

Warum hat die aktive Form der Galactose-Oxidase einen diamagnetischen Grundzustand?**

Jochen Müller, Thomas Weyhermüller, Eckhard Bill, Peter Hildebrandt, Linda Ould-Moussa, Thorsten Glaser und Karl Wieghardt*

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die katalytisch aktive Form des Enzyms Galactose-Oxidase (GO) aus Pilzen enthält ein quadratisch-pyramidal koordiniertes Cu^{II}-Ion (d^4), an das in der äquatorialen Ebene des Koordinationspolyeders ein Tyrosyl-Radikal (Tyr272) über dessen Sauerstoffatom gebunden ist (siehe Abb. 1).^[1] EPR-spektroskopische und magnetochemische Messungen an dieser oxidierten Form des Metalloproteins zeigten, daß ein diamagnetischer Grundzustand mit $S=0$ vorliegt.^[1a] Es wurde vorgeschlagen, daß das ungepaarte Elektron im magnetischen Cu^{II}-Orbital ($d_{x^2-y^2}$) intramolekular antiferromagnetisch mit dem ungepaarten Elektron des Tyrosyl- π -Radikalliganden gekoppelt ist. Das ist überraschend, weil in bekannten Cu^{II}-Komplexen mit dem Semichinonanion als Liganden die intramolekulare Kopplung der beiden Spins ferromagnetisch ($(S=1)$ -Grundzustand) ist.^[2] Wie kann man den Mechanismus der Austauschkopplung in der GO verstehen?

Die katalytisch inaktive, Cu^{II}-tyrosinat-haltige (reduzierte) Form der GO wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1).^[3] Da der Tyr272-Ligand durch π -Stapelung zum Tryptophanrest Trp290 konformativ festgelegt ist, geht man davon aus, daß bei der Ein-Elektronenoxidation zum Tyrosyl die Anordnung des Benzolringes im Komplex erhalten bleibt und die Größe des Cu-O-C-Bindungswinkels α sich nicht ändert.

Kürzlich berichteten Tolman et al.^[4] und wir^[5] über einige niedermolekulare, strukturell charakterisierte Cu^{II}-Phenolat-Komplexe, die sich reversibel chemisch und elektrochemisch zu den entsprechenden Cu^{II}-Phenoxy-Komplexen oxidieren lassen.^[6] Die oxidierten Komplexe zeigen keine EPR-Signale; sie sind diamagnetisch ($S=0$).^[7] In diesen Verbindungen sind die Phenolatliganden mit dem Makrocyclus 1,4,7-Triazacyclonanonan verknüpft, der ebenfalls koordinativ an das Metall gebunden ist (Abb. 2); es bildet sich ein Cu^{II}-N-C-C-C-O-Sechsring. Auch hier kann man davon ausgehen, daß sich die Konformation dieses Chelatringes bei der Oxidation des koordinierten Phenolats zum Phenoxy nicht wesentlich ändert.

Eine qualitative Analyse der relativen Orientierung der magnetischen Orbitale des Cu^{II}-Ions ($d_{x^2-y^2}$) und des Phenoxy-Radikals (halbbesetztes π -Orbital) zeigt: Beträgt der Cu^{II}-

