

„axiales“ Chloratom trägt, so daß jedes Gerüstkohlenstoffatom von einem Ring aus fünf axialen Chloratomen umgeben ist, die sterisch sehr gut abschirmen und mit den verbleibenden zehn Chloratomen zwei coplanare Gürtel um das Ikosaeder bilden. Diese Anordnung verkleinert die sterische Abstoßung zwischen den großen Chloratomen.

Verglichen mit den meisten 1,12-Dicarbaboranderivaten^[9] ist in 2 der C1-C1-Abstand mit 3.080(7) Å relativ kurz, jedoch länger als die analogen Abstände in anderen decasubstituierten Derivaten. Wir haben daher einen sterisch induzierten „Roll-over“-Effekt auf die für die Clusterbindung verantwortlichen Orbitale in den decasubstituierten 1,12-Dicarbaboranderivaten postuliert^[5, 9], der zu einer Verschiebung der Substituenten an den Gerüstboratomen gegen die relativ ungehinderten CH-Einheiten des Gerüsts führt und von einer Verkürzung des C-C-Abstands begleitet ist. Dieser Effekt ist in 2 möglicherweise wegen der Ansammlung der axialen Chloratome um die Gerüstkohlenstoffatome nicht besonders ausgeprägt, jedoch ist eine deutliche, wenn auch kleine Verschiebung der Substituenten am Bor gegen die C1-C1-Achse festzustellen. Der mittlere Winkel, der durch ein Gerüstkohlenstoffatom, den Mittelpunkt der C1-C1-Achse und ein Kohlenstoffatom einer Dichlormethylgruppe definiert ist, beträgt 61.9(2)°, während der mittlere Wert des Winkels zwischen Gerüstkohlenstoffatom, Mittelpunkt der C1-C1-Achse und Gerüstboratom in 2 63.7(2)° beträgt.

Die erfolgreiche radikalische Chlorierung von 1 zu 2 ist eine wichtige Weiterentwicklung der Chemie dieses einzigartigen ikosaedrischen Clusters. Die Reaktionen der hier beschriebenen neuen Verbindung sollten den Zugang zu einer neuen Klasse multifunktionalisierter Verbindungen mit Carborankern eröffnen. Wir erwarten, daß die Verknüpfung von Reaktivitäten organischen Typs mit der strukturellen Starrheit des Clusters sowie die hohe Dichte funktioneller Gruppen zu neuen Eigenschaften führt, einschließlich einer Vergrößerung der Moleküldimensionen. Derzeit untersuchen wir die Reaktivität dieser Moleküle.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden mit der Schlenk-Technik durchgeführt. Tetrachlorkohlenstoff wurde vor dem Gebrauch unter Stickstoff über Calciumhydrid frisch destilliert und durch drei Kälte-Vakuum-Cyclen ent gast. Alle Reaktionen wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Photolysereaktionen wurde eine Hanovia-Hochdruck-Quecksilberdampflampe eingesetzt.

2: 0.10 g (0.35 mmol) 1 wurden in 25 mL Tetrachlorkohlenstoff in einem röhrenförmigen Quarz-Photoreaktor gelöst, der mit einem an einen Chlorgaszylinder angeschlossenen Gasleitungsrohr versehen war. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 8 h photolysiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Hexan extrahiert, abfiltriert und der Feststoff aus einem Tetrachlorkohlenstoff/Hexan-Gemisch umkristallisiert. Man erhielt 0.30 g (88%) 2 (farbloser Feststoff), das sich bei 290 °C zersetze (abgeschmolzene Kapillare). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (s, 2H, CH), 1.55 (br., s, 10H, B(CH₂)₂); ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃ in CCl₄): δ = 73.2 (CH), 4.6 (sehr breit, B(CH₂)₂); ¹¹B-NMR (Et₂O): δ = -7.2 (10B, B(CH₂)₂); MS (EI) von C₂₆B₁₀H₂₂Cl₂₀ (*m/z*): ber. 973.3, gef. 973.2 (M⁺).

