

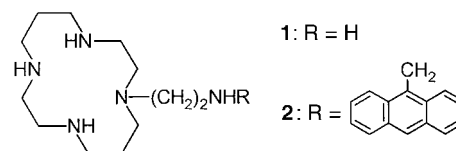
- [7] Die publizierten Daten<sup>[2, 3]</sup> von Eleuthosid (A und B) und Eleutherobin sind bezüglich der absoluten Stereochemie des Kohlenhydratrests nicht eindeutig. Bei der Totalsynthese<sup>[4]</sup> wurde nicht explizit auf die ebenfalls mögliche, hier vorgestellte Struktur (*neo*-Eleutherobin) eingegangen.
- [8] Nach den Regeln der Kohlenhydratnomenklatur beziehen sich die Präfixe  $\alpha$  und  $\beta$  in der Arabinose-Serie auf das konfigurate Verhältnis zwischen C-1 und C-4 des Pyranosids. Zur Nomenklatur der Kohlenhydrate siehe: A. D. McNaught, *Carbohydr. Res.* **1997**, 197, 1. Im Zusammenhang mit den hier gezeigten Strukturen entspricht  $\alpha$  dem äquatorialen und  $\beta$  dem axialen Anomer.
- [9] Für ein interessantes Beispiel einer metallorganischen [(Tetrahydropyran-2-yl)oxy]methyl-Verbindung siehe: D. K. Hutchinson, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4930.
- [10] a) W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3033. Übersichtsartikel: b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508; c) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803; c) K. Ritter, *ibid.* **1993**, 735.
- [11] a) M. Kosugi, T. Sumiya, T. Ogata, H. Sano, T. Migita, *Chem. Lett.* **1984**, 1225; b) A. Majeed, Ø. Antonsen, T. Benneche, K. Undheim, *Tetrahedron* **1989**, 45, 993; c) G. K. Cook, W. J. Hornback, C. L. Jordan, J. H. McDonald III, J. E. Munroe, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 582; d) J. P. Férézou, M. Julia, Y. Li, W. Liu, A. Pancrazi, *Synlett* **1991**, 53.
- [12] Für einen selektiven Alkyltransfer, der durch eine intramolekulare Koordination am Zinn ermöglicht wird, siehe: E. Vedejs, A. R. Haight, W. O. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6556.
- [13] a) R. J. Ferrier, R. W. Hay, N. Vethaviasar, *Carbohydr. Res.* **1973**, 27, 5; b) P. J. Garegg, C. Henrichson, T. Norberg, *ibid.* **1983**, 116, 162; c) H. Lönn, *ibid.* **1985**, 139, 105, 115.
- [14] a) D. Seebach, N. Meyer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 438. Wir synthetisierten die Stannylmethylarabinside (**19**, **20** etc.) auch durch Alkylierung der anomeren Hydroxygruppe mit Tributylstannylmethyljodid analog zu der Methode von Schmidt: b) R. R. Schmidt, M. Reichrath, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 466; c) R. R. Schmidt, *ibid.* **1986**, 98, 213 bzw. **1986**, 25, 212. Zur Herstellung des Alkylierungsreagens siehe: d) S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, J. C. Dewan, *Organometallics* **1989**, 8, 1593; e) D. E. Seitz, J. J. Carroll, C. P. Cartaya M., S-H. Lee, A. Zapata, *Synth. Commun.* **1983**, 13, 129.
- [15] a) Lit.<sup>[1a]</sup>; b) H. Mawlawi, M. C. Monje, A. Lattes, M. Rivière, *J. Heterocycl. Chem.* **1992**, 29, 1621.
- [16] **1**:  $[\alpha]_D^{23} = -73.2$  ( $c = 0.17$  in MeOH). Literaturwerte:  $[\alpha]_D^{25} = -49.3$  ( $c = 3.0$  in MeOH)<sup>[3b]</sup> und  $-67.0$  ( $c = 0.2$  in MeOH).<sup>[4a]</sup>
- [17] **29**:  $[\alpha]_D^{25} = +44.5$  ( $c = 0.09$  in MeOH).

