

Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung (oben) und Kalottenmodell (unten) der Struktur von 3 im Kristall. Links: Blick entlang der Helixachse; rechts: Ansicht von der Seite. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

werden. Die helicale Struktur von *m*-Deciphenyl im Feststoff^[10] ist vermutlich ebenso auf günstige Stapelwechselwirkungen zurückzuführen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen die Allgemeingültigkeit des Prinzips der Helixbildung bei Ketten aus alternierenden Pyridin- und Pyrimidin-Heterocyclen. Die spontane Bildung einer helicalen Überstruktur ist ein molekularer Selbstorganisationsprozeß, der von den im polyheterocyclischen Strang kodierten Informationen über Struktur und Konformation gesteuert wird und über intramolekulare nichtbindende Wechselwirkungen verläuft, so wie die supramolekulare Selbstorganisation auf intermolekularer Erkennung und nichtkovalenten Wechselwirkungen beruht.^[11] Durch Kombination von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen sollte es daher möglich sein, Selbstorganisationsprozesse unter Bildung komplexer chemischer Gebilde sowohl auf molekularer als auch auf supramolekularer Ebene auszulösen.

Eingegangen am 3. März 1997 [Z 10192]

Stichworte: Helicale Strukturen · Heterocyclen · Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, Kap. 9.
- [2] K. F. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 127, 1; R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 649.
- [3] G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Krytsakas, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 765.
- [4] Die planare *transoide* Form ist Rechnungen zufolge ca. 25 kJ mol⁻¹ stabiler als die *cisoid* (nichtplanare) Form: S. T. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10 269.
- [5] K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3027.
- [6] A. J. Majeed, Ø. Antones, T. Benneche, K. Undenheim, *Tetrahedron* **1989**, 45, 993.

[7] Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen sowie die massenspektrometrischen Daten der Verbindungen sind im Einklang mit den gezeigten Strukturen. Einzelheiten zu den Synthesen von 2 und 3 werden an anderer Stelle beschrieben werden.

- [8] T. Yamamoto, T. Maruyama, T. Ikeda, M. Sisido, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1306.

[9] Kristallstrukturanalyse von 3: $C_{78}H_{72}N_{18}S_6 \cdot 4CH_3CN$: Diffraktometer und Datensammlung: STOE-IPDS (200 K), graphitmonochromatisierte $MoK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 33.748(8)$, $b = 16.836(9)$, $c = 14.665(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.52(2)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 7988(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.234 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3400$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.345 \text{ Mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$, $-26 \leq h \leq 41$, $-20 \leq k \leq 17$, $-16 \leq l \leq 15$. 6498 gemessene Reflexe, davon 4391 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.0836$), von denen 3799 zur Anpassung von 413 Parametern mit vier Beschränkungen verwendet wurde. Die Struktur wurde gegen F^2 (Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode) verfeinert. $GOF (F^2 = S) = 1.065$, $R1 = 0.1480 (0.2324 \text{ (alle Daten)})$, $wR2 = 0.3860 (0.4611 \text{ (alle Daten)})$, max./min. Restelektronendichte +0.896/-0.399 e \AA^{-3} . Die Atome jedes Rings (außer des zentralen Pyrimidinrings) wurden in der Anordnung regelmäßiger Sechsecke in die Berechnung einbezogen. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100440“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [10] D. J. Williams, A. M. Colquhoun, C. A. O'Mahoney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1643.

Analyse der Bindungsverhältnisse von $[Ni_5(\mu_5-S)(\mu_2-SR)_5]^-$, einem fünfkernigen Sulfidcluster**

