

- [15] A. P. Spada, C. A. Fink, M. R. Myers (Rhone-Poulenc Rorer Inc.), WO9528160, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 124, 202956].
- [16] N. Cho, M. Harada, T. Imaeda, T. Imada, H. Matsumoto, Y. Hayase, S. Sasaki, S. Furuya, N. Suzuki, S. Okubo, K. Ogi, S. Endo, H. Onda, M. Fujino, *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 4190–4195.
- [17] a) G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 35–36; b) H. H. Fox, J. T. Gibas, *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 994–1002.
- [18] F. C. Novello, J. M. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2028–2029.
- [19] R. Muschawec, P. Hajdu, *Arzneim. Forsch.* **1964**, 14, 44–47.
- [20] a) J. V. Duncia, A. T. Chiu, D. J. Carini, G. B. Gregory, A. L. Johnson, W. A. Price, G. J. Wells, P. C. Wong, J. C. Calabrese, P. B. M. W. M. Timmermans, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 1312–1329; b) D. J. Carini, J. V. Duncia, A. L. Johnson, A. T. Chiu, W. A. Price, P. C. Wong, P. B. M. W. Timmermans, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 1330–1336.
- [21] R. M. Keenan, J. Weinstock, J. A. Finkelstein, R. G. Franz, D. E. Gaitanopoulos, G. R. Girard, D. T. Hill, T. M. Morgan, J. M. Samanen, J. Hempel, D. S. Eggleston, N. Aiyar, E. Griffin, E. H. Ohlstein, E. J. Stack, E. F. Weidley, R. Edwards, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 3858–3872.
- [22] P. D. Stein, J. T. Hunt, D. M. Floyd, S. Moreland, K. E. J. Dickinson, C. Mitchell, E. C. K. Liu, M. L. Webb, N. Murugesan, J. Dickey, D. McMullen, R. Zhang, V. G. Lee, R. Serafini, C. Delaney, T. R. Schaeffer, M. Kozlowski, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 329–331.
- [23] J. J. Kulagowski, H. B. Broughton, N. R. Curtis, I. M. Mawer, M. P. Ridgill, R. Baker, F. Emms, S. B. Freedman, R. Marwood, S. Patel, S. Patel, C. I. Ragan, P. D. Leeson, *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 1941–1942.
- [24] T. D. Aicher, B. Balkan, P. A. Bell, L. J. Brand, S. H. Cheon, R. O. Deems, J. B. Fell, W. S. Fillers, J. D. Fraser, J. Gao, D. C. Knorr, G. G. Kahle, C. L. Leone, J. Nadelson, R. Simpson, H. C. Smith, *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 4556–4566.
- [25] B. E. Evans, J. L. Leighton, K. E. Rittle, K. F. Gilbert, G. F. Lundell, N. P. Gould, D. W. Hobbs, R. M. DiPardo, D. F. Veber, D. J. Pettibone, B. V. Clineschmidt, P. S. Anderson, R. M. Freidinger, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 3919–3927.
- [26] S. J. Teague, A. M. Davis, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 778–792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 736–749.

van't-Hoff-Le-Bel-Fremdling: Bildung eines Phosphoniumkations mit einem planar-tetrakoordinierten Phosphoratom**

Matthias Driess,* Joachim Aust, Klaus Merz und
Christoph van Wüllen

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

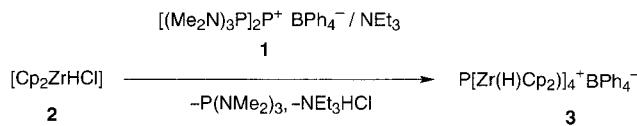
Die molekulare Differenzierung in der Natur wäre stark eingeschränkt in bezug auf die Stereochemie, wenn das tetrakoordinierte Kohlenstoffatom nicht die tetraedrische Geometrie bevorzugen würde.^[1] Es war der fundamentale

