

Abbildung 2. Fragmentierung der Leu-Enkephalin-Derivate **11**–**20** unter FAB-MS-MS-Bedingungen.

[1] Das Vorliegen mehrerer Disulfidbrücken kann zur Bildung von „Cystin-Knoten“ führen, die die dreidimensionale Struktur vollständig kontrollieren. Für einen Cystin-Knoten im Wachstumsfaktor von Nervenzellen siehe: N. Q. McDonald, R. Lapatto, J. Murray-Rust, J. Gunning, A. Wlodawer, T. L. Blundell, *Nature* **1991**, 354, 411–414.

- [2] Sulfidbrücken liegen z. B. in Lantibiotika vor: D. Kaiser, R. W. Jack, G. Jung, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 97–104.
- [3] Zinkfinger: R. Kaptein, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1991**, 1, 63–70; R. Kaptein, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1992**, 2, 109–115.
- [4] Ein hervorragendes Beispiel für die mehrfache Verknüpfung von Seitenketten findet sich bei Vancomycin-Antibiotika; Übersichtsartikel: D. H. Williams, B. Bardsley, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1264–1286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1172–1193.
- [5] Übersichtsartikel: R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413–4450; S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 371–388.
- [6] Ringschlußmetathese zwischen Aminosäureseitenketten: a) S. J. Miller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5855–5856; b) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9606–9614; c) R. H. Grubbs, H. E. Blackwell, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3469–3472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3281–3284; d) A. S. Ripka, R. S. Bohacek, D. H. Rich, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8, 357–360; e) J. Pernerstorfer, M. Schuster, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1997**, 1949–1950; f) B. E. Fink, P. R. Kym, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4334–4344; g) T. D. Clark, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12364–12365.
- [7] So weit wir wissen gibt es nur ein Beispiel für die Cyclisierung von *N*-Alkensubstituenten.<sup>[6a,b]</sup>
- [8] J. F. Reichwein, R. M. J. Liskamp, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1243–1246.
- [9] Die Ringschlußmetathese kann zwar auch an der Festphase durchgeführt werden, in Lösung sind die Ausbeuten jedoch höher.
- [10] Die Untersuchungen, die zu diesen Regeln führten, werden an anderer Stelle publiziert werden. Nicht alle Schleifengrößen sind erlaubt, da zusätzlich zu dem sterischen Anspruch der Seitenketten auch noch die Tatsache kommt, daß Peptid-Amid-Bindungen gewöhnlich in einer *transoiden* Konformation vorliegen: J. F. Reichwein, C. Versluis, R. M. J. Liskamp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Die Bedingungen der Verseifung des Methylesters mit der Tesser-Base (G. I. Tesser, I. C. Balvert-Geers, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1975**, 7, 295–305) sind wahrscheinlich zu rigoros. Bessere Ergebnisse wurden unter den milderen Bedingungen der von Corey et al. beschriebenen Methode erzielt (E. J. Corey, I. Szekely, C. S. Shiner, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3529–3532).
- [12] Die Verbindungen **5**–**10** wurden als *cis/trans*-Mischungen erhalten, die bisher noch nicht leicht mittels HPLC getrennt werden konnten.

## Titanthiolat-Aluminiumcarbid-Komplexe durch Aktivierung mehrerer C-H-Bindungen\*\*

Frédéric Guérin und Douglas W. Stephan\*

In der Thiolatchemie der frühen Übergangsmetalle basiert viel auf Metallocenderivaten.<sup>[1]</sup> Vor etwas kürzerer Zeit richtete sich das Interesse auf die verwandten Monocyclopentadienyl-Analoga, da sich Systeme dieser Art als reaktiver erwiesen und infolgedessen oft zu neuen Produkten führten.<sup>[2–13]</sup> Wir stellten beispielsweise fest, daß bei einer CpTi-Thiolat-Verbindung abhängig von den Reaktionsbedingungen entweder die  $\beta$ -C-H- oder die C-S-Bindung des Thiolatli-

[\*] Prof. D. W. Stephan, Dr. F. Guérin  
School of Physical Sciences, Chemistry and Biochemistry  
University of Windsor  
ON, N9P 3P4 (Kanada)  
Fax: (+1) 519-973-7098  
E-mail: stephan@uwindsor.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom NSERC gefördert (unter anderem Postdoktorandenstipendium für F.G.).