## Steuerbare Intramolekularbewegungen mit Fluoreszenzeffekt bei einem Metall-Skorpionatkomplex

L. Fabbrizzi,\* M. Licchelli, P. Pallavicini und L. Parodi

Es gibt molekulare Systeme mit beweglichen Einheiten, deren Position durch externe Einflüsse (Zugabe von Ionen, Änderung des Redoxpotentials, Belichtung) beeinflusst werden kann. Die neuesten Beispiele dafür aus der supramolekularen Chemie sind Rotaxane vom  $\pi$ -Donor-Acceptor-Typ, deren Rad auf chemischen oder elektrochemischen Befehl<sup>[11]</sup> hin an zwei verschiedenen Haltepunkten stoppen kann, sowie Kupfercatenatkomplexe, in denen der  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Übergang eine Halbdrehung eines der Ringe triggern kann.<sup>[2, 3]</sup> Systeme dieses Typs kann man als Mikromaschinen ansehen, vielversprechende Werkzeuge für die Datenverarbeitung und -speicherung auf molekularer Ebene.<sup>[4]</sup> Die Verknüpfung einer schnellen und reversiblen Molekularbewegung mit der Erzeugung eines definierten Signals scheint ein nützlicher Schritt auf diesem Weg zu sein.

Wir berichten hier über ein molekulares System aus kovalent gebundenen Komponenten, dessen beweglicher Teil ein lichtemittierendes Fragment enthält und reversibel durch pH-Wert-Änderung in eine von zwei topologisch definierten Positionen gebracht werden kann. Nur in einer der beiden Positionen ist der angeknüpfte Lumophor aktiv. So wird die pH-gesteuerte Intramolekularbewegung durch Aktivierung oder Desaktivierung der Lichtemission direkt meßbar und kann sogar sichtbar gemacht werden. Das Grundgerüst besteht aus dem Nickel(II)-Komplex des 14gliedrigen Tetra-

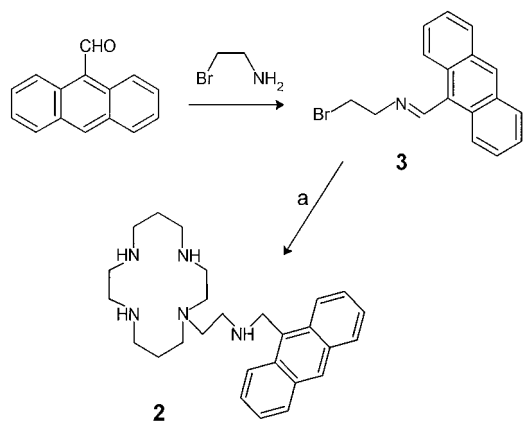


aza-Makrocyclus **1**, der eine Alkylaminseitenkette enthält. Verbindungen dieses Typs kombinieren die Steifheit und Inertheit eines metallbindenden makrocyclischen Rings mit der Flexibilität und Labilität einer freien Seitenkette.<sup>[5]</sup> In saurer Lösung wird die protonierte Alkylaminseitenkette durch elektrostatische Abstoßung vom Ring weggedrückt; mit zunehmendem pH-Wert wird das Stickstoffatom deprotoniert und koordiniert dann an eine der freien axialen Positionen des Metallzentrums. Diese reversible Molekularbewegung kann visuell und spektrophotometrisch verfolgt werden: Der protonierte Metallkomplex ist gelb ( $\lambda_{\text{max}} \approx 450$  nm; quadratisch-planar, low-spin), die deprotonierte Form aber blauviolett (d-d-Banden bei ca. 350 und 525 nm im sichtbaren Spektrum; oktaedrisch, high-spin). Funktionalisierte Makrocyclen wie **1** werden als Skorpionanden be-

