

- [1] H. Schmidbaur, A. Grohmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 3* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, J. L. Wardell), Pergamon, New York, **1995**, S. 1–56; H. Schmidbaur, *Gold: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Wiley, New York, **1999**.
- [2] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731; Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013–2015; Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis* **1991**, 975–978.
- [3] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [4] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406; A. Togni, S. D. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649–1664; T. Hayashi, M. Sawamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1999–2012; die jüngste Mitteilung über eine Gold-katalysierte Reaktion: H. Ito, T. Yajima, J. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7807–7810.
- [5] A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 40–51.
- [6] J. A. Marshall, E. D. Robinson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3450–3451; J. A. Marshall, G. S. Bartley, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7169–7171.
- [7] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1749–1751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1581–1582; A. S. K. Hashmi, T. L. Ruppert, T. Knöfel, J. W. Bats, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7295–7304.
- [8] H. Sheng, S. Lin, Y. Huang, *Synthesis* **1987**, 1022–1023.
- [9] B. Seiller, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13089–13102; ein neueres Beispiel: B. Gabriele, G. Salerno, E. Lauria, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7687–7692.
- [10] J. A. Marshall, C. A. Schon, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5966–5968.
- [11] Silbernitrat 99.9999%.
- [12] Vergleichbare Aurierungen wurden bei stöchiometrischen Kupplungen von Nucleobasen durch  $[\text{AuCl}_4]^-$  beobachtet: F. Zamora, P. Amo-Ochoa, B. Fischer, A. Schimanski, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2415–2417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2274–2275; F. Zamora, E. Zangrando, M. Furlan, L. Randaccio, B. Lippert, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 127–134. Die Dunkelfärbung und Polymerisation wurden bereits diskutiert: P. W. J. de Graaf, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 399–406.
- [13] S. Cacchi, A. Arcadi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4236–4240; R. Benhaddou, S. Czerniecki, G. Ville, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4612–4616; H. Hagiwara, Y. Eda, K. Morohashi, T. Suzuki, M. Ando, N. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4055–4058.
- [14] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1451–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1336–1338.
- [15]  $\text{Au}^{\text{I}}$  in Form von  $[\text{AuCl}(\text{Tetrahydrothiophen})]$  wandelt **1b** in **3b** um, kein Dimer **4b** wurde beobachtet.

## Abstandsabhängiger Elektronentransfer in Au/Spacer/Q-CdSe-Anordnungen

Erik P. A. M. Bakkers, Albert W. Marsman,  
Leonardus W. Jenneskens und  
Daniël Vanmaekelbergh\*

Der Elektronentransfer über weite Distanzen, d.h. über mehrere molekulare Einheiten hinweg, ist ein wichtiges

Phänomen in biologischen Systemen. Seine Rolle bei Proteinen und DNA ist derzeit ein zentrales Thema der biologischen und chemischen Forschung.<sup>[1]</sup> Das Tunneln von Elektronen über größere Abstände spielt auch bei (opto-)elektronischen Strukturen eine Schlüsselrolle. So sind z. B. der weiteren Verkleinerung von auf Silicium basierenden Metall/Oxid/Halbleiter-Transistoren durch das Tunneln von Elektronen durch die Oxidschichten molekularer Dicke Grenzen gesetzt.<sup>[2]</sup> Die Abhängigkeit der Elektronentransfargeschwindigkeit von der Länge des Tunnels ist ein wichtiges Thema in der Chemie, der Biologie und der Physik. Die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer zwischen einem gefüllten (Donor-) und einem leeren (Acceptor-) Zustand ist gegeben durch Gleichung (1), in der  $H_{\text{DA}}$  die elektronische Kopplung zwischen Donor und Acceptor beschreibt und  $F(\Delta G, \lambda)$  der Franck-Condon-Faktor ist.<sup>[3]</sup>

$$k = (2\pi/\hbar) H_{\text{DA}}^2 F(\Delta G, \lambda) \quad (1)$$

Für ein elastisches Tunneln ist oft eine Umlagerung des Gerüsts des Donor-Acceptor-Systems erforderlich. Mit  $F(\Delta G, \lambda)$  wird der thermischen Aktivierung Rechnung getragen, die von der Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G$  und der Reorganisationsenergie  $\lambda$  des Systems abhängt. Aufgrund des Abstands  $r$  zwischen Donor und Acceptor ist die elektronische Kopplung wesentlich schwächer als der maximale Wert  $H_{\text{DA,max}}$  und nimmt exponentiell mit dem Abstand  $r$  ab [Gl. (2)].