ganden aktiviert wird.<sup>[3–7]</sup> Ein interessanter Aspekt der frühen Übergangsmetalle ist, daß sich deren Reaktivität im allgemeinen durch geschickte Wahl der Hilfsliganden erhöhen läßt. In diesem Sinne haben wir uns kürzlich die Tatsache, daß Cyclopentadienyl- und Phosphinimid-Liganden einander sterisch und elektronisch ähneln,<sup>[14, 15]</sup> für die Entwicklung wirkungsvoller Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation zunutze gemacht.<sup>[16, 17]</sup> Die Kombination dieser beiden Ansätze führte uns zu den CpTi-Thiolatkomplexen, deren Reaktivität einzigartig ist. Im folgenden beschreiben wir die Reaktion von  $[\text{Cp}(\text{iPr}_3\text{PN})\text{Ti}(\text{SR})_2]$  mit  $\text{AlMe}_3$ , die über eine bisher nicht beobachtete dreifache C-H-Bindungsaktivierung einer Methylgruppe zu Ti-Al-Carbidclustern führt.

Die roten Verbindungen  $[\text{Cp}(\text{iPr}_3\text{PN})\text{Ti}(\text{SR})_2]$  (**1**: R = Ph, **2**: R =  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ) lassen sich leicht durch Reaktion von  $[\text{Cp}(\text{iPr}_3\text{PN})\text{TiCl}_2]$ <sup>[16]</sup> mit den Lithiumthiolaten  $\text{LiSPh}$  bzw.  $\text{LiSCH}_2\text{Ph}$  in Ausbeuten von 64 bzw. 75 % herstellen. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen einzelne Signale bei  $\delta = 34.94$  bzw. 31.55. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind nicht außergewöhnlich und in Einklang mit den formulierten Strukturen.

Die Verbindungen **1** und **2** reagieren mit  $\text{AlMe}_3$  im Überschuß. Bei der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Verfolgung dieser Reaktionen treten kurz nach dem Zusammengeben zusätzlich zu einem Signal der Ausgangsverbindung drei neue Signale auf. Läßt man die Reaktionsmischungen 24 h bei 25 °C stehen, werden diese Signale durch Signale bei  $\delta = 54.09$  bzw. 52.87 ersetzt, was auf die quantitative Bildung der neuen Verbindungen **3** und **4** hinweist. Diese Verbindungen wurden in 83 bzw. 74 % Ausbeute isoliert. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3** und **4** treten Signale auf, die zwei nicht äquivalenten Thiolatliganden, einem Cyclopentadienyl- und einem Phosphinimid-Liganden zugeordnet werden können. Weiterhin liegen bei **3** und **4** fünf Signale zwischen  $\delta = 0.30$  und  $-0.32$  vor, die den Methylgruppen zugeordnet werden können. Die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Ligandfragmente lassen sich gut beobachten, wohingegen die Signale der Methylgruppen extrem schwach sind, was auf Al-gebundene Methylgruppen hinweist.

Auf Grundlage dieser NMR-Daten ließ sich auf Verbindungen mit einem Ti- und drei Al-Atomen schließen; die genauen Strukturen blieben jedoch unklar. Daher wurden **3** und **4** kristallographisch untersucht.<sup>[18]</sup> Trotz wiederholter Versuche, geeignete Kristalle von **3** zu erhalten, ließ dessen Strukturlösung qualitativ zu wünschen übrig. Dennoch konnte die Konnektivität von **3** anhand der erhaltenen Daten bestimmt werden.

Dagegen wurden qualitativ hochwertige Kristalle von **4** durch Umkristallisation aus Benzol erhalten. Die Kristallstrukturdaten von **3** und **4** bestätigten, daß diese einander analog sind und als  $[\text{CpTi}(\mu\text{-SR})(\mu\text{-NPr}_3)(\text{C})(\text{AlMe}_2)_2(\mu\text{-SR})\text{AlMe}]$  formuliert werden können (**3**: R = Ph, **4**: R =  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ; Abbildung 1 bzw. 2). In beiden Molekülen enthält die Pseudo-„Klavierstuhl“-Koordinationsphäre des Titans einen Cyclopentadienylring, ein Thiolat-Schwefelatom, ein Phosphinimid-Stickstoffatom und ein Carbid-Kohlenstoffatom. Drei Aluminiumatome vervollständigen die Bindungssphäre des Carbid-Kohlenstoffatoms. Das an Titan gebundene Thiolat und das Carbid werden durch eine  $\text{AlMe}_2$ -Einheit

