

rend kondensiert. In der auf -55°C gekühlten Vorlage werden 500 mg (75.8%) farblose Kristalle von **1** erhalten. Schmp. -15°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 4.99$ (CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 46.8$ (CH_2), 162.5 (NC); $^{14}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C , ext. NH_4NO_3): $\delta = -215.3$ (NC); IR(g): $\tilde{\nu} = 2987$ (vw), 2170 (sh), 2132 (vs), 1380 (m), 996 (m), 941 (w), 712 (m) cm^{-1} ; Raman: $\tilde{\nu} = 2997$ (m), 2956 (s), 2173 (s), 2157 (m), 1444 (m), 1361 (m), 1263 (m), 984 (w), 924 (m), 269 (m), 253 (w), 150 (w), 100 (w) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 66 (M^+), 40 (CH_2NC^+), 28 (CH_2N^+).

2, 3: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (770 mg, 3.5 mmol) wird in 50 mL wasserfreiem THF gelöst und 6 h mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Das entstandene CO wird mehrmals im Vakuum entfernt. Zu dieser Reaktionslösung wird **1** (500 mg, 7.6 mmol) in 10 mL trockenem THF bei -40°C gegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 30 min an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan 3/1 chromatographisch gereinigt. Aus der ersten Fraktion werden 200 mg (12.7%) farblose Kristalle von **3** isoliert. Schmp. 162°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 5.28$ (CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 51.2$ (CH_2), 177.6 (NC), 214.1 (CO_{cis}), 215.6 (CO_{trans}); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2160$ (w), 2132 (m), 2069 (m), 2042 (s), 1957 (vs) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 450 (M^+), 422 ($M^+ - \text{CO}$), 394 ($M^+ - 2\text{CO}$), 366 ($M^+ - 3\text{CO}$), 338 ($M^+ - 4\text{CO}$), 310 ($M^+ - 5\text{CO}$), 282 ($M^+ - 6\text{CO}$), 254 ($M^+ - 7\text{CO}$), 232 ($[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCH}_2)]^+$), 226 ($M^+ - 8\text{CO}$), 204 ($[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_2)]^+$), 198 ($M^+ - 9\text{CO}$), 176 ($[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_2)]^+$), 170 ($M^+ - 10\text{CO}$), 148 ($[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_2)]^+$), 120 ($[\text{Cr}(\text{CO})(\text{CNCH}_2)]^+$), 92 ($[\text{Cr}(\text{CNCH}_2)]^+$), 52 (Cr^+); 28 (CO^+). Aus der zweiten Fraktion werden 580 mg (64.2%) hellgelbe Kristalle von **2** erhalten. Schmp. 101°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 5.13$ (CH_2); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2160$ (w), 2136 (m), 2059 (m), 1962 (vs) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 258 (M^+), 230 ($M^+ - \text{CO}$), 204 ($M^+ - 2\text{CO}$), 174 ($M^+ - 3\text{CO}$), 146 ($M^+ - 4\text{CO}$), 118 ($M^+ - 5\text{CO}$), 52 (Cr^+).

4, 5: $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ (780 mg, 3.8 mmol) wird in 80 mL trockenem THF gelöst und 6 h mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Das entstandene CO wird mehrmals im Hochvakuum entfernt. Zu dieser Reaktionslösung wird **1** (250 mg, 3.8 mmol) in 10 mL trockenem Dichlormethan bei -40°C gegeben. Man erwärmt auf Raumtemperatur, läßt 30 min rühren und reinigt das Produktgemisch chromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan 1/1. Aus der ersten Fraktion werden 60 mg (3.8%) gelbe Kristalle von **5** isoliert. Schmp. 85°C . IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2028$ (vs), 1942 (vs), 1919 (m) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 418 (M^+), 362 ($M^+ - 2\text{CO}$), 216 ($[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CNCH}_2)]^+$), 160 ($[\text{CpMn}(\text{CNCH}_2)]^+$), 120 ($[\text{CpMn}]^+$), 55 (Mn^+). Aus der zweiten Fraktion werden 180 mg (19.6%) gelbe Kristalle von **4** erhalten. Schmp. 76°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 4.71$ (5H; C_5H_5), 5.01 (2H; CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 50.1$ (CH_2), 83.4 (C_5H_5), 162.0 (NC), 210.5 (NC), 228.1 (CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2147$ (m), 2086 (m), 2010 (m), 1903 (vs) cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 242 (M^+), 186 ($M^+ - 2\text{CO}$), 120 ($[\text{CpMn}]^+$), 55 (Mn^+).