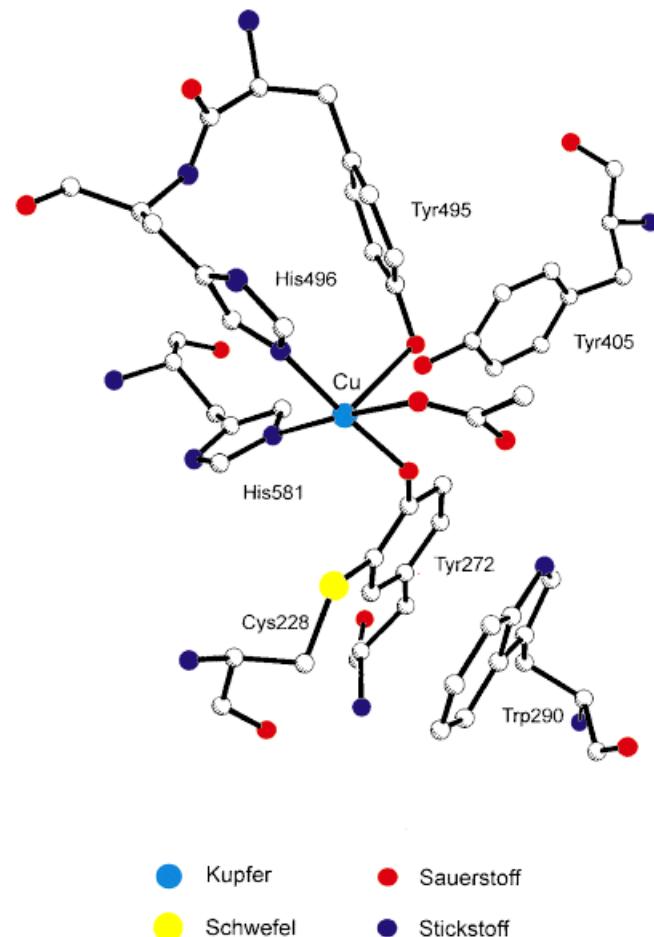
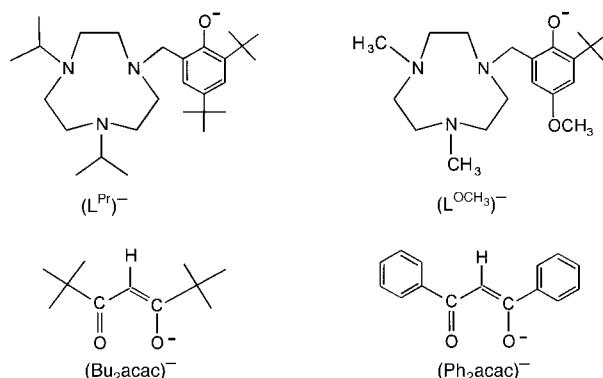


Abb. 1. Schematische Darstellung des aktiven Zentrums der Galactose-Oxidase (pH = 4.5).^[3]



| | |
|--------------------------------|-------------------------|
| $[L^{Pr}Cu^{II}Cl]$ | 1 ^[4] |
| $[L^{OCH_3}Cu^{II}Cl]$ | 2 |
| $[L^{OCH_3}Cu^{II}(Ph_2acac)]$ | 3 |
| $[L^{OCH_3}Cu^{II}(Bu_2acac)]$ | 4 |

Abb. 2. Liganden und Komplexe.

O-C-Winkel α 180°, so sind die beiden Orbitale unabhängig vom Diederwinkel β zwischen der x,y -Ebene des Cu^{II}-Ions und dem Benzolring des Phenoxyradikals strikt orthogonal (Abb. 3). Nach den Goodenough-Kanamori-Regeln muß dann eine ferromagnetische Kopplung den Triplett-Grundzu-

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. J. Müller, Dr. T. Weyhermüller, Dr. E. Bill, Dr. P. Hildebrandt, Dr. L. Ould-Moussa, Dipl.-Chem. T. Glaser

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3063952
E-mail: wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. P. H. dankt der DFG für ein Heisenberg-Stipendium.

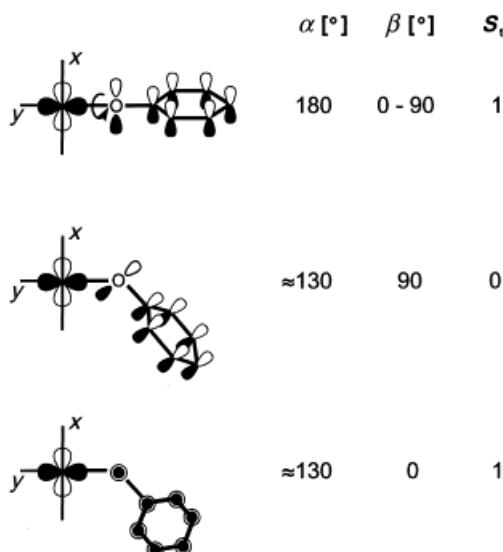


Abb. 3. Relative Orientierung des magnetischen Cu^{II}-Orbitals ($d_{x^2-y^2}$) in der x,y -Ebene zum halbbesetzten π -Orbital des Phenoxy-Radikals. α : Cu-O-C-Bindungswinkel; β : Diederwinkel zwischen der x,y -Ebene und der Benzolringebene des koordinierten Phenoxy; S_t : erwarteter elektronischer Grundzustand.

