** demetalliert werden, der in Anwesenheit von Protonen oder Metall-Kationen sehr schnell protoniert bzw. wieder metalliert wird. Die Hetero-Zweikernkomplexe $[1\text{CuZn}]^{3+}$ und $[1\text{CuAg}]^{2+}$ wurden nach Zugabe des entsprechenden Metallsalzes zu $[1\text{Cu}]^+$ bei Raumtemperatur quantitativ isoliert^[6]. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß $[1\text{CuZn}]^{3+}$ und $[1\text{CuAg}]^{2+}$ wie $[1\text{CuCu}]^{2+}$ eine helikale Struktur aufweisen. Solche helikalen Hetero-Zweikernkomplexe wurden bereits beschrieben^[7,8]. Bemerkenswerterweise weist $[1\text{Cu}]^+$ trotz seiner freien Koordinationsstelle ebenfalls eine helikale Konformation auf. Dabei ist die Kupfer(I)-Komplex-Untereinheit von $[1\text{Cu}]^+$ sogar kompakter als die in $[1\text{CuCu}]^{2+}$, weil durch die Freisetzung des ersten Metall-Ions die Konformationsspannung verringert und damit eine bessere Wechselwirkung zwischen dem verbleibenden Kupfer(I)-Zentrum und den dieses Zentrum koordinierenden Phenanthrolingruppen erreicht wird. Dies wird anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten deutlich, die auf eine ausgeprägtere Verflechtung der Liganden hinweisen, sowie daran, daß das zweite Kupfer(I)-Ion mit CN^- schwieriger zu entfernen ist.

Die Dekomplexierungs-Rekomplexierungs-Reaktionen können sehr leicht $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden. So zeigen die Spektren von $[1\text{CuCu}]^{2+}$ und $[1\text{CuAg}]^{2+}$ (Abb. 1) den Verlust der Symmetrie, wenn man eines der Kupfer(I)-Zentren durch Ag^+ ersetzt.

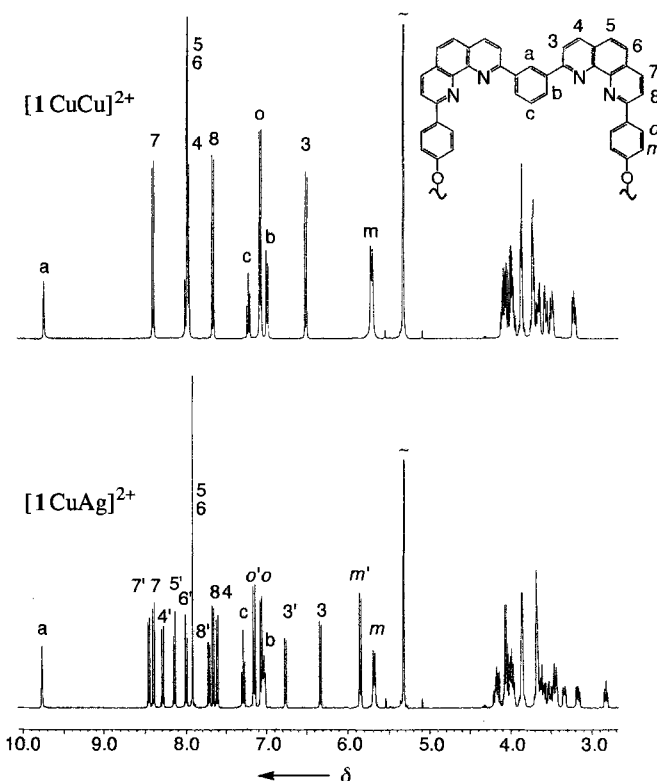


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) des symmetrischen Knotens $[1\text{CuCu}]^{2+}$ und der unsymmetrischen Spezies $[1\text{CuAg}]^{2+}$.