Eingegangen am 17. April 1997 [Z 10359]

Stichwörter: Chrom · C-Liganden · Isocyanide · Mangan · Übergangsmetalle

mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [8]), Verfeinerung nach F^2 mit dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-93 [9]), 145 verfeinerte Parameter, max./min. Restelektronendichte $0.325/-0.282 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. – **4:** Monoklin, $P2_1/a$, $a = 1214.3(4)$, $b = 584.8(2)$, $c = 1430.1(5) \text{ pm}$, $\beta = 97.77(3)^{\circ}$, $V = 10.062(6) \times 10^8 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.598 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 1826 gemessene, 1753 kristallographisch unabhängige und 1495 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $2\theta_{\text{max.}} = 49^{\circ}$, ω - 2θ -scan, 113 K, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 1.289 \text{ mm}^{-1}$), $R(F)_{\text{obs}} = 0.0355$, $wR(F^2)_{\text{all}} = 0.0972$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0538 P)^2 + 0.9895 P]$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, anisotrope Temperaturfaktoren für C-, N-, O- und Mn-Atome, H-Atome isotrop verfeinert. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [8]), Verfeinerung nach F^2 mit dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-93 [9]), 136 verfeinerte Parameter, max./min. Restelektronendichte $0.695/-0.422 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100304“ 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 CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [6] D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4020; L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *73*, 494.
- [7] C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge (TN), **1970**; modifizierte Version: XPM, Zortep, L. Zsolnai, Universität Heidelberg, **1996**.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1993**.
- [10] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 63; K. N. Trueblood, W. B. Schweizer, THMA 11, A Thermal Motion Analysis Program, ETH Zürich, **1987**.

Diacetylenverknüpfte Poly(phenylsulfanyl)-substituierte Benzole als Basis für reduzierbare molekulare Stäbe im Nanometerbereich**

Marcel Mayor, Jean-Marie Lehn,*
Katharina M. Fromm und Dieter Fenske

Starre, nanometergroße Verbindungen mit Elektronenakzeptor-Untereinheiten sind als reduzierbare molekulare Drähte für die Entwicklung molekularer und supramolekularer elektronischer und photonischer Funktionseinheiten von großem Interesse.^[1–3] Sie können als Konnektoren zwischen zwei Komponenten dienen und weisen wegen ihrer ausgedehnten π -Konjugation ausgezeichnete nichtlineare optische Eigenschaften auf.^[4] Während die gut untersuchten Systeme aus konjugierten, elektronenreichen Gruppen wie Thiophenen, Pyrrolen^[5] durch Oxidation elektronisch leitfähig werden (p-Dotierung), sind für n-Dotierung geeignete Drähte durch Reduktion zugänglich und verfügen möglicherweise über eine höhere Mobilität der Elektronen.

Molekulare Drähte auf der Grundlage carotinoider konjugierter Ketten mit Pyridiniumendgruppen („Caroviologene“)

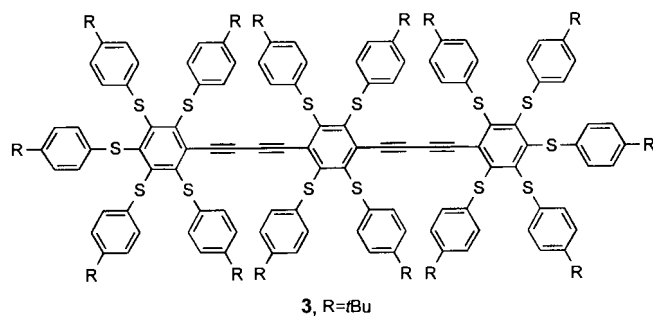
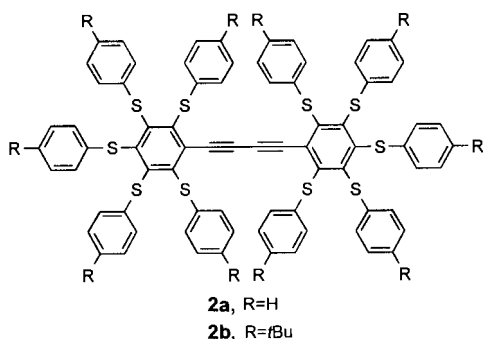
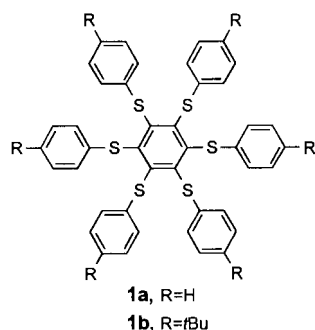
[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. M. Mayor
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 388411020