[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. J. Aust, Dr. K. Merz
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum
Fax: (+49) 234-7094-378
E-mail: Matthias.Driess@ac1.ruhr-uni-bochum.de
Priv.-Doz. Dr. C. van Wüllen
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom nordrhein-westfälischen Ministerium für Wissenschaft, Schule und Weiterbildung sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Beitrag von van't Hoff und Le Bel, die vorhersagten, daß die stereochemischen Phänomene bei Verbindungen mit tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen auf dem Tetraedermodell des Methans beruhen.^[2] Diese Geometrie ist heutzutage in den molekularen Wissenschaften anerkannt. Darüber hinaus weisen isoelektronische Moleküle und Ionen gewöhnlich auch die klassische Tetraederstruktur auf. Dies kann im Rahmen des weitreichenden Lewis-Bindungskonzepts („Oktettregel“) und durch die klassische Molekülorbitaltheorie erklärt werden.^[3] Allerdings wurde ca. 100 Jahre nach der Entdeckung von van't Hoff und Le Bel vorgeschlagen, daß das scheinbar unerreichbare Ziel der Stabilisierung einer „anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Konfiguration eines Moleküls mit acht Valenzelektronen, ER_4 (z.B. planare Methanderivate, $E = C$, oder Silanderivate, $E = Si$), oder eines isoelektronischen Ions (z.B. quarternäre Ammoniumionen, NR_4^+ , oder Phosphoniumionen, PR_4^+ ; R = organischer oder metallorganischer Substituent) vielleicht doch erreicht werden kann.^[4–7] Während kürzlich darüber berichtet wurde, daß Verbindungen mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoff durch den Einsatz von metallorganischen Substituenten synthetisiert werden können,^[8, 9] scheiterten Versuche zur Herstellung von planaren, isoelektronischen ER_4 -Verbindungen. Wir beschreiben hier die Synthese und Struktur des ersten Phosphoniumkations PR_4^+ , das ausschließlich die elektropositiven Organometall-Zirconocensubstituenten R ($R = (C_5H_5)_2ZrH$, Zirconocenylhydrid) und eine „anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Konfiguration aufweist. Außerdem berichten wir über Ergebnisse von Ab-initio-Rechnungen von einer Reihe isoelektronischer Modellverbindungen ER_4 ($E = B^-$, C , N^+ , Al^- , Si und P^+), die zeigen, daß der metallorganische Substituent R ein einfacher und gleichzeitig universaler Ligand zur Stabilisierung von schwer faßbaren „anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Konfigurationen verschiedener Hauptgruppenelemente ist. Auf der Basis des MO-Modells von planarem Methan ist es nicht schwer zu verstehen, warum die Möglichkeit besteht, planar-tetrakoordinierten Kohlenstoff in Methanderivaten zu stabilisieren: Der überwiegend elektronische Trick, um den Energieabstand zwischen der tetraedrischen und der planaren Konfiguration zu reduzieren bzw. möglicherweise umzukehren, besteht darin, daß wenigstens zwei elektropositive Metallzentren am vierfach koordinierten Kohlenstoffatom koordiniert sind, die gleichzeitig als starke σ -Donor und π -Acceptorliganden dienen.^[6–9] Dies ermöglicht eine Delokalisation der ungünstigen π -Elektronen im hypothetischen CH_4 und führt daher zu einer substantiellen Änderung der Energiedifferenz zwischen der tetraedrischen und der planaren Geometrie. Entsprechend ist zu erwarten, daß stark elektropositive Metallliganden mit π -Acceptorfunktionen „anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Strukturen der isoelektronischen Ionen NR_4^+ (Ammonium-), PR_4^+ (Phosphonium-) und AsR_4^+ (Arsonium-Kation) unterstützen.^[7] Bisher wurden lediglich einige Gold(+1)-Komplexe $E(AuL)_4^+$ mit $E = N$ und As (L = neutraler Donorligand wie $P(C_6H_5)_3$) isoliert, von denen das NR_4^+ -Ion die klassische Tetraederstruktur aufweist, während das AsR_4^+ -Ion eine tetragonale Struktur aufspannt, bei der das Arsenatom oberhalb des Au_4 -Quadrats zu liegen kommt, was durch seine relativ große Atomgröße und günstige Au-Au-Wechselwirkungen hervorgerufen wird.^[10] Das analoge PR_4^+ -