$$H_{\text{DA}}^2 = H_{\text{DA,max}}^2 e^{-\beta r} \quad (2)$$

Viele Untersuchungen haben sich mit der experimentellen Bestimmung des Parameters  $\beta$  in kristallinen und amorphen Festkörpern sowie in biologisch relevanten Systemen (Proteinen und DNA) beschäftigt. Es ist interessant, dass die für  $\beta$  erhaltenen Werte von  $0.1$ – $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  wesentlich kleiner sind als die entsprechenden Werte für das Tunneln durch den Raum (Vakuum) und stark davon abhängen, welche Moleküle als Brücke zwischen Donor und Acceptor fungieren.<sup>[1]</sup> Ein inhärentes Problem bei der zuverlässigen Bestimmung von  $\beta$  ist die mögliche Abhängigkeit des Franck-Condon-Faktors  $F(\Delta G, \lambda)$  vom Abstand  $r$  infolge von Coulomb-Wechselwirkungen im Reaktanten, im Produkt und im Übergangszustand.<sup>[1, 3]</sup> Die Transfargeschwindigkeit wird oft mit zeitaufgelösten optischen Methoden, z. B. der Fluoreszenzlöschung des angeregten Elektronendonors oder -acceptors, untersucht. Für eine zuverlässige Interpretation der Daten muss bekannt sein, ob der Mechanismus des Zerfalls des angeregten Zustandes über Lichtemission, Elektronentransfer und/oder Elektronen-Phononen-Kopplung erfolgt. Weiterhin darf sich der Mechanismus nicht ändern, wenn der Abstand zwischen Donor und Acceptor durch Verwendung längerer verbrückender Moleküle vergrößert wird.

Hier beschreiben wir eine Klasse von Anordnungen, in der eine photoanregbare Einheit (hier ein mit Q bezeichneter Quantenpunkt in Form eines nanokristallinen Teilchens) über Spacer unterschiedlicher Länge kovalent an ein Metall gebunden wird. Die Relaxation des angeregten Zustandes von Q kann durch zwei Elektronentransferschritte unter

[\*] Dr. D. Vanmaekelbergh, Dr. E. P. A. M. Bakkers  
Chemistry and Physics of Condensed Matter  
Debye Institute, Utrecht University  
P.O. Box 80000, 3508 TA Utrecht (Niederlande)  
Fax: (+31) 30-253-2403  
E-mail: Daniel@phys.uu.nl

Dr. A. W. Marsman, Prof. Dr. L. W. Jenneskens  
Department of Physical Organic Chemistry  
Debye Institute, Utrecht University  
P.O. Box 80000, 3508 TA Utrecht (Niederlande)

Beteiligung des Metalls erfolgen, wobei die Energierelaxation im Metall stattfindet. Abbildung 1 zeigt diese Prozesse für einen angeregten Zustand von Q. Der Zerfall durch zwei aufeinander folgende Elektronentransferschritte kann mit der Relaxation des angeregten Zustands von Q konkurrieren. Dazu muss das Fermi-Niveau des Metalls unterhalb des

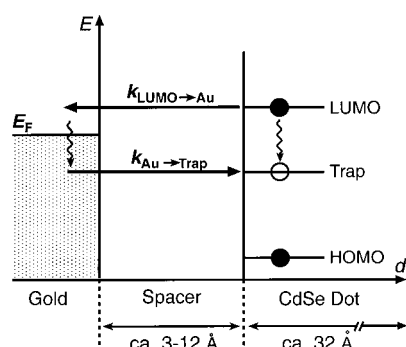
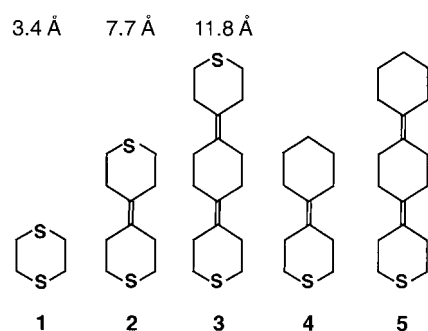


Abbildung 1. Energiediagramm eines photoangeregten Halbleiter-Q-Teilchens, das über einen Spacer an ein Metall gebunden ist. Die Relaxation des photoangeregten Zustands durch Elektronentransfer zwischen dem Metall und dem Q-Teilchen kann erfolgreich mit dem direkten Zerfall (senkrechter Pfeil auf der rechten Seite) konkurrieren, wenn sich das Fermi-Niveau des Metalls zwischen dem mit dem photoangeregten Elektron besetzten Energiezustand (dem LUMO) und dem unbesetzten Zustand (trapped hole) befindet.