stand favorisieren. Ist der Bindungswinkel α im experimentell beobachteten Bereich von 125–135°, so entscheidet die Größe von β darüber, ob ein Singulett- oder Triplett-Grundzustand ($S=0$ bzw. 1) stabiler ist: Ist $\beta=0$, dann sind die magnetischen Orbitale wieder strikt orthogonal und es resultiert der ($S=1$)-Grundzustand. Ist andererseits $\beta \approx 90^\circ$, so kommt es zu einer Überlappung der magnetischen Orbitale und ein diamagnetischer Grundzustand ($S=0$) ist stabil. In der GO beträgt $\alpha \approx 129^\circ$ und $\beta \approx 75^\circ$, was demnach einen ($S=0$)-Grundzustand ergibt.

Daß diese Interpretation im wesentlichen korrekt ist, konnten wir experimentell überprüfen. Dazu haben wir die mononuclearen Komplexe **2**, **3** und **4** (siehe Abb. 2) synthetisiert, die alle den gleichen vierzähligen, makrocyclischen Liganden (L^{OCH_3})[–] enthalten. Das Cu^{II}-Ion im Komplex **2** ist fünffach koordiniert; die Struktur des Komplexes ist der von **1**^[4] die röntgenographisch bestimmt wurde, sicher sehr ähnlich. In **3** und **4** ist der Cl[–]-Ligand durch die zweizähnigen β -Diketonate (Ph_2acac)[–] und (Bu_2acac)[–] substituiert, wodurch das Cu^{II}-Ion sechsfach koordiniert ist. In **3**^[8] zeigt das *cis*-Cu^{II}N₃O₃-Polyeder eine tetragonale Jahn-Teller-Verzerrung (Abb. 4): Die Cu-N- und Cu-O-Abstände der N(2)-Cu(1)-O(2)-Achse (z -Achse) sind länger als die in x - und y -Richtung. Das ungepaarte Elektron des Cu^{II}-Ions befindet sich also im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, wie im quadratisch-pyramidal koordinierten Cu^{II}-Ion in **2**. Das beweisen auch die EPR-Spektren dieser Cu^{II}-Komplexe.

Die Cyclovoltammogramme von **2**, **3** und **4** in CH₂Cl₂ (20°C; 0.10M [(*n*Bu)₄N]PF₆) zeigen im Potentialbereich 0.2 bis –1.2 V gegen Ferrocenium/Ferrocen (Fc⁺/Fc) jeweils eine reversible Ein-Elektronenoxidation ($E_{1/2}$ gegenüber Fc⁺/Fc für **2**: –0.015 V; **3**: –0.33 V; **4**: –0.42 V). In Abbildung 5 sind die UV/Vis-Spektren von **4** und **2** sowie von den elektrochemisch oxidierten Formen **[4]⁺** und **[2]⁺** abgebildet. Die kleinen Banden von **[4]⁺** bei 391, 411 und 477 nm sind