Ion konnte bisher nicht hergestellt werden, aber Ab-initio-Rechnungen sagen die gleiche tetragonal-pyramidalen Struktur vorher, die auch für das AsR_4^+ -Ion beobachtet wurde.^[11] Auf der Suche nach einem tetrametallierten Phosphoniumsalz (PR_4^+X^- , R = Metalligand, X = beliebiges Gegenion) fanden wir nun, daß die Tetrametallierung des Triphosphoniumsalzes **1**^[12] mit dem Schwartz-Reagens $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrHCl}]$ **2**^[13, 14] im



Molverhältnis 1:9 in THF als Solvens und in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase überraschend zum Tetrazirconio-substituierten Phosphoniumkation in **3** führt, das eine „anti-van't-Hoff-Le-Bel“-Konfiguration aufweist. **3** ist diamagnetisch, wenig löslich in aromatischen Lösungsmitteln, THF und CH_2Cl_2 , aber löslich in DMF (in dem es sich allerdings langsam zersetzt), und wurde analytisch rein (C,H -Analyse) in Form von grünen Kristallen in 11 % Ausbeute isoliert.

Der Mechanismus der Bildung von **3** ist bisher nicht bekannt, obgleich paramagnetische, reaktive Intermediate beobachtet wurden, die aber nicht charakterisiert werden konnten. Offenbar ist **1** eine Quelle für P^{+1} -Kationen, denn als einziges phosphorhaltiges Produkt wird im ^{31}P -NMR Spektrum der Reaktionsmischung neben **3** nur das „freie“ Triaminophosphan $P(NMe_2)_3$ ($\delta(^{31}P) = 123.9$) nachgewiesen. Letzteres wird aus **1** durch Ligandensubstitution (Metathese) freigesetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung von **3** in $[D_6]DMF$ zeigt ein Quintett bei relativ tiefem Feld ($\delta = 254.2$), das durch $^2J(P,H)$ -Kopplungen mit vier chemisch äquivalenten ZrH-Protonen ($J = 29.5$ Hz) verursacht wird, und ein Singulett im $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektrum. Die erwarteten Gruppen der Phenyl-, C_5H_5 - und ZrH-Protonensignale werden im 1H -NMR-Spektrum beobachtet, wobei die der ZrH-Protonen bei charakteristisch hohem Feld ($\delta = -3.8$ ($^2J(H,P) = 29.5$ Hz)) klar zu erkennen geben, daß Zr-H-Zr-Brücken vorliegen. Dies wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse von **3** bestätigt.^[15] Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier unabhängigen Ionenpaaren in der Elementarzelle, und die Phosphoratome sind Symmetriezentren in den Kationen. Das erstaunlichste Merkmal der Struktur ist wohl das planar tetrakoordinierte Phosphoratom im Kation (Abbildung 1 und 2) neben seinem isoelektronischen und klassischen Tetraphenylborat-Gegenion. Die Zr-P- (2.616(1) und 2.610(1) Å) und die Zr-H-Abstände (1.93, 2.07 und 2.12 Å) sind unauffällig und gleichen den Werten, die auch für Zirconiumphosphanide^[16] und μ -Hydrido-Zirconiumhydride^[14, 17] beschrieben wurden. Die Zr1-P-Zr2- und Zr1a-P-Zr2-Winkel sind mit 89.84(4) bzw. 90.16(4)° fast ideal für diese Koordinationsform. Die verbrückenden Hydridzentren ermöglichen einen nahezu planaren achtgliedrigen Zr_4H_4 -Ring, der als ein „Anti-Kronenether“-Ligand^[18] für das Phosphorkation aufgefaßt werden kann. Die endocyclischen Zr-H-Zr-Winkel von 132–138° reflektieren die nahezu äquidistante Verbrückung durch die Hydridzentren.