Energieniveaus des angeregten Elektrons von Q (LUMO-Niveau in Abbildung 1) und oberhalb des Energieniveaus des unbesetzten Zustands (Niveau des Trap-Zustands in Abbildung 1) liegen. Der Elektronentransfer zwischen den Energieniveaus von Q und dem Elektronenzustandskontinuum des Metalls erfordert keine thermische Aktivierung, d. h., die Geschwindigkeit hängt allein von der elektronischen Kopplung zwischen Donor und Acceptor ab [siehe Gl. (1) und (2)]. Diese Vereinfachung ermöglicht eine direkte Interpretation der experimentellen Daten. Verwendet man die Metall/Spacer/Q-Anordnung als Elektrode, können die Geschwindigkeiten des Elektronentransfers direkt elektrisch gemessen werden, und zwar durch zeitaufgelöste Messung des photoinduzierten Stroms im externen Stromkreis. Metall/Spacer/Q-Anordnungen sind somit ideale Systeme, um die Abstandsabhängigkeit des Elektronentransfers zu untersuchen.

Wir stellen hier die Ergebnisse vor, die mit einem Au/Spacer/Q-CdSe-System erhalten wurden (Q-CdSe ist ein durch die Größe quantisiertes CdSe-Teilchen), das als Arbeitselektrode in einer photoelektrochemischen Zelle mit Gegen- und Bezugselektrode eingesetzt wird. Als Spacer wurden die Bissulfide **1**–**3** verwendet, bei denen es sich um



starre isolierende Moleküle mit Längen von 3.4, 7.7 bzw. 11.8 Å handelt. Diese Verbindungen bilden auf Gold selbstorganisierte Monoschichten (SAMs), in denen die Moleküle einen Neigungswinkel von 23° mit der Flächennormale einschließen.<sup>[4]</sup> Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT)-stabilisierte Q-CdSe-Kolloidkristalle in Heptan wurden nach einem beschriebenen Verfahren<sup>[5]</sup> hergestellt. Abbildung 2a zeigt ein Absorptionsspektrum der Suspension. Die durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und optische Ab-

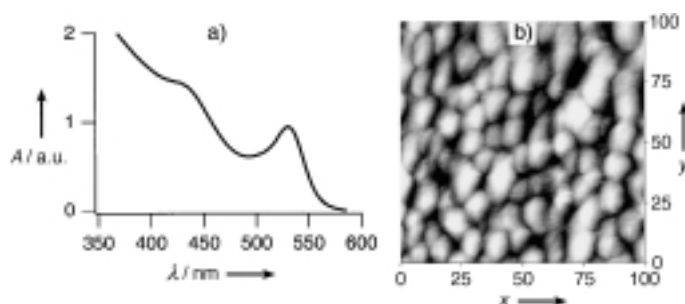


Abbildung 2. a) Absorptionsspektrum einer kolloidalen Suspension der hier untersuchten,  $32 \pm 4$  Å großen Q-CdSe-Teilchen. b) STM-Aufnahme von CdSe-Teilchen, die auf einer mit einer SAM von **2** beschichteten Goldoberfläche chemisorbiert waren.

sorptionsspektroskopie bestimmte Kristallgröße betrug  $32 \pm 4$  Å. Die Nanokristalle werden als Monoschicht auf der Au/Spacer-Anordnung verankert, indem diese mehrere Stunden in die Kolloidsuspension eingetaucht wird. Eine Rastertunnelmikroskopie (STM)-Aufnahme dieses Systems zeigt Abbildung 2b. Dass eine kovalente S-Cd-Bindung zwischen den Nanokristallen und den Spacermolekülen besteht, belegen die mechanische Robustheit des Au/Spacer/Q-CdSe-Systems während wiederholter Kraftmikroskopie (AFM)- und STM-Scans sowie die Tatsache, dass bei Verwendung der Mono-sulfid-Spacer **4** und **5** anstelle von **1**–**3** die Q-CdSe-Teilchen nicht an der Au/SAM-Schicht hafteten. Weitere Belege für die kovalente S-Cd-Bindung finden sich in Lit. [6].