Die elektrochemischen Daten der Komplexe wurden in CH_3CN bestimmt. Die Redoxpotentiale der $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Paare wurden gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) gemessen und sind sämtlich reversibel ($\Delta E_p \approx 60 \text{ mV}$). $[1\text{CuCu}]^{2+}$ geht zwei Oxidationsprozesse ein ($[1\text{CuCu}]^{3+/2+}$, $E^0 = +0.68 \text{ V}$; $[1\text{CuCu}]^{4+/3+}$, $E^0 = +0.92 \text{ V}$), $[1\text{CuAg}]^{2+}$ und $[1\text{CuZn}]^{3+}$ nur einen ($[1\text{CuAg}]^{3+/2+}$, $E^0 = +0.69 \text{ V}$; $[1\text{CuZn}]^{4+/3+}$, $E^0 = +0.90 \text{ V}$). Die $[1\text{CuCu}]^{3+/2+}$ - und $[1\text{CuAg}]^{3+/2+}$ -Reduktionspotentiale ähneln denen anderer Kupferkomplexe mit verknoteten Liganden^[9], während das $[1\text{CuCu}]^{4+/3+}$ -Reduktionspotential sehr hoch ist und dem $[1\text{CuZn}]^{4+/3+}$ -Reduktionspotential entspricht. Dies spiegelt den starken elektronenziehenden Einfluß eines zweiwertigen Metallatoms auf das Kupferzentrum wider, das die Redoxreaktion eingeht. Erwartungsgemäß destabilisiert die positiv geladene Spezies den zweiwertigen Zustand des Kupferzentrums und verschiebt so das $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxpotential zu anodischeren Werten.

Die UV-Absorptionsspektren der neuartigen Knotenverbindungen $[1\text{CuCu}]^{2+}$, $[1\text{CuAg}]^{2+}$ und $[1\text{CuZn}]^{3+}$ (ligandenzentrierte Banden) sind einander sehr ähnlich und unterscheiden sich deutlich von dem der Dikupfer-Knotenverbindung $[2\text{CuCu}]^{2+}$, in der der Spacer zwischen den Phenanthrolineinheiten eine $(\text{CH}_2)_6$ -Kette statt einer 1,3-Phenylengruppe ist^[4c]. Die einkernige Knotenverbindung $[1\text{Cu}]^+$ weist andere Eigenschaften auf als die zweikernige Knotenverbindung derselben Familie. Diese Unterschiede sind auf die nichtkoordinierenden Phenanthrolineinheiten in $[1\text{Cu}]^+$ zurückzuführen.

Im sichtbaren Spektralbereich geben alle untersuchten Verbindungen breite Banden infolge von $\text{Cu}^I \rightarrow \text{phen-CT}$ -Transfer-Übergängen (Abb. 2). Eine eingehende Interpretation der Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Banden in Cu^I -Komplexen mit Phenanthrolinliganden ist schwierig^[10]. Einige

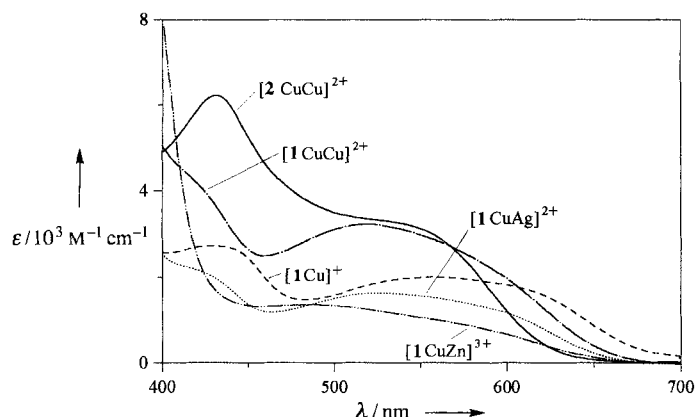


Abb. 2. Vis-Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen in CH_2Cl_2 .