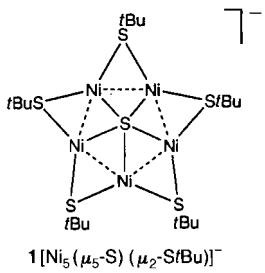
Fu-Wah Cheung und Zhenyang Lin *

Im vergangenen Jahrzehnt konnten große Fortschritte bei der Synthese von Metallchalkogenidclustern erzielt werden.^[1–6] Diese Cluster können als Modellverbindungen für die aktiven Zentren in bestimmten Metallproteinen und Metallsulfidkatalysatoren dienen.^[7] Darüber hinaus sind diese Übergangsmetallcluster auch wegen der vielen bemerkenswerten Strukturtypen und Bindungsarten von Interesse. Chalkogenatome können in Metallchalkogenidclustern terminale und verbrückende Positionen (μ_n , $n = 2–6$) einnehmen. Die Vielfalt der Koordinationsarten von Chalkogenidliganden wirft Fragen auf, besonders wenn man untersucht, ob die Chalkogenidliganden Teil des Polyedergerüsts sind oder nicht. Mit anderen Worten: Die elektronischen Strukturen dieser Cluster sind sehr schwer zu beschreiben. Wie Dance und Fisher in ihrem Übersichtsartikel^[1] bemerkten, liegt in der Vielfalt der Zusammensetzungen und Strukturen der Metallchalkogenidcluster eine echte Herausforderung für die bindungstheoretische Beschreibung der beobachteten Geometrien.

[*] Dr. Z. Lin, F.-W. Cheung
Department of Chemistry
The Hong Kong University of Science and Technology
Clear Water Bay, Kowloon (Hong Kong)
Telefax: Int. +2358-1594
E-mail: CHZLIN@USTHK.UST.HK

[**] Diese Arbeit wurde vom Research Grants Council of Hong Kong unterstützt. Wir danken Dr. Virginia Anne Unkefer für eine kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für Borane und Metallcarbonylcluster liegen derartige Beschreibungen vor: In den 70er Jahren formulierten Williams^[8] und Wade^[9] die berühmte $(n+1)$ -Regel, in der Beziehungen zwischen der Struktur und der Zahl der Gerüstelektronen von Boranen und Carboranen hergestellt wurden. Nachfolgend erkannten Wade und Mungos^[9–11] die wichtigen Gemeinsamkeiten der Bindungsarten dieser Hauptgruppencluster mit denen vieler Übergangsmetallcarbonylcluster. Seitdem sind die Geometrien der verschiedenen Cluster durch Beschreibungen mit einigen Regeln, die unter dem Begriff „Polyedergerüst-Elektronenpaar-Theorie“ (Polyhedral-Skeleton-Electron-Pair-Theorie, PSEPT) zusammengefaßt werden, systematisch erfaßt worden. Die PSEPT-Theorie erfaßt die Beziehung zwischen der Gerüststruktur und der Gesamtzahl an Valenzelektronen in Clustern.^[11] Auch andere Regeln, die diese strukturellen Beziehungen berücksichtigen, sind aufgestellt worden.^[12, 13] Obwohl sich diese Regeln für das Verständnis der Struktur und Bindungsverhältnisse von Übergangsmetallcarbonylclustern als sehr hilfreich erwiesen haben, ist die Erweiterung dieser Regeln zur Anwendung auf Metalchalkogenidcluster problematisch.^[14] So enthält der kürzlich synthetisierte pentagonale Cluster **1**^[6] formal Nickelatome der Oxidationszahl +1.2. Nickelatome mit der Oxidationszahl +1.6 liegen in $[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{2-}$ ^[3] vor, obwohl dieser Cluster auch ähnliche $\text{Ni}_5(\mu_5\text{-Se})$ -Struktureinheiten enthält. Eine einfache Beschreibung der Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen wurde für unmöglich gehalten.^[3]



Wir berichten hier über ein einfaches Bindungsmodell für den präzedenzlosen pentagonalen Cluster **1**, das auf dem einfachen Orbitalwechselwirkungskonzept^[15] basiert. Wir hoffen, daß diese Analyse zum Vorbild für ein ähnliches Orbitalwechselwirkungskonzept wird, welches das Verständnis der Bindungsverhältnisse in allen Ni-S- und Ni-Se-Clustern ermöglichen sollte.