Eingegangen am 17. Mai 1996 [Z 9128]

Stichworte: Carborane · Radikalreaktionen · Chlorierungen

- [1] a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209–223; b) V. V. Grushin, V. I. Bregadze, V. N. Kalinin, *J. Organomet. Chem. Lib.* **20** *1988*, *20*, 1–68, zit. Lit.
- [2] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**, S. 54–180; zit. Lit.
- [3] J. Plešek, Z. Plzák, J. Stucht'k, S. Heřmánek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 1748–1763.
- [4] R. R. Srivastava, D. S. Wilbur, 208th National Meeting of the American Chemical Society, **1994**, Kurzfassungen der Beiträge, S. 208.

- [5] W. Jian, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332.
- [6] a) A. D. N. Vaz, G. Schoellmann, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1286; b) R. S. Neale, R. G. Schepers, M. R. Walsh, *ibid.* **1964**, *29*, 3390; c) K. Ohkata, Y. Ohyama, K. Akiba, *Heterocycles* **1994**, *37*, 859.
- [7] L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, A. I. Klimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1964**, *771*.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von 2·2C₇H₈: C₂₆B₁₀H₂₂Cl₂₀, *M_r* = 1157.8, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, *a* = 10.589(7), *b* = 10.626(7), *c* = 19.662(13) Å, β = 92.68(2)°, *V* = 2210 Å³, *Z* = 2, *ρ_{per}* = 1.74 g cm⁻³, *T* = 25 °C, *μ* = 12.7 cm⁻¹. Die Daten wurden auf einem von Prof. C. E. Strouse aus dieser Abteilung konstruierten Huber-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.7107 Å) bis zu einem Maximum von 2θ = 60° aufgenommen. Man erhält 6444 unabhängige Reflexe, von denen 3098 mit *I* > 3σ(*I*) verwendet wurden. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisationseffekten, sekundärer Extinktion und Absorption korrigiert. Die Chloratome wurden mit Direkten Methoden (SHELX86) lokalisiert. Der Kristall enthält zwei Moleküle Toluol pro Molekül Carboran. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Lösungsmittelwasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen platziert (C-H = 1.0 Å). Der Benzolring des Toluolmoleküls wurde wie eine starre Gruppe behandelt (Winkel = 120°, C-C = 1.395 Å). Alle anderen H-Atome wurden lokalisiert und einbezogen, jedoch wurden die Parameter nicht verfeinert. *R* = 0.049, *R_w* = 0.062. In der letzten Differenz-Fourier-Synthese hat das größte Signal eine Elektronendichte von 0.57 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-104“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [9] W. Jiang, C. B. Knobler, C. E. Curtis, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3491.

Synthese, Kristallstruktur und Schwingungsspektren von Al₃BC₃, einem Carbidcarborat des Aluminiums mit dem linearen Anion (C=B=C)^{5-**}

Harald Hillebrecht* und Falko D. Meyer

Professor Hans Georg von Schnering
zum 65. Geburtstag gewidmet

Verbindungen im System Al/B/C sind wegen ihrer großen chemischen und thermischen Stabilität für die Entwicklung leichter, nichttoxischer Keramiken von großer Bedeutung^[1], was in einer Reihe von neueren Arbeiten und Patenten zum Ausdruck kommt^[2]. Während borreiche Verbindungen wie B₅₁Al₂C₈ („AlB₁₀“^[3]) oder B₄₈Al₃C₂ („diamantartiges Bor“, „β-AlB₁₂“^[4]) bereits seit langem bekannt sind, wurde erst 1964 über eine aluminiumreiche Phase Al₄B_xC₄ mit variablem Borgehalt (*x* = 1–3) berichtet^[5]. Später wurde ohne weitere Angaben zur Kristallstruktur die Zusammensetzung Al₈B₄C₇ vorgeschlagen^[6]. Eine umfassende Charakterisierung dieser Phase schien um so wichtiger, als sie bei der Herstellung von Hartstoffen auf der Basis von Borcarbid „B₄C“ und Aluminium („cermets“) eine wichtige Rolle spielt^[7]. Die strukturelle Charakterisierung von Einkristallen, die durch Umsetzung in einer Aluminiumschmelze erhalten wurden, ergab^[8] als korrekte Zusammensetzung Al₃BC₃, d. h. daß ein Carbidcarborat des Aluminiums

