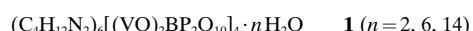
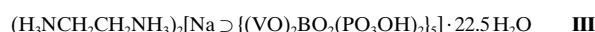
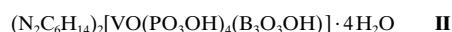
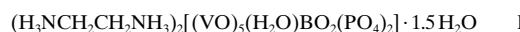


Templatgesteuerte Synthese von Vanadiumborophosphatcluster-Anionen**

Ranko P. Bontchev, Junghwan Do und Allan J. Jacobson*

Die Bildung komplexer Polyoxo-Anionen mit Ring- und Käfigstrukturen ist bei den frühen Übergangsmetallen wohlbekannt;^[1] dazu gehören einige außergewöhnlich große ringförmige Molybdänoxid-Cluster.^[2] Andere Clusterverbindungen enthalten zusätzlich zur Metalloxo-Spezies Arsenat-, Organophosphonat- und Borat-Ionen.^[3] Einige dieser Cluster-Anionen schließen Anionen,^[4] Moleküle^[5] oder Kationen^[6] im Inneren ein, und in einigen Fällen zeigte sich, daß die Größe und Form des Käfigs von der Größe eines spezifischen, bei der Synthese anwesenden Ions abhängt. Beispielsweise bildet sich das Preyssler-Anion $[\text{NaP}_5\text{W}_3\text{O}_{110}]^{14-}$ nur in Gegenwart von Na^+ .^[7] In ähnlicher Weise dienen bei der Bildung von $[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{ClO}_4)]^{6-}$ und $[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]^{5-}$ offensichtlich ClO_4^- - bzw. N_3^- -Ionen als Template.^[8]

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Metallborophosphaten hergestellt und strukturell charakterisiert.^[9] Vor kurzem wurden drei neue Vanadiumborophosphate beschrieben: das dreidimensionale Gerüst **I**^[10] und zwei Verbindungen, **II**^[11] und **III**, die Cluster-Anionen enthalten.^[12] Wir



berichten hier über Synthese und Strukturen der neuen Vanadiumborophosphate **1–3**, die Cluster-Anionen verschiedener Ringgrößen enthalten, wobei wir zeigen, daß die Ringgröße des Anions durch die Größe des bei der Synthese eingesetzten Kations bestimmt wird. Die Verbindung **III**, die vor kurzem in niedrigen Ausbeuten erhalten wurde,^[12] enthält ein Cluster-Anion, das dem von **2** ähnlich ist.

In Hydrothermalsynthesen wurden aus V_2O_5 , H_3BO_3 und einem geeigneten Phosphatsalz innerhalb von drei Tagen bei 180°C Kristalle von **1–3** erhalten. Die Verbindungen wurden durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakteri-

siert. In **1** ($n=6$) ist das Cluster-Anion $[(\text{VO})_2\text{BP}_2\text{O}_{10}]^{12-}$ enthalten (Abbildung 1, oben).^[13] Jedes vierwertige Vanadiumatom des Cluster-Anions ist quadratisch-pyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben, wobei ein kurzer $\text{V}=\text{O}$ -Abstand auftritt, der für eine Vanadylgruppe charakteristisch

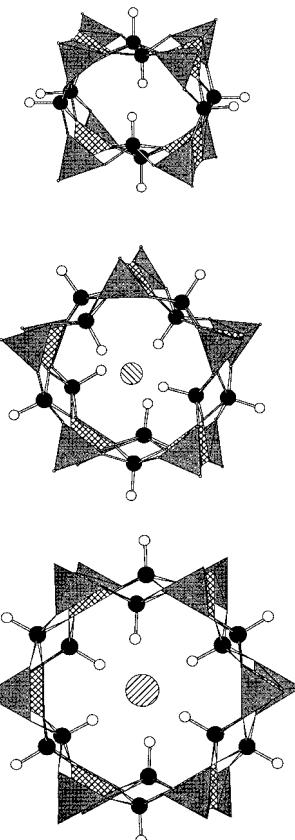


Abbildung 1. Die in **1** (oben), **2** (Mitte) und **3** (unten) vorhandenen cyclischen Cluster-Anionen. Die PO_4 - und BO_4 -Einheiten sind als volle bzw. kreuzschraffierte Tetraeder, Vanadium- und Sauerstoffatome als schwarze und weiße Kreise, Natrium- und Stickstoffatome als schraffierte Kreise dargestellt.