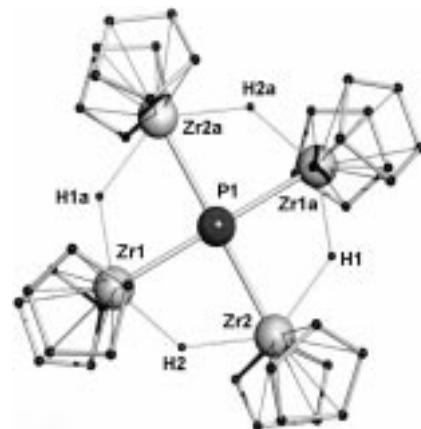


Abbildung 1. Molekülstruktur des Phosphoniumkations $\text{P}[\text{Zr}(\text{H})-\text{C}_5\text{H}_5]_2\text{I}_4^+$ im Tetraphenylboratsalz 3; die Wasserstoffatome der C_5H_5 -Gruppen sind der Übersicht wegen weggelassen.



Abbildung 2. van-der-Waals-Modell des Phosphoniumkations in **3** (siehe auch Abbildung 1).

Was sind die Gründe für die unerwartete Geometrie des Phosphoniumkations? Offensichtlich spielt der sterische Bedarf der C_5H_5 -Gruppen an den Zirconooceneinheiten eine Rolle für den Energieabstand zwischen der planaren und der tetraedrischen Form. Allerdings ergaben Ab-initio-Rechnungen^[19] des Modellkations $P[Zr(H)Cl_2]_4^+$, in dem sämtliche C_5H_5 -Gruppen durch Cl-Atome ersetzt wurden, eindeutig, daß die planare („anti-van't-Hoff-Le-Bel“-) Struktur (D_{4h} -Symmetrie) dennoch 74 kcal mol^{-1} (!) bevorzugt ist gegenüber der klassischen tetraedrischen (S_4 -Symmetrie). Interessanterweise bevorzugen die Zr-H-Hydridatome in der optimierten S_4 -Struktur terminale Koordinationsstellen. Die Zr-H-Zr-Brücken tragen offensichtlich zum Energieabstand bei, aber dieser Beitrag ist vermutlich nicht substantiell. Entscheidend scheint vielmehr zu sein, daß, wie im Fall der planaren Methanderivate, die freien p_z -Elektronen am Phosphoratom im HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) durch π -Rückbindung zu symmetrieadaptierten d-Orbitalen der vier Metallzentren delokalisiert werden können (Abbildung 3). Das planare Kation weist, in Einklang mit seinem MO-Modell, Zr,P,Zr-Dreizentren-Zweielektronen- σ -Bindungen in der Molekülebene auf (Abbildung 3), die für die ungewöhnliche chemische Verschiebung der ^{31}P -Kerne bei tiefem Feld überwiegend verantwortlich sind. Es sollte erwähnt

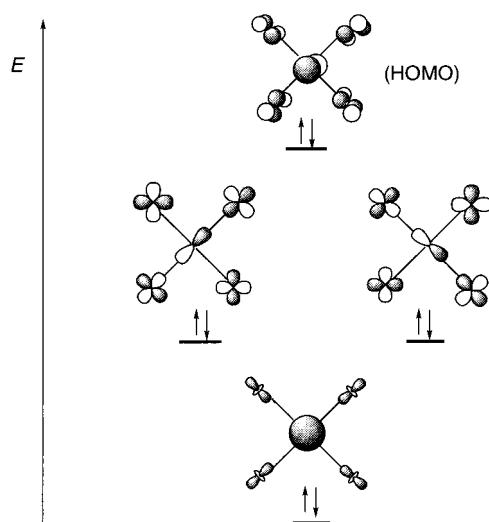


Abbildung 3. Molekülorbitaldarstellung der σ - und π -Wechselwirkungen zwischen Zirconium und Phosphor im PZr_4 -Gerüst des Kations in **3**.