[*] Dr. H. Hillebrecht, Dipl.-Chem. F. D. Meyer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
und
Freiburger Materialsforschungszentrum FMF
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. + 761/203-6012

[**] Wir bedanken uns bei Prof. Dr. G. Thiele (Freiburg) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

vorliegt^[19]. Die Schwingungsspektren belegen, daß die in Al_3BC_3 enthaltene lineare CBC-Einheit als Komplexanion ($\text{C}=\text{B}=\text{C})^{5-}$ formuliert werden kann und damit das zu CO_2 isoelektronische 16-Valenzelektronen-System mit der bislang höchsten negativen Ladung ist.

Einkristalle von Al_3BC_3 wurden in Form von hellgelben, transparenten, hexagonalen Plättchen aus den Elementen durch Umsetzung bei 1500 °C erhalten (siehe Experimentelles). Die Farbe ist auf eine schwache und sehr breite Absorptionsbande bei ca. 380 nm im UV/Vis-Spektrum zurückzuführen. Einkristalle von Al_3BC_3 sind nicht hydrolyseempfindlich, an Luft bis ca. 600 °C stabil und werden von verdünnten Säuren (mit Ausnahme von HNO_3 und HF) und Laugen bei Raumtemperatur nicht angegriffen.

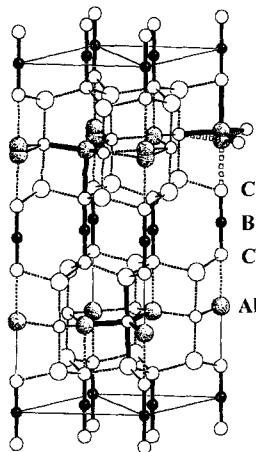


Abb. 1. Kristallstruktur von Al_3BC_3 mit Al_3C -Schichten und CBC-Einheiten. Die Al-Atome der verzerrt trigonalen AlC_3 -Bipyramiden sind schattiert dargestellt.

In Al_3BC_3 (Abb. 1) sind, ähnlich wie in Al_4C_3 ^[10], trigonale Bipyramiden Al_3C über die Ecken der Basisfläche zu Schichten der Zusammensetzung Al_3C ($= \text{CAl}_2\text{Al}_{3/3}$) verknüpft. Dazwischen befinden sich als auffälligstes Strukturmerkmal isolierte, lineare CBC-Einheiten mit einem C-B-Abstand von 1.44 Å. Diese CBC-Einheiten sind parallel zueinander angeordnet und verbinden die Al_3C -Schichten. Vergleichbare lineare CBC-Einheiten wurden bislang nur in Sc_2BC_2 gefunden^[11]. Bei dieser metallischen Verbindung ist allerdings der C-B-Abstand mit 1.48 Å deutlich größer.

Beschreibt man die Kristallstruktur anhand der Koordinationspolyeder der Kohlenstoffatome, so verbinden spitzenverknüpfte Doppeltetraeder $\text{Al}_3\text{CBCAl}_3$ in gestaffelter Anordnung mit dem Boratom als gemeinsamer Spitze die Al_3C -Schichten über die terminalen Aluminiumatome, die damit ebenfalls tetraedrisch koordiniert sind (Al-C 2.00–2.06 Å). Für die äquatorialen Al-Atome (in Abb. 1 schattiert) resultiert als Folge der Ausbildung der Überstruktur^[8] eine Koordinationsumgebung in Form etwas verzerrter Tetraeder mit Al-C-Abständen von 1.98 (3 ×) und 2.23 Å. Der Borgehalt ist entgegen den Angaben von Matkovich et al.^[5] konstant. Damit ist Al_3BC_3 die einzige stöchiometrische ternäre Verbindung im System Al/B/C.

