

- [4] a) J. L. Martin, *Structure* **1995**, *3*, 245–250; b) J. Kemmink, N. Darby, K. Dijkstra, M. Nilges, T. E. Creighton, *Biochemistry* **1996**, *35*, 7684–7691.
- [5] a) M. Wunderlich, A. Otto, K. Maskos, M. Mücke, R. Seckler, R. Glockshuber, *J. Mol. Biol.* **1995**, *247*, 28–33; b) A. Zapun, L. Cooper, T. E. Creighton, *Biochemistry* **1994**, *33*, 1907–1914; c) A. Zapun, D. Missiakis, S. Raina, T. E. Creighton, *Biochemistry* **1995**, *34*, 5075–5089; d) L. W. Guddat, J. C. A. Bardwell, T. Zander, J. L. Martin, *Protein Sci.* **1997**, *6*, 1148–1156.
- [6] a) V. P. Saxena, D. B. Wetlaufer, *Biochemistry* **1970**, *9*, 5015–5023; b) R. Jaenicke, R. Rudolph in *Protein Structure, A Practical Approach* (Hrsg.: T. E. Creighton), IRL, Oxford, S. 191–223.
- [7] a) C. Hwang, A. J. Sinskey, H. F. Lodish, *Science* **1992**, *257*, 1496–1502; b) P. T. Chivers, M. C. A. Laboissière, R. T. Raines, *EMBO J.* **1996**, *15*, 2659–2667.
- [8] G. Krause, J. Lunström, J. L. Barea, C. Pueyo de la Cuesta, A. Holmgren, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 9494–9500.
- [9] M. Huber-Wunderlich, R. Glockshuber, *Folding Des.* **1998**, *3*, 161–171.
- [10] a) X. Lu, H. F. Gilbert, J. W. Harper, *Biochemistry* **1992**, *31*, 4205–4210; b) U. Grauschopf, J. R. Winther, P. Korber, T. Zander, P. Dallinger, J. C. A. Bardwell, *Cell* **1995**, *83*, 947–955.
- [11] A. Jacobi, M. Huber-Wunderlich, J. Hennecke, R. Glockshuber, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 213692–21699; b) J. Hennecke, C. Spleiss, R. Glockshuber, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 189–195.
- [12] a) F. Siedler, S. Rudolph-Böhner, D. Masamitsu, H.-J. Musiol, L. Moroder, *Biochemistry* **1993**, *32*, 7488–7495; b) F. Siedler, D. Quarzago, S. Rudolph-Böhner, L. Moroder, *Biopolymers* **1994**, *34*, 1563–1572.
- [13] L. Moroder, D. Besse, H.-J. Musiol, S. Rudolph-Böhner, F. Siedler, *Biopolymers (Pept. Sci.)* **1996**, *40*, 207–234.
- [14] R. Behrendt, M. Schenk, H.-J. Musiol, L. Moroder, *J. Pept. Sci.* **1999**, *5*, 519–529.
- [15] a) R. Behrendt, C. Renner, M. Schenk, F. Wang, J. Wachtveitl, D. Oesterhelt, L. Moroder, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2941–2943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2771–2774; b) C. Renner, J. Cramer, R. Behrendt, L. Moroder, *Biopolymers* **2000**, *54*, 501–514; c) C. Renner, R. Behrendt, S. Spörlein, J. Wachtveitl, L. Moroder, *Biopolymers* **2000**, *54*, 489–500.
- [16] ¹H-NMR-Experimente wurden mit einer 3 mM Probe in 9:1 (v:v) H₂O/D₂O bei 500 MHz (Bruker-DRX500-Spektrometer), wie in Lit. [15b,c] beschrieben, durchgeführt. Wasserunterdrückung wurde durch Vorsättigung oder mit der WATERGATE-Sequenz (V. Sklenár, M. Piotto, R. Leppik, V. Saudek, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1993**, *102*, 241–245) erreicht. Die Umrechnung von NMR-Daten zu geometrischen Randbedingungen sowie die Strukturrechnungen (100 Strukturen) wurden wie zuvor in Lit. [15b,c] beschrieben durchgeführt.
- [17] Die linearen Peptidvorläufer wurden an Chlortritylharz (Fmoc/tBu-Chemie) synthetisiert (siehe Lit. [14]). Cyclisierung der Peptide mit geschützten Seitenketten fand in DMF bei 0.5 mM Konzentration durch PyBOP/HOBt (Benzotriazolyl-1-oxytris(pyrrolidino)phosphonium-hexafluorophosphat/1-Hydroxybenzotriazol) statt und entschützt wurde mit Trifluoressigsäure/CH₂Cl₂ (95:5) in Gegenwart von Triethylsilan. Das cyclische Bis(cysteinyl)peptid wurde durch Luftsauerstoff in Ammoniumacetatpuffer (pH 8) bei einer Konzentration von 10⁻⁴ M oxidiert. **1**: ESI-MS: *m/z*: 1113.6 [M+H⁺]; *M_r* = 1112.4 ber. für C₄₉H₇₂N₁₄O₁₂S₂; Aminosäureanalyse (6 M HCl, 110°C, 24 h): Asp 1.00 (1), Thr 0.90 (1), Ala 0.97 (1), Cys 1.46 (2), Lys 2.95 (3); Peptidgehalt: 71 %. **2**: ESI-MS: *m/z*: 1085.8 [M+H⁺]; *M_r* = 1082.6 ber. für C₄₉H₇₄N₁₄O₁₄; Aminosäureanalyse (6 M HCl, 110°C, 24 h): Asp 1.00 (1), Thr 0.99 (1), Ser 1.98 (2), Ala 0.98 (1), Lys 2.90 (3); Peptidgehalt: 75 %.
- [18] Um *K_{ox}*-Werte zu bestimmen, wurden das *trans*-Isomer und Mischungen von *cis/trans*-Isomeren von **1** (0.1 mM) in Argon-gesättigtem 0.1 M Phosphatpuffer (pH 7, 0.1 M NaCl und 1 mM EDTA) bei 25°C 3–4 h unter Argon mit 100fachem Überschuss Glutathion bei unterschiedlichen GSH/GSSG-Verhältnissen äquilibriert. Proben der äquilibrierten Redoxmischung wurden mit 1 M Phosphorsäure versetzt und mit HPLC analysiert, Basislinientrennung konnte für alle Komponenten erreicht werden. Eine Zuordnung der Signale und Identifizierung der *cis*- und *trans*-Isomere konnte mit ESI-MS und durch Vergleich mit dem reinen *trans*-Isomer erreicht werden (siehe Abbildung 2). Die Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Form von Verbindung **1** wurden durch Integration der HPLC-Signale bestimmt.
- [19] J. Rost, S. Rapoport, *Nature* **1964**, *201*, 185.
- [20] Vollständig reduzierte und denaturierte RNase A war aus Rinderpankreas-RNase A hergestellt (Aldrich, approx. 100 Kunz units mg⁻¹ protein), und Rückfaltungsversuche wurden ähnlich wie in Y. Konishi, T. Ooi, H. A. Sheraga, *Biochemistry* **1982**, *21*, 4734–4740 beschrieben durchgeführt. 24 µM der reduzierten RNase A wurden in 0.1 M Tris-HCl-Puffer (pH 7.4), 1 mM EDTA, bei 30°C unter Argon im Glutathion-Redoxpuffer bei einem molaren Verhältnis RNase A/GSH/GSSG von 1:20:4 sowie in Gegenwart von **1** bei einem molaren Verhältnis RNase A/GSH/GSSG/**1** von 1:20:3:1 und 1:20:2:2 reoxidiert. **1** wurde als *trans*-Isomer (100% nach thermischer Relaxation, 12 h, 50°C) eingesetzt und nach der Belichtung bei 360 nm als *cis*-Isomer, also im photostationären Zustand (*cis/trans*-Verhältnis: 80:20 ± 3). Die Reaktivierung wurde durch Zugabe von RNase A zur äquilibrierten Rückfaltungsmischung (> 2 h bei Raumtemperatur) initiiert. Proben mit dem *cis*-Isomer wurden während der ersten 14 h alle 2 h 4 min belichtet; danach jeweils 4 min nach 21 h und 28 h. Der Zeitverlauf des Anteils an korrekt gefalteter RNase A wurde bestimmt, indem an entnommenen Proben der Rückfaltungsmischung die initiale Geschwindigkeit der enzymatischen cCMP-Hydrolyse (432 µM in 0.1 M MOPS-Puffer, pH 7.0) bei 284 nm und einer Gesamtkonzentration an RNase A von 1.7 µM gemessen wurde.
- [21] M. E. O'Donnell, H. W. Williams, Jr., *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 13795–13805.