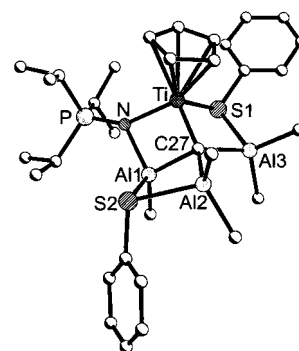


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**; Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

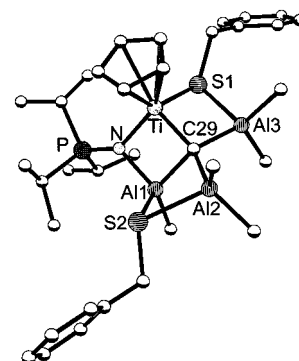
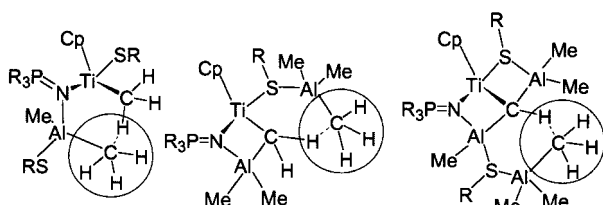


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4**; Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-C2 1.900(3), Ti-N 2.005(2), Ti-S1 2.4588(10), Al1-N 1.883(2), Al1-C29 2.002(3), Al1-S2 2.3599(12), Al2-C29 1.991(3), Al2-S2 2.4564(13), Al3-C29 2.001(3), Al3-S1 2.4103(12), P-N 1.604(2), C29-Ti-N 92.82(10), C29-Ti-S1 93.17(8), N-Ti-S1 104.53(6), N-Al1-S2 113.31(7), C29-Al1-S2 90.20(8), C29-Al1-Ti 45.07(8), P-N-Al1 131.25(13), P-N-Ti 141.24(13), Al1-N-Ti 87.07(9), Ti-C29-Al2 141.36(14), Ti-C29-Al3 96.68(12), Al2-C29-Al3 114.10(13), Ti-C29-Al1 86.69(10), Al2-C29-Al1 94.75(11), Al3-C29-Al1 123.08(13).

verbrückt; ein zweites  $\text{AlMe}_2$ -Fragment am Carbid ist an eine zweite Thiolat-Gruppe koordiniert, die ebenfalls eine Brücke zu einem dritten Aluminiumzentrum bildet. Die letztere  $\text{AlMe}$ -Einheit ist auch mit dem Ti-gebundenen Phosphinimid-Stickstoffatom verknüpft. Die Mehrheit der metrischen Parameter ist nicht außergewöhnlich. Am interessantesten ist die Geometrie um das Carbid-Kohlenstoffatom. Der Ti-Carbid-Abstand in **4** beträgt 1.900(3) Å und ist damit bedeutend kürzer als die Abstände der terminalen  $\text{CH}_3$ -Gruppen von Ti in  $[\text{Cp}(\text{iBu}_3\text{PN})\text{TiMe}[\mu\text{-CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]]$  (2.123(5) Å).<sup>[16]</sup> Dies wird dem relativen Anstieg der Lewis-Acidität des Ti-Zentrums zugeschrieben, der sich aus der Wechselwirkung der S- und N-Donoren mit dem Al-Zentrum ergibt. Die Geometrie um das Carbidzentrum ist die eines stark verzerrten Tetraeders. Die Ti-C-Al2- und Al1-C-Al3-Winkel betragen bei **4** 141.36(14)° bzw. 123.08(13)°. Diese Verzerrungen sind in Einklang damit, daß sich das Carbidzentrum im Mittelpunkt von drei kondensierten viergliedrigen Ringen befindet, in denen die entsprechenden Ti-C-Al- und Al-C-Al-Winkel Werte von 86.6(7) bis 97.0(6)° aufweisen.