interessante Besonderheiten in den Spektren seien hervorgehoben: a) Die Intensität der Banden der Verbindungen mit zwei Cu^I -Ionen ist etwa doppelt so hoch wie die der Verbindungen, die nur ein Cu^I -Ion enthalten. b) Die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe der Knotenverbindung **1** unterscheiden sich deutlich von denen des Komplexes $[2\text{CuCu}]^{2+}$. c) Das Spektrum von $[1\text{CuCu}]^{2+}$ hat das gleiche Profil und doppelt so intensive Banden wie das von $[1\text{CuAg}]^{2+}$, was darauf hindeutet, daß die Koordinationsumgebung in diesen beiden Verbindungen im wesentlichen die gleiche Symmetrie hat. d) Der einkernige Komplex $[1\text{Cu}]^+$ hat ein anderes spektroskopisches Profil als die zweikernigen Knotenverbindungen $[1\text{CuCu}]^{2+}$ und $[1\text{CuAg}]^{2+}$, was bestätigt, daß eine Koordinationsstelle durch die Anwesenheit eines Metallatoms in der zweiten stark beeinflusst wird, wie bereits aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten geschlossen wurde.

Wie bei Cu^I -Komplexen mit Phenanthrolinliganden üblich^[10] weisen auch die hier untersuchten Knotenverbindungen eine MLCT-Lumineszenz in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur auf^[4c] (Tabelle 1). Folgende Besonderheiten fallen auf: a) Es tritt nur eine Emissionsbande auf, die dem niedrigsten MLCT-angeregten Zustand zugeordnet wird; dies und die Übereinstimmung von Absorptions- und Anregungsspektren über den gesamten UV-Vis-Bereich weisen auf die vollständige Umwandlung von allen höheren angeregten Zuständen zum niedrigsten emittierenden MLCT-Niveau hin; dies bedeutet auch, daß in den Ver-

bindungen mit zwei unterschiedlichen chromophoren Gruppen ($[1\text{Cu}]^+$, $[1\text{CuAg}]^{2+}$ und $[1\text{CuZn}]^{3+}$) der Energietransfer zu nahezu 100 % effektiv ist. b) Das Verhalten von $[1\text{CuCu}]^{2+}$ und $[1\text{CuAg}]^{2+}$ ist sehr ähnlich, was wiederum darauf hinweist, daß die Cu^I -Koordinationsumgebungen in diesen beiden Verbindungen sehr ähnlich sind. c) Die Lebenszeit des angeregten Zustands und die Lumineszenzquantenausbeute von $[1\text{Cu}]^+$ ist kürzer bzw. niedriger als die von $[1\text{CuCu}]^{2+}$, was mit der starren Struktur des Zweikernkomplexes übereinstimmt; auch der Unterschied in der Geschwindigkeitskonstante für die Auslöschung des angeregten Zustandes durch Disauerstoff in den beiden Verbindungen kann hiermit erklärt werden. d) Die Emissionsbande des Komplexes $[1\text{CuZn}]^{3+}$ ist verglichen mit denen der anderen Komplexe stark rotverschoben; als eine Konsequenz (Energienlückenregel)^[11] ist das strahlungslose Abklingen des angeregten Zustandes schneller, was die kürzere Lebenszeit und die kleinere Lumineszenzquantenausbeute erklärt.

Auf den ersten Blick scheint die niedrigere Energie des niedrigsten $\text{Cu} \rightarrow \text{phen-CT}$ -angeregten Zustandes in $[1\text{CuZn}]^{3+}$ im Vergleich z.B. mit der von $[1\text{CuCu}]^{2+}$ im Widerspruch zu sein zum $\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I$ -Reduktionspotential von $[1\text{CuZn}]^{3+}$ (siehe oben). Tatsächlich sind die elektrochemischen und spektroskopischen Befunde aber konsistent und können mit der „Leitfähigkeit“ des Phenylenspacers erklärt werden. Im Grundzustand ist das Cu^+ -Ion in $[1\text{CuZn}]^{3+}$ positiver als in $[1\text{CuCu}]^{2+}$, und demzufolge ist die Oxidation von $[1\text{CuZn}]^{3+}$ schwieriger. Ein positiveres Cu^+ -Ion sollte zu einer Blauverschiebung des MLCT-Niveaus führen; allerdings ist auch der phen-Ligand, der Cu^+ koordiniert, deutlich positiver in $[1\text{CuZn}]^{3+}$ als in $[1\text{CuCu}]^{2+}$ (die elektronenziehende Wirkung eines Zn^{2+} -Ions auf die Cu^+ -koordinierende phen-Einheit ist größer als die auf das Cu^+ -Ion), so daß die Kombination dieser beiden Effekte zu einer Rotverschiebung der MLCT-Bande führt.