Die ionische Formulierung als $(\text{Al}^{3+})_3(\text{C}^{4-})(\text{CBC})^{5-}$ liegt wegen der strukturchemischen Ähnlichkeit mit Al_4C_3 und $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ nahe. Danach ist die CBC-Einheit als CO_2 -ähnliches Anion ($\text{C}=\text{B}=\text{C})^{5-}$ mit 16 Valenzelektronen aufzufassen, was durch die schwingungsspektroskopischen Befunde bestätigt wird (Abb. 2): Das für eine lineare Gruppe YXY mit der Symmetrie $D_{\infty h}$ erwartete Spektrum besteht aus drei Banden (symmetrische Valenzschwingung ν_s , Raman-aktiv; antisymmetrische Valenzschwingung ν_{as} , IR-aktiv; zweifach entartete Deformationsschwingung δ , IR-aktiv). Die intensive Bande bei 1041 cm⁻¹ im Raman-Spektrum von Al_3BC_3 ist eindeutig der ν_s -Schwingung der CBC-Einheit zuzuordnen. Die Banden bei 421 und 560 cm⁻¹ können als Al-C-Valenzschwingungen interpretiert werden^[12]. Die Banden bei 1580 (v_{as}) und 735 cm⁻¹ (δ) im IR-Spektrum vervollständigen das Schwingungsspektrum der CBC-Einheit. Die Berechnung der drei Kraftkonstanten ergibt Werte von $f = 6.59$ (Valenzkraftkonstante), $f' = 1.05$ (Wechselwirkungskraftkonstante) und $f_d = 0.60 \text{ N cm}^{-1}$ (De-

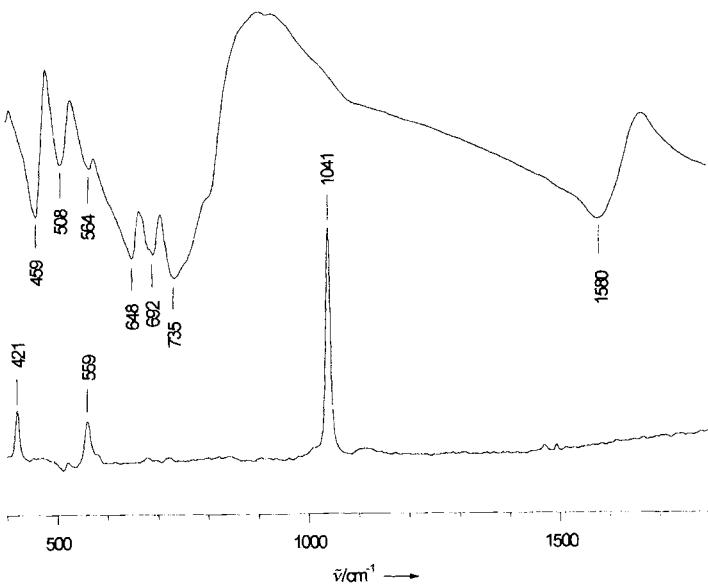


Abb. 2. FT-IR- (oben) und -Raman-Spektrum (unten) von Al_3BC_3 (Bruker IFS66v, KBr bzw. Polyethylen-Preßling).

formationskraftkonstante). Der relativ große Wert für f_d ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen den C-Atomen der CBC-Einheit und den umgebenden Al-Atomen. Wie Untersuchungen am Anion ($\text{N}=\text{B}=\text{N})^{3-}$ zeigten^[13], nehmen solche Wechselwirkungen mit zunehmendem Ladungs-Radius-Verhältnis zu. Wegen der Breite der Banden und des geringen ¹⁰B-Anteils (20%) wird die für die IR-aktiven Banden zu erwartende Isotopenaufspaltung nicht beobachtet.