Der Mechanismus der Bildung von **3** und **4** ist nicht bekannt, obwohl klar ist, daß er über einige Schlüsselschritte verläuft. Die Beobachtung intermediär auftretender Verbin-

dungen bei Zugabe von  $\text{AlMe}_3$  zu **1** oder **2** läßt auf eine Bindung der Lewis-Säure an den Thiolat- und/oder den Phosphinimid-Liganden schließen. Bei Addukten dieser Art kann es offensichtlich leicht zu einem Methyl/Thiolat-Austausch kommen, worauf die Struktur des Produkts schließen läßt. Ein Ligand/Methyl-Austausch wurde bereits bei Reaktionen von  $[\text{CpTi}(\text{OAr}')_2\text{Cl}]$  mit  $\text{AlMe}_3$  festgestellt.<sup>[19]</sup> Man nimmt an, daß die darauf folgenden C-H-Aktivierungen, die zur Freisetzung von Methan führen, von der Nähe der ligandengebundenen AlMe-Fragmente und der intermediär an Ti gebundenen Methylgruppe herrühren (Schema 1).



Schema 1. Strukturen möglicher Intermediate, bei denen jeweils eine C-H-Bindung aktiviert und anschließend Methan eliminiert wird.

Trotz der Bedeutung der Alkylaluminiumreagentien als Aktivoren für Katalysatorvorstufen auf der Basis früher Übergangsmetalle mangelt es an gut definierten Produkten aus stöchiometrischen Reaktionen dieser Übergangsmetallverbindungen und Al-Reagentien.<sup>[20]</sup> Von diesen ist das Tebbe-Reagens,  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2]$ , das durch Reaktion von Titanocendichlorid mit  $\text{AlMe}_3$  erhalten wird, vielleicht am besten bekannt.<sup>[21]</sup> Roesky und Mitarbeiter haben Zr-Al- und Hf-Al-Cluster der allgemeinen Formeln  $[(\text{Cp}^*\text{MMe})(\mu\text{-F})_3\text{AlMe}_2]_2$  und  $[(\text{Cp}^*\text{M})_3\text{Al}_6\text{Me}_8(\mu_3\text{-CH}_2)_2(\mu_4\text{-CH})_4(\mu_3\text{-CH})]$  beschrieben, die aus den Reaktionen von  $\text{Cp}^*\text{MF}_3$  mit einem bzw. fünf Äquivalenten  $\text{AlMe}_3$  erhalten wurden ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ).<sup>[22, 23]</sup> Die Komplexe **3** und **4** sind einzigartige Vertreter dieser Verbindungsklasse, da sie ein seltenes Beispiel dafür sind, daß bei einem Methyl-Kohlenstoffatom alle H-Atome abgespalten werden.<sup>[24]</sup> Dieser Befund läßt darauf schließen, daß kurzlebige Titan-Methyl-, Titan-Methylen- und Titan-Methin-Fragmente zugänglich sind, wenn die sterischen Anforderungen der Phosphinimid-Hilfsliganden die Oligomerisierung verhindern.

### Experimentelles

**1, 2:** Da diese Verbindungen in ähnlicher Weise hergestellt wurden, wird nur die Synthese von **1** detailliert beschrieben: Zu einer Lösung von  $[\text{Cp}(\text{iPr}_3\text{PN})\text{TiCl}_2]$  (0.250 g, 0.698 mmol) in THF (10 mL) wurde bei Raumtemperatur festes LiSPh (0.180 g, 1.550 mmol) gegeben. Die gelbe Lösung wurde innerhalb von 30 min dunkelrot und insgesamt 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Feststoff mit Benzol (3 × 10 mL) extrahiert. Die Lösung wurde auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Bei Zugabe von Hexan (20 mL) bildete sich ein roter, mikrokristalliner Feststoff. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet (0.225 g, 0.445 mmol, 64%).

**1:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 8.04$  (d, 4H, SPh), 7.13 (t, 4H, SPh), 6.97 (t, 2H, SPh), 6.16 (s, 5H, Cp), 1.50 (dsept.,  $^2J_{\text{PH}} = 11.6$  Hz, 3H,  $\text{PCHMe}_2$ ), 0.81 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 15.3$  Hz, 18H,  $\text{PCHMe}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 34.94$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 147.74$ , 133.12, 124.26, 112.01, 25.84 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 55.5$  Hz,  $\text{PCHMe}_2$ ), 16.65.