Oligo(phenylenvinylene) mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution**

Herbert Meier,* Jürgen Gerold, Heinz Kolshorn, Wolfram Baumann* und Michael Bletz

Konjugierte Oligomere^[1] wie die Oligo(phenylenvinylene) (OPVs) werden seit einigen Jahren intensiv untersucht, da sie materialwissenschaftlich interessante Eigenschaften in Hinblick auf eine Verwendung in der nichtlinearen Optik (NLO) sowie als Photoleiter und Elektroluminophore aufweisen. Typisch für eine solche Verbindungsklasse ist die Konvergenz von Absorption und Fluoreszenz mit wachsender Zahl *n* der Wiederholungseinheiten.^[2] Die Bestimmung der effektiven Konjugationslänge (EKL)^[1a] ist für die Charakterisierung der Oligomere wichtig, auch in ihrer Funktion als Modellverbindungen für die entsprechenden Polymere. Für die Bestimmung der Konvergenz und der EKL hat sich ein einfacher

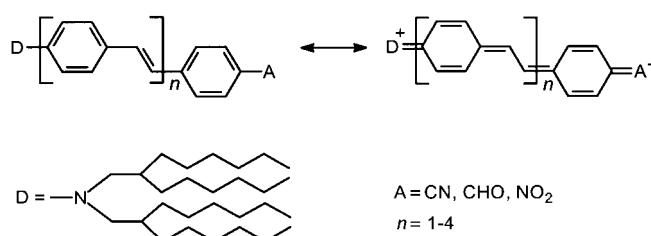
[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. J. Gerold, Dipl.-Chem. H. Kolshorn
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-25396
E-mail: hmeier@mail.uni-mainz.de