[\*] Prof. L. Fabbrizzi, Dr. M. Licchelli, Dr. P. Pallavicini, Dr. L. Parodi  
Dipartimento di Chimica Generale, Università di Pavia  
Via Taramelli 12, I-27100 Pavia (Italien)  
Fax: (+39) 382-528544  
E-mail: fabbrizz@ipv36.unipv.it

zeichnet wegen des „Molekülstachels“, der das chelatisierte Metallatom von oben her „ansticht“.<sup>[6]</sup> Die Veränderung des pH-Wertes in einem geringen Intervall ( $pK_A \pm 1$ ) läßt die Seitenkette von einer Position in die andere schwingen.

Auf dem in Schema 1 dargestellten Weg wurde ein Anthracenfragment über eine Methylengruppe an die Skorpionand-Ethylaminseitenkette gebunden, wodurch **2** erhalten



Schema 1. Synthese von **2**. a) 1. Cyclam (Überschuß), 2.  $\text{NaBH}_4$ .

wurde. Dieses bezeichnen wir im folgenden als B-L-An, wobei B dem Makrocyclus, L der Alkylaminseitenkette und An dem Fluorophor entspricht. Spektrofluorimetrische Titrations in MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$  (4/1) wiesen auf einen zweistufigen Prozeß hin (Abb. 1): Anfangs ist die Fluoreszenz der pro-

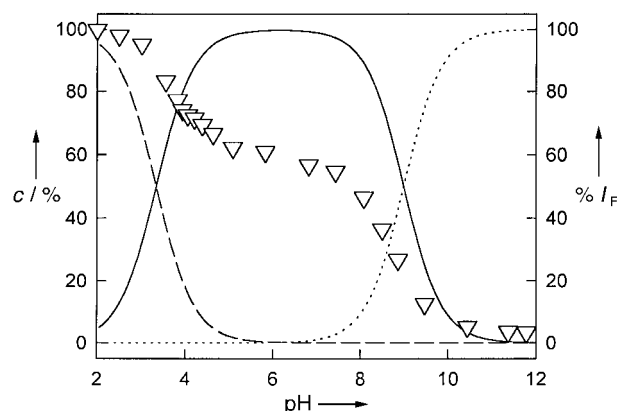


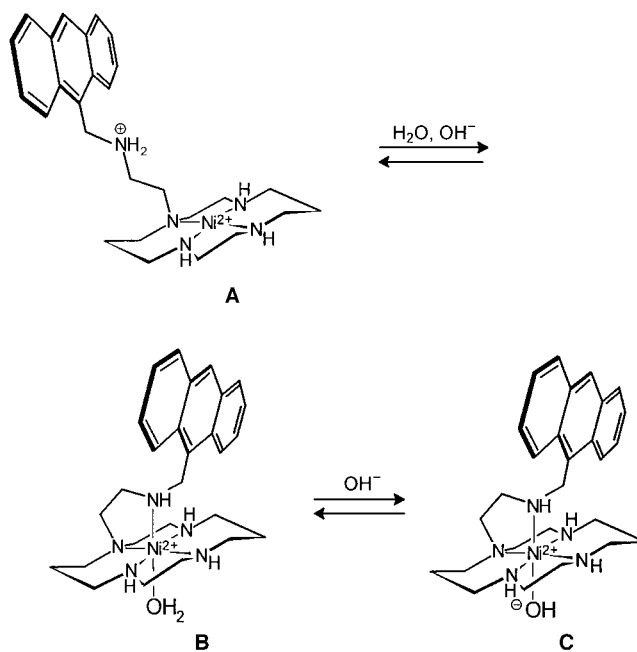
Abb. 1. Verteilungskurven (Linien) der drei  $\text{Ni}^{II}$ -Komplexe von **2** in MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$  (4/1) und pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität  $I_F$  der gleichen Lösung (Dreiecke).

tonierten Form maximal. Bei Zugabe von einem Äquivalent  $\text{OH}^-$  sinkt die Fluoreszenzintensität  $I_F$  auf 60%. Die Zugabe von einem weiteren Äquivalent Base löscht die Fluoreszenz des Anthracenfragments vollständig. Durch anschließende Zugabe von zwei Äquivalenten Säure in zwei Schritten kann die Fluoreszenz auf 60 und 100% wiederhergestellt werden.