Betrachtet man die Struktur des $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu_2\text{-SR})_5]^-$ -Clusters, so erkennt man, daß jedes Nickelatom an zwei *tert*-Butylsulfidliganden gebunden ist. Der $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu_2\text{-SR})_5]^-$ -Cluster kann daher als aus fünf ML_2 -Fragmenten ($\text{M} = \text{Ni}$, $\text{L} = \text{iBuS}$ -Ligand) und einem μ_5 -verbrückenden Schwefelliganden aufgebaut angesehen werden. Die Molekülorbitale eines ML_2 -Fragments sind in Abbildung 1a gezeigt, die Grenzorbitale des an der Metall-Metall-Wechselwirkung beteiligten Fragments sind mit den dazugehörigen Orbitallappen abgebildet. Wegen der hohen 3d-4p-Anregungsenergie wird die Beteiligung des p_z -Orbitals an der Metall-Metall-Bindung zur Vereinfachung des unten diskutierten Orbitalwechselwirkungskonzepts vernachlässigt. In Abbildung 1b sind die Energieniveaus der Molekülorbitale (MOs) gezeigt, die durch Linearkombinationen der fünf ML_2 -Fragmentorbitale erhalten werden. Im unteren Teil des MO-Schemas sind 30 MOs enthalten, die hauptsächlich aus den M-L- σ -Bindungen (zwei pro Fragment), den t_{2g} - sowie den d_{z^2} -Atomorbitalen gebildet werden. Diese 30 Orbitale sind vollständig besetzt, weshalb ihre Beiträge zur Metall-Metall-Bindung vernachlässigt werden können. Die Wechselwirkungen der Grenzorbitale der fünf Fragmente führen zu fünf bindenden ($a_1 + e_1 + e_2$) und fünf antibindenden Molekülorbitalen ($a_1^* + e_2^* + e_2^*$). Die fünf Orbitale, die Metall-Metall-bindend sind, entsprechen formal fünf Bindungen entlang der Kanten des Ni_5 -Pentagons.

Abbildung 1c enthält die resultierenden Energieniveaus der Molekülorbitale von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu_2\text{-SR})_5]^-$. In der Punktgruppe

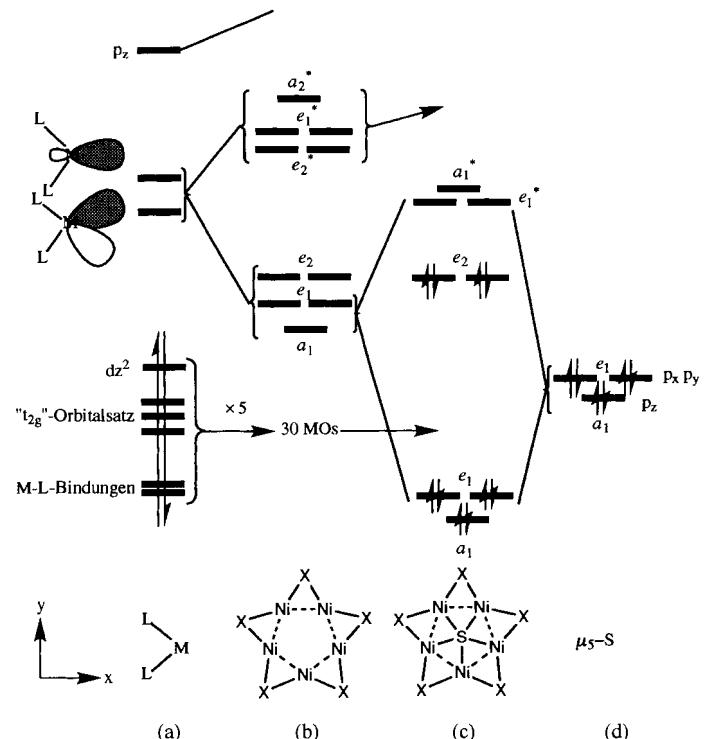


Abb. 1. MO-Diagramm von $[\text{Ni}_5(\text{S}(\text{iBu}))_5]^-$ (S(iBu)-Gruppen sind durch X dargestellt): a) Grenzorbitale eines ML_2 -Fragments; b) Orbitale von Ni_5X_5 ; c) Orbitale von Ni_5SX_5 ; d) p-Valenzorbitale des überdachenden μ_5 -Schwefelliganden.