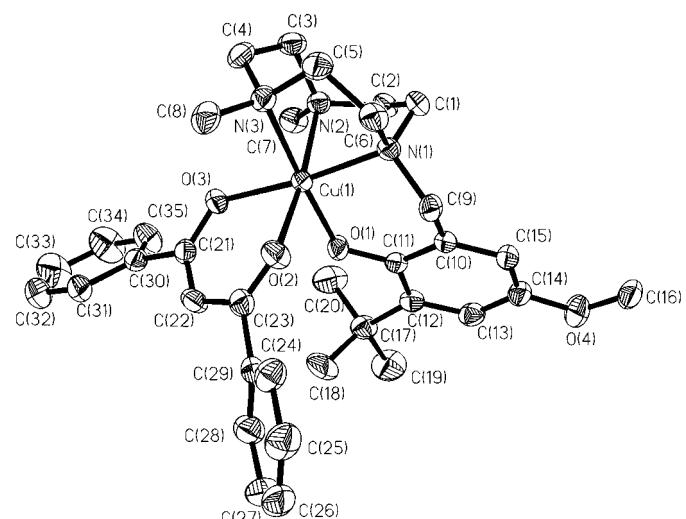


Abb. 4. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Cu(1)-O(1) 1.914(2), Cu(1)-O(2) 2.330(2), Cu(1)-O(3) 1.994(2), Cu(1)-N(1) 2.047(2), Cu(1)-N(2) 2.333(2), Cu(1)-N(3) 2.125(2), O(1)-C(11) 1.325(3), O(3)-C(21) 1.268(3), O(2)-C(23) 1.243(3), C(21)-C(22) 1.392(4), C(22)-C(23) 1.421(4), Cu(1)-O(1)-C(11) 129.2(2), N(3)-Cu(1)-O(1) 176.9(1), O(3)-Cu(1)-N(1) 173.7(1), O(2)-Cu(1)-N(2) 172.0(1).

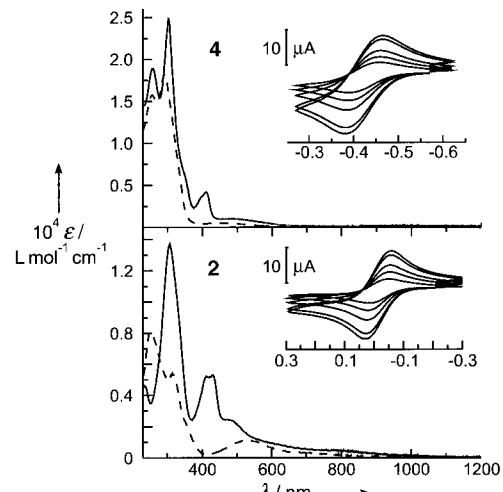


Abb. 5. UV/Vis-Spektren von **4** und **2** (unterbrochene Linien) sowie der elektrochemisch erzeugten oxidierten Formen **[4]⁺** und **[2]⁺** (durchgezogene Linien) in CH₂Cl₂. Die Einschübe zeigen die Cyclovoltammogramme von **4** und **2** in CH₂Cl₂ (0.10M [(*n*Bu)₄N]PF₆) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (50–500 mV s^{–1}). Angegeben sind die Potentiale E in V gegen Ferrocenium/Ferrocen (Fc⁺/Fc).

charakteristisch für das Phenoxyradikal. Das Resonanz-Raman (RR)-Spektrum von **[4]⁺** in CH₂Cl₂ ($\lambda_{exc}=413$ nm) zeigt die typische intensitätsstarke (C–O)-Valenzschwingung des Phenoxyls bei 1509 cm^{–1} und eine schwächere (C=C)-Valenzschwingung bei 1602 cm^{–1}.^[5] Die Energiedifferenz Δ dieser beiden Banden von 107 cm^{–1} beweist, daß das Phenoxyradikal an das Cu^{II}-Ion koordiniert ist.^[9] Für das freie Radikal 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenoxy ist $\Delta=79$ cm^{–1}.^[10] Ganz ähnliche UV-Vis- und RR-Spektren wurden für die Radikalkomplexe **[2]⁺** und **[3]⁺** erhalten. Die Komplexe **[2]⁺**, **[3]⁺** und **[4]⁺** enthalten also den gleichen, an Cu^{II} koordinierten Radikalliganden (L^{OCH_3})[·].

Wir haben die X-Band-EPR-Spektren der elektrochemisch erzeugten Radikalkomplexe **[2]·⁺**, **[3]·⁺** und **[4]·⁺** in gefrorener CH₂Cl₂-Lösung im Temperaturbereich 4–60 K aufgenommen. Lösungen von **[2]·⁺** zeigten mit Ausnahme eines schwachen Restsignals von **2** (<4 %) kein Signal. Das ist auch von Tolman et al.^[4] für **[1]·⁺** berichtet worden. Wir schließen daraus, daß **[1]·⁺** und **[2]·⁺** mit fünffach koordiniertem Cu^{II} einen diamagnetischen Grundzustand haben ($S=0$). Lösungen von **[3]·⁺** und **[4]·⁺** sind dagegen EPR-aktiv. Abbildung 6