ist. Zwei VO_5 -Pyramiden haben eine gemeinsame Kante und bilden dadurch zu gleichen Teilen V_2O_8 -Dimere zweier verschiedener Typen. In dem einen Dimer (V3, V4; Abbildung 2) sind die beiden $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen *cis*-ständig zueinander orientiert und von der Mitte des Clusters nach außen gerichtet. Im anderen Dimer (V1, V2) stehen die $\text{V}=\text{O}$ -

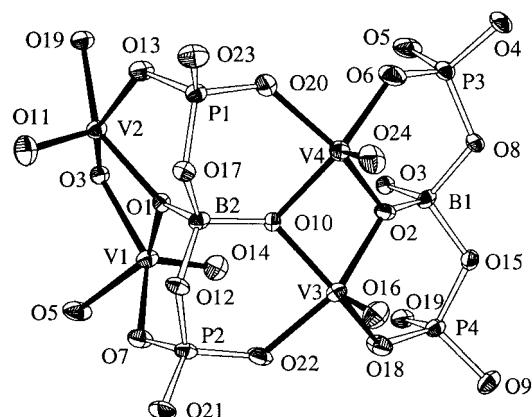


Abbildung 2. Die Koordinationsumgebungen der Vanadium-, Phosphor- und Boratome in **1**. Thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit.

[*] Prof. A. J. Jacobson, Dr. R. P. Bontchev, J. Do
Department of Chemistry
University of Houston
Houston, TX 77204-5641 (USA)
Fax: (+1) 713-743-2787
E-mail: ajjacob@uh.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9214804) und von der Robert A. Welch Foundation unterstützt. Wir machten Gebrauch von den MRSEC/TCSUH Shared Experimental Facilities, die von der National Science Foundation (Grant DMR-9632667) und dem Texas Center for Superconductivity an der University of Houston unterstützt werden.

Gruppen *trans*-ständig zueinander. Zwei Sauerstoffatome, die über ein Symmetriezentrum miteinander in Beziehung stehen, wobei je eines von einem der beiden *trans*-Dimere stammt, zeigen in den Mittelpunkt des Anions. Bei der gewöhnlich bei V_2O_8 -Dimeren beobachteten *trans*-Orientierung sind die gegenseitigen Abstößungen zweier nicht miteinander verbundener Sauerstoffatome minimal. Beispielsweise nehmen die $V=O$ -Gruppen in der Verbindung **1** in sehr ähnlichen strukturellen Einheiten ebenfalls eine *trans*-Orientierung ein.^[10] Im vorliegenden Fall ist im Inneren des Cluster-Anions nicht genügend Platz vorhanden, um mehr als zwei Sauerstoffatome zu beherbergen; infolgedessen werden die $V=O$ -Gruppen in zweien der Dimere in eine *cis*-Orientierung gezwungen. Die Grundflächen der VO_5 -Pyramiden sind bei den *cis*-ständigen V_2O_8 -Dimeren gegeneinander geneigt. Dadurch ergibt sich ein Winkel von 169.5° , der zu einem O-O-Abstand von 3.175 \AA führt. Berechnungen der Bindungswertigkeiten ergeben für die vier nicht äquivalenten Vanadiumatome Werte von 4.04, 4.08, 4.10 und 4.15.