Prof. Dr. W. Baumann, Dipl.-Chem. M. Bletz
Institut für Physikalische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-22980
E-mail: wbaumann@mail.uni-mainz.de

[**] Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Algorithmus auf der Basis von Exponentialfunktionen als natürlichen Wachstumsfunktionen an inzwischen mehr als 20 Reihen konjugierter Verbindungen bewährt.^[3]

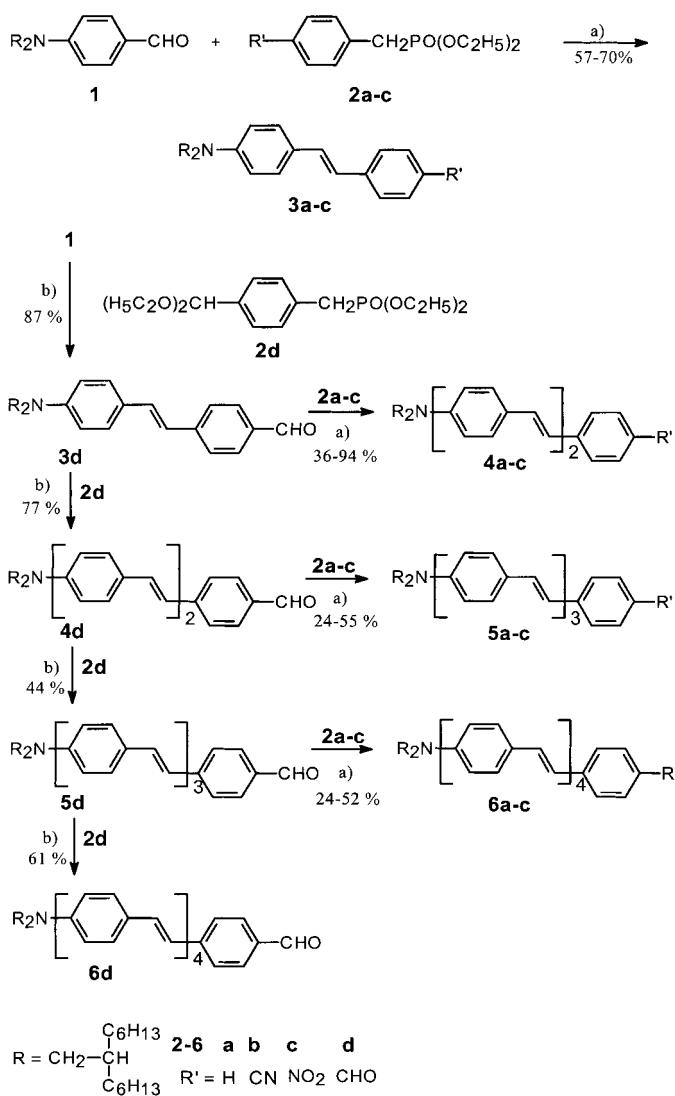
Wir stellten kürzlich fest, dass die erwartete monoton bathochrome Verschiebung von Absorption und Fluoreszenz mit wachsender Zahl n der Wiederholungseinheiten bei terminaler Push-pull-Substitution von konjugierten Oligomeren nicht unbedingt vorliegen muss.^[4] Da solche Reihen insbesondere für NLO-Materialien sehr wichtig sind, haben wir den Effekt nun genauer untersucht. Dazu wurden OPV-Systeme hergestellt, die als Donor D löslichkeitsvermittelnde Bis(2-hexyloctyl)amino-Reste tragen. Am anderen Ende der OPV-Kette wurden verschiedene Aczeptoren A eingeführt (Schema 1). Die Beteiligung von zwitterionischen Resonanzstrukturen sollte einen maßgeblichen Einfluss auf die Elektronenübergänge haben. Als Referenz dient die ausschließlich Donor-substituierte Reihe (A = H).



Schema 1. Donor-Acceptor-substituierte OPV-Systeme.

Die Herstellung der monodispersen, konfigurationsreinen Oligomere erfolgte nach einer konvergenten Synthesestrategie, die in Schema 2 zusammengefasst ist. 4-Bis(2-hexyloctyl)aminobenzaldehyd **1** wurde einerseits mit den Phosphonaten **2a-c** zu den Monostilbenen **3a-c** umgesetzt, andererseits zum Aufbau der „styrylogen“ Aldehyde **3d-6d** verwendet. Letzteres gelang mit der repetitiven Wittig-Horner-Reaktion mit dem Phosphonat **2d** und einer einfachen Schutzgruppen-technik.^[5] Jede neue Aldehydstufe **3d-5d** wurde dann mit **2a-c** zu den Zielverbindungen **4a-c**, **5a-c** und **6a-c** umgesetzt.

