

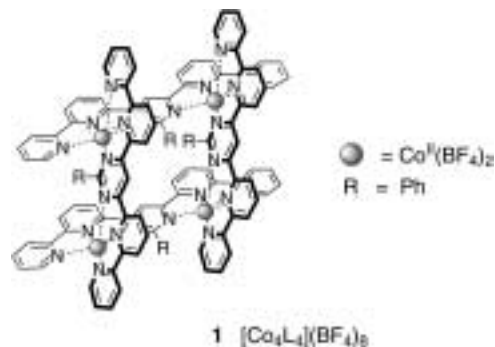
- [6] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis; Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. E. Baldwin), Pergamon, Oxford, **1986**, S. 260.
- [7] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989.
- [8] Kristallstrukturdaten von **1**: $C_{69}H_{94}N_4Li_5N_4O_4P_3$, $M_r = 1171.09$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, $a = 19.1160(10)$, $b = 33.3740(10)$, $c = 21.4540(10)$ Å, $V = 13687.2(10)$ Å³, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.135\text{mm}^{-1}$, $T = 220(2)$ K. Die Daten wurden auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer gesammelt. Von den insgesamt 8873 gesammelten Reflexen, waren 4692 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.043$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren (volle Matrix) gegen F^2 verfeinert. Für die leichten Atome wurden isotrope Temperaturfaktoren benutzt (da das Streuvermögen des Kristalls nur schwach war und nur ein vergleichsweise schlechter Datensatz erhalten werden konnte). $R1 = 0.096$ [$I > 2\sigma(I)$] und $wR2 = 0.265$ (alle Daten).^[14] Alle vier Kohlenstoffatome des an Li(5) gebundenen THF-Moleküls sind fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren 0.5). Das IR-spektroskopisch nachgewiesene Wasserstoffatom an N(4) wurde in der letzten Differenzkarte gefunden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-144824“ 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).
- [9] R. A. Jones, M. H. Seeberger, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6424, zit. Lit.
- [10] M. A. Beswick, A. D. Hopkins, L. C. Kerr, M. E. G. Mosquera, P. R. Raithby, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1998**, 1527.
- [11] Siehe z. B.: J. Barker, D. Barr, N. D. R. Barnett, W. Clegg, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, P. R. Raithby, S. M. Hodgson, J. A. K. Howard, M. Kilner, C. W. Lehmann, I. Lopez-Solera, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 951, zit. Lit.
- [12] Das der Azaallyleinheit in **1** am nächsten kommende Anion ist $[CH_2=C(tBu)NH]^-$: D. R. Armstrong, M. MacGregor, R. E. Mulvey, D. Reed, S. A. Quinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3431.
- [13] Diese P-Li-Bindung ist bemerkenswert kurz; üblicherweise sind P-Li-Bindungen ca. 2.6 Å lang: M. A. Beswick, D. S. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson, C. E. Housecroft), Pergamon, Oxford, **1994**, Kap. 1, S. 1, zit. Lit.
- [14] SHELXTLPC, Version 5.03, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, **1994**.

Molekulare Spezies mit mehreren Ladungszuständen: elektrochemische Reduktion eines Co^{II} -[2 × 2]-Gitterkomplexes durch 11 Elektronen in 10 reversiblen Stufen**

Mario Ruben, Esther Breuning, Jean-Paul Gisselbrecht* und Jean-Marie Lehn*

Die Suche nach Speichermedien mit hoher Informationsdichte führt zu einem wachsenden Interesse an multistabilen Molekülen.^[1] Multistabilität kann durch verschiedene Methoden unter Nutzung intrinsischer Moleküleigenschaften wie Spinzustand,^[2] Konformation^[3] oder Redoxzustand^[4] erreicht werden. So haben Fullerene und Nanoröhren angesichts ihres außergewöhnlichen elektrochemischen Verhaltens (reversible Eielektronenreduktionen und Halbleitereigenschaften) und der daraus erwachsenden Möglichkeiten zum Aufbau neuartiger Materialien und elektronischer Funktionseinheiten viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[5] Mehrkernige Übergangsmetallkomplexe mit unterschiedlichen Redoxzuständen sind ebenfalls sehr attraktive Kandidaten für die Entwicklung mehrstufiger elektronischer Systeme. So gehen beispielsweise polynucleare Metallkomplexe mit Polypyridinliganden mehrere reversible Mehrelektronenschritte ein.^[6]