**2:** Ausbeute 75 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 7.57$  (d, 4H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 7.20 (t, 4H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 7.06 (t, 2H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 6.27 (s, 5H, Cp), 4.70 (AB-q, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2$  Hz,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 1.62 (dsept.,  $^2J_{\text{PH}} = 11.2$  Hz, 3H,  $\text{PCHMe}_2$ ), 0.91 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 15.1$  Hz, 18H,  $\text{PCHMe}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 31.55$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 144.87$ , 129.00, 126.10, 110.86, 43.43, 26.10 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 56.4$  Hz,  $\text{PCHMe}_2$ ), 16.83.

**3, 4:** Da diese Verbindungen in ähnlicher Weise hergestellt wurden, wird nur die Synthese von **3** detailliert beschrieben: Zu einer Lösung von **1** (0.200 g, 0.396 mmol) in Hexan (10 mL) wurde eine Lösung von  $\text{AlMe}_3$  in Toluol (0.75 mL, 2.0 M, 1.500 mmol) gegeben. Bei Raumtemperatur fiel innerhalb von 24 h ein dunkelroter Feststoff aus, der abfiltriert und mit Hexan (3 × 15 mL) gewaschen wurde. Die Umkristallisation aus Benzol lieferte dunkelrotes, kristallines **3** (0.220 g; 0.327 mol; 83%).

**3:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 7.58$  (d, 2H, SPh), 7.55 (d, 2H, SPh), 7.05 (m, 4H, SPh), 6.95 (m, 2H, SPh), 6.18 (s, 5H, Cp), 1.80 (dsept.,  $^2J_{\text{PH}} = 12.8$  Hz, 3H,  $\text{PCHMe}_2$ ), 0.88 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 13.7$  Hz, 9H,  $\text{PCHMe}_2$ ), 0.85 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 14.0$  Hz, 9H,  $\text{PCHMe}_2$ ), 0.30 (s, 3H, AlMe), 0.17 (s, 3H, AlMe), 0.06 (s, 3H, AlMe), 0.04 (s, 3H, AlMe), -0.32 (s, 3H, AlMe);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 54.09$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 140.02$ , 133.78, 132.75, 131.70, 126.49, 126.13, 111.28, 26.67 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 56.4$  Hz,  $\text{PCHMe}_2$ ), 16.72, -4.43, -5.76, -7.07.

**4:** Ausbeute 74 %.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 7.27$  (d, 4H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 7.13 (t, 4H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 7.03 (t, 2H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 6.26 (s, 5H, Cp), 3.85 (AB-q,  $^2J_{\text{HH}} = 12.8$  Hz, 2H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 3.75 (AB-q,  $^2J_{\text{HH}} = 13.1$  Hz, 2H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 1.64 (dsept.,  $^2J_{\text{PH}} = 13.0$  Hz, 3H,  $\text{PCHMe}_2$ ), 0.74 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 14.8$  Hz, 9H,  $\text{PCHMe}_2$ ), 0.57 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 15.1$  Hz, 9H,  $\text{PCHMe}_2$ ), 0.27 (s, 3H, AlMe), 0.11 (s, 3H, AlMe), -0.01 (s, 3H, AlMe), -0.07 (s, 3H, AlMe), -0.29 (s, 3H, AlMe);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 52.87$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 141.16$ , 129.02, 128.97, 127.04, 126.77, 110.123, 38.25, 32.61, 26.49 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 56.4$  Hz,  $\text{PCHMe}_2$ ), 16.36 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 34.0$  Hz,  $\text{PCHMe}_2$ ), 14.26, -4.75, -6.87, -7.15, -7.79.