Die Au/Spacer/Q-CdSe-Elektrode wurde mit einem Argonlaser ( $\lambda = 457$  nm) belichtet. Eine harmonische Komponente des Lichts,  $\tilde{\Phi}(\omega)$ , wurde mit einem optoakustischen Modulator erzeugt (Frequenzbereich  $1 < \omega < 10^5$  s<sup>-1</sup>). Die harmonisch variierende Stromdichte  $\tilde{j}(\omega)$  wurde im externen Stromkreis zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode gemessen. Ein typisches Spektrum der Funktion des optoelektronischen Transfers,  $\tilde{j}(\omega)/e\tilde{\Phi}(\omega)$ , für Au/**2**/Q-CdSe ist in Abbildung 3a dargestellt; ähnliche Spektren wurden mit **1** und **3** erhalten. Für eine Deutung des Spektrums ist es hilfreich anzunehmen, dass ein langlebiger angeregter Zustand von Q-CdSe durch optische Anregung mit Licht der Energie  $h\nu > E_{\text{gap}}$  gebildet wird. Dies wird durch Ergebnisse unterstützt, die durch zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie erhalten wurden.<sup>[7]</sup> Bei genügend hohen Frequenzen ist  $\tilde{j}(\omega)/e\tilde{\Phi}(\omega)$  null. Mit kleiner werdenden Frequenzen bildet sich ein „anodischer“ Vektor, was darauf hindeutet, dass ein Elektronentransfer vom angeregten Q-CdSe-Teilchen zum Gold stattfindet. Der anodische Vektor erreicht ein Maximum und sinkt danach bei abnehmender Frequenz auf null. Der Elektronentransfer vom Nanokristall zum Gold wird kom-

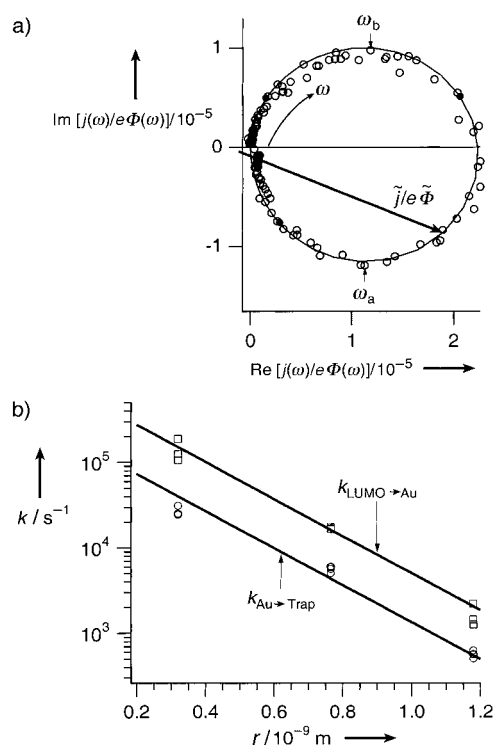


Abbildung 3. a) Komplexe Auftragung der Transferfunktion  $\tilde{j}(\omega)/e\tilde{\Phi}(\omega)$ , die mit einer Au/Spacer/Q-CdSe-Elektrode in einer photoelektrochemischen Zelle (Pt-Gegenelektrode, SCE-Bezugselektrode, wässrige 1M KCl-Lösung) erhalten wurde. Das Spektrum wird qualitativ dadurch erklärt, dass zwei photoinduzierte Elektronentransferschritte zwischen Q-CdSe und Gold stattfinden. Die charakteristischen Frequenzen  $\omega_a$  und  $\omega_b$  entsprechen den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{LUMO} \rightarrow \text{Au}}$  bzw.  $k_{\text{Au} \rightarrow \text{Trap}}$ .<sup>[8]</sup> b) Halblogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{LUMO} \rightarrow \text{Au}}$  und  $k_{\text{Au} \rightarrow \text{Trap}}$  gegen die Länge  $r$  der Spacermoleküle **1–3**; die gezeigten Ergebnisse wurden mit jeweils drei Proben erhalten.