Dr. K. M. Fromm, Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

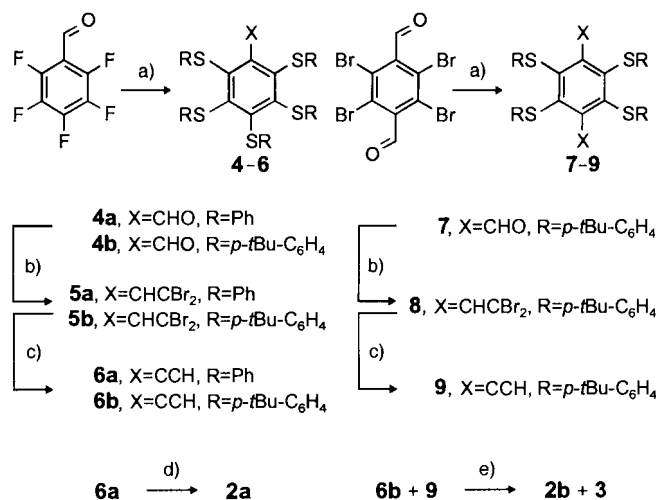
[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS (URA 422), vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Collège de France (Postdoc-Forschungsgelder für M. M.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoc-Stipendium für K. M. F.) unterstützt.

- [1] R. Neidlein, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 382.
- [2] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, **1920**, Bd. 2, S. 589; **1929**, I. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 256; **1942**, II. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 535; **1961**, III. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 1634; **1976**, IV. Erg.-Werk, Bd. 2, S. 1892.
- [3] J. Buschmann, D. Lentz, P. Luger, G. Perpetuo, D. Scharn, S. Willemsen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 914.
- [4] Gaussian 92, Revision C: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Anders, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburg (PA), **1992**.
- [5] Kristallstrukturanalysen: **1:** Monoklin, $P2_1/n$, $a = 631.0(3)$, $b = 768.6(2)$, $c = 799.3(2) \text{ pm}$, $\beta = 99.81(3)^{\circ}$, $V = 3.820(2) \times 10^8 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.149 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 3479 gemessene, 1606 kristallographisch unabhängige und 1224 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $2\theta_{\text{max.}} = 70^{\circ}$, ω - 2θ -scan, 126 K, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 0.078 \text{ mm}^{-1}$), $R(F)_{\text{obs}} = 0.0526$, $wR(F^2)_{\text{all}} = 0.1571$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0649 P)^2 + 0.0747 P]$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, anisotrope Temperaturfaktoren für C- und N-Atome, H-Atome isotrop verfeinert. Startkoordinaten mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [8]), Verfeinerung nach F^2 mit dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-93 [9]), 54 verfeinerte Parameter, max./min. Restelektronendichte $0.325/-0.192 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Der Versuch einer Librationskorrektur mit dem Programm THMA11 [10] ergibt folgende Bindungslängen: N1–C1 143.9, N2–C1 143.4, N1–C3 116.0, N2–C2 116.0, C1–H1 95.2, C1–H2 90.2 pm. – **2:** Monoklin, $C2/c$, $a = 2499.6(7)$, $b = 588.2(2)$, $c = 2057.2(6) \text{ pm}$, $\beta = 134.62(2)^{\circ}$, $V = 21.529(2) \times 10^8 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.593 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 4905 gemessene, 3008 kristallographisch unabhängige und 1634 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $2\theta_{\text{max.}} = 60^{\circ}$, ω -scan, 293 K, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 1.068 \text{ mm}^{-1}$), $R(F)_{\text{obs}} = 0.0582$, $wR(F^2)_{\text{all}} = 0.1357$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0497 P)^2 + 0.0 P]$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, anisotrope Temperaturfaktoren für C-, O-, N- und Cr-Atome, H-Atome isotrop verfeinert. Startkoordinaten