Eingegangen am 3. August 1999 [Z13826]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3698–3701

**Stichwörter:** Aluminum • Carbide • C-H-Aktivierung • Phosphinimide • Titan

- [1] T. T. Nadasdi, D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 147–208.
- [2] Y. Huang, T. T. Nadasdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5483–5484.
- [3] Y. Huang, N. Etkin, R. H. Heyn, T. T. Nadasdi, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, 15, 2320–2330.
- [4] T. T. Nadasdi, Y. Huang, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 347–356.
- [5] A. V. Firth, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1260–1262.
- [6] A. V. Firth, D. W. Stephan, *Organometallics* **1997**, 16, 2183–2188.
- [7] A. V. Firth, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4726–4731.
- [8] K. Tatsumi, J. Takeda, Y. Sekiguchi, M. Kotsaka, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 332–333.
- [9] H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3885–3886.
- [10] H. Kawaguchi, K. Yamada, J.-P. Lang, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10346–10358.
- [11] H. Kawaguchi, Y. Yamamoto, K. Asaoka, K. Tatsumi, *Organometallics* **1998**, 17, 4380–4386.
- [12] M. A. Mansour, M. D. Curtis, J. W. Kampf, *Organometallics* **1997**, 16, 3363–3370.
- [13] M. D. Curtis, S. H. Druker, L. Goossen, J. W. Kampf, *Organometallics* **1997**, 16, 231–235.
- [14] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103–169.
- [15] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19–65.
- [16] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guerin, R. E. v. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 1116–1118.
- [17] D. W. Stephan, F. Guerin, R. E. v. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 2046–2048.
- [18] Die Diffraktionsexperimente wurden auf einem Siemens-SMART-System-CCD-Diffraktometer durchgeführt und die Strukturen mit

dem SHELX-TL-Softwarepaket gelöst. Kristallstrukturdaten von **3** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{Al}_3\text{NPS}_2\text{Ti}$ ):  $M_r = 751.8$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.100(3)$ ,  $b = 23.018(7)$ ,  $c = 15.648(3)$  Å,  $\beta = 90.75(2)^\circ$ ,  $V = 4357.8(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.146$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.414$  cm<sup>-1</sup>, 3859 Daten, 395 Parameter, GOF = 1.798,  $R_1 = 0.1326$ ,  $R_w = 0.3052$ . Kristallstrukturdaten von **4** ( $\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{Al}_3\text{NPS}_2\text{Ti}$ ):  $M_r = 701.7$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.065(2)$ ,  $b = 15.340(3)$ ,  $c = 26.120(7)$  Å,  $\beta = 93.24(2)^\circ$ ,  $V = 4027(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.158$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.444$  cm<sup>-1</sup>, 7031 Daten, 379 Parameter, GOF = 0.884,  $R_1 = 0.0406$ ,  $R_w = 0.1158$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127820 (**3**) und CCDC-127821 (**4**) 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).

- [19] A. V. Firth, J. C. Stewart, A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *J. Organomet. Chem.* **1999**, im Druck.  
 [20] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 429–447.  
 [21] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6151–6153.  
 [22] A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 967–968.  
 [23] A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 909–917.  
 [24] a) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1246;  
 b) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 739;  
 c) R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 145.

## Synthese und Charakterisierung von InAs/InP- und InAs/CdSe-Kern/Schalen-Nanokristallen\*\*

Yun-Wei Cao und Uri Banin\*

Halbleiter-Nanokristalle haben einzigartige größenabhängige optische Eigenschaften, die durch den Quantenbegrenzungseffekt bestimmt sind.<sup>[1, 2]</sup> Die optischen und elektronischen Eigenschaften können auch durch die Herstellung von Kern/Schalen-Nanokristallstrukturen kontrolliert werden, in denen eine Schale eines Halbleiters mit größerer Bandlücke auf den Kern aufgetragen wird; damit ergibt sich eine verbesserte Oberflächenpassivierung.<sup>[3–5]</sup> Frühere Arbeiten haben sich vorwiegend auf Kern/Schalen-Nanokristalle mit II-VI-Halbleitern konzentriert, z. B. CdSe/CdS und CdSe/ZnS.<sup>[4, 5]</sup> Im Vergleich zu den Kernen wurde eine erhebliche

Steigerung der Emissions-Quantenausbeute und eine größere Stabilität gegen Oxidation beobachtet. Diese verbesserten Nanokristalle sind als neuartige Fluoreszenzmarker in biologischen Anwendungen mit deutlichen Vorteilen gegenüber traditionellen Fluoreszenzfarbstoffen eingesetzt worden.<sup>[6]</sup> Wir berichten hier über die Synthese und Eigenschaften neuer Kern/Schalen-Nanokristalle mit InAs-Kernen. Die Bandlücke von InAs-Nanokristallen ist über deren Größe im nahen IR-Bereich (NIR) abstimmbare, für den es nur eine kleine Auswahl von Farbstoffen mit zudem geringer Stabilität gibt. Diese Kern/Schalen-Nanokristalle können für zukünftige biologische Anwendungen als Fluoreszenzmarker im NIR-Bereich von Nutzen sein.