Wir haben vor kurzem eine neue Klasse mehrkerniger Metallkomplexe mit polypyridinähnlichen Liganden des M_4^{II} -[2 × 2]-Gittertyps ($M = \text{Übergangsmetall}$) beschrieben,^[7, 8] die eine Reihe interessanter struktureller^[7] sowie physikochemischer (elektrochemischer^[7a] und magnetischer^[9]) Eigenschaften aufweisen. Hier berichten wir über die außergewöhnlichen elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften eines speziellen Vertreters dieser Familie, des



[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. M. Ruben, E. Breuning
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
ISIS – Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 388-411020
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr
Dr. J.-P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie-Physique du Corps Solide
UMR 7512, CNRS – Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 388-611553
E-mail: gissel@chimie.u-strasbg.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD; Postdoktorandenstipendium an M.R.) sowie vom Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie (E.B.) gefördert. Besonderer Dank gilt Dr. Eliseo Ruiz für die Durchführung der theoretischen Rechnungen und für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1. Redoxpotentiale E und Abstände zwischen den Redoxpotentialen, ΔE , gemessen in einer 0.1M Lösung von Bu_4NPF_6 in DMF an einer Glaskohlenstoffarbeits Elektrode bei -20°C (alle Potentiale sind gegen Ferrocen angegeben).

Red.-Stufe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
E [V]	-0.59	-0.63	-0.78	-1.02	-1.35	-1.60	-1.85	-2.11	-2.40	-2.61	-2.73
ΔE [V]		0.04	0.15	0.24	0.33	0.35	0.25	0.26	0.29	0.21	0.12

Komplexes $[\text{Co}_4\text{L}_4](\text{BF}_4)_8$ **1**, der aus dem Liganden L ($\text{L} = 4,6$ -Bis(2,2'-bipyridin-6-yl)-2-phenylpyrimidin^[10]) und $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wie bereits beschrieben,^[7b] synthetisiert wurde. Das Redoxverhalten von **1** wurde in Lösung (DMF) durch Cyclo- und stationäre Voltammetrie untersucht (Tabelle 1).

Das bei -20°C gemessene Cyclovoltammogramm (CV) besteht im verfügbaren Potentialfenster aus zehn gut aufgelösten, vollständig reversiblen Reduktionswellen (Abbildung 1 a und b). Bei Raumtemperatur sind wegen des eingeschränkten Potentialfensters nur noch neun Reduktionsstufen zu erkennen.

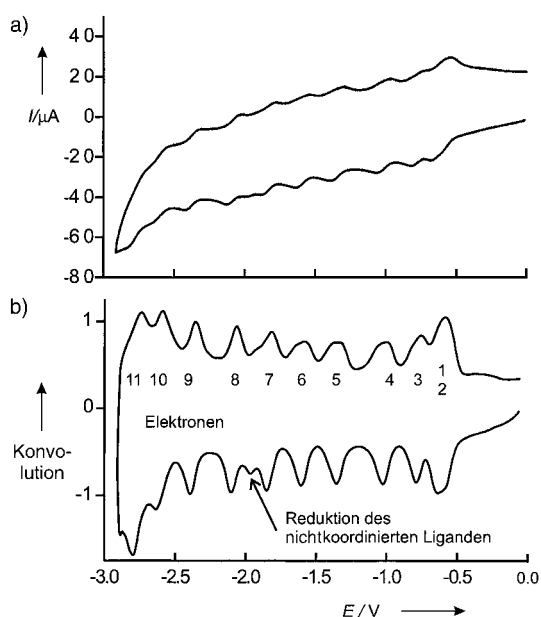


Abbildung 1. CV (a) und seine semidifferenzielle Konvolution (willkürliche Einheiten; b) von **1** in einer 0.1M Lösung von Bu_4NPF_6 in DMF bei -20°C an einer Glaskohlenstoffarbeits Elektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 V s^{-1} .