wurden bereits in unserem Labor untersucht und sind für den Elektronentransport durch Lipidmembranen geeignet.^[5] Poly(phenylsulfanyl)-Verbindungen wie **1**, deren Wirt-Gast-Chemie in festem Zustand gut untersucht ist,^[6] sind bemerkenswert leicht reduzierbar.^[7] Daher scheinen sie vielversprechende Ausgangsverbindungen zu sein, um in konjugierte Systeme eingebaut zu werden, mit dem Ziel, neuartige reduzierbare Drähte zu entwickeln.



Wir berichten hier über die Synthese, die strukturelle Charakterisierung und einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Verbindungen **2** und **3**, in denen zwei bzw. drei Poly(phenylsulfanyl)benzol-Untereinheiten durch Diacetylenbrücken als effektive π -Konjugationskonnectoren miteinander gekoppelt sind. Ausgehend von den entsprechenden halogenierten Benzaldehyden wurden die acetylenfunktionalisierten phenylsulfanyl-substituierten Benzole in drei Stufen synthetisiert (Schema 1). Nucleophile aromatische Substitution der Halogenatome durch Benzolthiolatanionen in 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI) lieferte die phenylsulfanyl-substituierten Benzaldehyde **4** und **7** in über 70% Ausbeute. Diese wurden mit $\text{CBr}_4/\text{PPh}_3$ in CH_2Cl_2 zu den Dibromethylderivaten **5** bzw. **8** in guten Ausbeuten umgesetzt.^[8] Mit einem Überschuß an LDA in THF wurden diese Verbindungen zu den Acetylenen **6** und **9**, den gewünschten Bausteinen für die molekularen Stäbe **2** und **3**, reduziert. Durch oxidative Kupplung von **6** und **9** wurden die



Schema 1. Synthese von **2** und **3**. a) DMI, NaSR, Raumtemperatur (RT); b) CBr_4 , PPh_3 , CH_2Cl_2 , RT; c) LDA, THF, -78°C , H_2O ; d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Pyridin, 45°C ; e) CuCl , TMEDA, O_2 , CHCl_3 , RT.

diacetylenverknüpften Poly(phenylsulfanyl)benzole **2** und **3** erhalten.

Die Kupplung^[9] von Pentakis(phenylsulfanyl)ethynylbenzol **6a** mit Kupferacetat in Pyridin bei 45°C lieferte das Diacetylen **2a** in 65% Ausbeute als orangefarbenen, kristallinen Feststoff,^[10] der in organischen Lösungsmitteln wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Toluol und THF gut löslich ist. Die Kristallisation von **2a** aus heißem Toluol lieferte für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle.^[11] In Abbildung 1 ist zu sehen, daß **2a**

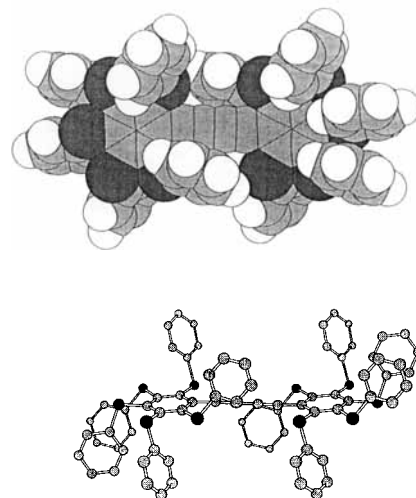


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Oben: Aufsicht auf das Kalottenmodell; unten: Seitenansicht einer Kugel-Stab-Darstellung.