pensiert durch den langsameren Transfer in der entgegengesetzten Richtung, d.h. vom Gold in einen unbesetzten Zustand des Q-CdSe-Teilchens. Der Zerfall des angeregten Zustands durch Übertragung eines Elektrons von Q-CdSe auf Gold und zurück konkurriert somit erfolgreich mit dem Zerfall innerhalb des Q-Teilchens (Abbildung 1). Durch Scannen des Fermi-Niveaus der Goldelektrode fanden wir, dass im langlebige Zustand des CdSe-Teilchens das LUMO bei etwa 0.9 eV (gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE)) mit einem Elektron besetzt ist und ein Zustand 0.5 eV unterhalb des LUMO-Niveaus unbesetzt ist (trapped hole). Demnach ist anzunehmen, dass der photoinduzierte Elektronentransfer über einen langlebigen Zustand (Lebensdauer  $\geq 1$  ms, siehe unten) niedriger Energie (0.5 eV) verläuft. Dieser Zustand des Q-CdSe-Teilchens ist das Ergebnis des Zerfalls des zunächst entstehenden Excitons (Elektron im LUMO, Loch im HOMO). Es folgt aus der obigen Betrachtung und einer analytischen Behandlung, dass die charakteristischen Frequenzen  $\omega_a$  und  $\omega_b$  den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{LUMO} \rightarrow \text{Au}}$  bzw.  $k_{\text{Au} \rightarrow \text{Trap}}$  entsprechen.<sup>[8]</sup> Diese Geschwindigkeitskonstanten sind im Bereich 293–333 K unabhängig von der Temperatur, was belegt, dass der Elektronentransfer nicht thermisch aktiviert ist. Die Geschwindigkeitskonstanten sind darüber hinaus (nahezu) unabhängig von der Lage des Fermi-Niveaus der Goldelektrode zwischen

0.5 und 0.9 eV vs. SCE. Beide Befunde belegen, dass der Franck-Condon-Faktor  $F(\Delta G, \lambda)$  eine Konstante ist und Änderungen in den Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers folglich direkt und allein von der elektronischen Kopplung abhängen. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Funktion des optoelektronischen Transfers unabhängig von der Lichtintensität ist. Dies lässt darauf schließen, dass Effekte, die auf eine Zwei-Photonen-Absorption in den Q-CdSe-Teilchen zurückzuführen sind, ohne Bedeutung sind.

Die Abhängigkeit von  $k_{\text{LUMO} \rightarrow \text{Au}}$  und  $k_{\text{Au} \rightarrow \text{Trap}}$  von der Länge der starren Spacermoleküle wurde mit Hilfe von Messungen der  $\tilde{j}(\omega)/e\tilde{\Phi}(\omega)$ -Spektren für die Au/Spacer/Q-CdSe-Systeme mit **1–3** als Spacer untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3b dargestellt. Sowohl  $k_{\text{LUMO} \rightarrow \text{Au}}$  als auch  $k_{\text{Au} \rightarrow \text{Trap}}$  nehmen exponentiell mit dem Abstand  $r$  ab ( $k = k_{\text{max}} e^{-\beta r}$ ), wobei der Parameter  $\beta$   $0.50 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  beträgt. Dieser Wert von  $\beta$  ist ungefähr halb so groß wie der, der für die meisten Proteine gefunden wurde, und ähnelt etwa dem Wert für DNA-Stränge.<sup>[1, 3]</sup> Unter Verwendung der Gamow-Formel für das Tunneln durch den Raum (Vakuum),  $\beta = 2\sqrt{2m_e V}/\hbar^2$ , erhielten wir für  $\beta$  einen Wert von  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$ , wobei für die Energiebarriere  $V$  ein Wert von 4 eV angenommen wurde. Die viel kleinere Abnahme der Elektronentransfergeschwindigkeiten mit dem Abstand im Au/Spacer/Q-CdSe-System weist auf eine starke Kopplung zwischen Au und CdSe über die Bindungen des Bissulfidmoleküls hin und belegt, dass eine starke Orbitalüberlappung zwischen Au und S auf der einen und Cd und S auf der anderen Seite des Spacermoleküls besteht. Darüber hinaus muss eine starke Wechselwirkung über die Bindungen der Spacermoleküle (Through-bond-Wechselwirkung) vorliegen. He-I-Photoelektronenspektren der Spacer zufolge besteht eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden, mit dem freien Elektronenpaar (lone pair, Lp) besetzten  $3p_\pi$ -Orbitalen der endständigen S-Atome ( $\text{Lp}_\pi(\text{S})$ ) über die  $\pi$ -Orbitale der Doppelbindungen und dem  $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C-C-H}_{\text{ax}}\text{-}\sigma$ -Orbitalsystem der cyclohexylartigen Ringe; die Orbitalenergiedifferenzen  $\Delta\text{Lp}_\pi(\text{S})$  betragen für **1–3** 0.45, 0.4 bzw. 0.3 eV.<sup>[4]</sup> Dies stimmt mit der schwachen Abstandsabhängigkeit der Elektronentransfergeschwindigkeit in der Gold/Spacer/Q-CdSe-Anordnung überein.