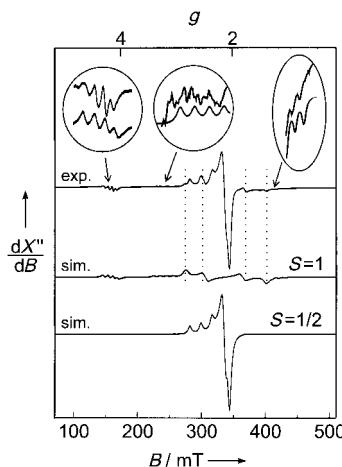


Abb. 6. X-Band-EPR-Spektrum von elektrochemisch erzeugtem **[3]·⁺** in CH₂Cl₂ (0.10 M [(nBu)₄N](PF₆)) bei 16 K. Meßbedingungen: Frequenz 9.6463 GHz, Leistung 100.6 μW, Modulationsamplitude 19.7 G, Modulationsfrequenz 100 kHz. Einzelheiten der Simulationen in Lit.^[11]. In den vergrößerten Spektrenausschnitten entspricht das obere Spektrum dem experimentellen und das untere dem simulierten.

zeigt das Spektrum von **[3]·⁺**. Neben einem Signal eines Cu^{II}-Folgeproduktes wird ein typisches Triplett-Spektrum mit Hyperfeinstruktur beobachtet.^[11] Aus der Temperaturabhängigkeit des Triplett-Signals wurde eine ferromagnetische Kopplung von $J = +16 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ($\mathcal{H} = -2JS_1S_2$; $S_1 = S_2 = 1/2$) ermittelt. Das Spektrum von **[4]·⁺** ist ähnlich, allerdings ist die Hyperfeinstruktur nicht aufgelöst.

Diese spektroskopischen Ergebnisse belegen, daß **[2]·⁺** einen ($S=0$)- und **[3]·⁺** und **[4]·⁺** einen ($S=1$)-Grundzustand haben, obwohl in allen drei Radikalkomplexen der gleiche Radikalligand (LOCH₃)[·] an ein Cu^{II}-Ion gebunden ist.

Ein Vergleich der Bindungs- (α) und Diederwinkel (β) im fünffach koordinierten **1**^[4] mit den entsprechenden Winkeln im sechsfach koordinierten **3** zeigt, daß der Winkel α sich nur wenig verändert (125.2° in **1** und 129.2° in **3**), wenn die Koordinationszahl von 5 auf 6 erhöht wird. Dagegen wird β um fast 10° von 27.4° in **1** auf 17.6° in **3** verkleinert. Diese strukturelle Änderung bewirkt – im Einklang mit obiger Analyse (Abb. 3) – offensichtlich den Wechsel des Vorzeichens der Austauschkopplung von antiferromagnetisch in **[1]·⁺** und **[2]·⁺** zu ferromagnetisch in **[3]·⁺** und **[4]·⁺**.

Experimentelles

Alle Verbindungen ergaben korrekte C,H,N-Analysen und Massenspektren. Die Verbindungen LOCH₃H und Na(LOCH₃) wurden nach Lit.^[9] synthetisiert.

2: Zu Na(LOCH₃) (0.37 g; 1.0 mmol), gelöst in einem THF/n-Pentan-Gemisch (40 mL, 3/1), wurde wasserfreies CuCl₂ (0.134 g; 1.0 mmol) gegeben und 1 h bei 20 °C gerührt. Reduktion des Lösungsmittelvolumens im Vakuum führte zur Kristallisation von violettem **2**; 0.21 g (47%).

3: Zu einer Lösung von Na(LOCH₃) (0.37 g; 1.0 mmol) in wasserfreiem CH₃OH (30 mL) wurde [Cu^I(NCC₃)₄](BF₄) (0.32 g; 1.0 mmol) in Gegenwart von Luft gegeben und 20 min bei 20 °C gerührt. Zur tiefvioletten Lösung wurde K[Ph₂acac] (0.26 g; 1.0 mmol) gegeben. Innerhalb weniger Minuten fiel ein braun-grüner Niederschlag von **3** aus. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/CH₃CN (1/1) ergab zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle; 0.28 g (44%).