Wir haben neue verknotete Hetero-Zweikernkomplexe synthetisiert, in denen die koordinierenden Einheiten durch 1,3-Phenylenspacer verbunden sind. Die Herstellung dieser unsymmetrischen Spezies wurde durch die überraschend große kinetische Reaktionsträgheit des Monokupfer(I)-Komplexes $[1\text{Cu}]^+$ möglich, die verhindert, daß eine Vermischung der Metallsorten während der Einführung des zweiten Metallzentrums stattfindet. Der „leitfähige“ Spacer führt zu elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften, die merklich von denen der verknoteten Komplexe abweichen, in denen die koordinierenden Einheiten durch „nichtleitfähige“ $(\text{CH}_2)_n$ -Spacer verbunden sind^[4c].

Experimentelles

Partielle Demetallierung von $[1\text{CuCu}]^{2+}$: $[1\text{CuCu}]^{2+}(\text{BF}_4)_2$ (132 mg, 0.065 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (60 mL) gelöst und mit wäßriger KCN-Lösung (400 mg, 6.15 mmol) 15 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt und lieferte nach klassischer Aufarbeitung und Chromatographie an Aluminiumoxid 123 mg (0.065 mmol) $[1\text{Cu}]^+\text{BF}_4^-$ in quantitativer Ausbeute (Eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, 100/1 bis 100/5, v/v). $[1\text{Cu}]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{CuBF}_4$): dunkelbraunroter Feststoff; FAB-MS: m/z : 1793.5 (ber. für $[1\text{Cu}]^+$: 1793.54), 897.3 (ber. für $[1\text{Cu}]^+\text{H}^+$: 897.2); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 9.97 (s, 2H_s), 8.26 (d, 2H_s, $J \approx 8.3$ Hz), 8.19 (d, 2H_s, $J \approx 8.4$ Hz), 8.06 (d, 2H_s, $J \approx 8.3$ Hz), 8.01 (d, 2H_s, $J \approx 8.7$ Hz), 7.90 (d, 4H_s, $J \approx 8.8$ Hz), 7.82 (d, 2H_s, $J \approx 8.7$ Hz), 7.74 (d, 2H_s, $J \approx 8.4$ Hz), 7.72 (AB, 4H_s, $J \approx 8.8$ Hz), 7.56 (d, 2H_s, $J \approx 8.2$ Hz), 7.13 (d, 2H_s, $J \approx 8.3$ Hz), 6.96 (d, 4H_s, $J \approx 8.7$ Hz), 6.91 (t, 2H_s, $J \approx 7.6$ Hz), 6.77 (d, 2H_s, $J \approx 7.7$ Hz), 6.71 (d, 2H_s, $J \approx 7.7$ Hz), 6.69 (d, 2H_s, $J \approx 8.4$ Hz), 6.11 (d, 2H_s, $J \approx 8.3$ Hz), 5.77 (d, 4H_m, $J \approx 8.8$ Hz), 5.52 (d, 4H_m, $J \approx 8.5$ Hz), 4.15–2.41 (m, 48H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

Vollständige Demetallierung von $[1\text{Cu}]^+$: In CH_3CN (30 mL) gelöstes $[1\text{Cu}]^+\text{BF}_4^-$ (37 mg, 0.02 mmol) wurde 24 h mit wäßriger KCN-Lösung (1.00 g, 15.3 mmol in 20 mL H_2O) bei 80 °C umgesetzt. Die anfänglich dunkelbraune Lösung verbläute mit fortschreitender Reaktion und war am Schluß hellgelb. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen und dekantiert. Überschüssiges KCN wurde durch dreimaliges Waschen der organischen Phase mit H_2O entfernt, und nach Filtration durch Silicagel (Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/$

Tabelle 1. Emissionsmaxima und Lumineszenzeigenschaften [a].