aus zwei durch eine Diacetylenbrücke verbundenen Pentakis(phenylsulfanyl)benzol-Einheiten besteht; in der Mitte der zentralen C8-C8'-Bindung liegt ein kristallographisches Inversionszentrum. Die diacetylenverbrückten Benzolringe sind parallel in einem Abstand von 0.75 \AA angeordnet. Die Bindungslängen in der Diacetylenbrücke ($\text{C6C7} \equiv \text{C8C8}' \equiv \text{C7}'\text{C6}'$) betragen 1.436 (C6-C7), 1.202 (C7-C8) und 1.372 \AA (C8-C8'). Die Brücke ist nahezu linear, wie man an den Bindungswinkeln 175.5 (C6-C7-C8) und 178.2° (C7-C8-C8') erkennen kann. Das Molekül ist, gemessen am Abstand der beiden Schwefelatome in *para*-Stel-

lung zur Diacetylenbrücke, 15.8 Å lang. In Analogie zu Hexakis(phenylsulfanyl)benzol wurde ein alternierendes „Auf-und-ab“-Muster (ababa) der Phenylsulfanylsubstituenten in **2a** erwartet.^[14] Tatsächlich ragen aber die drei Phenylsulfanylgruppen in *meta*- und *para*-Stellung zur Diacetylenbrücke zur selben Seite aus der Benzolringebene heraus (abbba), wobei die Winkel an den Schwefelatomen dennoch in der erwarteten Größenordnung liegen (104–106°).

Die oxidative Kupplung^[15] einer Mischung von **9** und neun Äquivalenten des Monoacetylen **6b** in CHCl₃ mit CuCl und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in Gegenwart von Sauerstoff^[16a] führte zu den Diacetylenen **2b** und **3**, die in 45 bzw. 16% Ausbeute nach Trennung durch Ausschlußchromatographie anfielen. Beide sind intensiv dunkelorange Feststoffe, die wegen ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie CHCl₃, CH₂Cl₂ und Toluol durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie FAB-Massenspektrometrie charakterisiert werden konnten.^[10, 16b] Die Verbindungen **2** und **3** sind π -konjugierte, starre, molekulare Stäbe mit Größen im Nanometerbereich und Abständen von 9.4 Å zwischen den Zentren der Benzolringe sowie von 15.8 bzw. 25.2 Å zwischen den endständigen Schwefelatomen. Die lateralen Phenylgruppen umgeben die innere funktionelle Einheit ähnlich einer isolierenden Kabelummantelung (siehe Abb. 1).

Die UV/Vis-Spektren von **1b**, **2b** und **3** (Abb. 2) haben alle eine Absorptionsbande bei ca. 255 nm, die dem erlaubten π - π^* -Übergang in den peripheren *tert*-Butylphenylsulfanyl-Substi-

weiteren Diacetylenaryl-Untereinheit hat bei **3** eine Verschiebung der Emissionsbande zu noch größeren Wellenlängen zur Folge ($\lambda_{\text{max}} = 600$ nm).

Von besonderem Interesse ist das Redoxverhalten von **1–3**, deren Konjugation in dieser Reihe zunimmt. Die Cyclovoltammetriedaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Keine der Ver-

Tabelle 1. Cyclovoltammetriedaten von **1–3**[a].

Verbindung	E_1^0 [V][b]	E_2^0 [V][b]
1a	–1.56	
1b	–1.7	
2a	–1.12	–1.38
2b	–1.17	–1.44
3	–0.98	–1.19[c]

[a] Platin-Elektrode in 0.1 M TBAPF₆/DMF (TBA = Tetrabutylammonium). [b] Gegen Ferrocen/Ferrocenium, formales Reduktionspotential $E^0 = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$. [c] Zweielektronenreduktion.

bindungen **1–3** ist unterhalb +1.25 V oxidierbar. Die Cyclovoltammogramme der monomeren Verbindungen **1a** und **1b** lassen eine reversible Einelektronenreduktion bei –1.56 bzw. –1.7 V erkennen. Bei den dimeren Verbindungen **2a** und **2b** treten zwei reversible Einelektronenreduktionen bei –1.12 und –1.38 V bzw. bei –1.17 und –1.44 V auf, beide bei weniger negativem Potential als das der monomeren Verbindungen **1a** bzw. **1b**. Bei **3** tritt eine reversible Einelektronenreduktion bei –0.98 V und eine reversible Zweielektronenreduktion bei –1.19 V auf.^[17] Die ausgeprägte Tendenz zu positiveren Reduktionspotentialen mit zunehmender Länge des Moleküls (nicht nur für das erste Elektron) verleiht diesen molekularen Drähten sehr interessante elektronische Leitfähigkeiten.