Zwei PO_4 -Tetraeder und ein BO_4 -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken miteinander verbunden und bilden dabei BP_2O_{10} -Trimere (Abbildung 2). In jedem Trimer sind zwei Sauerstoffatome an nur ein Phosphoratom gebunden. Die BP_2O_{10} -Trimere und V_2O_8 -Dimere sind über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verbunden, so daß sich eine Baueinheit der Zusammensetzung $(VO)_2BP_2O_{10}$ ergibt. Zwei an Phosphor gebundene Sauerstoffatome sind auch an Vanadiumatome gebunden, was zu P-O-V-Verbindungen führt, und ein an Bor gebundenes Sauerstoffatom nimmt eine μ^3 -O-Anordnung mit Bindungen an zwei Vanadiumatome ein. In **1** sind vier dieser $(VO)_2BP_2O_{10}$ -Einheiten so verbunden, daß sich ein Viererring der Zusammensetzung $[(VO)_2BP_2O_{10}]_4^{12-}$ ergibt. In der dreidimensionalen Struktur stehen die Vierringe der Cluster-Anionen senkrecht zueinander. Die Ladung des Cluster-Ions wird durch ein zweifach protoniertes Piperazinmolekül ausgeglichen, und Wassermoleküle besetzen die verbleibenden Leerstellen des Kristallgitters.

Ersetzt man in einer analogen Hydrothermalsynthese Piperazin durch NH_4^+ , erhält man ein Cluster-Anion, das die gleiche $(VO)_2BP_2O_{10}$ -Baueinheit wie in **1** enthält, deren Ringgröße jedoch größer ist (Abbildung 1, unten). Die Struktur von **3** ($A = NH_4^+$) enthält ebenfalls ein cyclisches Anion, das sich durch Kondensation von sechs $(VO)_2BP_2O_{10}$ -Baueinheiten ergibt und im Zentrum ein NH_4^+ -Ion aufweist. Aus Reaktionen mit $A = K^+$, Rb^+ und Cs^+ erhält man zu **3** ($n \approx 12$) analoge Verbindungen, die sechsgliedrige Ringe mit den entsprechenden Kationen im Zentrum enthalten.

In **3** (Abbildung 3) sind die Vanadiumatome (V1, V2) und Vanadyl-Sauerstoffatome (O3, O2) gleichmäßig über zwei Positionen fehlgeordnet, was in jedem Dimer zu zwei möglichen Orientierungen der VO_5 -Pyramiden führt. Wie oben angemerkt, wird die *trans*-Orientierung als wahrscheinlicher betrachtet (Abbildung 1, unten; es ist anzunehmen, daß sich auch die Orientierungen einander im Anionenring benachbarter $V=O$ -Einheiten abwechseln). Die andere mögliche Anordnung führt zu ungünstigen Abständen nicht miteinander verbundener Sauerstoffatome zueinander (2.371 Å). Anders als in **1** sind die Cluster-Anionen in **3** so ausgerichtet, daß

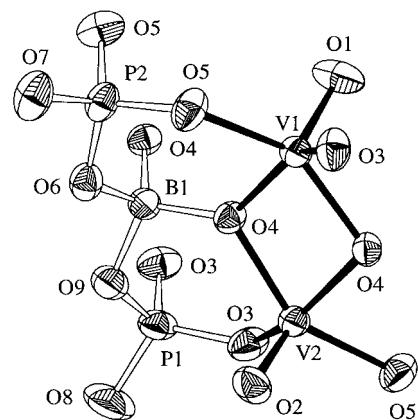


Abbildung 3. Die Koordinationsumgebungen der Vanadium-, Phosphor- und Boratome in **3**. Thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit.

die Ringe in der dreidimensionalen Struktur parallel zueinander angeordnet sind. Berechnungen der Bindungswertigkeiten ergeben für V1 und V2 Werte von 4.08 bzw. 4.12.