Abbildung 1 zeigt die langwelligen Absorptionsmaxima der Donor-substituierten Reihe **3a-6a** und der Donor-Acceptor-substituierten Reihen **3b-6b**, **3c-6c** und **3d-6d**. Die terminalen Aczeptoren führen mit jedem weiteren n zu einer markanten bathochromen Verschiebung der Push-pull-Systeme gegenüber der rein Donor-substituierten Reihe **3a-6a**. Am stärksten ausgeprägt ist der Effekt für die Nitrogruppe, den stärksten Acceptor. Im Unterschied zu bisher untersuchten OPV-Reihen^[2, 6] tritt bei terminaler Push-pull-Substitution ein Ladungstransfer beim Elektronenübergang auf. Die monotone Abnahme der Anregungsenergien (bathochromer Effekt) mit wachsendem n in den beiden Reihen **3a-6a** und **3b-6b** entspricht der Erwartung; in der Reihe **3d-6d** ist $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ überraschenderweise nahezu unabhängig von n , und in der Reihe **3c-6c** kehrt sich der Effekt sogar um: Eine Verlängerung der Konjugation führt bei **3c-6c** zu einer ausgeprägten hypsochromen Verschiebung. Alle vier Reihen konvergieren mit wachsendem n gegen die Konvergenzgrenze E_{∞} der Donor-substituierten Reihe **3a-6a**.



Schema 2. Herstellung der OPV-Reihen **3**, **4**, **5** und **6**. a) NaH, DME; b) 1) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$, THF; 2) HCl.

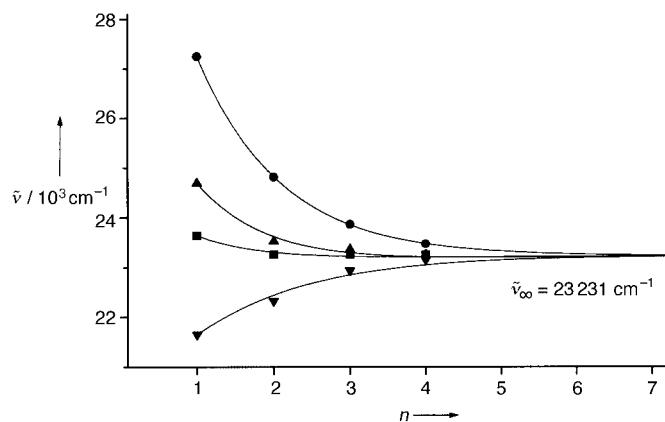


Abbildung 1. Langwellige Absorptionsmaxima der OPV-Reihen **3a-6a** (●), **3b-6b** (▲), **3c-6c** (▼) und **3d-6d** (■) in CHCl_3 sowie Angleich der Funktion (1).^[7] $\tilde{\nu}_{\infty} = 23\,231\text{ cm}^{-1}$ = gemeinsame Konvergenzgrenze.

Wodurch lässt sich das unterschiedliche Verhalten der Donor-Acceptor-substituierten Reihen erklären? Aus der gemeinsamen Konvergenzgrenze lässt sich schließen, dass

für die Absorption die Acceptorgruppe bei längeren OPV-Ketten keine Rolle spielt. Daher haben wir die Energiewerte der Elektronenübergänge $E_{\text{DA}}(n)$ in zwei Komponenten zerlegt. Der erste Term $E_{\text{D}}(n)$ entspricht dem normalen Verhalten der rein Donor-substituierten Reihe **3a–6a**, d. h. der zu erwartenden bathochromen Verschiebung durch Verlängerung der Konjugation. Der zweite Term $\Delta E_{\text{DA}}(n)$ ist ein Korrekturterm für die Überlagerung des intramolekularen Charge-Transfers (ICT) in den Push-pull-substituierten Reihen. Beide Terme können durch Exponentialfunktionen^[2] beschrieben werden [Gl. (1)].

$$\begin{aligned} E_{\text{DA}}(n) &= E_{\text{D}}(n) - \Delta E_{\text{DA}}(n) \\ &= E_{\infty} + [E_{\text{D}}(1) - E_{\infty}] e^{-a(n-1)} - [E_{\text{D}}(1) - E_{\text{DA}}(1)] e^{-\Delta a(n-1)} \end{aligned} \quad (1)$$

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die gemessenen Absorptionsmaxima und die Parameter aus dem Angleich für die Konvergenz mit wachsendem n . Der Charge-Transfer-Korrekturterm $\Delta E_{\text{DA}}(n)$ ist stets am größten bei $n=1$. Mit wachsender Entfernung von Donor und Acceptor nimmt er exponentiell gegen null ab, für die NO_2 -substituierte Reihe beispielsweise von 5603 cm^{-1} für **3c** über 2493 und 930 zu 326 cm^{-1} für **6c**. Diese Abnahme kann durch den gegenläufigen Effekt, der auf der Verlängerung der Konjugation beruht und in $E_{\text{D}}(n)$ enthalten ist, nicht ausgeglichen werden. Die Nitro-substituierte Reihe zeigt somit für steigendes n eine hypsochrome Verschiebung. Die Cyan-substituierte Reihe weist dagegen wesentlich kleinere Korrekturterme $\Delta E_{\text{DA}}(n)$ auf, die außerdem langsamer mit wachsendem n abnehmen, und zwar von 2557 cm^{-1} bei $n=1$ zu 218 cm^{-1} bei $n=4$. In diesem Fall kann der bathochrome Effekt bei der Verlängerung der Konjugation den abnehmenden Charge-Transfer-Term überkompensieren, und man beobachtet in der Summe die erwartete bathochrome Verschiebung. Bei der Reihe **3d–6d** heben sich Konjugationseffekt und Charge-Transfer-Effekt fast vollständig auf, sodass $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ kaum von n abhängt.