4: Zu einer Lösung von Na(LOCH₃) (0.37 g; 1.0 mmol) in wasserfreiem CH₃OH (30 mL) wurde wasserfreies CuCl (0.099 g; 1.0 mmol) gegeben und 20 min in Gegenwart von Luft gerührt. Zu der braunen Lösung wurde K[Bu₂acac] (0.22 g; 1.0 mmol) gegeben und 10 min weiter gerührt. Nach tropfenweiser Zugabe von H₂O (5 mL) und anschließender Filtration fielen aus der Lösung innerhalb von 5 h braun-grüne Kristalle von **4** aus; 0.31 g (52%).

Physikalische Daten der Komplexe: UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): **2**: 252 (8.1×10^3), 315 (5.3×10^3), 532 (1.2×10^3); **3**: 254 (2.71×10^4), 334 (1.67×10^4), 358 (1.60×10^4); **4**: 256 (1.6×10^4), 293 (1.8 × 10⁴), 451(500); **[2]·⁺**: 236 (4.5×10^3), 308 (1.4×10^4), 413 (5.1×10^3), 431 (5.2×10^3), 485 (2.4×10^3); **[3]·⁺**: 270 (2.6×10^4), 304 (2.4×10^4), 352 (2.2×10^4), 412 (6.1×10^3); **[4]·⁺**: 259 (1.9×10^4), 303 (2.5×10^4), 347sh (6.4×10^3), 391 (3.2×10^3), 411 (4.0×10^3), 477(990).

Die Radikalkomplexe **[2]·⁺**, **[3]·⁺** und **[4]·⁺** wurden in CH₂Cl₂ (0.10 M [(nBu)₄N]PF₆) coulometrisch erzeugt. X-Band EPR-Spektren (CH₂Cl₂; 10 K; 9.45 GHz); g_x, g_y, g_z ($A_x = A_y, A_z = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$): **2**: 2.05, 2.05, 2.24 (20; 180); **3**: 2.05, 2.06, 2.26 (21.7; 176); **4**: 2.06, 2.07, 2.25 (0; 175).

Eingegangen am 12. September 1997 [Z10917]

Stichwörter: Bioanorganische Chemie • Kupfer • Oxidasen • Phenoxylkomplexe • Radikalionen

- [1] a) J. W. Whittaker in *Metalloenzymes Involving Amino Acid Residue and Related Radicals*, Vol. 30 (Hrsg.: H. Sigel, A. Sigel), Marcel Dekker, New York, **1994**, S. 315–360; b) P. F. Knowles, N. Ito in *Perspectives in Bio-inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: R. W. Hay, J. R. Dilworth, K. B. Nolan), Jai Press, London, **1993**, S. 207–244.
- [2] a) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Progr. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331; b) C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3409; c) O. Kahn, R. Prins, J. Reedijk, J. S. Thompson, *ibid.* **1987**, *26*, 3557.
- [3] N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87; b) *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1992**, *93*, 75; c) N. Ito, S. E. V. Phillips, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *J. Mol. Biol.* **1994**, *238*, 794.
- [4] a) J. A. Halfen, Y. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1687; b) J. A. Halfen, B. Jazdzewski, S. Mahapatra, L. M. Berrean, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8217.
- [5] A. Sokolowski, H. Leutbecher, T. Weyhermüller, R. Schnepf, E. Bothe, E. Bill, P. Hildebrandt, K. Wieghardt, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 444.
- [6] Weitere Cu^{II}-Phenoxyl-Modellkomplexe in Lösung: a) D. Zurita, I. Gautier-Luneau, S. Menage, J.-L. Pierre, E. Saint-Aman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 46; b) S. Itoh, S. Takayama, R. Arakawa, A. Furuta, M. Komatsu, A. Ishida, S. Takamuku, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1407.
- [7] Eine Ausnahme stellt ein Komplex dar, der das Phenoxylradikal in apicaler Position der quadratischen Pyramide des Cu^{II}-Polyeders hat.^[6a] Hier wird ein ($S=1$)-Grundzustand angenommen.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **3**: Braun-grüner Kristall ($0.42 \times 0.60 \times 0.49 \text{ nm}^3$); C₃₅H₄₅CuN₃O₄, $M=635.3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=15.407(3)$, $b=11.490(2)$, $c=18.438(4) \text{ Å}$, $\beta=101.69(3)^\circ$, $V=3196(1) \text{ Å}^3$, $Z=4$ bei 293(2) K; $\rho_{\text{ber.}}=1.32 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}}=0.726 \text{ mm}^{-1}$, semiempirische Absorptionskorrektur, Verfeinerung nach dem Voll-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F mit 6083 Reflexe.