Komplex-Kation	λ_{max} [nm] [b]	τ [ns] [c]	Φ_{em} [10 ⁴] [d]	$k_{\text{d}}[\text{O}_2]$ [10 ⁻⁶ s ⁻¹] [e]
$[1\text{Cu}]^+$	740	120	6	2.6
$[1\text{CuCu}]^{2+}$	730	200	9	1.2
$[1\text{CuAg}]^{2+}$	725	240	13	1.1
$[1\text{CuZn}]^{3+}$	950	11	ca. 0.5	–
$[2\text{CuCu}]^{2+}$ [f]	742	210	7	2.5

[a] Entgaste CH_2Cl_2 -Lösung, Raumtemperatur. [b] Korrigierte Werte des Maximums der Emissionsbande (± 5 nm). [c] Lebenszeit des angeregten Zustandes ($\pm 5\%$). [d] Lumineszenzquantenausbeuten ($\pm 20\%$; Unsicherheit der relativen Intensitäten: $\pm 5\%$). [e] Stern-Volmer-Konstante für die Auslöschung des angeregten Zustandes durch Disauerstoff. [f] Aus Lit. [4c].

MeOH, 100/5) wurden 33 mg (0.02 mmol, quantitative Ausbeute) $[\text{IHH}]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ erhalten, das mit wäßriger K_2CO_3 zu **1** ($\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{14}$): hellgelbes Glas; ES-MS: m/z : 1731.14, 1731.94, 865.85 (ber. für $[\text{IH}]^+$ und $[\text{IHH}]^{2+}$: 1731.00, 1732.01 bzw. 866.00); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): δ = 8.77 (dd, 4H_b, J ≈ 7.7, 1.4 Hz), 8.71 (s, 2H_a), 8.37 (d, 4H₃, J ≈ 8.4 Hz), 8.28 (d, 4H₄, J ≈ 8.4 Hz), 8.13 (d, 8H₅, J ≈ 8.6 Hz), 8.09 (d, 4H₇, J ≈ 8.3 Hz), 7.90 (d, 4H₈, J ≈ 8.5 Hz), 7.68 (t, 2H_c, J ≈ 7.7 Hz), 7.55 (AB, 8H_{5,6}, J ≈ 8.8 Hz), 6.98 (d, 8H_m, J ≈ 8.8 Hz), 4.25 (t, 8H_e, J ≈ 5.5 Hz), 3.82–3.60 (m, 40H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

$[\text{ICuAg}]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$: Zu einer Lösung von $[\text{ICu}]^+\text{BF}_4^-$ (46 mg, 0.024 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemperatur ein großer Überschuß an AgBF_4 gelöst in 10 mL C_6H_6 (30 mg, 0.153 mmol) gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur bildete sich ein dunkelgrüner Niederschlag (teilweise Oxidation von Cu^I zu Cu^{II} durch überschüssiges Silbersalz). Nach Zugabe von 10 mL Wasser wurde der Kupfer(II)-Komplex reduziert, und $[\text{ICuAg}]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ konnte nach Dekantieren, Waschen der organischen Schicht mit Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Umkristallisation aus $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ rein isoliert werden (quantitative Ausbeute, 50 mg, 0.024 mmol). $[\text{ICuAg}]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ ($\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{CuAg} \cdot 2\text{BF}_4$): dunkelrote Nadeln; FAB-MS: m/z : 1986.4 (ber. für $[\text{ICuAg}]^{2+}\text{BF}_4^-$: 1985.8), 1791.5 (ber. für $[\text{ICu}]^+$: 1791.9), 949.7 (ber. für $[\text{ICuAg}]^{2+}$: 950.0); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 9.77 (s, 2H_a), 8.45 (d, 2H₅, J ≈ 8.3 Hz), 8.40 (d, 2H₇, J ≈ 8.3 Hz), 8.29 (d, 2H₄, J ≈ 8.3 Hz), 8.15 (d, 2H₃, J ≈ 8.8 Hz), 7.99 (d, 2H₆, J ≈ 8.8 Hz), 7.93 (s, 4H_{5,6}), 7.72 (d, 2H₈, J ≈ 8.2 Hz), 7.67 (d, 2H₃, J ≈ 8.3 Hz), 7.62 (d, 2H₄, J ≈ 8.3 Hz), 7.30 (t, 2H_c, J ≈ 7.7 Hz), 7.16 (d, 4H₆, J ≈ 8.6 Hz), 7.07 (d, 4H₆, J ≈ 8.8 Hz), 7.02–7.05 (m, 2H_b + 2H₉), 6.76 (d, 2H₃, J ≈ 8.3 Hz), 6.32 (d, 2H₃, J ≈ 8.4 Hz), 5.84 (d, 4H_m, J ≈ 8.6 Hz), 5.68 (d, 4H_m, J ≈ 8.5 Hz), 4.20–2.80 (m, 48H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