Die nichtlineare Kleinste-Fehlerquadrate-Analyse der Daten der potentiometrischen Titration ergibt, daß im pH-Bereich von 2–12 drei Spezies im Gleichgewicht vorliegen. Die Spezies im stark sauren Bereich ( $\text{pH} \leq 2$ ) hat eine bei 460 nm zentrierte Absorptionsbande, typisch für eine qua-

dratisch-planare Low-spin- $\text{Ni}^{II}$ -Verbindung. Das weist darauf hin, daß die Aminseitenkette protoniert ist und nicht an das Metallzentrum koordiniert (Bezeichnung  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$ ). Oberhalb pH 3 wird das Proton abgespalten, die Bande bei 460 nm verschwindet, und eine neue tritt bei 530 nm auf. Diese Bande ist typisch für oktaedrische High-spin- $\text{Ni}^{II}$ -Komplexe (die bei 350 nm erwartete Bande wird durch die starke Absorption der An-Einheit überdeckt). Daraus ergibt sich, daß oberhalb von pH 3 die Ethylammoniumseitenkette deprotoniert wird und apical an das Metallzentrum koordiniert; ein Wassermolekül nimmt die gegenüberliegende axiale Position ein und vervollständigt damit die oktaedrische Koordinationssphäre.

Zwischen pH 4 und 8 liegt überwiegend die Spezies  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  vor. Bemerkenswert ist hier, daß wegen des günstigen Einflusses der Metall-Ligand-Wechselwirkung der  $pK_{A1}$ -Wert für die Deprotonierung der Alkylammoniumseitenkette in der  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$ -Form ( $3.34 \pm 0.02$ ) deutlich niedriger liegt als im Referenzsystem Propyl(anthracen-9-yl-methyl)amin ( $\text{AnCH}_2\text{NHC}_3\text{H}_7$ ,  $pK_A = 8.91 \pm 0.02$  bei gleichen Meßbedingungen). Bei höherem pH-Wert findet eine weitere Deprotonierung statt ( $pK_{A2} = 8.99 \pm 0.02$ ). Da bei den d-d-Übergängen im Absorptionsspektrum keine Veränderung festgestellt wird, ist vermutlich das axial gebundene Wassermolekül betroffen, so daß  $[\text{Ni}^{II}(\text{B-L-An})(\text{OH})]^+$  entsteht. Oberhalb pH 10 liegt nur noch eine Spezies vor. Die stereochemischen Aspekte des dreistufigen Gleichgewichts sind in Schema 2 dargestellt. Die Strukturen der drei



Schema 2. Protonierungs/Deprotonierungs-Gleichgewichte beim Skorpionat-Komplex

Moleküle entnehmen wir semiempirischen Rechnungen (PM3-Übergangsmetalle, Spartan-Programmpaket).