C_{5v} haben die Orbitale des überdachenden Schwefelliganden Transformationseigenschaften der Symmetrien a_1 (p_z) und e_1 (p_x , p_y) (siehe Abb. 1d). Das Schwefel- p_z -Orbital hat die geeignete Symmetrie, um eine starke Wechselwirkung mit dem a_1 -Orbital des pentagonalen Fragments eingehen zu können. Ähnlich haben auch das p_x - und das p_y -Orbital des Schwefelliganden geeignete Symmetrien für starke Wechselwirkungen mit den e_1 -Orbitalen. Als Folge der Wechselwirkungen zwischen dem pentagonalen $[\text{Ni}_5(\mu_2\text{-S}(\text{iBu}))_5]$ -Fragment und dem überdachenden μ_5 -Schwefelliganden stabilisieren drei ($a_1 + e_1$) der fünf Metall-Metallbindenden Orbitale die drei p-Orbitale des überdachenden Schwefelliganden, und es entstehen drei weitere antibindende Orbitale. Eine erste MO-Rechnung^[16] an der Modellverbindung $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu_2\text{-S}(\text{iBu}))_5]^-$ ergab, daß tatsächlich die e_2 -Orbitale die HOMOs sind (Abb. 2). Der HOMO-LUMO-Abstand beträgt 0.28 au, was bemerkenswert groß ist.

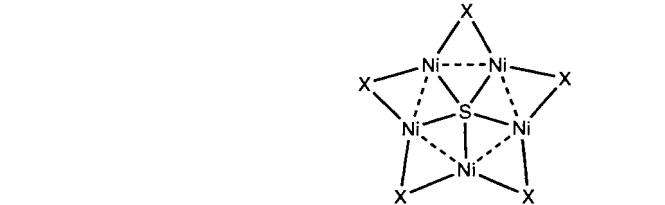
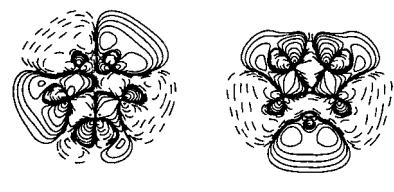


Abb. 2. Höhenliniendiagramme der zwei HOMOs (e_2) des $[\text{Ni}_5(\text{SH})_5]^-$ -Clusters. Die Höhenlinien nehmen um den Faktor 0.5 ab; die niedrigste hat den Wert 0.000976563. X = SH.

Der $[Ni_5(\mu_5-S)(\mu_2-SR)_5]^{2-}$ -Cluster enthält 70 Valenzelektronen. In Abbildung 1b ist gezeigt, daß 30 Molekülorbitale mit 60 Elektronen vollständig besetzt sind. Diese 60 Elektronen sind nicht an Nickel-Nickel- und Nickel-Schwefel-Wechselwirkungen beteiligt. Dies bedeutet, daß zehn Valenzelektronen für die Bindungen zwischen den Metallatomen und denen zwischen Metallatomen und dem überdachenden Schwefelliganden zur Verfügung stehen. Schließt man diese zehn Valenzelektronen aus, würde man erwarten, daß jedes Nickelatom eine d⁸-Konfiguration aufweist. Wenn die zehn Valenzelektronen hinzukommen, werden sechs davon formal dem überdachenden S²⁻-Liganden zugeordnet. Die übrigen vier Elektronen, die die Metall-Metall-bindenden e₂-Orbitale besetzen, sollten den fünf Nickelatomen zugeordnet werden. Besetzt man damit das d_{z²}-Orbital und den t_{2g}-Orbitalsatz, so hat jedes Nickelzentrum formal 8.8 d-Elektronen (d^{8.8}-Konfiguration), und die mittlere Ni-Oxidationszahl beträgt daher +1.2. Weil das p_z-Orbital jedes Nickelatoms wie bereits ausgeführt wenig an Metall-Metall-Bindungen beteiligt ist, erfüllt der $[Ni_5(\mu_5-S)(\mu_2-SR)_5]^{2-}$ -Cluster tatsächlich die 16-Elektronen-Regel.