In kovalent gebundenen Metall/Spacer/Q-Anordnungen, bei denen Q ein lichtabsorbierender Nanokristall ist, kann ein lichtinduzierter Elektronentransfer ohne thermische Aktivierung erfolgen. Dies gestattet eine eindeutige Bestimmung der Abstandsabhängigkeit der Elektronentransfergeschwindigkeit unter Verwendung von Spacern unterschiedlicher Länge, wie mit CdSe-Quantenteilchen, die über starre Bissulfid-Spacer an das Metall gebunden waren, illustriert werden konnte.

Eingegangen am 13. Januar 2000 [Z14532]

- [1] a) C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, 355, 796–802; b) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, 240, 440–446; c) P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13148–13168; d) S. O. Kelley, J. K. Barton, *Science* **1999**, 283, 375–381.
- [2] P. A. Packan, *Science* **1999**, 285, 2079–2080, zit. Lit.
- [3] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265–322.
- [4] a) A. W. Marsman, Dissertation, Universität Utrecht (Niederlande), **1999**, Kap. 6. b) Die He-I-Photoelektronenspektren der Spacer **1–3**

wurden an der Universität Heidelberg bei Prof. Dr. R. Gleiter gemessen. A. W. Marsman, R. W. A. Havenith, S. Bethke, L. W. Jenneskens, R. Gleiter, J. H. van Lenthe, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **2000**, im Druck. c) Für photoinduzierte Elektronentransferprozesse in Donor-Acceptor-substituierten Analoga von **1–3** siehe: F. J. Hoogesteger, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, M. R. Roest, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. J. Piet, J. M. Warman, *Chem. Eur. J.* **2000**, im Druck.

- [5] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglas, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046–3050.  
 [6] V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5221. Die Q-Teilchen wurden dabei ebenso stabilisiert wie in der vorliegenden Arbeit. Die SAM bestand aus Hexandithiol.  
 [7] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 946–954.  
 [8] E. P. A. M. Bakkers, E. Reitsma, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2871–2788.

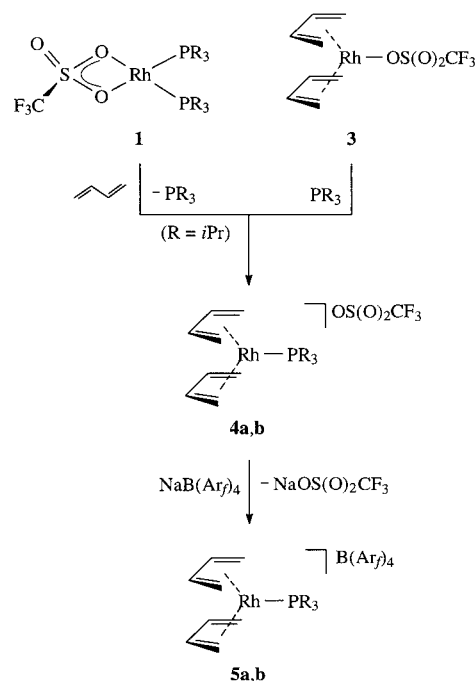
## Die rhodiumkatalysierte Cyclotetramerisierung von Butadien: Isolierung und strukturelle Charakterisierung einer Zwischenstufe\*\*