Wegen der Löslichkeit und Stabilität der molekularen Stäbe **2** und **3** und ihrer Strukturen sowie ihrer optischen und elektrochemischen Eigenschaften sind sie vielversprechend für den Aufbau nanometergroßer molekularer Bausteine für die molekulare Elektronik und Photonik.^[1] Durch die Acetylengruppen können die Stäbe mit anderen acetylenträgenden Einheiten verbunden und durch geeignete Wahl der peripheren Phenylsulfanylsubstituenten die Materialeigenschaften gezielt beeinflusst werden. Derzeit beschäftigen wir uns mit der Synthese von längeren Stäben sowie von *meta*- und *ortho*-Diacetylenpoly(phenylsulfanyl)benzol-Bausteinen und daraus aufbaubaren cyclischen Verbindungen.

Eingegangen am 5. Mai 1997 [Z 10411]

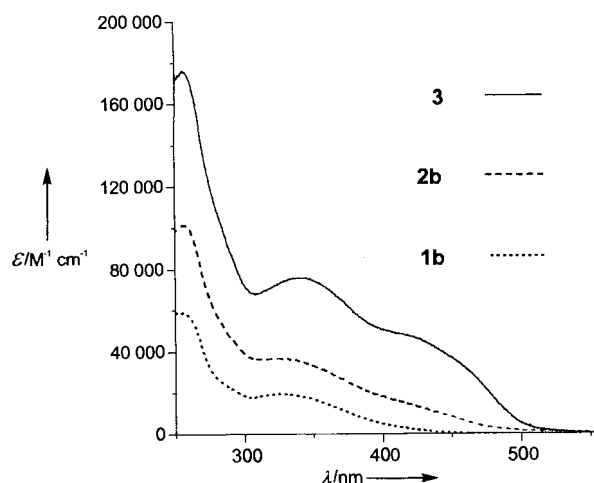


Abb. 2. UV/Vis-Spektren von **1b**, **2b** und **3** in CH₂Cl₂, *T* = 298 K.

tuenten zugewiesen werden kann. In Einklang damit sind die relativen Absorptionskoeffizienten der Absorptionen von **1b**, **2b** und **3** bei 255 nm der Zahl dieser Substituenten ungefähr proportional. Weitere Übergänge treten bei 325–340 nm auf, bei **2** und **3** zusätzlich bei ca. 430 nm. Vermutlich sind diese längerwelligen Übergänge auf Wechselwirkungen zwischen den Poly(phenylsulfanyl)benzol- und den Diacetylen-Untereinheiten zurückzuführen. Bei Anregung ($\lambda = 400$ nm) weisen **1–3** in CH₂Cl₂ eine strukturlöse Fluoreszenzbande von mittlerer Intensität auf, die durch Sauerstoff nicht beeinflusst wird. Während die *tert*-Butylgruppen in **1b** die Emissionswellenlänge kaum beeinflussen (515 und 520 nm bei **1a** bzw. **1b**), führen sie gegenüber **2a** bei **2b** zu einer großen hypsochromen Verschiebung (nach 560 bzw. 515 nm). Möglicherweise deutet dies auf eine andere bevorzugte Konformation aufgrund der sterischen Ansprüche der *tert*-Butylgruppen hin. Die Einführung einer

Stichwörter: Alkine • Cyclovoltammetrie • Elektrochemie • Nanostrukturen

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995, Kapitel 8.
- [2] *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, 1995.
- [3] J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537–553.
- [4] M. Schreiber, R. R. Tykewski, F. Diederich, R. Spreiter, U. Gubler, C. Bossard, I. Poberaj, P. Günter, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, U. Jonas, H. Ringsdorf, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 339–343.
- [5] T. S. Arrhenius, M. Blanchard-Desce, M. Dvornitzky, J.-M. Lehn, J. Malthête, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, 83, 5355–5359; L. B. Å. Johansson, M. Blanchard-Desce, M. Almgren, J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6751–6754; S. I. Kugimiya, T. Lazrak, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1179–1182.
- [6] D. D. MacNicol, G. A. Downing in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn), Elsevier, Oxford, 1996, S. 421–464.
- [7] J. H. R. Tucker, M. Gingras, H. Brand, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1997**, 1303–1307.
- [8] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769–3772.