Die Ergebnisse der spektrophotometrischen Titrations ( $I_F$  gegen pH) sind in Abbildung 1 in einem Verteilungsdiagramm zusammengefaßt. Dabei sieht man, daß der Komplex

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$  bei  $\text{pH} \leq 2$  maximale Emission aufweist.<sup>[7]</sup> Der gemessene  $I_{\text{F}}$ -Wert ist zehnmal niedriger als im Referenzsystem  $\text{AnCH}_2\text{NH}_2^+\text{C}_3\text{H}_7$  im gleichen Medium. Die geringere Emission muß wahrscheinlich dem  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrum zugeschrieben werden: Besonders ein gelegentliches Abknicken des aliphatischen Linkers kann den Fluorophor in den Bereich von van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum bringen, was dann zu beträchtlicher Schwächung des angeregten Fluorophors führt.<sup>[8]</sup> Bei  $\text{pH} > 4$  wird der Seitenarm deprotoniert und schwingt zum Metallzentrum herüber, wodurch sich der Komplex  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  bildet. Mit diesem Vorgang ist eine Verminderung der Fluoreszenz verbunden: die Intensität  $I_{\text{F}}$  verringert sich auf 60% des in saurer Lösung gemessenen Werts.

Die Ursache der Emissionsabnahme, die bei  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$  und auch bei  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  auftritt, läßt sich durch spektrophotometrische Untersuchungen bei 77 K klären. Dabei stellten wir fest, daß glasartig erstarrte ethanolsche Lösungen von  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$  oder  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  keine Fluoreszenzsteigerung aufweisen, was auf einen Energietransferprozeß (ET) hindeutet. Wir weisen darauf hin, daß das  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ion halbgefüllte d-Niveaus niedriger Energie hat, die für einen kombinierten Elektronenaustausch-ET-Prozeß geeignet erscheinen; außerdem ist im Komplex  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  der gelegentliche Kontakt zwischen  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und dem  $\text{An}^*$ -Fragment bevorzugt, während in der protonierten Form  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$  der Metall-Fluorophor-Abstand deutlich kleiner ist. Speziell der Abstand zwischen dem  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ion und dem an den Linker gebundenen Anthracen-C-Atom beträgt nach Molecular-modeling-Rechnungen nur 4.4 Å in  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (in  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$ : 7.7 Å). Das läßt den gelegentlichen Metall-Fluorophor-Kontakt und einen damit verbundenen doppelten Elektronenaustausch bei Spezies **B** (Schema 2) günstiger erscheinen und erklärt die Abnahme des  $I_{\text{F}}$ -Werts auf 60%.

Bei  $\text{pH} \geq 10$  wird das axial gebundene Wassermolekül deprotoniert: Dieser einfache Vorgang führt zur vollständigen Fluoreszenzlöschung.<sup>[9]</sup> Auch hier erschließen sich Details dieses Vorgangs aus spektrophotometrischen Studien bei 77 K. Besonders wenn man eine ethanolsche Lösung von  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{OH})]^{+}$  bei dieser Temperatur einfriert, steigt die Fluoreszenzintensität auf den Wert an, den man unter gleichen Bedingungen bei der  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -Form feststellt. Daraus schließen wir, daß bei Raumtemperatur ein Elektronentransfer-Prozeß einen merklichen zusätzlichen Beitrag zum Löschen des photoangeregten Zustand des Anthracenfragments liefert.

Der Elektronentransfer kann entweder auf einen  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{An}^*$ - oder auf einen  $\text{An}^* \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ -Prozeß zurückgeführt werden. Die Koordination durch einen Tetraaza-Makrocyclen und besonders durch einen Skorpionanden begünstigt die Oxidation von  $\text{Ni}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ni}^{\text{III}}$ , und weitere Fluoreszenzlöschung kann durch einen  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{An}^* \cdot \text{eT}$ -Prozeß bewirkt werden. Besonders die Abnahme der elektrischen Ladung aufgrund der axialen Koordination des Hydroxidions könnte den  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Zustand begünstigen und damit den  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{An}^* \cdot \text{eT}$ -Prozeß anregen. Ein  $\text{An}^* \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ -Elektronentransfer erscheint wenig wahrscheinlich, denn eine Reduktion von  $\text{Ni}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ni}^{\text{I}}$  würde durch die mit der Hydroxidkoordination verbundene Ver-

minderung der elektrischen Ladung nicht begünstigt. Die starke Abnahme der Emission bei  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{OH})]^{+}$  rührt also sowohl von Energie- als auch von Elektronentransfer-Prozessen am Metallzentrum her.