$[\text{ICuZn}]^{3+}(\text{BF}_4^-)_3$: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mg, 0.067 mmol) und $[\text{ICu}]^+\text{BF}_4^-$ (16 mg, 0.008 mmol) wurden gemischt und bei Raumtemperatur in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. $[\text{ICuZn}]^{3+}$, dessen NO_3^- -Salz in CH_2Cl_2 schwer löslich ist, fiel schnell als brauner Feststoff aus. Nach Anionenaustausch durch Addition von NaBF_4 in großem Überschuß zu der Suspension erhielt man eine Lösung von $[\text{ICuZn}]^{3+}(\text{BF}_4^-)_3$ in CH_2Cl_2 . Eine reine Probe konnte durch Umkristallisation aus $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten werden (quantitative Ausbeute, 18 mg, 0.008 mmol). $[\text{ICuZn}]^{3+}(\text{BF}_4^-)_3$ ($\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{CuZn} \cdot 3\text{BF}_4$): orangebraune Nadeln; FAB-MS: m/z : 2030.4 (ber. für $[\text{ICuZn}]^{3+}(\text{BF}_4^-)_3$: 2029.8), 971.2 (ber. für $[\text{ICuZn}]^{3+}\text{BF}_4^-$: 971.5), 1791.4 (ber. für $[\text{ICu}]^+$: 1791.9); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 9.06 (s, 2H_a), 8.84 (d, 2H₅, J ≈ 8.4 Hz), 8.48 (d, 2H₇, J ≈ 8.4 Hz), 8.35 (d, 2H₄, J ≈ 8.4 Hz), 8.30 (s, 4H_{5,6}), 8.25 (d, 2H₃, J ≈ 8.4 Hz), 8.10 (AB, 4H₆, J ≈ 8.8 Hz), 7.94 (d, 2H₈, J ≈ 8.4 Hz), 7.69 (d, 2H₃, J ≈ 8.3 Hz), 7.55 (t, 2H_c, J ≈ 7.7 Hz), 7.34–7.31 (m, 2H_b + 2H₉), 6.75 (d, 2H₃, J ≈ 8.4 Hz), 6.74 (d, 2H₃, J ≈ 8.4 Hz), 6.0 (br., 4H_m), 5.74 (br.d, 4H_m), 4.08–3.26 (m, 48H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

Eingegangen am 24. November 1995 [Z 8589]

Eine neue Klasse cyclischer, Adamantan enthaltender Cysteinpeptide: Design, Synthese und Ionentransporteigenschaften **

Darshan Ranganathan*, V. Haridas, K. P. Madhusudan, Raja Roy, R. Nagaraj, G. B. John und M. B. Sukhaswami

Cyclische Peptide haben in den vergangenen Jahren beträchtliches Interesse geweckt. Neben ihrer Funktion als Template beim De-novo-Design von künstlichen Proteinen^[1] dienen sie als Modellverbindungen^[2] für die Untersuchung von Sekundärstrukturpräferenzen bei Proteinen und spielen beim Ionentransport durch biologische Membranen^[3] eine Schlüsselrolle. Ein neuer Aspekt eröffnete sich vor kurzem mit der Bildung von röhrenförmigen Nanostrukturen aus cyclischen Peptiden^[4].