Marco Bosch, Maurice S. Brookhart, Kerstin Ilg und Helmut Werner\*

Wir haben kürzlich gezeigt, dass der quadratisch-planare Sulfonatorhodium(II)-Komplex  $cis\text{-}[\text{Rh}\{\eta^2\text{-O}_2\text{S}(\text{O})\text{CF}_3\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  **1** ein aktiver Katalysator für die Polymerisation von Butadien ist.<sup>[2]</sup> Ein bemerkenswertes Nebenprodukt dieses Prozesses ist 1,5,9,13-Cyclohexadecatetraen. Obwohl bei den ursprünglichen Untersuchungen die Gesamtausbeute des Cyclotetramers recht gering war (< 5 %), interessierte es uns herauszufinden, ob eine Beziehung zwischen dieser Umsetzung und der bekannten, von Wilke und Mitarbeitern entdeckten und durch „nacktes Nickel“ katalysierten Cyclotrimerisierung von Butadien besteht.<sup>[3, 4]</sup> Da ein Schlüsselschritt der Reaktion, die zu 1,5,9-Cyclododecatrien führt, die oxidative Kupplung von zwei Butadienliganden in der Koordinationssphäre von Nickel(0) unter Bildung der labilen Octadiendiylnickel(II)-Verbindung  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  ist,<sup>[4]</sup> konzentrierten wir unsere Bemühungen auf den Nachweis oder, wenn möglich, die Isolierung eines entsprechenden Rhodiumkomplexes mit einem  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ -Liganden.

In einem ersten Versuch zur Aufklärung des Mechanismus der rhodiumkatalysierten Cyclotetramerisierung von Buta-

dien setzten wir das Triflat  $[\text{Rh}\{\mu\text{-O}_2\text{S}(\text{O})\text{CF}_3\}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$  **2** mit  $\text{C}_4\text{H}_6$  um und isolierten den neutralen Bis(butadien)rhodium(II)-Komplex  $[\text{Rh}\{\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3\}(\text{s-cis-}\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2]$  **3** in nahezu quantitativer Ausbeute.<sup>[5]</sup> Da es bekannt war, dass die Addition eines Äquivalents Tricyclohexylphosphan zur Nickel(0)-Verbindung  $[\text{Ni}(\text{s-cis-}\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})_2]$  die Kupplung der beiden 2,3-Dimethylbutadienliganden unter Bildung des substituierten Octadiendiylnickel(II)-Komplexes  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-}\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{20})(\text{PCy}_3)]$  induziert,<sup>[6]</sup> setzten wir **3** ebenfalls mit  $\text{PCy}_3$  um. Unter den gewählten Bedingungen (Aceton, 5 min, 25 °C) trat jedoch statt einer C-C-Verknüpfung eine Substitution des koordinierten Triflats ( $\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3 = \text{OTf}$ ) ein und es entstand das ionische Produkt  $[\text{Rh}(\text{s-cis-}\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PCy}_3)]\text{OTf}$  **4b** (Schema 1). Die Herstellung des Triisopropylphosphan-Analogons **4a**, das ebenso wie **4b** ein farbloser, mäßig



Schema 1. **a**: R = *i*Pr; **b**: R = Cy.

luftstabiler Feststoff ist, gelingt auf ähnlichem Wege.<sup>[5]</sup> Die Salzmetathese von **4a** und **4b** mit  $\text{NaB}(\text{Ar})_4$  ( $\text{Ar} = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$ ) liefert die Verbindungen **5a** bzw. **5b** in 83 bzw. 86 % Ausbeute.

Während **4a** und **4b** in Lösung bei Raumtemperatur stabil sind und somit durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden können, reagieren sie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rückfluss (12 bzw. 6 h) zu den isomeren Octadiendiylkomplexen **6a** und **6b** (Schema 2). Die nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan erhaltenen roten, kristallinen Feststoffe sind in polaren organischen Solventien löslich und können bei Raumtemperatur unter Argon für Tage ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **6a** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[7]</sup> Die Koordinationsgeometrie um das Rhodium(III)-Zentrum entspricht der eines verzerrten Oktaeders, wobei die Atome P1, C1, C6 und C8 die äquatorialen und die Atome C3 und O1 die axialen Positionen besetzen. Sowohl die Bindungslängen Rh1-C1, Rh1-C3, C1-C2 und C2-

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Bosch, Dipl.-Chem. K. Ilg  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
 Fax: (+49)931-8884605  
 E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. M. S. Brookhart  
 Department of Chemistry, Venable and Kenan Laboratories  
 University of North Carolina  
 Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) unterstützt. K.I. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

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