Die Analyse der Peakcharakteristika ergab, dass die Peakpotentiale unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit (10 – 1000 mV s^{-1}) sind und dass das Verhältnis zwischen kathodischem und anodischem Peakstrom ($I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$) für jede Stufe eins ist. Der Strom eines jeden Peaks ist proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, wie für einen reversiblen Prozess erwartet. Damit können chemische Folgereaktionen ausgeschlossen werden. Form und Amplitude des ersten Reduktionspeaks geben Hinweise auf die Überlappung zweier Einelektronenübertragungen.

Die stationäre Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode liefert sieben gut aufgelöste sowie weitere weniger deutlich ausgeprägte Reduktionswellen. Den Amplituden der Wellen zufolge sind am ersten Reduktionsschritt zwei Elektronen beteiligt, an den restlichen Schritten hingegen jeweils

eines. Eine sorgfältige Untersuchung des ersten Reduktionsschrittes, für den die logarithmische Auftragung ($\lg[I/(I_d - I)] = f(E)$; I_d = Diffusionsstrom) eine Steigung von 90 mV aufweist und dessen Amplitude doppelt so groß ist wie die der Einelektronenreduktionen, ergibt die Zuordnung zweier, sich überlappender Einelektronenschritte, deren Potentiale etwa 40 mV auseinander liegen.^[11]

Es lassen sich also zehn gut aufgelöste reversible Reduktionsschritte, an denen elf Elektronen beteiligt sind, an **1** bei -20°C beobachten. Unseres Wissens ist dies die bislang höchste Zahl gut aufgelöster und reversibler Einelektronenreduktionen einer molekularen Verbindung. Beispielsweise gehen die Fullerene C_{60} und C_{70} nur sechs reversible Einelektronenreduktionen ein, die zudem über ein größeres Potentialfenster verteilt sind und bei weit negativeren Potentialen liegen (zwischen -0.98 und -3.26 V).^[5]

Bei -1.95 V erhalten wir zusätzlich ein kleines Signal, das durch Vergleichsmessungen der Reduktion geringer Mengen des nichtkoordinierten Liganden zugeordnet werden kann. Dieses Signal tritt bereits beim ersten Durchlauf auf und nimmt während weiterer Durchläufe nicht an Intensität zu. Selbst bei Verwendung von reinem, kristallinem **1** war dieses Signal vorhanden. Bei einer erschöpfenden Elektrolyse, wie sie bei der Spektroelektrochemie (siehe unten) durchgeführt wurde, wird dieses Signal allerdings nur geringfügig stärker. Deshalb führen wir es auf eine Spur des nichtkoordinierten Liganden zurück, der, unbeeinflusst von den elektrochemischen Umsetzungen, in Lösung im Gleichgewicht mit **1** vorliegt. Tatsächlich zeigen Untersuchungen zur Stabilität der reduzierten Spezies, dass selbst nach 20 aufeinander folgenden Durchläufen bis -2.73 V das erhaltene CV identisch mit dem des ersten Durchlaufs ist. Im Vergleich dazu zersetzen sich die homologen Fe_4^{II} - und Zn_4^{II} -Gitterverbindungen ebenso wie das einkernige Komplexkation $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (nach dreifacher Reduktion; $\text{terpy} = 2,2':6',2''$ -Terpyridin) unter identischen Bedingungen rasch.^[12]

In Acetonitril wird praktisch dasselbe Cyclovoltammogramm erhalten, lediglich die Zahl der beobachtbaren Wellen ist wegen der schlechteren Löslichkeit der reduzierten Spezies von **1** in diesem Lösungsmittel eingeschränkt. Jedoch konnte eine Oxidationswelle, die der Übertragung von vier Elektronen entspricht, bei $+1.0 \text{ V}$ nur durch stationäre Voltammetrie in Acetonitril nachgewiesen werden. Diese Welle erstreckt sich über eine weite Potentialspanne und hat in der logarithmischen Auftragung eine Steigung von 300 mV . Ein solches Verhalten deutet auf einen kinetisch langsamen Prozess des $\text{Co}^{II}/\text{Co}^{III}$ -Redoxpaares hin, der bei der schrittweisen Oxidation der vier Metallzentren des Komplexes abläuft. Solch geringe Elektronentransfargeschwindigkeiten wurden bereits an Metallionen beobachtet, die in sterisch gehinderten oder dendritischen Strukturen eingeschlossen waren.^[13]