Das Problem, die Konformation bei cyclischen Peptiden festzulegen, läßt sich durch den Einbau von starren Bausteinen in das Grundgerüst überwinden. Das Potential dieser Strategie wurde kürzlich mit der Entwicklung von hochaffinen Liganden, deren Konformation durch solche Bausteine festgelegt war, für GPII b/III b-Rezeptorproteine^[5] und der Herstellung von minimalen Modellverbindungen für Glucocorticoidrezeptoren^[6] gezeigt. Wir planten, starre und gleichzeitig lipophile Einheiten in das cyclische Peptidgerüst einzubauen, die nicht nur die gewünschte konformative Hinderung in den Ring einbringen, sondern auch mit Lipiddoppelschichten wechselwirken würden, um so zu Verbindungen zu gelangen, die Ionen effektiv und bevorzugt durch biologische Membranen transportieren können.

Im folgenden geben wir das erste Beispiel für diese Strategie und berichten über Design und Synthese einer ungewöhnlichen Klasse von cyclischen, Adamantan enthaltenden Cysteinpeptiden^[7] der allgemeinen Struktur $\text{cyclo}(\text{Adm-Cyst})_n$ ($\text{Adm} = 1,3\text{-Adamantandicarbonsäure}$; $\text{Cyst} = \text{L-Cystindimethylester}$; $n = 2, 3, 4, 5$), die in nur einem Schritt aus L-Cystindimethylester und 1,3-Adamantandicarbonsäuredichlorid aufgebaut werden. Ferner konnte gezeigt werden, daß Verbindungen dieser Klasse Natrium- und Kalium-Ionen in Modellmembranen selektiv transportieren.

Die Umsetzung von 1,3-Adamantandicarbonsäuredichlorid mit L-Cystindimethylester in Gegenwart von Triethylamin bei sehr hoher Verdünnung lieferte ein Gemisch aus vier, laut Dünnschichtchromatogramm sehr ähnlichen Produkten, die an Kieselgel mit Ethylacetat/Benzol (80/20) als Eluens getrennt wurden. Die Produkte 1–4 wurden in 55, 15, 12 bzw. 2% Ausbeute isoliert und spektroskopisch sowie elementaranalytisch vollständig charakterisiert (Schema 1, Tabelle 1).

Das Auftreten von nur einem Signalsatz für die Cystin- und die Adamantaneinheiten in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren^[15] ließ den hochsymmetrischen Charakter von 1–4 erkennen. Die chemischen Verschiebungen der Adamantan- und Cystinprotonen von 2–4 waren im wesentlichen mit denen von

[*] Dr. D. Ranganathan, V. Haridas
Biomolecular Research Unit
Regional Research Laboratory (CSIR)
Trivandrum, 695019 (Indien)
Telefax: Int. + 471/490186

Dr. K. P. Madhusudan, Dr. R. Roy
Medicinal Chemistry Division, Central Drug Research Institute,
Lucknow (Indien)

Dr. R. Nagaraj, G. B. John, Dr. M. B. Sukhaswami
Central for Cellular and Molecular Biology, Hyderabad (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology, New Delhi (Indien), gefördert. Wir danken Prof. S. Ranganathan (RRL, Trivandrum) und Prof. D. Balasubramanian (CCMB, Hyderabad) für hilfreiche Diskussionen.

Stichworte: Knotenverbindungen · Komplexe mit Stickstoffliganden · Zweikernkomplexe

- [1] „Topology in Molecular Chemistry“: *New J. Chem.* **1995**, 17, 617 (Sonderheft).
- [2] S. A. Wasserman, N. R. Cozzarelli, *Science* **1986**, 232, 951, zit. Lit.
- [3] C. Liang, K. Mislav, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11189; *ibid.* **1995**, 117, 4201.
- [4] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 189; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guillehem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1990**, 102, 1202 bzw. **1990**, 29, 1154; c) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11237.
- [5] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2231.
- [6] Zur Charakterisierung der Verbindungen siehe *Experimentelles*.
- [7] E. C. Constable, J. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 884; E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. Walker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1465.
- [8] C. Piguot, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9092.
- [9] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7791.
- [10] A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4070; R. M. Everly, D. R. McMillin, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9071, zit. Lit.
- [11] E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3722.