Die nach Pauling^[18] aus dem B-C-Abstand berechnete Bindungsordnung von 1.6 stimmt gut mit der nach Siebert^[19] aus der Valenzkraftkonstanten f erhaltenen Bindungsordnung von 1.7 überein. Die formale Doppelbindung wird, wie erwartet, durch die hohe negative Ladung deutlich geschwächt. Die effektive Ladung der CBC-Einheit ist wegen der anzunehmenden Kovalenz der Al-C-Bindungen schwer abzuschätzen und wird im Rahmen von theoretischen Arbeiten genauer untersucht werden. Der Vergleich von Bindungslängen und Valenzkraftkonstanten bei Anionen mit 16 Valenzelektronen und Bor als Zentralatom zeigt (Tabelle 1), daß sich die Ergebnisse für die CBC-Einheit problemlos in diese Reihe einfügen.

Tabelle 1. Abstände und Kraftkonstanten von 16-Valenzelektronen-Systemen.

	(OBO) ⁻	(NBN) ³⁻	(CBN) ⁴⁻	(CBC) ⁵⁻
d [Å]	1.25	1.34	1.44/1.38	1.44
f [N cm ⁻¹]	10.1	8.0	5.0/8.0	6.6
Lit.	[13, 14]	[13, 15]	[16, 17]	diese Arbeit

Mit der am Beispiel von Al_3BC_3 erstmals vollständig durchgeführten strukturchemischen und schwingungsspektroskopischen Charakterisierung des Anions ($\text{C}=\text{B}=\text{C})^{5-}$ scheint die Serie der zu CO_2 isoelektronischen linearen Systeme bezüglich der maximalen negativen Ladung abgeschlossen zu sein. Entsprechend der ionischen Beschreibung kann Al_3BC_3 im übrigen als das erste Carbidcarborat betrachtet werden.

Experimentelles

Einkristalle von Al_3BC_3 wurden aus den Elementen erhalten. Die Ausgangskomponenten (Molverhältnis Al/B/C 40/2/3) wurden dazu unter Argon in einem Korund-

tiegel auf 1500 °C erhitzt, danach zunächst langsam mit 10 K h⁻¹ auf 600 °C und schließlich schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Überschüssiges Al wurde mit verd. wäsr. HCl entfernt. Die Nebenprodukte (AlB₂, Al₄C₃) ließen sich unter dem Mikroskop leicht abtrennen.

Eingegangen am 29. Mai 1996 [Z 9164]

Stichworte: Aluminiumcarbidcarborat · Borverbindungen · Carbaborate · Strukturaufklärung