Spektroelektrochemische Untersuchungen wurden an **1** bis zur siebten Reduktionswelle durchgeführt (Abbildung 2). Die Entwicklung des Spektrums während der ersten vier Stufen lässt sich durch ligandenzentrierte Reduktionen erklären: Die zunächst auftretende π - π^* -Bande des nichtreduzierten Liganden bei 370 nm nimmt schrittweise ab und zwei breite

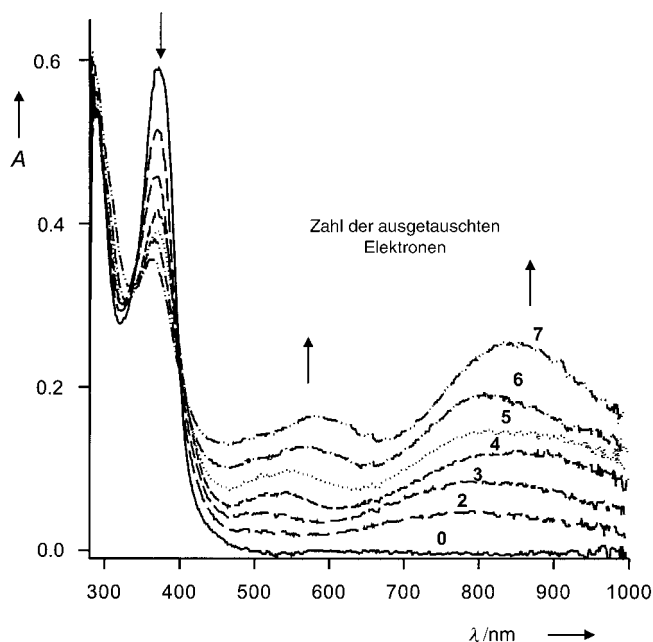


Abbildung 2. Elektronische Spektren von **1** und seinen elektrochemisch erzeugten reduzierten Formen in einer 0.1M Lösung von Bu_4NPF_6 in DMF bei 298 K.

Banden treten bei 550 bzw. ca. 800 nm auf. Diese niederenergetischen Banden können π - π^* -Intraligandenübergängen von den neuen SOMOs(Monoanion) zu den ersten und zweiten neuen LUMOs(Monoanion) des reduzierten Liganden zugeordnet werden.^[14] Das ursprüngliche Spektrum konnte durch schrittweise Oxidation des gebildeten Heptanions erneut erhalten werden, was auf die hohe Stabilität der reduzierten Spezies hinweist.

Semiempirische PM3-Molekülorbitalrechnungen^[15] ergaben, dass das LUMO des nichtkoordinierten neutralen Liganden hauptsächlich auf dem Pyrimidinring zentriert ist. Die doppelte Koordination der Pyrimidinringe in **1** stabilisiert dieses Molekülorbital erheblich. Daher sollten bei der Reduktion die ersten vier Elektronen hauptsächlich auf den verbrückenden Pyrimidinringen der Liganden lokalisiert sein. Beginnend mit dem fünften Elektron wachsen die beiden niederenergetischen Banden weiter an, sind aber deutlich bathochrom verschoben. Daher ist die zweite Serie von vier Elektronen ebenfalls auf den Liganden lokalisiert, zumindest bis zum beobachtbaren siebten Elektron. Die Rotverschiebung der neuen Intraligandenbanden kann einer elektronischen Destabilisierung der entsprechenden HOMOs der Liganden als Folge der beiden Elektronen zugeschrieben werden, die jeweils in ein Pyrimidinorbital eingeführt wurden.

Allgemein zeigt die graduelle Entwicklung der Intensitäten der neuen Banden eine Proportionalität zur Zahl der übertragenen Elektronen (lediglich die siebte Stufe ist etwas