xen mit $[I > 2\sigma(I)]$ und 388 Variablen, endgültige R -Werte: $R(F) = 0.037$ und $wR(F) = 0.091$. Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer aufgenommen. Die kristallographischen Daten wurden als „supplementary publication no. CCDC-100759“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] A. Sokolowski, J. Müller, T. Weyhermüller, R. Schnepp, P. Hildebrandt, K. Hildenbrand, E. Bothe, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8889.
- [10] R. Schnepp, A. Sokolowski, J. Müller, V. Bachler, K. Wieghardt, P. Hildebrandt, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[11] In der Ableitungsdarstellung (dX''/dB) wird das EPR-Spektrum (Abb. 6) scheinbar dominiert von einer Cu^{II} -Verbindung ($S = 1/2$). Die Intensität der Signale dieser Verbindung macht aber nur 10% des doppelt integrierten Gesamtsignals aus. Das eigentliche Oxidationsprodukt $[3]^{+}$ zeigt in einem breiten Feldbereich typische Resonanzen eines Triplet-Spektrums mit kleiner Nullfeldaufspaltung ($D < h\nu$), wie sie für Spinpaare ($S_1 = S_2 = 1/2$) beobachtet werden. Deutlich erkennbar sind Signale mit $\Delta m = 1$ unterhalb $g = 2$ (350–430 mT) und die charakteristischen Halbfeld-Übergänge mit $\Delta m = 2$ bei $g = 4$, die zudem eine klar aufgelöste Cu -Hyperfeinaufspaltung ($I = 3/2$) aufweisen. Das Spektrum wurde simuliert mit einem Spin-Hamilton-Operator für effektiven Spin $S = 1$ (Grenzfall starker Kopplung) und den Parametern $D = 0.086 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.13$, $g = (2.034, 2.021, 2.10)$ und $A = (20, 20, 100) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Umgerechnet auf den lokalen Spin des Cu^{II} -Ions ($S_i = 1/2$) erhält man mit den Methoden der Spinprojektion $a_{Cu} = (40, 40, 200) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{Cu} = (2.07, 2.04, 2.20)$, was in etwa den Werten des Cu^{II} in **3** entspricht. Das Spintriplett ist aufgrund von ferromagnetischer Kopplung offenbar Grundzustand von $[3]^{+}$, da die Signale bis 4 K beobachtet werden. Die Austauschaufspaltung $2J$ zwischen Triplet und (EPR-stillen) Singulett wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten (IT gegenüber T) durch Anpassung mit der Boltzmannfunktion $IT = \text{const.}(1 + \exp(2J/kT))^{-1}$ im Temperaturbereich 4–60 K bestimmt. Für I wurden die peak-to-peak-Amplituden der gemessenen Ableitungsspektren bei $g = 4$ eingesetzt, da für diese Resonanzen keine Überlagerungen mit den Signalen der Verunreinigung auftreten.

Synthese und Charakterisierung der ersten doppelt verbrückten Tetraselenafulvalenophane**

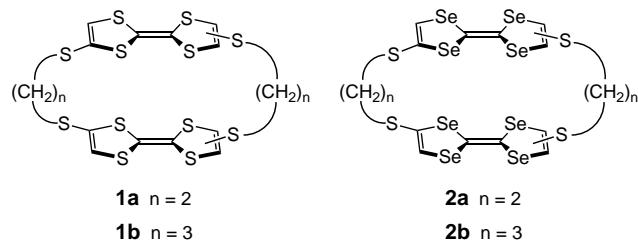
Kazuo Takimiya, Akinobu Oharuda,
Atsushi Morikami, Yoshio Aso und Tetsuo Otsubo*