Ein bedeutender Unterschied des Anions von **1** zu dem von **3** ist die Anwesenheit eines Kations, das sich im Zentrum des Cluster-Anions in **3** befindet. Das Anion in **3**, das aus sechs $(VO)_2BP_2O_{10}$ -Baueinheiten besteht, hat in der Mitte genügend Raum, um ein Kation einzuschließen, und ist flexibel genug, um Kationen eines bestimmten Größenbereichs (K^+ (1.38 Å) bis Cs^+ (1.67 Å)) aufzunehmen. Wenn kein kleines Kation zur Verfügung steht, bildet sich das Cluster-Anion von **1** ohne Gast im Zentrum. Die $(PiperazinH_2)_2^{2+}$ -Gegenionen sind offensichtlich nicht dazu in der Lage, in **1** ein noch größeres Cluster-Anion zu stabilisieren. Ein Vergleich der Anionen von **1** und **3** führt zum Schluß, daß das eingeschlossene Kation bei der Bildung des sechsgliedrigen Rings als Templat fungiert. Um dies zu untermauern, untersuchten wir bei der Synthese der fünfgliedrigen Ringstruktur, über die bereits berichtet wurde,^[12] ob sich Na^+ als Templat-Kation (1.02 Å) einsetzen läßt.

Als wir statt NH_4OH unter den sonst selben Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **3** Na_2CO_3 einsetzen, erhielten wir in hoher Ausbeute eine Phase von reinem **2**, wie sich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte. In **2** sind die fünf $(VO)_2BP_2O_{10}$ -Baueinheiten in Form eines cyclischen Cluster-Anions angeordnet, in dessen Mitte sich ein Na^+ -Kation befindet (Abbildung 1, Mitte). Wegen der ungeraden Zahl von V_2O_8 -Dimeren befinden sich zwei Paare benachbarter Vanadyl-Sauerstoffatome notwendigerweise in *cis*-Anordnung. Das Anion ähnelt stark dem bereits bekannten Anion in $(C_2N_2H_{10})_2[(Na(VO)_10(BP_2O_{10}H_2)]^{12-}$ und wird hier nicht detailliert beschrieben.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen ergaben, daß alle Proben ihre Wassermoleküle zwischen Raumtemperatur und $200^\circ C$ verlieren. Wie sich durch Pulver-Röntgenbeugung zeigt, kollabieren die Strukturen beim Verlust des Wassers, und die Proben werden amorph. Zwischen 200 und $400^\circ C$ verschwinden alle organischen und/oder NH_3 -Moleküle, und es bildet sich eine glasartige Matrix aus VO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 und M_2O ($M = Na, K, Rb, Cs$).

Die Veränderungen der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Moments von **3** sind in Abbil-

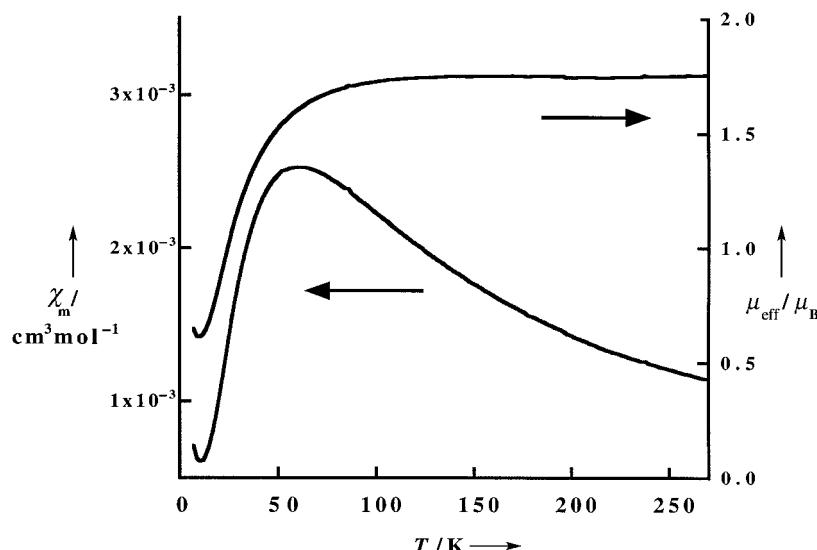


Abbildung 4. Molare magnetische Suszeptibilität χ_m und effektives magnetisches Moment μ_{eff} von **3** in Abhängigkeit von der Temperatur.