größer, weil hier die Reduktion des nichtkoordinierten Liganden mit ins Spiel kommt). Die bathochrome Verschiebung der Banden im Laufe der Reduktion ist auch ein Hinweis auf eine elektronische Kopplung zwischen den reduzierten Liganden. Dies wird auch durch die zunehmenden Differenzen zwischen den Werten der ersten vier Reduktionswellen im CV deutlich ($\Delta E(1-2) = 0.04$, $\Delta E(2-3) = 0.15$, $\Delta E(3-4) = 0.24$ V). Die geringe Differenz zwischen den Potentialen der ersten und zweiten Reduktionswelle deutet darauf hin, dass diese beiden Reduktionen zwei parallele Liganden betreffen und die beiden beteiligten Elektronen somit nur zu einem sehr geringen Maße gekoppelt sind. Die nächsten beiden Reduktionen finden an den beiden verbleibenden Liganden statt, und die negative Ladung auf den Liganden ist zunehmend über den gesamten Komplex delocalisiert. Es ist zu vermuten, dass auf **1** bis zu zwölf Elektronen übertragen werden können, wobei das letzte Elektron jedoch wahrscheinlich bei einem Potential aufgenommen wird, das zu negativ ist, um beobachtet werden zu können.

Unseres Wissens handelt es sich hier um die bislang höchste Zahl gut aufgelöster, vollständig reversibler Reduktionen einer molekularen Verbindung. Darüber hinaus sind die zehn aus **1** durch schrittweise Reduktion zugänglichen Spezies in Lösung bemerkenswert stabil. Untersuchungen zum Reduktionsverhalten von $\text{Co}^{\text{II}}-[2 \times 2]$ -Gitterverbindungen, die als Monoschichten^[16] auf Graphit aufgetragen wurden, werden derzeit durchgeführt. Damit soll insbesondere untersucht werden, ob und inwieweit das hier vorgestellte außergewöhnliche elektrochemische Verhalten dieser Verbindungsklasse für Anwendungen in zukünftigen Informationsspeichermethoden genutzt werden kann.^[17]

Experimentelles

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einer 0.1M Lösung von Bu_4NPF_6 in DMF in einer klassischen Dreielektrodenzelle mit einem computergesteuerten Potentiostat AUTOLAB (Eco Chemie B.V., Niederlande) durchgeführt. Die Arbeitselektrode war eine Glaskohlenstoffscheibe (3 mm Durchmesser), die Gegenelektrode ein Platindraht und die Referenzelektrode eine $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{aq}}$ -Elektrode. Die Messungen wurden durch Cyclo- und stationäre Voltammetrie (rotierende Scheibenelektrode) durchgeführt. Unter unseren experimentellen Bedingungen wurde Ferrocen (interner Standard) bei +0.45 V gegen Ag/AgCl oxidiert. Die spektroelektrochemischen Untersuchungen wurden in einer selbstgebauten Borsilicatglaszelle mit einem Diodenarray-UV/Vis-Spektrophotometer HP8453 (Hewlett Packard) durchgeführt. Ein Platingitter (1000 mesh) wurde in den optischen Weg (ungefähr 0.1 mm) der OTTE-Zelle (OTTE = optically transparent thin-layer electrode) platziert. Die Gegenelektrode war ein Platindraht, die Referenzelektrode eine $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{aq}}$ -Elektrode.

Eingegangen am 8. Mai 2000 [Z15096]

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] a) P. Güttlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024–2054, zit. Lit.; b) O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44–48; c) W. Fujita, K. Awaga, *Science* **1999**, 286, 261–262; d) D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725–732; e) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdager, *Nature* **1995**, 378, 701–703.

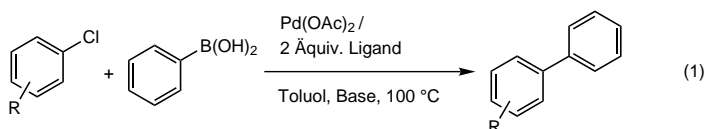
- [3] a) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150–152; b) N. Koumura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [4] P. L. Boudas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 226–258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 216–247, zit. Lit.
- [5] a) L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593–601; Q. Xien, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978–3980; b) P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050–1051; c) T. Suzuki, K. Kikuchi, F. Oguri, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Fusaoka, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4973–4982; d) J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu, *Nature* **1999**, *402*, 253–254.
- [6] M. Marcaccio, F. Paolucci, C. Paradisi, S. Roffia, C. Fontanesi, L. J. Yellowlees, S. Serroni, S. Campagna, G. Denti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10081–10091.
- [7] a) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842–1844; b) J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1421–1428.
- [8] Für verwandte Komplexe siehe: a) K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. C. Jeffery, L. H. Rees, N. M. Harden, J. A. McCleverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, F. Totti, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, P. C. Riedi, G. M. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 339–348; b) C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3685–3688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3477–3479; c) H. Oshio, O. Tamada, H. Onodera, T. Ito, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*(25), 5686–5689; d) J. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 517–522.
- [9] a) O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3390–3393; b) E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507.
- [10] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Riviere, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 169–182.
- [11] F. Ammar, J. R. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47*, 215–218.
- [12] J. M. Rao, M. C. Hughes, D. J. Macero, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, 231–236.
- [13] C. B. Gorman, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1117–1119; P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2906–2909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2725–2728; C. M. Cardona, S. Mendoza, A. A. Kaifer, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 37–42.
- [14] P. S. Braterman, J.-I. Song, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4678–4682; G. A. Heath, L. J. Yellowlees, P. S. Braterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 287–289.
- [15] SPARTAN 5.1, Wavefunction Inc., Irvine (USA), **1998**.
- [16] A. Semenow, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701–2705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547–2550.
- [17] P. Müller, M. Ruben, J.-M. Lehn, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