Basierend auf der Analyse des $[Ni_5S(StBu)_5]^{2-}$ -Komplexes untersuchen wir nun die Bindungsverhältnisse im neuartigen Selenolato-verbrückten Ni-Cluster 2 (Schema 1).^[3] Die zentrale Einheit des $[Ni_{20}Se_{12}(SeMe)_{10}]^{2-}$ -Ions ist ein pentagonales Ni₁₀-Antiprisma, in dem zwei pentagonale Flächen von zwei μ_5 -Se-Liganden überdacht werden. Die verbleibenden zehn Nickelatome bilden einen zehngliedrigen, das Antiprisma umgebenden Ring, in dem die Nickelzentren die Kanten entlang der Prismenachse verbrücken. Die zehn μ_4 -Se-Liganden überdachen die quadratischen Flächen, die vom Ni₂₀-Gerüst gebildet

werden. Fünf von diesen befinden sich oberhalb des zehngliedrigen Rings und fünf unterhalb (siehe Schema 1). In einer solchen Anordnung kann die zentrale antiprismatische Einheit des $[Ni_{20}Se_{12}(SeMe)_{10}]^{2-}$ -Komplexes als Kombination zweier $[Ni_5(\mu_5-Se)(\mu_2-Se)_5]$ -Baueinheiten angesehen werden, die dem zuvor diskutierten $[Ni_5(\mu_5-Se)(\mu_2-StBu)_5]^{2-}$ -Komplex ähneln.

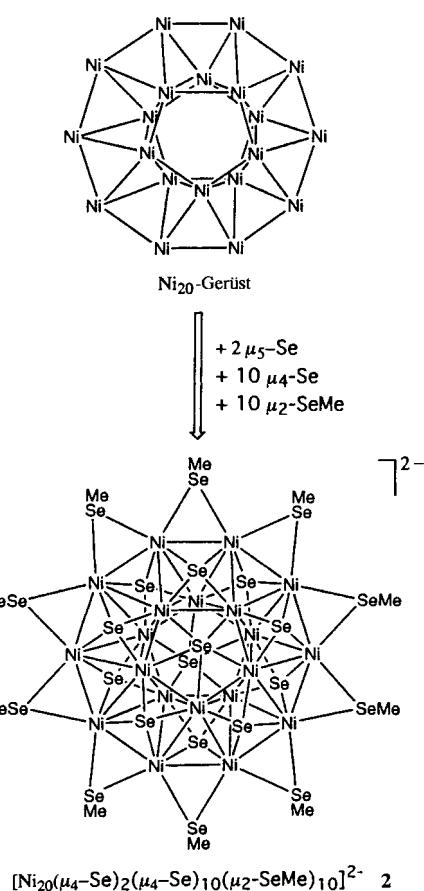
Der äußere Ni₁₀-Ring wird von zehn μ_2 -SeMe-Gruppen verbrückt, und daher wird jedes Nickelatom des Ni₁₀-Rings von zwei SeMe⁻ und zwei Se²⁻-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Wenn die Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen den beiden pentagonalen Baueinheiten sowie die Wechselwirkungen zwischen der zentralen antiprismatischen Ni₁₀-Einheit und dem umgebenden zehngliedrigen Ring schwach sind, würde man erwarten, daß die Bindungsverhältnisse der pentagonalen Ni₅(μ_5 -S)-Einheit im Ni₂₀-Cluster denen des $[Ni_5(\mu_5-S)(\mu_2-StBu)_5]^{2-}$ -Clusters ähneln sollten. Wenn die drei Baueinheiten (zwei Ni₅(μ_5 -S)-Einheiten und ein Ni₁₀-Ring) also einfach durch die verbrückenden zehn μ_4 -Se-Liganden verknüpft sind, wobei nur sehr schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen auftreten, könnte man jedem Nickelatom der zentralen pentagonalen antiprismatischen Einheit die Oxidationszahl +1.2 zuordnen. Da das $[Ni_{20}Se_{12}(SeMe)_{10}]^{2-}$ -Ion zwanzig Nickelatome mit einer Gesamtladung von +32 enthält, sollte jedes Nickelatom des zehngliedrigen Rings eine Oxidationszahl von II aufweisen. Untersucht man die Struktur von $[Ni_{20}Se_{12}(SeMe)_{10}]^{2-}$ genau, wird ersichtlich, daß diese Bindungsbeschreibung recht plausibel scheint, da die Ni-Ni-Abstände innerhalb jeder der zwei pentagonalen Ni₅(μ_5 -Se)-Einheiten (ca. 2.47 Å) viel kürzer als die zwischen den zwei Ni₅(μ_5 -Se)-Einheiten (ca. 2.62 Å) sind.^[3] Die Ni-Ni-Abstände innerhalb des zehngliedrigen Ni₁₀-Rings (ca. 2.57 Å) sowie zwischen diesem und den zwei pentagonalen Ni₅(μ_5 -Se)-Einheiten (ca. 2.53 Å) sind auch auffallend länger. Die Zuordnung der Oxidationszahl II zu jedem Nickelatom des zehngliedrigen Rings ist auch angesichts der Tatsache vernünftig, daß einige dreikernige Nickelcluster wie $[Ni_3S(StBu)_3(CN)_3]^{2-}$,^[6] $[Ni_3S(SeMe)_6]^{2-}$,^[17] $[Ni_3S(SCH_2C_6H_4CH_2-S)_3]^{2-}$,^[18] und $[Ni_3S(SPh)_6]^{2-}$ ^[19] Nickelatome mit der Oxidationszahl II enthalten, die alle tetraedrisch koordiniert werden.

