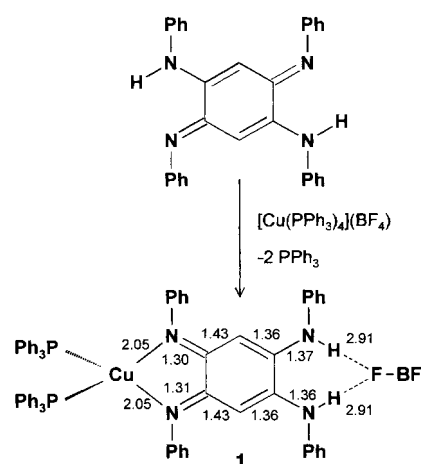


wird über die Untersuchung von π -Wechselwirkungen bei Metall-acetylenen berichtet.

- [7] a) K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11 353–11 357; B. Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2288–2290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2150–2152; B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958–964; b) J. L. Atwood, T. Fjeldberg, M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, R. Shakir, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1163–1165.
- [8] D. B. Grotjahn, T. C. Pesch, J. Xin, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12 368–12 369.
- [9] a) Über spektroskopische Details von NaCCH wurde in Lit. [9b] berichtet. Hier berichten wir über korrigierte Daten, die den Schwingungsgrundzustand genau zuordnen. Darüber hinaus wurden Daten über den angeregten Zustand von LiCCH erhalten, hierüber wird separat berichtet werden; b) B.-Z. Li, L. M. Ziurys, *Astrophys. J.* **1997**, *482*, L215–L217.
- [10] L. M. Ziurys, W. L. Barclay, Jr., M. A. Anderson, D. A. Fletcher, J. W. Lamb, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 1517–1522.
- [11] V. Sawitsch, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, *119*, 182–185.
- [12] Die in Tabelle 1 aufgeführten Fehler sind statistische Fehler (3σ). Die Abweichungen $\nu_{\text{beob.}} - \nu_{\text{ber.}}$ betragen bei Verwendung von fünf Parametern in der Regel weniger als 75 kHz.
- [13] W. Gordy, R. L. Cook, *Molecular Spectra*, Wiley, New York, **1984**, S. 691.
- [14] a) Experimentell ermittelte Werte: M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendeman, D. A. Ramsay, F. J. Lovas, W. J. Lafferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 619–721; b) Diskussion von Theorie und Experiment: R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 85–124.
- [15] D. J. DeFrees, B. A. Levi, S. K. Pollack, W. J. Hehre, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4085–4089.

Elektronenstrukturen (mit häufig nicht eindeutig formulierbaren Oxidationsstufen),^[4] sei es wegen ihres Anwendungspotentials in der Molekularbiologie^[5] oder ihres möglichen Vorkommens in Enzymen.^[6] Bei kupferabhängigen Amin-Oxidasen wechselwirkt das redoxaktive Metallzentrum mit einem funktionalisierten „Topachinon“-Liganden, der durch Modifizierung einer Tyrosinseitenkette entsteht.^[7–9] Da dieses Topachinon mit Amins substraten unter Bildung von Chinon-iminzwischenstufen reagiert,^[6, 8, 9] haben wir Versuche zur Reaktion von Kupferverbindungen mit dem bifunktionellen Azopheninliganden durchgeführt.

Die Umsetzung von Azophenin mit $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)$ in Aceton oder Dichlormethan liefert den Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{ap})](\text{BF}_4)$ **1** (Schema 1).^[10] Der Komplex ist gut in



Schema 1. Synthese von **1** aus ap. Das Bindungsmuster ist durch die angegebenen Bindungslängen [Å] belegt.

Eine koordinationsinduzierte 1,4 → 1,2-Chinondiimin-Isomerisierung**

Jochen Rall, Andreas F. Stange, Klaus Hübler und
Wolfgang Kaim*

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Azophenin (2,5-Diamino-1,4-benzochinondiimin, ap) ist eine lange bekannte *para*-chinoide Verbindung, die auf verschiedenen Wegen aus Anilin erhalten werden kann.^[1] Obwohl Azophenin den zunehmend genutzten Bis-Chelatliganden vom 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon-Typ ähnelt,^[2] blieb seine Koordinationschemie bislang unerforscht.^[3] Dies ist umso frappierender, als Metallkomplexe chinoider Verbindungen mit O- und N-Donorfunktionen in jüngster Zeit häufig untersucht worden sind, sei es wegen ungewöhnlicher

Aceton, Dichlormethan und Alkoholen löslich, unlöslich jedoch in Kohlenwasserstoffen. Nicht umgesetztes Azophenin kann daher säulenchromatographisch abgetrennt werden. Die Umsetzung von ap mit zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)$ lieferte ebenfalls **1** und keinen Zweikernkomplex.