dung 4 gezeigt. Bei höheren Temperaturen ($120 < T < 280$ K) ist die Probe paramagnetisch und gehorcht dem Curie-Gesetz mit einem Wert von $\mu_{\text{eff}} = 1.74 \mu_B$, der nahe bei dem für V^{4+} ($3d^1, S = 1/2$) erwarteten Wert von $1.73 \mu_B$ liegt. Unterhalb von 120 K bestimmen antiferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb der einzelnen $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ -Dimere die magnetischen Eigenschaften. Die Suszeptibilität durchläuft bei ca. 60 K ein Maximum, dieses ist jedoch breiter, als man für ein Dimer mit einer einzigen Austauschkonstante erwartet. Der geringfügige Anstieg der magnetischen Suszeptibilität bei niedriger Temperatur beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit einer kleinen Zahl von isolierten V^{IV} -Defekten. Die Daten der magnetischen Suszeptibilität von **1** weisen ebenfalls auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin, doch wird das Maximum der Suszeptibilität bei einer noch höheren Temperatur erreicht. Die bisherigen Daten lassen auf zusätzliche Wechselwirkungen zwischen benachbarten Dimeren schließen. Eine ausführlichere Analyse der Suszeptibilitätsdaten der drei Cluster und die Korrelation der Ergebnisse mit den strukturellen Eigenschaften werden an anderer Stelle beschrieben werden.

Wir haben hiermit eine templatgesteuerte Synthese verschieden großer Vanadiumborophosphatcluster-Anionen beschrieben. Die Synthese größerer Vanadiumborophosphatcluster-Ionen unter Verwendung von Templatnen geeigneter Größen wird derzeit untersucht.

Experimentelles

Allgemeines: Die Hydrothermalsynthese wurde im Verlauf von 3 d bei 160°C in teflonausgekleideten Stahlautoklaven durchgeführt. Die Elementaranalysen wurden in den Galbraith-Laboratorien, Knoxville, TN, durchgeführt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ an KBr-Preßlingen auf einem Galaxy-FTIR-5000-Spektrometer aufgenommen. Die thermogravimetrischen Analysen wurden an der Luft mit einem thermogravimetrischen Analysator des Typs TGA 2950 der Firma TA Instruments durchgeführt (2 K min^{-1}). Die magnetischen Messungen wurden im Bereich $4 < T < 290$ K ($H = 0.1$ T) mit einem Quantum-Design-MPMS-SQUID-XL-Magnetometer durchgeführt.

1: Man ließ V_2O_3 (0.125 g, 0.8 mmol), H_3BO_3 (0.103 g, 1.7 mmol), H_3PO_4 (0.11 mL, 1.6 mmol, 80proz. in H_2O), Piperazin (0.1436 g, 1.7 mmol) und H_2O (2 mL) miteinander reagieren. Die pH-Werte der Lösung vor und nach der Reaktion betrugen 7.42 bzw. 8.07. Reaktionsprodukte: stäbchenförmige, tiefblaue Kristalle von **1** ($n = 2$), durchschnittliche Größe 0.1–0.3 mm, Ausbeute ca. 30% (bezogen auf Vanadium) sowie blaue Kristalle von **1** ($n = 6$) in ca. 40% Ausbeute (Elementaranalyse: ber.: N 7.99, V 19.37, P 11.78, B 2.06; gef.: N 8.24, V 20.51, P 11.05, B 1.94) und schwach blaue Plättchen von **1** ($n = 14$) in ca. 5% Ausbeute. **1:** IR: $\tilde{\nu} = 466$ (w), 604 (m), 690 (w), 717 (m), 888 (sh), 940 (s), 978 (sh), 1047 (s), 1156 cm^{-1} (m).