Eine erste ab-initio-Rechnung^[16] an $[Ni_{20}(\mu_5-Se)_2(\mu_4-Se)_{10}(\mu_2-SeH)_{10}]^{2-}$ lieferte Nettoatomladungen von +0.12 und +0.23 für die inneren Nickelatome (innerhalb der zwei pentagonalen Ni₅(μ_5 -Se)-Einheiten) bzw. für die äußeren Nickelatome (die des zehngliedrigen Rings). Dieses Ergebnis stützt den zuvor gezogenen Schluß, daß die äußeren Nickelatome eine höhere Atomladung aufweisen als die inneren. Die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in den beiden pentagonalen Ni₅(μ_5 -Se)-Einheiten dieses Ni₂₀-Clusters und des $[Ni_5(\mu_5-S)(\mu_2-SR)_5]^{2-}$ -Clusters wird auch durch die ähnlichen Nettoatomladungen unterstützt. Im letztgenannten Cluster haben die Nickelatome Nettoatomladungen von +0.15.

Im Gegensatz zur vorherrschenden Meinung, daß eine einfache Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Ni-S(Se)-Clustern nicht möglich ist, konnten wir zeigen, daß der $[Ni_5S(StBu)_5]^{2-}$ -Cluster anhand eines idealisierten MO-Diagramms verstanden werden kann. $[Ni_5S(StBu)_5]^{2-}$ hat insgesamt 70 Valenzelektronen, und der Cluster erfüllt die 16-Elektronen-Regel. Basierend auf der mittleren Oxidationsstufe der Nickelatome in $[Ni_5S(StBu)_5]^{2-}$ kann $[Ni_{20}Se_{12}(SeMe)_{10}]^{2-}$ als Komplex angesehen werden, der zehn Nickelatome der Oxidationszahl +1.2 und zehn der Oxidationszahl II enthält. Wir untersuchen derzeit andere Ni-S(Se)-Cluster wie $[Ni_5Se_4Cl_2(PEt_2Me)_6]^{2-}$,^[21] $[Ni_8S(SC_4H_9)_9]^{2-}$,^[15] und $[Ni_{12}(S_2)_6S_8]^{3-}$,^[20] um herauszufinden, ob auch für diese Verbindungen eine einfache Bindungsbeschreibung möglich ist.

Eingegangen am 21. Januar 1997 [Z 10017]

Schema 1.