Einkristalle von **1** wurden aus Aceton/Pentan erhalten und kristallographisch untersucht;^[11] in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten kristallisiert **1** mit drei Molekülen Aceton je Formeleinheit. Die Verfeinerung der Molekülstruktur läßt zwei bemerkenswerte Aspekte erkennen (Abb. 1):

1) Das vierfach koordinierte Kupfer(II)-Zentrum wird chelatartig durch zwei *ortho*-Chinondiimin-Stickstoffdonoratome gebunden; die Längen der C=N- (Standardabweichungen ≤ 0.006 Å) und einiger weiterer ausgewählter Bindungen von **1** sind in Schema 1 aufgeführt. Offenbar ist der Ligand von der energie günstigeren *para*-Chinondiimin-Form^[12] zur energiereicheren *ortho*-Form isomerisiert, um die Chelatkomplexbildung zwischen dem π -elektronenreichen Metallzentrum und dem *ortho*-Chinondiimin-Liganden, der ein starker π -Acceptor ist,^[4b,c, 13] zu ermöglichen.^[14] Dies bedingt eine Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Absorption bei 525 nm (Abb. 2); der langwellige Intrachinonübergang des freien Liganden bei 390 nm ist im Komplex leicht nach 395 nm verschoben.

[*] Prof. Dr. W. Kaim, Dr. J. Rall, Dr. A. F. Stange, Dr. K. Hübler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
Fax: (+49) 711-685-4170
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. K.-W. Klinkhammer für wertvolle Ratschläge und Dipl.-Chem. T. Sixt und T. Scheiring für Unterstützung.

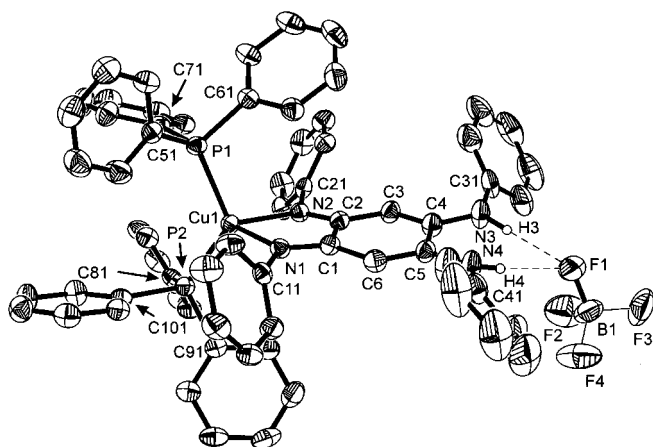


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-N1 2.052(4), Cu1-N2 2.054(4), Cu1-P2 2.2439(13), Cu1-P1 2.2571(13), N1-C1 1.307(5), N2-C2 1.300(5), N3-C4 1.368(6), N4-C5 1.364(6), C1-C6 1.430(6), C1-C2 1.483(6), C2-C3 1.426(6), C3-C4 1.357(6), C4-C5 1.486(6), C5-C6 1.360(6); N1-Cu1-N2 79.18(14), N2-Cu1-P2 115.90(11), N2-Cu1-P1 104.88(11), C1-N1-Cu1 114.5(3), N1-Cu1-P2 111.57(11), N1-Cu1-P1 114.42(11), P2-Cu1-P1 122.62(5), C2-N2-Cu1 114.5(3).

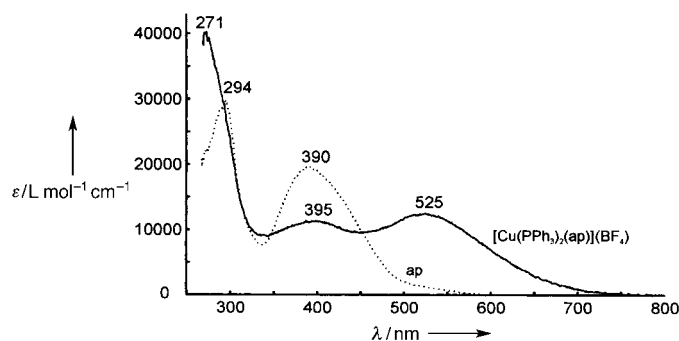


Abb. 2. UV/Vis-Absorptionsspektren von Azophenin (ap) und **1** in Dichlormethan.