2: Man ließ V_2O_3 (0.2248 g, 1.5 mmol), H_3BO_3 (0.3090 g, 5 mmol), H_3PO_4 (0.342 mL, 5 mmol, 85proz. in H_2O), Na_2CO_3 (0.5299 g, 10 mmol) und H_2O (2 mL) miteinander reagieren. Die pH-Werte der Lösung vor und nach der Reaktion betrugen 8.25 bzw. 8.90. Das Produkt wurde filtriert, und das dunkelblaue Filtrat wurde zum Kristallisieren bei Raumtemperatur eine Woche aufbewahrt. Transparente, blaue Kristalle von **2** wurden als Einzelphase erhalten. IR: $\tilde{\nu} = 543$ (m), 608 (m), 731 (w), 896 (sh), 955 (s), 991 (s), 1043 (s), 1164 cm^{-1} (sh).

3 ($\text{A} = \text{NH}_4^+$): Man ließ V_2O_3 (0.2248 g, 1.5 mmol), H_3BO_3 (0.3090 g, 5 mmol), H_3PO_4 (0.342 mL, 5 mmol, 85proz. in H_2O), NH_4OH (2 mL, 15.4 mmol, 29.6proz. in H_2O) und H_2O (2 mL) miteinander reagieren. Die pH-Werte der Lösung vor und nach der Reaktion betrugen 7.53 bzw. 8.80. Reaktionsprodukt: transparente, blaue Kristalle von **3** ($\text{A} = \text{NH}_4^+$), durchschnittliche Größe 0.1–0.3 mm, Ausbeute 66.3% bezogen auf Vanadium (Elementaranalyse: ber. ($n = 12$): N 9.20, V 22.30, P 13.56, B 2.37; gef.: N 9.03, V 20.36, P 12.20, B 2.20). Die Kalium-, Rubidium- und Caesium-Analoga wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen und mit den gleichen Molverhältnissen der Reaktanten zueinander aus den entsprechenden Alkalimetallcarbonaten hergestellt. Alle Verbindungen wurden als einphasige Produkte erhalten. **3:** IR: $\tilde{\nu} = 463$ (m), 546 (w), 615 (m), 683 (w), 729 (w), 901 (w), 960 (s), 995 (s), 1032 (s), 1169 cm^{-1} (s).

eingegangen am 3. März 1999 [Z 13106]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1937–1940

Stichwörter: Bor • Cluster • Hydrothermalsynthesen • Phosphor • Templatssynthesen • Vanadium

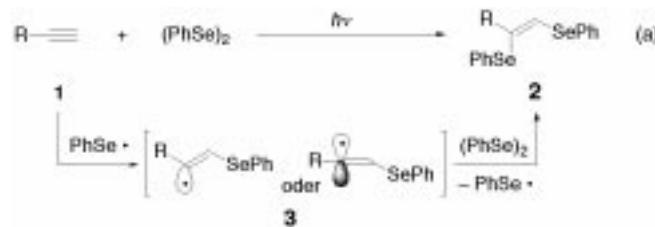
- [1] a) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34; b) W. G. Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 49.
- [2] c) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, C. Beugholt, P. Kögerler, C. Lu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1220; b) A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtmann, C. Beugholt, *Chem. Commun.* **1998**, 1501; c) C.-C. Jiang, Y.-G. Wei, Q. Liu, S.-W. Zhang, M.-C. Shao, Y.-Q. Tang, *Chem. Commun.* **1998**, 1937.
- [3] a) A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1721; b) A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 273; c) G. Huan, M. A. Greaney, A. J. Jacobson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 260; d) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Stamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2539; e) G. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 421; f) Q. Chen, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1635; g) Q. Chen, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2663; h) J. T. Rijssenbeek, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1049; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1008; i) T. Yamase, M. Suzuki, K. Ohtaka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2463.
- [4] a) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1989**, *99*, 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1045; b) D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Strieb, J. C. Huffman, G.

- Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411; c) A. Müller, M. Penk, R. Röhlifing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 926; d) A. Müller, R. Röhlifing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 588.
- [5] a) R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4610; b) A. Müller, K. Hovemeyer, R. Röhlifing, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1192.
- [6] a) V. W. Day, W. G. Klempner, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5959; b) A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 251.
- [7] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2662.
- [8] a) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Röhlifing, A. Armatage, H. Böggel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1674; b) A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 77.
- [9] R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2930, zit. Lit.
- [10] C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubietta, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2694.
- [11] R. Bontchev, J. Do, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2231.
- [12] C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubietta, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 4.
- [13] Kristallstrukturanalysen: a) **1** ($n=6$) bei $T=293\text{ K}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a=12.9822(9)$, $b=16.2608(12)$, $c=17.0246(11)\text{ \AA}$, $\beta=103.412(2)^\circ$, $V=3495(9)\text{ \AA}^3$, $Z=2$, $\rho_{\text{ber.}}=1.998\text{ g cm}^{-3}$; Siemens SMART-1K-CCD-Diffraktometer (Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator); $\mu=1.329\text{ mm}^{-1}$; eine Datenhemisphäre (1271 Bilder bei einer Detektor-Entfernung von 5 cm), Schmalbild-Methode mit Scan-Breiten von 0.30° in ω , Bestrahlungsduer je Bild 30 s, $2\theta_{\text{max}}=53.96^\circ$, 9372 gemessene Reflexe, davon 5582 unabhängig; Korrekturen bezüglich Lorentz-Faktor, Polarisation, Luftabsorption und der durch Schwankungen der Weglänge durch die Stirnplatte des Detektors verursachten Absorption. Für die Absorptionskorrektur wurde das Programm SADABS^[14a] eingesetzt; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL^[14b]), Verfeinerung mit Kleinste-Quadrat-Methode (alle Atome anisotrop, SHELXTL^[14c]); 502 freie Parameter; GOF = 1.126, R -Werte ($I>2\sigma(I)$): $R1=0.057$, $wR2=0.106$; max./min. Restelektronendichte: $0.586/-0.436\text{ e}^{-1}\text{ \AA}^{-3}$.^[15] b) **1** ($n=2$): tiefblauer Kristall, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=10.9147(7)$, $b=11.9186(7)$, $c=25.3828(15)\text{ \AA}$, $\beta=95.011(1)^\circ$, $V=3289(9)\text{ \AA}^3$. c) **1** ($n=14$): schwach blauer Kristall, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=13.2229(7)$, $b=28.7520(16)$, $c=21.2716(11)\text{ \AA}$, $\beta=98.916(1)^\circ$, $V=7989(13)\text{ \AA}^3$. d) **3** ($\text{A}=\text{NH}_4^+$, $n=12$) bei $T=293\text{ K}$: rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $a=14.116(2)\text{ \AA}$, $\alpha=71.96(2)^\circ$, $V=2470.7(5)\text{ \AA}^3$, $Z=1$, $\rho_{\text{ber.}}=1.651\text{ g cm}^{-3}$; Datensammlung, Korrekturen und Strukturlösung wie bereits für **1** ($n=6$) beschrieben; $\mu=1.376\text{ mm}^{-1}$, 2689 gemessene Reflexe, 1487 unabhängig; 147 freie Parameter; GOF = 1.037, R -Werte ($I>2\sigma(I)$): $R1=0.056$, $wR2=0.151$; max./min. Restelektronendichte: $0.415/-0.370\text{ e}^{-1}\text{ \AA}^{-3}$.^[15] e) **2** bei $T=293\text{ K}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a=22.198(1)$, $b=15.3947(8)$, $c=26.118(1)\text{ \AA}$, $\beta=115.113(1)^\circ$, $V=8081.8(8)\text{ \AA}^3$. f) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-115529 (**1**) und CCDC-115530 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] a) G. M. Sheldrick, Program SADABS, Universität Göttingen, **1995**; b) G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5.03, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1995**; c) G. M. Sheldrick, SHELX-96 Programm zur Kristallstrukturmittlung, **1996**.
- [15] Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **1** ($n=6$): V–O 1.932–2.001, V=O 1.588–1.613, P–O 1.497–1.579, B–O 1.452–1.497; O–P–O 105.5–114.0, O–B–O 104.5–112.4; für **3** ($\text{A}=\text{NH}_4^+$, $n=12$): V–O 1.932–2.022, V=O 1.590, P–O 1.496–1.569, B–O 1.461–1.480; O–P–O 107.5–112.0, O–B–O 105.1–111.0.