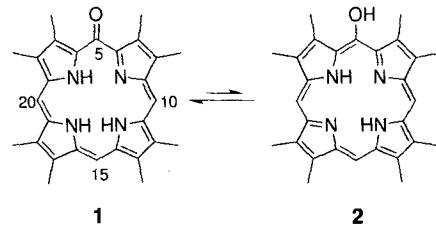
- [1] R. Riedel, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 549–560.
- [2] a) A. I. Kharlamov, T. I. Duda, V. V. Fomenko, *AIP Conf. Proc.* **1991**, *231*, 512–514; b) R. J. Oscroft, P. H. A. Roebuck, D. P. Thompson, *Br. Ceram. Trans. J.* **1995**, *94*, 25–27; c) J. I. Jeong, B. M. Lim, J. H. Moon, J. H. Hong, J. S. Kang, Y. P. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1994**, *12*, 873–877.
- [3] a) J. A. Kohn, G. Katz, A. Giardini, *Z. Kristallogr.* **1958**, *111*, 53–60; b) G. Will, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2335–2337; c) A. J. Perrotta, W. D. Townes, J. A. Potenza, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1223–1228.
- [4] a) F. Wöhler, H. S. Cläre Deville, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *101*, 75; b) H. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 297.
- [5] V. I. Matkovich, J. Economy, R. F. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2337–2340.
- [6] Z. Inoue, H. Tanaka, Y. Inomata, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 3036–3040.
- [7] A. J. Pyzik (Dow Chemical), US-A 5 298 468 A, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 40639]; R. J. Hoffman, C. S. Hart (Dow Chemical), US-A 5 021 368 A, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 237630].
- [8] Auf der Basis der mit Filmmethoden bestimmten Elementarzelle ($a = 5.90$, $c = 15.9$ Å) konnte kein Strukturmodell entwickelt werden. Für die Subzelle mit $a' = 3.405$ Å ($= a/\sqrt{3}$), die sich aus den intensitätsstarken Reflexen ergibt, wurde jedoch in der Raumgruppe *P6₃/mmc* ein Modell gefunden ($wR2(I) = 0.048$, $R1(F) = 0.020$, 122 Reflexe, 14 Parameter). In diesem Strukturmodell ist ein Al-Atom trigonal-bipyramidal koordiniert [Al-C 1.97 (3 \times), 2.53 Å (2 \times)]. Wie von Verbindungen mit ähnlichen Strukturen bekannt (Al₄C₃, Al₅C₃N), befindet sich das Al-Atom nicht in der Ebene des Dreiecks, sondern ist zu einer der Spitzen der Bipyramide hin verschoben, so daß seine Umgebung auch als ein verzerrtes Tetraeder beschrieben werden kann. In der Subzelle kann diese Verschiebung durch eine Fehlordnung von Al in Richtung der z -Achse simuliert werden ($wR2(I) = 0.030$, $R1(F) = 0.013$). Basierend auf dem Modell der Subzelle wurden für die Überstruktur mehrere Modelle mit tetraedrischer Al-Koordination entwickelt. Eine zufriedenstellende Verfeinerung war in der Raumgruppe *P3₁c1* möglich (Einkristall: 0.7 \times 0.7 \times 0.03 mm, $M_r = 383.34$, $a = 5.900(2)$ Å, $c = 15.900(2)$ Å, $V = 479.0(2)$ Å³, Raumgruppe *P3₁c1* (Nr. 165), $Z = 6$, $\rho = 2.66$ g cm⁻³, CAD4 (Nonius), Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/20$ -Scan, $2^\circ < \theta < 32.5^\circ$ ($\pm h, \pm k, l$), keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit SHELXS86, Verfeinerung mit SHELX93, 584 unabhängige Reflexe (439 mit $I > 2\sigma(I)$), 36 Parameter, $wR2(I) = 0.057$, $R1(F) = 0.023$). Von den sechs trigonal-bipyramidal koordinierten Al-Atomen besetzen vier geordnet eine vierzählige Lage (4d), die beiden übrigen unter Fehlordnung eine weitere vierzählige Lage (4c) zur Hälfte, womit die teilweise Auflösung der Fehlordnung möglich wurde. Der Symmetriebau nach *P3₁c1* und die Annahme von Zwillingsmodellen (Inversionszwillinge, meroedrische Zwillinge) führten zu unbefriedigendem Konvergenzverhalten. Die vollständige Aufteilung aller sechs Al-Atome nach einem 1:1-Muster ist in einer trigonalen Raumgruppe nicht möglich. Zwar lassen sich komplexere Ordnungsmuster mit orthorhombischer oder monokliner Symmetrie und/oder größerer Elementarzelle herleiten, auf der Basis der vorliegenden Daten war aber keine befriedigende Verfeinerung möglich. Die Verfeinerung in *P3₁c1* ist daher als gute Näherungslösung zu betrachten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-380116 angefordert werden.
- [9] Einkristalle wurden mit WDX (wavelength-dispersive x-ray) analysiert. Es wurden keine Fremdelemente schwerer als Bor gefunden. Die quantitative Analyse ergab folgende Werte: Al ber. 42.8, gef. 42.5%; B ber. 14.3, gef. 10.2%; C ber. 42.8, gef. 47.3%. Die Abweichungen für B und C erklären sich durch die apparativ bedingte höhere Ungenauigkeit.
- [10] M. von Stackelberg, E. Schnorrenberg, *Z. Phys. Chem.* **1934**, *27*, 37–46.
- [11] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Less-Common Met.* **1990**, *158*, 239–245.
- [12] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [13] M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1664–1668.
- [14] P. Pykkö, Y. Zhao, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7753–7760.
- [15] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 1–13.
- [16] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 113–120.
- [17] M. Somer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [18] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**.
- [19] Siehe J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1988**.