2) Die sekundären Aminfunktionen in den Positionen 4 und 5 sind an einer N-H...F...H-N-„Chelat“-Wasserstoffbrücke^[15] zu einem der Fluorzentren des BF₄⁻-Ions beteiligt (Abb. 1, Schema 1). Die drei übrigen Fluorzentren sind fehlgeordnet.^[11]

Die Effekte 1) und 2) tragen dazu bei, daß im Komplex die *ortho*-chinoide Struktur gegenüber der sonst energetisch günstigeren *para*-chinoiden^[12] stabilisiert ist – ein zusätzlicher Aspekt der faszinierenden Koordinationschemie chinoider Liganden.^[2, 4, 13]

Eingegangen am 4. Mai 1998 [Z11808]

Stichwörter: Chinone • Isomerisierungen • Kupfer • N-Liganden • Wasserstoffbrücken

- [1] a) C. Kimich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, 8, 1026; b) O. Fischer, E. Hepp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 676; c) P. Grünanger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Vol. VII/3b, **1979**, S. 244; d) P. Ruggli, F. Buchmeier, *Helv. Chim. Acta* **1945**, 28, 850.
[2] a) C. G. Pierpont, L. C. Francesconi, N. D. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2367; b) J. T. Wroblewski, D. B. Brown, *Inorg. Chem.* **1979**,

18, 498; c) F. Tinti, M. Verdaguer, O. Kahn, J.-M. Savariault, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2380; d) M. A. Calvo, A. M. M. Lanfredi, L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1147.

- [3] Für verwandte Verbindungen siehe a) M. L. Hsieh, M. L., M. C. Cheng, S. M. Peng, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 145, 1; b) J. V. Folgado, R. Ibanez, D. Beltran, J. M. Savariault, J. Galy, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 19; c) H.-Y. Cheng, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 191, 25.
[4] a) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 331; b) R. A. Metcalfe, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4762; c) T. Jüstel, J. Bendix, N. Metzler-Nolte, T. Weyhermüller, B. Nuber, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 35.
[5] D. B. Hall, R. E. Holmlin, J. K. Barton, *Nature* **1996**, 382, 731, zit. Lit.
[6] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 43.
[7] S. M. Janes, D. Mu, D. Wemmer, A. J. Smith, S. Kaur, D. Maltby, A. L. Burlingame, J. P. Klinmann, *Science* **1990**, 248, 981.
[8] a) P. F. Knowles, D. M. Dooley in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 30 (Hrsg.: H. Sigel, A. Sigel), Dekker, New York, **1994**, S. 361; b) W. S. McIntire, C. Hartmann in *Principles and Application of Quinoproteins* (Hrsg.: V. L. Davison), Dekker, New York, **1993**, S. 97.
[9] J. P. Klinmann, D. Mu, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, 63, 299.
[10] Herstellung von **1**: Unter Rühren werden zu einer Suspension von Azophenin^[14] (220 mg, 0.50 mmol) in 20 mL Aceton 600 mg (0.50 mmol) [Cu(PPh₃)₄](BF₄) in 10 mL Aceton gegeben. Die Farbe der Mischung wechselt rasch von Orange nach Tiefviolett. Nach 1 h wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat an einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt. Beim Eluieren mit Aceton/Pentan (9/1, v/v) erhält man als getrennte Fraktionen zunächst nicht umgesetztes Azophenin und dann das violette **1** in 415 mg Ausbeute (66%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden bei 4°C aus Aceton/Pentan (1/1) erhalten; sie wurden kristallographisch als das Solvat [Cu(PPh₃)₂(ap)](BF₄)·3 Aceton identifiziert. Korrekte C, H, N-Analyse; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 525 (12 500), 395 nm (11 400 m⁻¹ cm⁻¹); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.96 (s, 2H, N-H), 6.7–7.4 (m, 50H, Ph), 6.21 (s, 2H, C3-H, C6-H), 2.15 (s, 18H, Solvat-Aceton).
[11] a) Kristalle von [Cu(PPh₃)₂(ap)](BF₄)·3 C₃H₆O wurden unter Nujol untersucht. Ein gut geformter Kristall (0.4 × 0.3 × 0.3 mm³) wurde in eine Kapillare überführt und auf einem Syntex-P3-Diffraktometer untersucht. Die Daten wurden bei –90°C aufgenommen (MoK_α-Strahlung, 0.71069 Å, ω-Scan): 12 346 gemessene, 11 541 unabhängige und 10 929 beobachtete Reflexe, 932 Parameter und 84 Restraints; 2θ_{max} = 50°. C₆₆H₅₄BCuF₄N₂P₂·3 C₃H₆O, M_r = 1289.66, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), a = 16.971(5), b = 17.848(4), c = 23.346(5) Å, β = 107.36(2)°, V = 6749(3) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.269 g cm⁻³, μ = 4.32 cm⁻¹, wR2 = 0.194 (R1 = 0.070 basierend auf 8244 Reflexen mit F_o > 4σ(F_o)). Max./min. Restelektronendichte +0.94/–0.59 e Å⁻³. Die Struktur wurde mit statistischen Methoden mit dem Programm SHELXTL-PLUS gelöst.^[11b] Die Verfeinerung wurde mit dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen |F²| durchgeführt. Mit Ausnahme der drei fehlgeordneten Fluoratome und der Atome der Lösungsmittelmoleküle wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden ohne geometrische Beschränkung verfeinert, ihre isotropen Auslenkungsparameter wurden auf das 1.2fache der Werte der zugehörigen C- und N-Atome festgesetzt. Das BF₄⁻-Ion war bezüglich einer Rotation um die B1-F1-Achse in zwei Orientierungen mit je 50% Besetzung fehlgeordnet. Acetonmoleküle wurden an drei verschiedenen Positionen in der asymmetrischen Einheit lokalisiert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101396“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk); b) G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Structures from Diffraction Data, Rel. 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., **1994**.
[12] H. Rumpel, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5429.
[13] H. Masui, A. B. P. Lever, E. S. Dodsworth, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 258, zit. Lit.