Ein neues hocheffizientes Katalysatorsystem für die Kupplung von nichtaktivierten und desaktivierten Arylchloriden mit Arylboronsäuren**

Alexander Zapf, Andreas Ehrentraut und Matthias Beller*

Professor Othmar Stelzer zum 60. Geburtstag gewidmet

Substituierte Biphenyle sind zentrale Bestandteile von Feinchemikalien in verschiedensten Anwendungsbereichen. Insbesondere Pharmazeutika^[1] und Herbizide^[2] mit Biaryl-substrukturen sind von allgemeinem Interesse. Verwendung finden Biaryle aber auch als chirale Liganden in der Katalyse,^[3] als Flüssigkristalle^[4] oder organische Leiter.^[5] Die mittlerweile gängigste Methode zur Knüpfung der zentralen Aryl-Aryl-Bindung ist die palladium- oder nickel-katalysierte Kupplung von Arylhalogeniden oder -pseudohalogeniden mit Arylboronsäuren [Suzuki-Reaktion, Gl. (1)].^[6]



Sie hat gegenüber alternativen Verfahren den Vorteil, dass keine stöchiometrischen Mengen an Schwermetallen (Kupfer im Falle der Ullmann-Kupplung, Zinn im Falle der Stille-Kupplung) anfallen. Aus technischer Sicht sind als Ausgangsverbindungen die reaktionsträgen, aber billigen und einfach zugänglichen Arylchloride für übergangsmetallkatalysierte C-C- und C-X-Kupplungen besonders wichtig.^[7] Daher verwundert es nicht, dass die Chlorarenaktivierung im letzten Jahrzehnt zu einem der intensiv bearbeiteten Gebiete der homogenen Katalyse geworden ist.^[7] Bei Suzuki-Reaktionen von nichtaktivierten und desaktivierten Chlorarenen^[8] erzielten Indolese^[9] und Miyaura et al.^[10] in den letzten drei Jahren mit Nickel-Katalysatoren bedeutende Erfolge, mit Palladium-Katalysatoren die Arbeitsgruppen von Fu,^[11] Buchwald,^[3b, 12] Guram,^[13] Nolan,^[14] Herrmann^[15] sowie unsere eigene Gruppe.^[16] Trotz der guten Ausbeuten in vielen Suzuki-Reaktionen von Chlorarenen werden im Allgemeinen immer noch vergleichsweise große Katalysatormengen eingesetzt (1–3 Mol-%).^[17] Die Verwendung derartiger Mengen an homo-

[*] Prof. Dr. M. Beller, Dr. A. Zapf, Dipl.-Chem. A. Ehrentraut
Institut für Organische Katalysforschung an der Universität Rostock e. V. (IfOK)
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-466-9324
E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de

[**] Palladium-Catalyzed Reactions for Fine Chemical Synthesis, 17. Mitteilung. Die Autoren danken Frau C. Fuhrmann für die hervorragende Unterstützung im Labor, Dipl.-Chem. W. Mägerlein für Ligandenproben von 2-(Dicyclohexylphosphanyl)toluol und -anisol sowie DMC² für großzügige Spenden von Palladiumverbindungen. – 16. Mitteilung: F. Vollmüller, W. Mägerlein, S. Klein, J. Krause, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, im Druck.