Selbstorganisation kovalent verbrückter, supramolekularer Verbindungen mit definierter Struktur: die bemerkenswerte Redoxreaktivität 15-meso-substituierter 5-Oxoporphyrine**

Richard G. Khoury, Laurent Jaquinod, Daniel J. Nurco, Ravindra K. Pandey, Mathias O. Senge und Kevin M. Smith*

Die Synthese und Chemie organisierter supramolekularer Verbindungen wurde in jüngster Zeit intensiv bearbeitet. Im Vordergrund stehen dabei selbstorganisierte Makromoleküle, die supramolekulare Aggregate mit potentiellen biologischen oder katalytischen Eigenschaften liefern können^[1, 2]. Man hofft, daß solche biofunktionellen Systeme besondere biomimetische Funktionen aufweisen, z. B. Substrate auf molekularer Ebene in katalytisch aktiven Systemen diskriminieren oder als selektive Transportmoleküle fungieren können. Hier zeigen wir, daß speziell entworfene Oxoporphyrine (Oxophlorine) wegen ihrer Redoxeigenschaften eine reversible Selbstorganisation unter Bildung kovalenter C-C-Bindungen eingehen und supramolekulare Aggregate mit definierter Struktur liefern.

Eisenkomplexe der Oxophlorine **1** wurden als Intermediate beim Hämatabolismus zu Gallenfarbstoffen postuliert^[3]. Oxophlorine sind Porphyrinoide mit einer *meso*-Carbonylgruppe. In neutraler Lösung liegen sie in der Ketoform **1** und nicht in der Enolform **2** vor^[4]. In saurer Lösung oder in der Gegenwart zweiwertiger Metallionen ist die Enolstruktur günstiger,



während bei Anwesenheit dreiwertiger Metallionen wie Eisen(III) je nach pH-Wert entweder die Enol- oder die Ketoform vorliegt^[4]. Angesichts der bekannten Radikalchemie der Metalloxophlorine (niedrige Oxidationspotentiale)^[5] und der Tendenz der Radikale zu Verbindungen mit einzigartigen Strukturen zu dimerisieren^[6], entschlossen wir uns, einige *meso*-substituierte Oxophlorine zu synthetisieren und ihre chemische Oxidation zu regio- und stereoisomerenreinen Oligomeren zu untersuchen. Alle bekannten Radikaldimerisierungen der 5-Oxophlorine^[5, 6] verlaufen an der 15-Position. Das größte so herstellbare Oligomer ist daher ein Dimer. Für einen Zugang zu größeren Oligomeren und damit zu supramolekularen Verbin-

[*] Prof. Dr. K. M. Smith, R. G. Khoury, Dr. L. Jaquinod, D. J. Nurco, Dr. R. K. Pandey^[+], Dr. M. O. Senge^[++]

Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616-5295 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995
E-mail: smith@chem.ucdavis.edu

[+] Permanente Adresse: Department of Radiation Biology, Roswell Park Cancer Institute, Buffalo, NY 14263 (USA)

[+++] Permanente Adresse: Institut für Organische Chemie (WE02), Freie Universität Berlin, Takustraße 3, D-14195 Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-93-05577), von den National Institutes of Health (HL-22252), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.