- [14] Eine ähnliche 1,4 → 1,2(*para* → *ortho*)-Chinon-Isomerisierung wurde aus EPR-Untersuchungen eines Ruthenium(II)-Komplexes mit dem deprotonierten und einelektronenoxidierten 2,4,5-Trihydroxytoluol-Liganden abgeleitet: E. Waldhör, B. Schwederski, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1993**, 2109.
- [15] Beispiele für N-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen: a) F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1350; b) A. S. Batsanov, P. Hubberstey, C. E. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3189.

Alkylierung von porösem Silicium durch direkte Umsetzung mit Alkenen und Alkinen**

James E. Bateman, Robert D. Eagling,
David R. Worrall, Benjamin R. Horrocks* und
Andrew Houlton*

Methoden zur Derivatisierung von Siliciumoberflächen beruhen im allgemeinen auf Reaktionen mit dem natürlichen Oxid.^[1] Kürzlich jedoch wurden Synthesestrategien zur Herstellung kovalent gebundener Monoschichten entwickelt, die die inhärente Reaktivität einer nach Fluorid-Ätzen mit Wasserstoff abgesättigten Oberfläche nutzen.^[2–9] Es ist bekannt, daß solch eine Schicht auch die Oberfläche von photolumineszierendem porösem Silicium (PS) bildet, und Wege zu einer entsprechenden molekularen Funktionalisierung dieses Materials sind beschrieben worden.^[3] Die Berichte über PS-Derivatisierungsmethoden beschränkten sich bis vor kurzem auf die Modifizierung der Oberfläche mit Si-O-gebundenen Filmen z. B. durch Reaktion mit Alkoholen oder Carbonsäuren.^[4, 5] Methoden zur direkten Alkylierung von Siliciumoberflächen über Si-C-Bindungen sind nun von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben worden,^[2, 6–8] wobei in einer Arbeit PS behandelt wird.^[8a] Solche Filme sind sehr stabil. Bis heute waren Reaktionen mit Alkenen allerdings auf Katalysatoren angewiesen (z. B. Radikalinitiatoren, Platinkomplexe, EtAlCl₂). Hier berichten wir über die kovalente Modifizierung von PS über direkte Umsetzungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen *ohne Katalysatoren*. Die Reaktion kann mit Alkenen oder Alkinen sowohl ohne ein Lösungsmittel als auch in verdünnter Lösung durchgeführt werden.