werden, daß frühere Berechnungen der sehr ungünstigen planaren Form von PH_4^+ (Energieabstand zwischen der tetraedrischen und der planaren Konfiguration (D_{4h}) 276 kcal mol⁻¹ (!)) ergaben, daß diese spontan zur tetragonal-pyramidalen Struktur (C_{4v}) verzerrt wird, die dennoch 163 kcal mol⁻¹ weniger stabil ist als die tetraedrische Form.^[7] Dies unterstreicht die bemerkenswerte Inkommensurabilität des Phosphoniumkations in **3** mit PH_4^+ . Außerdem ergaben unsere Berechnungen des hypothetischen Silans SiR_4 und des entsprechenden Alanats AlR_4^- mit $\text{R} = \text{Zr}(\text{H})\text{Cl}_2$, daß in beiden Fällen die planare Konfiguration, wie im Fall des PR_4^+ -Analogs, 66 bzw. 60 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die tetraedrische. Dieser große Energieabstand ist erstaunlich, zumal die strukturelle Bevorzugung solcher planarer Teilchen fast unabhängig von der Elektronegativität der zentralen Hauptgruppenatome ist. Es ist aus diesem Grund sehr überraschend, daß die isoelektronischen Teilchen der Elemente der zweiten Periode (ER_4 , $\text{E} = \text{B}^-$, C , N^+) eine stark verzerrte tetraedrische Geometrie bevorzugen, mit einem großen Zr-E-Zr -Winkel von ca. 140° und Zr-H-Zr -Verbrückung.

Diese Strukturen sind 6–13 kcal mol⁻¹ stabiler als ihre planaren D_{4h} -Formen. Der Energieabstand wird wegen sterischem Einfluß vermutlich verringert oder die Reihenfolge der Energieniveaus sogar umgekehrt, wenn C_5H_5 -Liganden statt der Cl-Substituenten am Metall gebunden sind. Das unterschiedliche Verhalten der Elemente der zweiten und dritten Periode wird offensichtlich durch die geringere Größe der Bor-, Kohlenstoff- und Stickstoffatome hervorgerufen und reflektiert deren Bestreben für eine s,p-Hybridisierung im Unterschied zu Aluminium-, Silicium- und Phosphoratomen.^[20] Verbindung **3** ist zweifelsfrei eine wichtige Ausgangsverbindung zur Untersuchung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen dieser seltenen Verbindungsklassen. Der einfache und gleichzeitig universale metallorganische Ligand R in **3** bietet erhebliche Vorteile für die Herstellung von anderen „anti-van't Hoff-Le-Bel“-konfigurierten Acht-Valenzelektronen-Molekülen und -Ionen ER_4 .

Experimentelles

Eine Suspension von 2.56 g **2** (9.93 mmol) in 40 mL THF und 10 mL NET_3 wurde bei -70°C mit 0.73 g **1** (1.08 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wonach die rote Suspension 4 d gerührt wurde. Filtration und nachfolgende Verdampfung des Solvens hinterließ einen festen Rückstand, der in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit 10 mL Hexan überschichtet, wobei das Produkt in Form von analytisch reinen grünen Kristallen ausfiel (Ausbeute: 0.14 g, 0.12 mmol; 11%); Schmp. 178°C ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMF}$, 300 K): $\delta = -3.80$ (d, 4H, Zr-H , $^2J(\text{H}, \text{P}) = 29.5$ Hz), 6.31 (s, 40H, C_5H_5), 7.00 (m, 4H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.10 (m, 8H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.50 (m, 8H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$); $^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMF}$, 300 K): $\delta = 254.2$ (quint., $^2J(\text{P}, \text{H}) = 29.5$ Hz).

Eingegangen am 12. Juli 1999 [Z 13707]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3677–3680

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Phosphor • Planarität • Zirconium