- [9] G. Eglinton, W. McCrea, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 225–328.
- [10] Schmelzpunkte (nicht korrigiert): **1b** (intensiv gelber, flockiger Feststoff): 238 °C; **2a** (orangefarbene Kristalle): 186 °C; **2b** (dunkelorange-farbener Feststoff): 137 °C; **3** (dunkelorange-farbener Feststoff): 122 °C.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2a**: STOE-IPDS-Diffraktometer, Graphitmonochromator ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, -70°C ; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.148(2)$, $b = 10.663(2)$, $c = 18.453(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.62(3)$, $\beta = 77.89(3)$, $\gamma = 74.36(3)^\circ$, $V = 1509.0(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\mu = 0.413 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 666$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.413 \text{ Mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.00^\circ$. Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-92)[11], anisotrope Verfeinerung für alle Nicht-H-Atome durch SHELXL-93[12,13], 11837 gemessene Reflexe, davon 5438 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.0905$), von denen 5434 zur Verfeinerung von 488 Parametern benutzt wurden. Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Quadratrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert. $R1 = 0.0639$ (für 3584 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$), $R1 = 0.1041$ (alle Daten) und $wR2 = 0.1796$ (alle Daten), $\text{GOF}(F^2) = S = 1.143$, max./min. Restelektronendichte $+0.473/-0.512 \text{ e \AA}^{-3}$, $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$, $\text{GOF} = S = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / (n - p)]^{1/2}$ (n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der Parameter). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100421“ 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. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**.
- [14] A. D. U. Hardy, D. D. MacNicol, D. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 1011–1019.
- [15] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1275–1276.
- [16] a) Nach Reaktion unter den für **2a** angegebenen Kupplungsbedingungen konnten keine Produkte isoliert werden. b) Eine kleine Menge der nächsten Verbindung aus der Reihe **1b**, **2b**, **3** mit einer weiteren $\text{para-C}\equiv\text{CC}_6(\text{tBuC}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit wurde ebenfalls isoliert und massenspektrometrisch identifiziert.
- [17] Die Elektronenzahl wurde durch Messungen unter Grenzstrombedingungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode bestimmt: C. M. A. Brett, A. M. Oliveira Brett, *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.

Katalytische Umsetzung von Methan zu aromatischen Kohlenwasserstoffen an eisenoxidbeladenen ZSM-5-Zeolithen**

Bert M. Weckhuysen, Dingjun Wang,
Michael P. Rosynek und Jack H. Lunsford*

Die katalytische Umsetzung von Methan zu gewünschten Geruchsstoffchemikalien ist ein herausfordernder Ansatz zur Nutzung natürlicher Erdgasvorkommen. Daher ist auf die Entwicklung entsprechender Katalysatorsysteme viel Mühe verwendet worden. Zur Methanaktivierung wurde im allgemeinen Sauerstoff verwendet, auch wenn dadurch Methan teilweise durch die Bildung von Kohlendioxid verlorengeht. Die am ausgiebigsten untersuchten Reaktionen sind die oxidative Kupplung von Methan,^[1,2] die teilweise Oxidation von Methan zu Synthesegas^[3] und die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen wie Methanol.^[4] Vor kurzem wurde gezeigt, daß Methan an Mo/H-ZSM-5-Katalysatoren auch ohne ein Oxidationsmittel wie O_2 selektiv zu Benzol umgesetzt werden kann.^[5–10]

[*] Prof. J. H. Lunsford, Dr. B. M. Weckhuysen, Dr. D. Wang, Prof. M. P. Rosynek
Department of Chemistry
Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)
Telefax: Int. + 409/845-4719
E-mail: lunsford@chemvx.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CHE-9520806). B. M. W. ist Postdoc-Stipendiat der belgischen Forschungsförderungsstiftung.