Wie lässt sich quantenmechanisch diese Theorie auf der Basis empirischer Fitfunktionen stützen? Wir haben dazu mit der AM1- und der INDO/S-Methode die Grenzorbitale von **3a–c**, **4a–c**, **5a–c** und **6a–c** berechnet.^[8, 9] Eine Auswahl davon ist Abbildung 2 wiedergegeben. Die langwelligen Elektronenübergänge der OPV-Systeme sind für $n=1$ weitgehend $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ -Übergänge. Die $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ -Energiedifferenz nimmt für $n=1$ (und

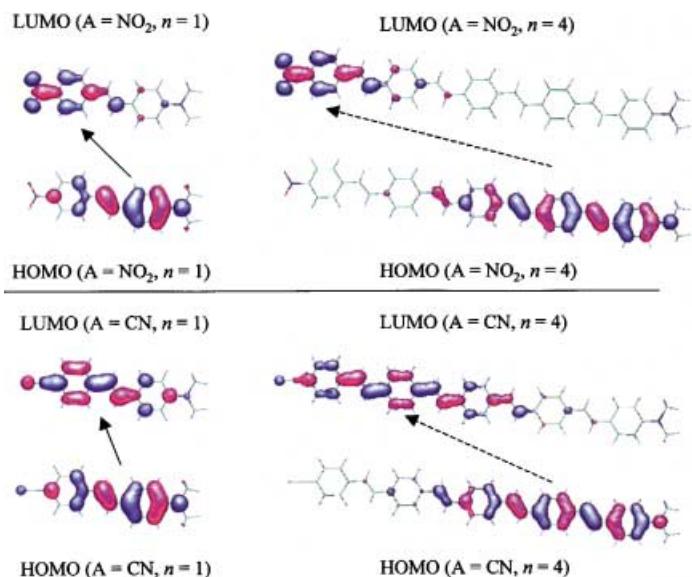


Abbildung 2. Mit der INDO/S-Methode berechnete Grenzorbitale der Verbindungen **3b** und **3c** sowie **6b** und **6c**. Die Pfeile veranschaulichen die Verschiebung der Elektronendichten beim $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ -Übergang.

auch für jedes höhere n) in der Reihenfolge **a** > **b** > **c** ab. Da wegen der kleiner werdenden Übergangsichte auch das Austauschintegral für die Elektronenkorrelation in dieser Reihenfolge abnimmt, ergibt sich für jedes n beim Gang von $\text{A} = \text{H}$ über $\text{A} = \text{CN}$ zu $\text{A} = \text{NO}_2$ eine bathochrome Verschiebung der Absorption. Innerhalb der Reihen **a**, **b** und **c** wird mit wachsendem n die $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ -Energiedifferenz kleiner. Die Elektronenkorrelation führt dort allerdings mit zunehmender Größe der Chromophore zu kleineren Coulomb-Integralen für die Abstoßung und damit zu einer gegenläufigen Tendenz. Innerhalb der Oligomerenreihen kann also mit größer werdendem n grundsätzlich eine bathochrome oder eine hypsochrome Verschiebung der Absorption auftreten.

Mit wachsendem n nimmt der Anteil von $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ -Übergängen an der langwelligen Absorption drastisch ab; es werden vor allem die Elektronenübergänge $\text{NHOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO} \rightarrow \text{NLUMO}$ und $\text{NHOMO} \rightarrow \text{NLUMO}$ eingemischt. Für den Ladungstransfer ist jedoch, wie Abbildung 2 zeigt, vor allem der $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ -Anteil maßgeblich. Trägt man nun den ICT-Korrekturterm $\Delta E_{\text{DA}}(n)$ gegen die mit der INDO/S-Methode berechnete

Tabelle 1. Langwellige Absorptionsmaxima ($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ in cm^{-1} , ϵ_{max} in $\text{cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$) der OPV-Reihen **3a–6a**, **3b–6b**, **3c–6c** und **3d–6d** in CHCl_3 sowie Parameter aus dem Angleich von Gleichung (1).^[a]

Verbindung	n	Reihe a		Reihe b		Reihe c		Reihe d	
		$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	ϵ_{max}	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	ϵ_{max}	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	ϵ_{max}	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	ϵ_{max}
3	1	27248	19483	24691	21711	21645	28789	23641	20462
4	2	24814	29711	23529	48107	22321	35425	23256	46822
5	3	23866	68944	23364	63341	22936	58760	23256	67320
6	4	23474	–	23256	86164	23148	95860	23256	84882
Parameter									
$E_{\infty} [\text{cm}^{-1}]$		23231 ± 12		23231 ± 12		23231 ± 12		23231 ± 12	
$E_{\text{D}}(1) - E_{\text{DA}}(1) [\text{cm}^{-1}]$		–		2557		5603		3607	
a		0.93 ± 0.01		0.93 ± 0.01		0.93 ± 0.01		0.93 ± 0.01	
Δa		–		0.76 ± 0.04		0.86 ± 0.03		0.87 ± 0.02	

[a] Der Kurvenangleich wurde mit dem Programm Origin 5.0 durchgeführt.