Stichworte: Bindungstheorie · Cluster · Gemischtvalente Verbindungen · Nickel · S-Liganden

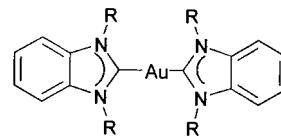
- [1] I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637.
- [2] D. Fenske, H. Krautscheid, M. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 321.
- [3] D. Fenske, A. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 307.
- [4] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenu, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993.
- [5] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 61.
- [6] A. Müller, G. Henkel, *Chem. Commun.* **1996**, 1005.
- [7] *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg. J. R. Lancaster), VCH, Weinheim 1988.
- [8] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67.
- [9] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [10] D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99.
- [11] a) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 29; b) D. M. P. Mingos, T. Slee, Z. Lin, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 383.
- [12] B. K. Teo, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1251.
- [13] R. B. King, *Chemical Application of Topological and Graph Theory*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [14] P. Alemany, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8290.
- [15] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- [16] Single-point-Rechnungen an $[\text{Ni}_3(\mu_5-\text{S})(\mu_2-\text{SH})_5]^-$ mit der experimentell bestimmten Struktur wurden auf dem RHF-Niveau durchgeführt. Für Schwefel und Wasserstoff wurde der 6-31G*-Basissatz und für Nickel ein effektives Rumpfpotential (effective core potential, ECP) mit dem LanL2DZ-Basisatz verwendet. Bei den Rechnungen an $[\text{Ni}_{10}(\mu_5-\text{Se})_2(\mu_4-\text{Se})_{10}(\mu_2-\text{SeH})_{10}]^-$ wurde sowohl für Nickel als auch für Selen ein ECP mit dem LanL2MB-Basisatz verwendet.
- [17] G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 657.
- [18] W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *80*, L31.
- [19] K. Matsumoto, H. Nakano, S. Ooi, *Chem. Lett.* **1988**, 828.
- [20] C. L. Cahill, K. Tan, R. Novoseller, J. B. Parise, *Chem. Commun.* **1996**, 1677.

Eine einfache Synthese ungewöhnlicher flüssigkristalliner Gold(I)-dicarbene**

Kwang Ming Lee, Ching Kuan Lee und Ivan J. B. Lin*

Die über schwache Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen vermittelte Selbstorganisation von Molekülen zu supramolekularen Aggregaten ist in den letzten Jahren zu einer wichtigen Forschungsrichtung geworden.^[1] Flüssigkristalle (liquid crystals, LCs) sind ein Aspekt dieses Themas.^[2] Metallhaltige Flüssigkristalle (Metallomesogene, MLCs) weisen zusätzliche Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Struktur und Eigenschaften wie Farbe und Polarisierbarkeit auf.^[3] Das Design stabiler MLCs bleibt eine Herausforderung. Viele MLCs zersetzen sich am Klärpunkt, so daß ihre Anwendbarkeit begrenzt ist. Wir beschäftigen uns mit dem chemischen Verhalten von Gold(I). Gold(I)-Verbindungen werden in der Medizin verwendet, sie haben bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften, und aurophile Wechselwirkungen sind wichtig für den Aufbau su-

pramolekularer Aggregate. Diese Gründe und die inhärente thermische Stabilität von 1,3-disubstituierten Imidazol-2-yliden-(imy)-Metall-Komplexen ließen uns die Synthese flüssigkristalliner Bis(1,3-dialkybenzimidazol-2-yliden)gold(I)-bromide $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{-bimy})_2\text{Au}] \text{Br}$ ($n = 12, 14, 16$) **1** lohnend erscheinen.



$[(\text{R})_2\text{-bimy})_2\text{Au}] \text{Br}$ **1** ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 12, 14, 16$),