Hochselektive Dreikomponentenkupplung von Ethylpropiolat mit einem Alken und Diphenyldiselenid durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht**

Akiya Ogawa,* Mikio Doi, Ikuko Ogawa und Toshikazu Hirao*

Diphenyldiselenid weist ein Absorptionsmaximum im nahen UV-Bereich auf; daher bewirkt die Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge $>300\text{ nm}$ die Homolyse der Se–Se-Bindung unter Bildung eines labilen Phenylselanylradikals.^[1] Die Reaktivität dieses Radikals gegenüber C–C-Mehrfachbindungen ist um den Faktor 10–50 geringer als die des entsprechenden Schwefelradikals PhS^\bullet .^[2] Allerdings ist $(\text{PhSe})_2$ ein ausgezeichnete Acceptor für Kohlenstoffradikale und ungefähr 160mal effektiver als $(\text{PhS})_2$.^[3] Die Addition von $(\text{PhSe})_2$ an Alkene verläuft wegen der niedrigen Reaktivität des freien Radikals PhSe^\bullet nicht effizient.^[4] Wir haben festgestellt, daß $(\text{PhSe})_2$ glatt und hocheffizient an Alkine addiert, wenn die Reaktanten in einer hohen Anfangskonzentration vorliegen [Gl. (a)].^[5] Als Schlüsselintermediate scheinen sich β -(Phe-



nylselanyl)vinylradikale **3** zu bilden, so daß bei der photoinitierten Reaktion von $(\text{PhSe})_2$ mit Alkenen in Gegenwart von Alkenen das vinylartige Radikal **3** schrittweise an Alkene addieren sollte. Zwar ist die intramolekulare Kupplung zwischen einem Alkin, einem Alken und einer Radikalvorstufe (Zinnhydrid, Thiol, Sulfonylchlorid etc.) umfassend beschrieben worden,^[6] doch ist ihre selektive intermolekulare Kupplung weitgehend unerforscht.^[7]

Wir haben zunächst Alkine mit Alkenen kombiniert: Drei Alkine wurden auf die schrittweise Addition von $(\text{PhSe})_2$ hin untersucht, wobei 1-Hexen als Standardalken verwendet wurde [Gl. (b)]. Weder 1-Octin noch Phenylacetylen, die

[*] Prof. A. Ogawa, Prof. T. Hirao, M. Doi, I. Ogawa
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
Fax: (+81) 6-6879-7414
E-mail: ogawa@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch Forschungsmittel des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft und Kultur (Förder-Nr. 09239102). Wir danken Prof. Dr. N. Sonoda für hilfreiche Diskussionen und dem Zentrum für instrumentelle Analytik, Fachbereich Ingenieurwesen der Universität Osaka, für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren sowie die Durchführung von Elementaranalysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.