Beteiligung des HOMO → LUMO-Übergangs auf, dann erkennt man einen einfachen Zusammenhang: $\Delta E_{\text{DA}}(n)$ für den Ladungstransfer ist umso größer, je größer der HOMO → LUMO-Anteil des langwelligen Elektronenübergangs ist (Abbildung 3). Die semiempirische Quantenmechanik gibt

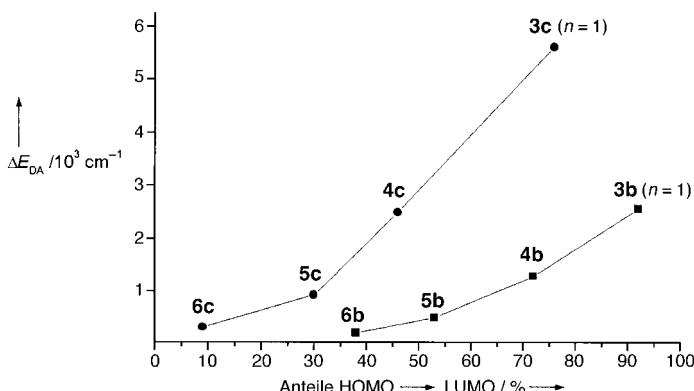


Abbildung 3. Ladungstransferterme ΔE_{DA} in Abhängigkeit der mit der INDO/S-Methode berechneten HOMO → LUMO-Anteile für die langwelligen Elektronenübergänge in den OPV-Reihen **3b**–**6b** ($\text{A} = \text{CN}$) und **3c**–**6c** ($\text{A} = \text{NO}_2$).

also den beobachteten Trend richtig wieder: Mit wachsendem n nimmt der HOMO → LUMO-Anteil und mit ihm ΔE_{DA} ab; in der Nitro-substituierten Reihe **3c**–**6c** dominiert dieser Effekt und führt damit zur hypsochromen Verschiebung – in der Cyano-substituierten Reihe **3b**–**6b** dominiert dagegen der Term $E_D(n)$, der die Ausdehnung der Konjugation wiedergibt, wodurch eine bathochrome Verschiebung auftritt.

Da die Nitro-substituierte Reihe offensichtlich eine besondere Rolle spielt, führten wir an den Verbindungen **3c**–**5c** elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM) durch; in Tabelle 2 sind einige Ergebnisse dieser Messungen zusammengefasst. Unter den Voraussetzungen, dass die Polarisierbarkeiten gegenüber den Dipolmomenten vernachlässigbar und $\mu(S_0)$, $\mu(S_1)$ und das Übergangsmoment μ_{01} parallel sind, liefert EOAM^[10, 11] μ_0 sowie die Terme $\mu_0(\mu_1 - \mu_0)$ und $(\mu_1 - \mu_0)^2$, die als unterschiedliche Regressionskoeffizienten aus der ersten bzw. zweiten Ableitung von $\varepsilon(\tilde{\nu})$ nach der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ erhalten werden. Sowohl statistisch als auch nach dem EOAM-Modell führt der erste Term $\mu_0(\mu_1 - \mu_0)$ zu den zuverlässigeren Werten.

Wie erwartet, nehmen mit wachsendem n die Intensität I , die Oszillatorstärke f und das Übergangsmoment μ_{01} zu. Überraschend ist, dass das experimentelle Dipolmoment μ_0 des Grundzustandes S_0 mit wachsender Entfernung von Donor und Acceptor abnimmt. Die Dipolmomente μ_1 des elektronisch angeregten Zustands S_1 sind wesentlich höher.

Tabelle 2. Optische und elektrooptische Daten von **3c**, **4c** und **5c**.^[a]

Verbindung	n	$I [10^{10} \text{ cm mol}^{-1}]$ ^[b]	f	$\mu_{01} [10^{-30} \text{ Cm}]$	$\mu_0(S_0) [10^{-30} \text{ Cm}]$ ^[c]	$\mu_1(S_1) [10^{-30} \text{ Cm}]$ ^[c,d]
3c	1	15.48	0.68	27.23	29.8	112.0
4c	2	19.70	0.86	30.30	26.4	128.8
5c	3	31.79	1.40	38.01	25.3	108.2

[a] Messungen in Dioxan. [b] $I = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$. [c] Der statistische Regressionsfehler beträgt 1–5 % für μ_0 und 2–6 % für μ_1 . [d] Bestimmt aus $d\varepsilon/d\tilde{\nu}$; verwendet man $d^2\varepsilon/d\tilde{\nu}^2$, so ergeben sich für **3c**–**5c** die weniger zuverlässigen Werte 106.6, 128.5 und 151.3 Cm für $10^{30} \mu_1$.