- [1] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] a) J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes. Nat.* **1874**, *9*, 445; b) J.-A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, *22*, 337.
- [3] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [4] R. Hoffmann, R. G. Adler, C. F. Wilcox., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992.
- [5] R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181.
- [6] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *98*, 5419.
- [7] M.-B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E.-M. Würthwein, J. B. Collins, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2263.
- [8] D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 812, zit. Lit.
- [9] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, M.-M. Rohmer, J. Devemy, A. Gundale, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 294.
- [10] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, *352*, 141.
- [11] J. Li, P. Pyykko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2630.
- [12] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 253.
- [13] J. Schwartz, J. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333.
- [14] G. Erker, K. Kropp, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2447.
- [15] Kristallstrukturdaten: Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 25.484(18)$, $b = 13.219(8)$, $c = 18.109(11)$ Å, $\beta = 120.400(17)$ °, $V = 5262(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.565$ g cm⁻³, $\mu = 0.842$ mm⁻¹, $F(000) = 2512$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm. Kristalle wurden über einer Glasskapillare mit perfluorierten Kohlenwasserstoffen montiert und sofort auf 203 K schockgefroren. Die Datensammlung erfolgte mit einem Bruker-axes-SMART-Diffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Insgesamt wurden 11 158 Reflexe beobachtet ($1.80 < \theta \leq 25.37$ °), von denen 4690 unabhängige Reflexe verwendet wurden ($R_{\text{int.}} = 0.100$). Die Struktur wurde gelöst mit dem Programm SHELXS-97 und verfeinert (326 Parameter) unter Benutzung des Programms SHELXL-97 bis zu $R1 = 0.0525$, $wR2 = 0.1137$ (alle Daten) ($I > 2\sigma(I)$; beide Programme sind von G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Die Positionen der Zr-H -Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und verfeinert; Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116996“ 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).

- [16] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158, zit. Lit.
- [17] J. B. Jones, J. Petersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2889.
- [18] M. F. Hawthorne, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 267.
- [19] Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit Programmen ausgeführt, die beschrieben sind in: C. van Wullen, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 8, zit. Lit.; Triple-Zeta-artige Basissätze wurden für die leichten Atome H bis Cl verwendet und quasirelativistische, effektive Rumpfpotentiale für die Zr-Atome, zusammen mit einer 8s7p6d-Valenzbasis, die zu 6s5p4d kontrahiert wurde.
- [20] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.

Fluoreszenzuntersuchungen einzelner Dendrimermoleküle mit mehreren Chromophoren**

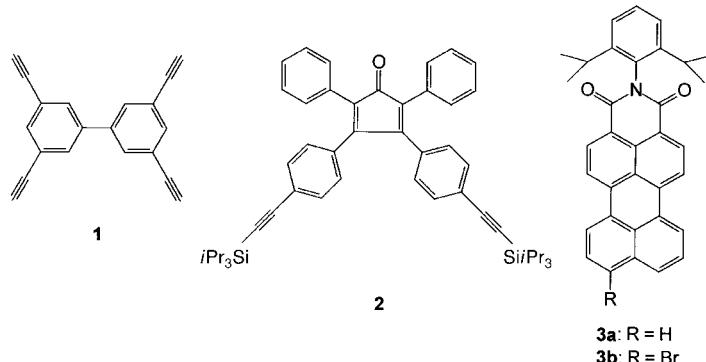
Thomas Gensch, Johan Hofkens, Andreas Herrmann, Kenji Tsuda, Wendy Verheijen, Tom Vosch, Thomas Christ, Thomas Basché, Klaus Müllen* und Frans C. De Schryver*

Im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten in den Gruppen von Moerner und Orrit^[1] wurden auf dem Gebiet der hochauflösenden Einzelmolekülspektroskopie (SMS = single molecule spectroscopy) bei tiefen Temperaturen zahlreiche Untersuchungen durchgeführt.^[2] Auch bei Raumtemperatur wurden mit Methoden der optischen Mikroskopie Einzelmoleküle, die in dünnen Polymerfilmen und Gelen sowie auf Glassubstraten immobilisiert waren, untersucht.^[3, 4] Auch mit der SMS von Molekülen in Lösung hat man sich intensiv befaßt, und sie entwickelt sich derzeit zu einem neuen Werkzeug der Analytischen Chemie.^[5]