Die Steigerung der Fluoreszenz-Quantenausbeute in Kern/Schalen-Nanokristallen beruht auf der Beschränkung der Träger-Wellenfunktionen auf den Kernbereich. Im InAs-Volumen ist die effektive (Elektronen)masse wesentlich kleiner als in CdSe (0.024 gegenüber 0.11  $m_e$ ). Deswegen ist zu erwarten, daß die Beschränkung der Elektronen-Wellenfunktion auf den Kernbereich in InAs-Kernen problematischer ist. In diesem Kern/Schalen-System kann daher die Qualität der äußeren Oberfläche eine wichtige Rolle für die Fluoreszenz-Quantenausbeute spielen. Wir untersuchen diesen Punkt durch das Aufwachsen zweier Schalentypen auf InAs-Kernen: InP und CdSe. Der Leitungsband-Abstand zwischen InAs und diesen beiden Schalen-Materialien ist annähernd identisch,<sup>[7]</sup> und dies macht den Vergleich ihrer Eigenschaften besonders interessant.

Für das Wachstum der Kern/Schalen-Nanokristalle mit InAs-Kernen entwickelten wir eine Hochtemperatur-Methode. Zuvor wurde eine Niedertemperatur-Methode genutzt, um InAs/CdS-Kern/Schalen-Nanokristalle in Pyridin und Benzylamin herzustellen.<sup>[8]</sup> Die Hochtemperatur-Methode (260 °C) ist hier nötig, um die großen Reaktionsbarrieren zur Zersetzung der InP- und CdSe-Ausgangsverbindungen zu überwinden. Sie ist auch von Vorteil, weil mit ihr eine höhere Kristallinität der Kern/Schalen-Nanokristalle erreicht wird. Die Schwierigkeit der Anwendung einer höheren Temperatur beim Schalenwachstum liegt in der Ostwald-Reifung der Nanokristalle, die zu einer Verbreiterung der Größenverteilung führt.<sup>[1]</sup> Bei CdSe-Kernen ist die Reifung schnell, und dies beschränkt die nutzbare Wachstumstemperatur der Schalen in diesem Fall.<sup>[5]</sup> Dagegen stellten wir fest, daß die Reifungsgeschwindigkeit für InAs-Kerne auch bei hohen Temperaturen langsam ist. Zudem sollte die Reifung während des Aufwachsens der Schalen vermieden werden. Dazu müssen wir eine hohe Konzentration an Schalenvorstufen einsetzen. Andererseits müssen wir die neue Nucleation von Nanokristallen des Schalenmaterials verhindern, die bei hohen Konzentrationen begünstigt ist. Durch die Untersuchung der Einflüsse der Kernkonzentration, Schalenvorstufenkonzentration und Geschwindigkeit der Vorstufenzugabe optimierten wir die Bedingungen für das Schalenwachstum, bei denen sich keine nennenswerte Nucleation von Nanokristallen des Schalenhalbleiters ergibt und der Ostwald-Reifungsprozeß dennoch minimiert wird.

Abbildung 1 zeigt die Entwicklung des Absorptionsspektrums beim Wachstum einer InP-Schale auf InAs-Kernen mit einem Radius von 17 Å. Das Schalenwachstum geht mit einer

[\*] Dr. U. Banin, Dr. Y.-W. Cao  
 Department of Physical Chemistry and  
 The Farkas Center for Light-Induced Processes  
 The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904 (Israel)  
 Fax: (+972) 2-561-8033  
 E-mail: Banin@chem.huji.ac.il

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Israel Academy of Sciences and Humanities und von der Binational US-Israel Science Foundation unterstützt. Das Farkas Center for Light-Induced Processes wird von der Minerva-Gesellschaft für Forschung des deutschen Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unterstützt. Wir danken Dr. Victor Soloviev für technische Hilfe bei den Fluoreszenz-Messungen. Y.W.C. dankt der Golda Meir Foundation für ein Postdoktorandenstipendium. U.B. dankt dem Israeli Board of Higher Education für ein Alon Fellowship.