Ein einfacher Zusammenhang mit den in Schema 1 formulierten benzoiden und chinoiden (zwitterionischen) Resonanzstrukturen besteht offensichtlich nicht. Die Berechnung literaturbekannter^[12, 13] Resonanzparameter mit den in Tabelle 2 angegebenen Werten von $\mu_0(S_0)$, $\mu_1(S_1)$ und μ_{01} ergibt für die Verbindungen **3c**–**5c**, dass die zwitterionische Struktur – unabhängig von n ^[14] – mäßig mit etwa 10 % am Grundzustand beteiligt ist. Der Ladungstransfer bei elektronischer Anregung erhöht zwar das Dipolmoment stark ($\Delta\mu = (92.3 \pm 10.1) \times 10^{-30} \text{ Cm}$), auf die langwellige Absorption hat dies jedoch mit zunehmendem n einen immer kleineren Einfluss, da mit wachsendem Abstand zwischen Donor D und Acceptor A bei nahezu konstantem $\Delta\mu$ immer weniger negative Ladung auf den Acceptor-Teil der Moleküle übertragen wird. Für die hier beschriebenen konjugierten Systeme mit großem D-A-Abstand ist das häufig verwendete Modell aus einer dominierenden elektroneutralen und einer gering beteiligten terminal zwitterionischen Resonanzstruktur für den Grundzustand S_0 brauchbar. Der elektronisch angeregte Zustand S_1 hat zwar ein wesentlich höheres Dipolmoment, aber die Beteiligung der Grenzstrukturen kehrt sich keinesfalls um. Das einfache VB-Modell wird dem nicht gerecht.^[15]

Eingegangen am 24. Juli 2001 [Z 17579]

- [1] a) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 147–156; b) U. H. F. Bunz, *Chem. Res.* **2000**, *100*, 1605–1644; c) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791–804; d) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350–1377; e) U. Scherf, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 163–222; f) K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998; g) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 403–428; h) H. S. Nalwa in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa, S. Miyata), CRC, New York, 1997, S. 611–797; i) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845–851; j) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537–553; J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791–804; k) J. L. Bredas, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 263–274; l) P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 879–886; m) W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby, *Conjugated Polymers and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford, 1993; n) K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 89–96; o) H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425–1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399–1420; p) J. L. Brédas, R. Silbey, *Conjugated Polymers*, Kluwer, Dordrecht, 1991; q) H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 126–137.
- [2] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379–384, zit. Lit.
- [3] Siehe z. B. Lit. [1d, 2] und H. Meier, H. Aust, D. Ickenroth, H. Kolshorn, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 529–535.
- [4] H. Meier, R. Petermann, J. Gerold, *Chem. Commun.* **1999**, 977–978.
- [5] Die Wittig-Horner-Reaktion ist in der stilbenoiden Reihe ausreichend stereoselektiv; geringe *cis*-Anteile ($\leq 5\%$) lassen sich säulenchromatographisch oder durch Umkristallisation abtrennen. Die Verbindungen **3a** und **3d** sind ölig, die Verbindungen **4a**, **5c**, **6a** und **6c** sind hochviskos bis wachsartig; die übrigen Oligomere weisen folgende Schmelzpunkte auf: **3b**: 60 °C, **3c**: 62 °C, **4b**: 103 °C, **4c**: 94 °C, **4d**:

- 98 °C, **5a**: 158 °C, **5b**: 162 °C, **5d**: 165 °C, **6b**: >240 °C, **6d**: 195 °C. Über die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten wird an anderer Stelle berichtet.
- [6] R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 492–493.
- [7] Erste Messungen für $n=5$ bestätigen die Verlässlichkeit der verwendeten Funktion. Für $\text{A}=\text{NO}_2$ liefert die Funktion $\tilde{\nu}_{\text{max}}=23151 \text{ cm}^{-1}$, gemessen wurde in CHCl_3 , 23148 cm^{-1} .
- [8] Anstelle der verzweigten Dialkylaminogruppen wurden bei den Rechnungen Dimethylaminogruppen verwendet. Für die Grenzorbitale ergeben sich aus AM1- und INDO/S-Rechnungen un wesentliche Unterschiede. Zur INDO/S-Methode siehe W. P. Anderson, W. D. Edwards, M. C. Zerner, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2728–2732. Zur Berechnung von **3c** siehe M. Dekhtyar, W. Rettig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1602–1610.
- [9] Die Oszillatorstärken f der Elektronenübergänge wachsen laut Messung und Rechnung mit wachsendem n für alle Reihen an. Die Absolutwerte von f können allerdings genauso wie die Absolutwerte von λ_{max} mit den Methoden der semiempirischen Quantenmechanik nicht hinreichend gut berechnet werden.
- [10] W. Baumann in *Physical Methods of Chemistry, Vol. 3B* (Hrsg.: B. W. Rossiter, J. F. Hamilton), Wiley, New York, **1989**.
- [11] W. Liptay in *Excited States, Vol. 1* (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1974**.
- [12] S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 536–541.
- [13] M. Blanchard-Desce, M. Barzoukas, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 302–307.
- [14] Bei kurzen Push-pull-substituierten Polyenen wurde gefunden, dass die Beteiligung der zwitterionischen Form mit steigendem n sinkt.^[13]
- [15] Das häufig verwendete Kriterium der Angleichung von Bindungslängen ist für die hier untersuchten Reihen ebenfalls nicht geeignet. Weder die semiempirische Quantenmechanik noch die experimentelle Untersuchung zeigen innerhalb einer Reihe eine Änderung der Bindungslängen. Die experimentelle Untersuchung erfolgte über die Kopplungskonstanten 3J der olefinischen Protonen, die bei (16.2 ± 0.2) Hz liegen.