FT-IR-Spektren von PS-Proben nach Umsetzung mit einem Alken oder Alkin (Abb. 1, Tabelle 1) zeigen Banden für C-H-Streck- und -deformationsschwingungen bei 2900 bzw. 1465 und 1380 cm⁻¹. Diese Banden stammen von Alkylketten, welche an die Siliciumoberfläche gebunden sind. Die Verwendung relativ leichtflüchtiger Adsorbentien verringerte die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen physisorbierter Kohlen-

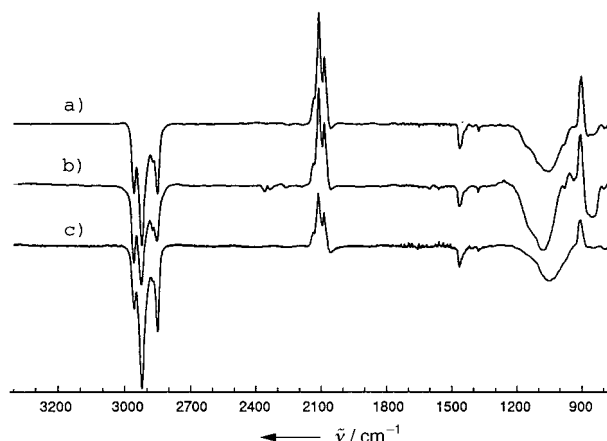


Abb. 1. Transmissions-IR-Spektren von porösem Silicium nach Umsetzung mit a) 1-Octen (5 d), b) 1-Octin (1 d) und c) 1-Undecen (5 d). 200 Scans mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹. Alle Spektren wurden gegen nicht modifiziertes Silicium gemessen.

Tabelle 1. Zuordnung der IR-Banden von modifizierten PS (n. b. = nicht beobachtet).

Zuordnung	Hexen/PS [cm ⁻¹]	Octen/PS [cm ⁻¹]	Undecen/ PS [cm ⁻¹]	Vinyl- ferrocen/PS [cm ⁻¹]	Octin/PS [cm ⁻¹]
$\nu(\text{C}\equiv\text{CH})$	–	–	–	–	n. b.
$\nu_{\text{Cp}}(\text{CH})$	–	–	–	3098	–
$\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	–
$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$	2961	2961	2961	n. b.	2961
$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$	2924	2924	2924	2920	2927
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2878	2878	2878	n. b.	2878
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2856	2854	2854	2850	2856
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	–	–	–	–	n. b.
$\nu(\text{C}=\text{C})$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	–
$\delta_{\text{a}}(\text{CH})$	1466	1464	1464	–	1458
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1381	1380	1380	–	1382
$\nu(\text{CC})$	–	–	–	1107	–
$\delta(\text{CH})$	–	–	–	1000	–
$\pi(\text{CH})$	–	–	–	815	–

wasserstoffe in der porösen Struktur auf ein Minimum. Außerdem fehlen in den Spektren des modifizierten PS die intensiven Banden der olefinischen (bzw. acetylenischen) C-C-Streck-, C-H-Streck- und C-H-Deformationsschwingungen, die in den IR-Spektren der Ausgangsverbindungen auftreten. Dies spricht für die Rehybridisierung der endständigen Alken- bzw. Alkingruppen von sp² bzw. sp zu sp³. Anders als bei der bekannten katalytischen Hydrosilylierung^[8] trat im Falle des Alkins keine olefinische Spezies als Zwischenstufe auf. Der Verlust eines Großteils der endständigen Wasserstoffatome des PS zeigt sich anhand der negativen Banden der Si-H_x-Streckschwingungen bei ca. 2100 cm⁻¹ und der Si-H₂-Scherschwingungen bei 915 cm⁻¹. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Reaktion über eine Abspaltung von Oberflächenwasserstoff verläuft und nicht über den Angriff von Si-Si-Bindungen, wie dies für den Mechanismus der Reaktion von PS mit Alkoholen formuliert wurde.^[3, 4] Selbst nach fünftägiger Reaktionsdauer lagen noch bis zu 30 % der ursprünglich vorhandenen Si-H_x-Einheiten vor, was auf die unvollständige Modifizierung der Oberfläche hinweist. Dies dürfte auf mikroporöse Bereiche des PS zurückzuführen sein, die für Kohlenwasserstoffe mit Ketten-

[*] Dr. B. R. Horrocks, Dr. A. Houlton, Dr. J. E. Bateman, R. D. Eagling
Department of Chemistry, University of Newcastle-upon-Tyne
Newcastle-upon-Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)
Fax: (+44) 191-222-6929
E-mail: andrew.houlton@ncl.ac.uk
b.r.horrocks@ncl.ac.uk

Dr. D. R. Worrall
Department of Chemistry, University of Loughborough
Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Leverhulme Trust und vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Quota-Stipendium) gefördert.