In den meisten SMS-Studien wurde das Fluoreszenzverhalten von Einzelmolekülen untersucht. Dabei wurden häufig abrupte Sprünge der Fluoreszenzintensität beobachtet, was als An-Aus-Verhalten des Einzelmoleküls bezeichnet wird. Dagegen fällt die Fluoreszenzintensität bei Messungen an Vielmolekülsystemen exponentiell mit der Bestrahlungsdauer ab, da Photobleichprozesse auftreten. Wir beschreiben hier die Unterschiede, die bei der SMS eines einzelnen Chromo-

phors und eines Mehrchromophorsystems auftreten, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Übergang vom typischen An-Aus-Verhalten eines Einzelmoleküls zum Verhalten eines Chromophorenensembles liegt. In diesem Mehrchromophorsystem müssen die Chromophore definierte Abstände voneinander haben, ohne daß dazu chemische Bindungen zwischen ihnen nötig sind. Ein Weg zu einem derartigen System ist die Synthese entsprechend substituierter Dendrimere.

Kürzlich haben wir eine neue Klasse von Dendrimeren und hyperverzweigten Polyphenylenen vorgestellt, die aus Penta- oder Hexaphenylbenzoleinheiten mit stark verdrillten Phenylsubstituenten bestehen.^[6, 7] Diese Dendrimere werden durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen aufgebaut. Als Kerne dienen dabei Ethinyl-substituierte aromatische Verbindungen, wie 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl **1**, und als Verzweigungsreagens des A₂B-Typs wird das Cyclopentadienonederivat **2** eingesetzt. Dem schrittweisen Aufbau der einzelnen Generationen liegt folgender Mechanismus zugrunde: Bei der Reaktion von **1** mit **2** fungiert dieses ausschließlich als Dien, da die Ethinylfunktionen durch Triisopropylsilylgruppen sterisch abgeschirmt sind. Durch Abspaltung der Silylgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid läßt sich der Dienophilcharakter von **2** aktivieren. Die letzte Diels-Alder-Reaktion kann dazu dienen, funktionelle



Gruppen in die Dendrimerperipherie einzuführen. Während das Polyphenylgerüst selbst nicht im sichtbaren Bereich absorbiert, kann eine definierte Anzahl von Farbstoffmolekülen in der Peripherie platziert werden, was einzigartige Nanoemitter liefert. Wegen der hohen Photostabilität, der Absorptionswellenlänge (um 500 nm), des hohen Extinktionskoeffizienten und der hohen Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_F = 0.90$) wurde das Perylendicarbonsäureimid **3a** als Chromophor gewählt. Dessen Bromderivat **3b** wurde mit **4** in einer Suzuki-Reaktion^[8] gekuppelt. Das entstandene Diphenylacetylen **5** wurde über das α -Diketon **6** in das funktionalisierte Cyclopentadienon **7** umgewandelt (Schema 1).

Durch die Diels-Alder-Reaktion von **7** mit dem Kern **1** wurde die erste Generation des Polyphenyldendrimers mit vier Fluorophoren erhalten, über das an anderer Stelle berichtet werden wird. Die Diels-Alder-Reaktion von **7** mit dem Dendrimer **8** ergab das höhere Homologe **9**, das die zweite Generation mit acht kovalent in der Peripherie gebundenen Fluorophoren darstellt (Schema 2). Wegen der beiden regiochemisch unterschiedlichen Angriffsmöglichkeiten des unsymmetrischen Cyclopentadienons **7** können Isomere von **9** entstehen, was jedoch nicht dessen hier beschrie-

[*] Prof. Dr. K. Müllen, A. Herrmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Fax: (+49) 6131-379350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de
Prof. Dr. F. C. De Schryver, T. Gensch, J. Hofkens, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch
Department of Chemistry
Katholieke Universiteit Leuven
Celestijnlaan 200F, B-3001 Heverlee (Belgien)
Fax: (+32) 16-327989
E-mail: frans.deschryver@chem.kuleuven.ac.be
T. Christ, T. Basché
Fakultät für Chemie der Universität
Welderweg 11, D-55099 Mainz
[**] Diese Arbeit wurde von der FWO, dem flämischen Ministerium für Bildung (GOA/1/96), der Europäischen Union (TMR-Projekte „Sisitomas“ und „Marie Curie“), der Volkswagen-Stiftung und der DWTC (Belgien; IUAP-IV-11) gefördert. J.H. dankt der FWO für ein Graduiertenstipendium.