Das hier vorgestellte Metallsorpionat ist ein molekulares Mehrkomponentensystem, dessen beweglichen Teil (die Alkylaminseitenkette) wir durch Veränderung des pH-Werts als externer Parameter zwischen zwei Positionen, dem Metallzentrum und einer davon entfernten Stelle, hin- und herbewegen können. Die Auslenkung der Seitenkette über die Ebene des makrocyclischen Rings wird durch eine pH-Wert-Erhöhung induziert und durch ein Teillöschen der Fluoreszenz des Fluorophors nachgewiesen. Eine weitere Erhöhung des pH-Werts verändert die Lage der Seitenkette nicht mehr, aber verringert die Emission weiter. Die meisten der bisher bekannten Fluoreszenz-Schalter können nur zwei Zustände einnehmen: an oder aus.<sup>[10, 11]</sup> Systeme mit mehrstufigen Emissionszuständen sind seltener, zum Beispiel gehören 2-Naphthol<sup>[12]</sup> und ein Zinn(IV)-Komplex eines funktionalisierten Porphyrins<sup>[13]</sup> dazu. Der Ligand **2** kann also für einen neuartigen Stark/schwach/aus-Fluoreszenzschalter, der mechanisch gesteuert wird, verwendet werden.

### Experimentelles

**3** wurde durch Reaktion von 2-Bromethylamin mit einer stöchiometrischen Menge an 9-Anthracencarbaldehyd in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert, zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus *n*-Hexan/Diethylether (1/1) umkristallisiert, Ausbeute 45%. Korrekte C,H,N-Analyse.

**2**: 0.48 g (2.4 mmol) Cyclam wurden in heißem Toluol aufgelöst, und 0.14 g **3** (0.45 mmol) wurden zugegeben. Die Lösung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ammoniumsalze des nicht umgesetzten Cyclams wurden abfiltriert, und die klare Lösung wurde mit 0.1 M NaOH extrahiert, um das restliche Cyclam zu entfernen. Die getrocknete Lösung wurde filtriert und eingedampft. Der verbliebene gelbe, ölige Rückstand wurde in 20 mL EtOH gelöst und mit einem Überschuß an  $\text{NaBH}_4$  reduziert. Man erhielt **2** als hellgelbes Öl, Ausbeute (bezogen auf **3**) 70%. MS (ES):  $m/z$ : 434  $[\text{M} + \text{H}^+]$ . NMR-Spektren waren mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang.

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{2})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 150 mg **2** (0.35 mmol) wurden in 30 mL EtOH gelöst, eine stöchiometrische Menge einer wäßrigen 0.55 M  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung wurde zugegeben. Die Mischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, dann zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Man erhielt  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{2})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als hellbraunen Feststoff in 63% Ausbeute. Korrekte C,H,N-Analyse. MS (ES):  $m/z$ : 590 (M- $\text{ClO}_4$ ).

Eingegangen am 11. Juni,  
veränderte Fassung am 7. November 1997 [Z 10535]

**Stichwörter:** Elektronentransfer • Fluoreszenz • Makrocyclen • Molekulare Schalter • Nickel

- [1] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133.
- [2] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9399.
- [3] D. J. Cárdenas, A. Livoreil, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11980.
- [4] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1301.
- [5] T. A. Kaden, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 121, 157.