Seit der Entdeckung des Tetrathiafulvalen-Tetracyano-*p*-chinodimethan-Komplexes (TTF-TCNQ) als erstes niederdimensionales organisches Metall^[1] wurden viele Derivate des TTF-Gerüsts untersucht, um noch leitfähiger organische Materialien zu entwickeln.^[2] Eine der grundlegenden Modifikationen ist dabei die Dimerisierung von TTF, die es ermöglicht, die Stöchiometrie der entstehenden Charge-

[*] Prof. Dr. T. Otsubo, Dr. K. Takimiya, A. Oharuda, A. Morikami, Prof. Dr. Y. Aso
Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering, Hiroshima University
Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739 (Japan)
Telefax: Int. +824/22-7191
E-mail: otsubo@ipc.hiroshima-u.ac.jp

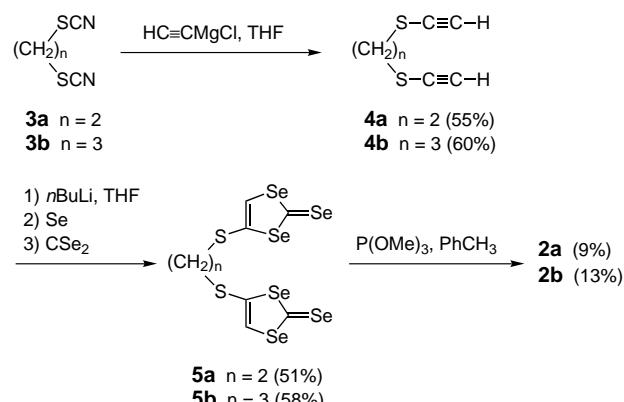
[**] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Education, Science, Sports and Culture of Japan unterstützt.

Transfer-Komplexe zu kontrollieren.^[3] Bis heute wurde folglich eine Vielzahl an dimeren TTFs synthetisiert und charakterisiert.^[4] Darunter sind die Tetrathiafulvalenophane (TTF-Phane) besonders interessant, da in diesen Systemen die beiden TTF-Einheiten eine einzigartige Sandwichstruktur annehmen können, was effektive Wechselwirkungen zwischen den Einheiten ermöglicht.^[5, 6] Wir entdeckten, daß die TTF-Phane **1** besonders gute Elektronendonoren sind und



leitfähige Radikalaktionensalze bilden. Die guten Leitfähigkeiten lassen sich auf starke intra- und intermolekulare nicht-bindende Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen der TTF-Einheiten zurückführen.^[6] Da die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen Selenatomen im allgemeinen effektiver sind als die zwischen Schwefelatomen, sollten Tetraselenafulvalenophane (TSF-Phane) bessere Elektronendonoren als TTF-Phane sein. Nach unserem Wissen wurden TSF-Phane bisher noch nicht beschrieben. Wir stellen hier Synthese und Eigenschaften der ersten zweifach verbrückten TSF-Phane (**2**) vor.

Die Synthese erfolgte in drei Stufen (Schema 1). Der Schlüsselschritt ist dabei der leichte Zugang zu den verbrückten Vorstufen **5**, die wir über unsere kürzlich verbesserte



Schema 1. Synthese der TSF-Phane **2a** und **2b**.

Synthesemethode für 1,2-Dihydro-1,3-diselenol-2-selone herstellen konnten.^[7] Die Reaktion der Dithiocyanate **3** mit Ethinylmagnesiumchlorid lieferte die Bis(ethinylthio)alkane **4**, die mit Butyllithium in THF zweifach metalliert und anschließend zuerst mit Selenpulver und dann mit Kohlenstoffdiselenid zu **5a** und **5b** in mittelmäßigen Ausbeuten (51 bzw. 58 %) umgesetzt wurden. Die anschließende Kupplungsreaktion, in der die Verbindungen **5** mit Trimethylphosphit in einer siedenden Toluollösung umgesetzt wurden, ergab die gewünschten TSF-Phane **2a** und **2b** in Ausbeuten von 9 bzw. 13 %.