Wir berichten hier über einen stabilen und selektiven bifunktionellen Katalysator zur Umsetzung von Methan zu aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Naphthalin ohne ein Oxidationsmittel. Der Katalysator besteht aus Eisenoxiden, die auf der Oberfläche eines sauren ZSM-5-Zeoliths fein verteilt sind. Methan wird an Eisenoxidclustern aktiviert, und das Primärprodukt Ethylen reagiert in nachfolgenden Oligomerisierungen und Cyclisierungen an Brønstedt-Säure-Zentren zu aromatischen Produkten. Der Fe/H-ZSM-5-Katalysator wird typischerweise durch Imprägnieren mit wässriger Eisen(III)-nitratlösung, Trocknen bei 90 °C und Calcinieren unter Sauerstoff bei 500 °C hergestellt. Das ESR-Spektrum des resultierenden, orangefarbenen Materials enthielt ein breites Signal mit einem g-Wert von 2.47 und einem Signal-Signal-Abstand von 1515 G (Abb. 1 A). Das Signal verbreiterte sich beim

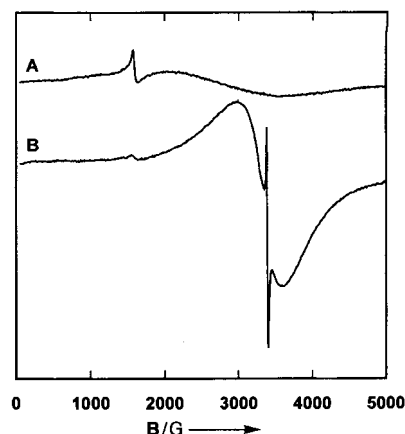


Abb. 1. ESR-Spektren A) von einem Fe/H-ZSM-5-Katalysator (0.6 Gew.-% Eisen) nach der Calciniierung (1 h bei 500 °C) und B) von einem aktiven Katalysator (Fe/H-ZSM-5, 0.6 Gew.-% Eisen) nach der Reduktion mit CO und der Reaktion mit CH_4 (1 h, 700 °C); die Spektren wurden bei 120 K aufgenommen, das Signal mit $g = 4.3$ stammt von verzerrt tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen des als Ausgangsverbindung verwendeten H-ZSM-5-Katalysators[12].

Abkühlen, und das Curie-Weiß-Gesetz wurde nicht befolgt. Dies ist für Fe_2O_3 -Cluster typisch.^[11,12] Eine weitere Bestätigung für das Vorhandensein von Eisen(III)-Zentren lieferte das Röntgen-Photoelektronenspektrum (XPS). Die $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Bindungsenergien der Eisen(III)-Zentren wiesen Werte von 710.7 bzw. 724.5 eV auf. Die Spin-Bahn-Aufspaltung betrug demnach 13.8 eV, und ein begleitendes, schwaches („shake-up“) Satellitensignal, das auf einen $3d \rightarrow 4s$ -Übergang hinweist, trat bei einer Energie von 718.7 eV auf. Alle diese Ergebnisse sind für Eisen(III)-Zentren typisch.^[13]

Das calcinierte Material wurde zuerst bei 500 °C sechs Stunden mit CO reduziert, dann unter Helium auf 700 °C erhitzt und anschließend bei dieser Temperatur einem kontinuierlichen Methangasstrom ausgesetzt. Die Umsetzung und die Produktbildung wurden on-line-gaschromatographisch verfolgt. Beispielsweise berichten wir detailliert über die Katalyseeigenschaften eines mit 2 Gew.-% Eisen beladenen Fe/H-ZSM-5-Katalysators (Abb. 2). Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit einem Fe/H-ZSM-5-Katalysator erhalten, der 0.6 Gew.-% Eisen enthielt. Nach einer vierstündigen Aktivierungsphase wurde eine Benzolselektivität von 74 % erreicht, wobei der Methanumsatz etwa 4 % betrug. Während der ersten halben Stunde bildeten sich so gut wie keine Kohlenwasserstoffe, und der Produktstrom enthielt hauptsächlich CO , CO_2 und H_2O . Weil der Katalysator vor Reaktionsbeginn unter Helium auf hohe Temperaturen aufgeheizt wurde, ist die einzige Sauerstoffquelle für die Bildung