Synthesen und Strukturen der Silber-Selen-Clusterkomplexe $[\text{Ag}_4(\text{SeiPr})_4(\text{dppm})_2]$, $[\text{Ag}_8(\text{SeEt})_8(\text{dppp})]_\infty$, $[\text{Ag}_{28}\text{Se}_6(\text{SenBu})_{16}(\text{dppp})_4]$ und $[\text{Ag}_{124}\text{Se}_{57}(\text{SePtBu}_2)_4\text{Cl}_6(\text{tBu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PtBu}_2)_{12}]^{**}$

Dieter Fenske* und Timo Langetepe

Professor Jochen Strähle zum 65. Geburtstag gewidmet

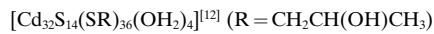
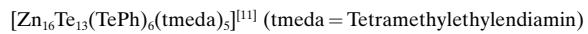
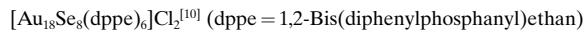
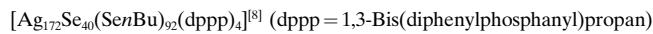
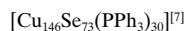
Die gezielte Synthese von Clustern und Kolloiden, deren Durchmesser im Nanometerbereich liegen, ist wegen der elektronischen und optischen Eigenschaften dieser Substanzen

[*] Prof. Dr. D. Fenske, T. Langetepe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-8440
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan, dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan.

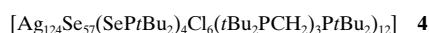
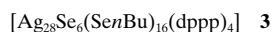
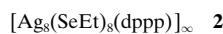
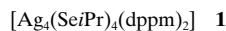
klasse von entscheidender Bedeutung.^[1, 2] Besonders intensiv wurden Kolloide und ligandengeschützte Ausschnitte von Metallen^[3] und Halbleiterclustern^[4] untersucht. Als Resultat des Größenquantisierungseffektes findet man bei diesen Verbindungen eine Abhängigkeit der Bandlücke von der Teilchengröße. In den letzten Jahren haben wir uns mit der Synthese von Clusterkomplexen beschäftigt, deren Kern beispielsweise aus Metallchalkogeniden besteht.^[5] Dieser Kern wird durch eine Hülle von Liganden vor der Selbstaggregation geschützt, die zur thermodynamisch stabileren binären Phase führen würde.^[6]

Eine Möglichkeit zur Synthese von Metallchalkogen-Clusterkomplexen ist die Reaktion von Übergangsmetallsalzen oder deren Phosphankomplexen mit silylierten Chalkogen-derivaten der Zusammensetzung $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ oder RESiMe_3 ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{E} = \text{S, Se, Te}$). Die Triebkraft der Reaktion ist dabei die Abspaltung von XSiMe_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, OAc}$ etc.). Auf diese Art konnte bereits eine große Zahl von Clusterkomplexen synthetisiert und charakterisiert werden, darunter die in Schema 1 zusammengefassten Verbindungen. Diese

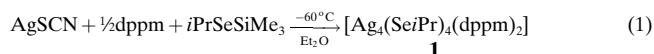


Schema 1. Einige bereits synthetisierte und charakterisierte Übergangsmetall-Selen-Clusterkomplexe.

Verbindungen entstehen reproduzierbar in teilweise sehr hohen Ausbeuten. Dabei zeigte sich, dass die verwendeten Ausgangssubstanzen und die Reaktionsbedingungen von Bedeutung für die Zusammensetzung der isolierbaren Clusterkomplexe sind. Vermutlich liegen in der Reaktionslösung mehrere Spezies im Gleichgewicht vor. Davon kristallisiert dann die Verbindung mit der geringsten Löslichkeit. Insofern kann es kaum überraschen, dass selbst geringe Variationen der Reaktionsbedingungen zu neuen Clusterstrukturen führen. Im Folgenden beschreiben wir die Synthesen und Strukturen der Clusterkomplexe **1–4**.



Bei der Reaktion von Silberrhodanid mit Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) und $i\text{PrSeSiMe}_3$ in Diethylether erhält man den Komplex **1** [Gl. (1)]. Das gleiche Reaktions-



produkt entsteht bei der analogen Umsetzung mit Silberbenzoat, jedoch in geringerer Ausbeute. Die Umsetzung von