- [6] P. Pallavicini, A. Perotti, B. Seghi, L. Fabbrizzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5139.
- [7] Die Quantenausbeute für  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$  beträgt 0.083 in EtOH (für reines Anthracen: 0.27).
- [8] Die isolierte Komponente  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]^{2+}$  unterdrückt die Emission der Referenzverbindung  $\text{AnCH}_2\text{NH}_2^+\text{C}_3\text{H}_7$  in wäßrigem MeCN entsprechend einem bimolekularen Prozeß. Zur Reduzierung von  $I_F$  auf 10% sind 4500 Äquiv.  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]^{2+}$  erforderlich. Dies verdeutlicht den „Chelateffekt“ des aliphatischen Linkers, der intramolekulare Metall-Fluorophor-Stöße bei  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-LH}^+-\text{An})]^{3+}$  begünstigt.
- [9] Einer der Gutachter schlug vor, daß sich bei  $\text{pH} \geq 10$  eine Verbindung der Art  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{OH})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})]^{3+}$  bilden könnte: In diesem zweikernigen Komplex koordinieren beide Cyclameinheiten jeweils *cis*, und der Hydroxoligand verbrückt die beiden  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentren. Obwohl bei Übergangsmetallkomplexen in basischer Lösung oft Hydroxobridgen vorkommen, kann dies hier ausgeschlossen werden, denn das vollständige Löschen der Fluoreszenz erfordert die Zugabe von 2 Äquiv.  $\text{OH}^-$ , während zur Bildung des zweikernigen Komplexes  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{OH})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})]^{3+}$  nur 1.5 Äquiv. erforderlich wären. Außerdem waren die Ergebnisse der potentiometrischen Titration nicht gut mit  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{OH})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})]^{3+}$  anstatt  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{B-L-An})(\text{OH})]^+$  vereinbar.
- [10] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- [11] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197.
- [12] W. Klöpffer, *Adv. Photochem.* **1977**, *10*, 312.
- [13] R. Grigg, W. D. J. A. Norbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1298.

## Diazapentadienide der Erdalkalimetalle: Struktur von $[\text{Ba}_2\{(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})\}_3\{(\text{SiMe}_3)_2\text{N}\}]^{**}$

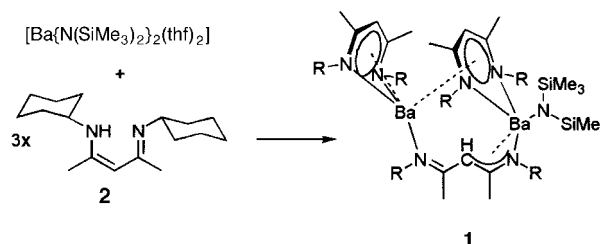
William Clegg, Simon J. Coles, Elaine K. Cope und Francis S. Mair\*

Dr. Ronald Snaith zum 50. Geburtstag gewidmet

Das Interesse, Bariumionen zur Gasphasenabscheidung (CVD) supraleitender Oxide in eine kovalente Umgebung einzubinden, stimuliert Untersuchungen zur Koordinationschemie dieses Metalls. Als Liganden wurden  $\beta$ -Diketonate am häufigsten eingesetzt,<sup>[1]</sup> gefolgt von substituierten Cyclopentadienyl-Liganden.<sup>[2]</sup> Tatsächlich basiert das derzeitige Wissen über die Strukturen der Organometallverbindungen des Bariums praktisch nur auf seinen Cyclopentadienyl-

Komplexen (sowie auf Indenyl- und Fluorenyl-Komplexen).<sup>[2, 3]</sup> Wir beschlossen, Diazapentadienyl(DAP)-Liganden<sup>[4]</sup> zu nutzen, um mononukleare Bariumverbindungen für die CVD zu erhalten. Diese Liganden sind den  $\beta$ -Diketonaten ähnlich, aufgrund unserer früheren Arbeiten über DAP-Lithium-Komplexe<sup>[4]</sup> schlossen wir jedoch, daß DAP-Liganden zwei Metalle weniger wahrscheinlich verbrücken würden. Außerdem nahmen wir an, daß DAP-Liganden den Pentadienylen<sup>[5]</sup> ähnlich sind und so – zusätzlich zu der 1996 publizierten Charakterisierung eines 2-Pyridylphenylmethanbarium-Komplexes<sup>[6]</sup> – die Barium-Organometallchemie erweitern könnten, die bisher hauptsächlich durch Komplexe mit  $\pi$ -gebundenen 5-Ringen bestimmt wird.