Gold(I)-carbene wurden über Methoden wie die Addition von Alkoholen oder Aminen an koordinierte Isocyanide,^[4a, b] Carbentransfer von Wolframkomplexen,^[4c] Alkylierung von Gold(I)-2-pyridin oder Gold(I)-2-thiazol^[4d] oder andere unerwartete Reaktionen hergestellt.^[4e] Bei diesen Umsetzungen wurden Basen wie KOBu, NaH oder LiBu verwendet, die Lösungsmittel mußten getrocknet und die Reaktionen mußten unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Zunächst versuchten wir, die Verbindungen **1** durch Reaktion von 1,3-Dialkybenzimidazolium($[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{-bim}]^+$ -Salzen mit AgOAc, NaH oder LiBu in wasserfreien THF darzustellen. Die Ausbeuten waren aber gering und es war Vorsicht geboten, um Zersetzungreaktionen zu vermeiden. In den letzten zehn Jahren haben wir die Phasentransferkatalyse (PTC) für die Synthese von Metall-Yliden^[5] und die Hydrolyse von Pt-dppm-Komplexen (dppm = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) genutzt.^[6] Die Idee, die PTC auch für die Darstellung von **1** zu verwenden, erschien logisch. Es stellte sich heraus, daß die PTC einen hervorragenden Zugang zu **1** bietet. So führt die Behandlung von $\text{Au}(\text{SMMe}_2)\text{Cl}$ mit $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{-bim}] \text{Br}$ ($n = 12, 14, 16$) unter PTC/ OH^- -Bedingungen zur Bildung von **1** in Ausbeuten > 80%.

Die Struktur^[7] des Kations $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{-bimy})_2\text{Au}]^+$ im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Jedes Molekülkation hat vier Alkylketten, die „senkrecht“ zu den bimy-Ringen angeordnet

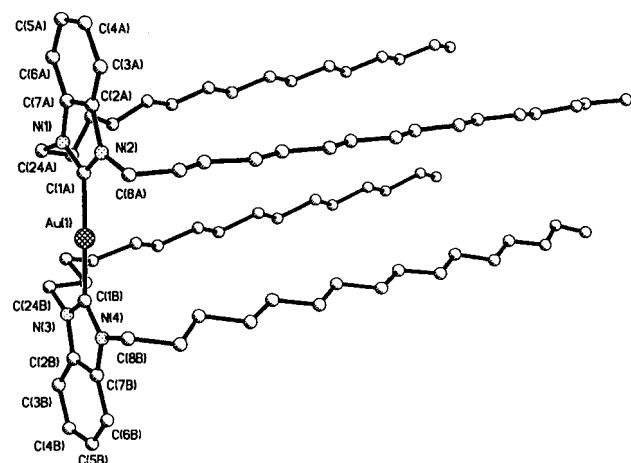


Abb. 1. Struktur des Kations von **1** ($n = 16$) im Kristall mit Angabe der Atomnummierung (teilweise). Die Wasserstoffatome der Alkylketten wurden der Übersichtlichkeit halber fortgelassen. Ausgewählte Bindungsängste [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Au(1)-C(1A) 2.03(2), Au(1)-C(1B) 2.02(2), N(1)-C(1A) 1.36(2), N(1)-C(7A) 1.40(3), N(2)-C(1A) 1.36(2), N(2)-C(2A) 1.38(2), C(2A)-C(7A) 1.44(3), N(3)-C(1B) 1.35(2), N(3)-C(2B) 1.39(2), N(4)-C(1B) 1.40(2), N(4)-C(7B) 1.40(2), C(2B)-C(7B) 1.43(3), C(1A)-Au(1)-C(1B) 176.5(12), N(1)-C(1A)-N(2) 113(2), C(1A)-N(1)-C(7A) 101(2), C(1A)-N(2)-C(2A) 109(2), N(1)-C(7A)-C(2A) 113(2), N(2)-C(2A)-C(2A) 104(2), N(3)-C(1B)-N(4) 108(4), C(1B)-N(4)-C(7B) 109(2), C(1B)-N(3)-C(2B) 109(2), N(4)-C(7B)-C(2B) 105(2), N(3)-C(2B)-C(7B) 108(2).

[*] Prof. Dr. I. J. B. Lin, K. M. Lee, C. K. Lee
Department of Chemistry
Fu-Jen Catholic University
Hsinchuang, Taipei 242 (Taiwan)
Telefax: Int. +2/902-3209
E-mail: chem1001@fujens.fju.edu.tw

[**] Wir danken dem National Science Council of Taiwan für die Förderung dieser Arbeit (NSC 86-2113-M-030-001).