Die in Schema 1 gezeigte Reaktion ergab kleine Kristalle des Komplexes **1**. Die Strukturaufklärung von **1** durch Synchrotronröntgenstrahlungs-Experimente<sup>[7]</sup> lieferte die ersten



Schema 1. Synthese von **1**. R = Cyclohexyl.

Strukturinformationen über Erdalkalimetall-Komplexe mit DAP-Liganden.<sup>[8]</sup> Dieser vielseitige Ligand<sup>[4]</sup> zeigt in dem zweikernigen Komplex **1** insgesamt *drei* verschiedene Bindungsarten, wovon zwei neuartig sind.

Der Komplex enthält einen endständigen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden aus dem Edukt.<sup>[9]</sup> Es ist erstaunlich, daß die Amido-Einheit, die sonst häufig als Brückenligand fungiert, hier endständig auftritt. Die Brückenfunktion übernehmen zwei DAP-Liganden in einer noch nie dagewesenen Weise (Abb. 1).<sup>[10]</sup> Ein Ligand komplexiert chelatartig Ba1

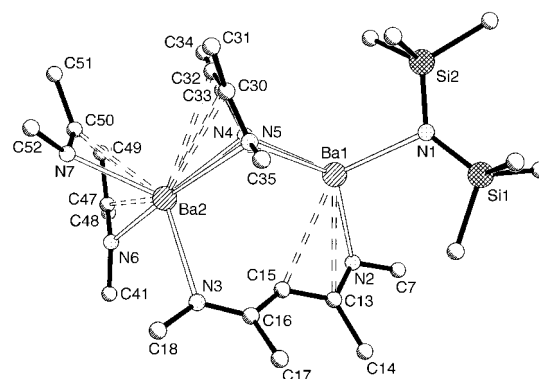


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und ohne Methylenkohlenstoffatome der Cyclohexylgruppen). Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ba1-N1 2.613(4); Ba1-N2 2.703(4); Ba1-N4 2.829(4); Ba1-N5 2.841(4); Ba1-C15 3.125(5); Ba1-C13 3.192(5); Ba2-N6 2.689(4); Ba2-N4 2.860(4); Ba2-N3 2.873(4); Ba2-N5 3.108(4); Ba2-C50 3.161(5); Ba2-C49 3.202(5); Ba2-C30 3.210(5); Ba2-C47 3.244(5); Ba2-C32 3.345(5); Ba2-C33 3.408(5); N2-C13 1.327(7); N3-C16 1.317(6); N4-C30 1.335(7); N5-C33 1.317(6); N6-C47 1.313(7); N7-C50 1.321(6); C13-C15 1.425(7); C15-C16 1.424(7); C30-C32 1.429(7); C30-C33 1.423(7); C47-C49 1.426(8); C49-C50 1.416(7).

[\*] Dr. F. S. Mair, E. K. Cope  
Department of Chemistry, UMIST  
PO Box 88, Manchester, M60 1QD (Großbritannien)  
Fax: (+44) 161-236-7677  
E-mail: frank.mair@umist.ac.uk

Prof. W. Clegg  
Department of Chemistry, University of Newcastle  
Newcastle upon Tyne, NE17RU (Großbritannien)  
Dr. S. J. Coles  
The Royal Institution of Great Britain  
London, WA4 4AD (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken The Associated Ocel Company (F.S.M.), UMIST (F.S.M., E.K.C.), EPSRC und CCLRC (W.C., S.J.C.) und dem European Social Fund (E.K.C.) für finanzielle Unterstützung sowie Dr. S. Cooke von The Associated Ocel Company für hilfreiche Diskussionen.