

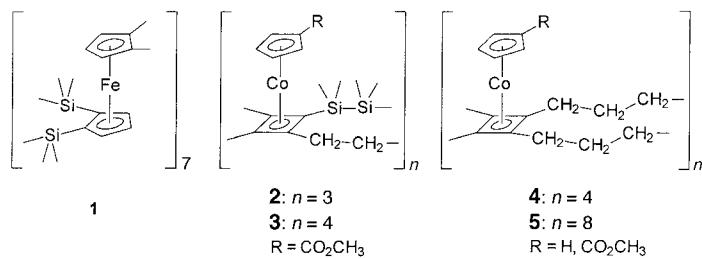
- [3] M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1266–1272.
- [4] a) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; Beispiele: b) Oligo(thiophene): P. Bäuerle in Lit. [4a], Kap. 2, S. 105–197; c) Oligo(arylenethiophene): Lit. [2a]; d) Oligo(polythiophenyl)arylenediethynylene: M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2468–2471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2370–2372; M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11231–11232; e) Oligo(arylene): P. Liess, V. Hensel, A. D. Schlüter, *Liebigs Ann.* **1996**, 1037–1040; W. Kern, M. Seibel, H. O. Wirth, *Makromol. Chem.* **1959**, *29*, 164–189.
- [5] P. Siemsen, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1333–1341.
- [6] a) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550–1552; b) R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshminikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455–10466; c) C. M. Fischer, M. Burghard, S. Roth, K. von Klitzing, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3331–3333.
- [7] D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrian, R. J. Nichols, *Nature* **2000**, *408*, 67–69.
- [8] a) S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2530–2533; b) C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlitter, C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 2102–2105.
- [9] a) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Mullen, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252–254; b) C. Kegueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12505–12513.
- [10] a) J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. von Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht; b) H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H. von Löhneysen, *Chem. Phys.*, im Druck.
- [11] **1:** $a = 964.8(2)$, $b = 1079.9(2)$, $c = 1271.7(3)$ pm, $\alpha = 76.69(3)$, $\beta = 75.67(3)$, $\gamma = 64.67(3)^\circ$, $V = 1148.6(4) \times 10^6$ pm 3 ; triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.547$ g cm $^{-3}$, $\mu = 3.258$ mm $^{-1}$, STOE IPDS2, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 200$ K, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$; 5297 gemessene, 3692 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0312$), 3690 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden, verfeinert gegen F^2 , 286 Parameter (Pt, P, S, O, C anisotrop verfeinert, H-Atomlagen wurden berechnet); $R_1 = 0.0401$; $wR2 = 0.1058$ (alle Daten); $\text{GOF} = 1.058$; max. Restelektronendichte 1.032 e Å $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-169386“ 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).
- [12] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 108–111.
- [13] J. M. Tour, L. R. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- [14] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793–1803.
- [15] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1993**, Kap. 14.1, S. 249–253.

Gürtelförmige Makrocyclen mit vier und acht (Cyclopentadienyl)(cyclobutadienyl)cobalt-Bausteinen durch stufenweise Oligomerisierung von 1,6-Cyclodecadiin-Einheiten**

Rolf J. Schaller, Rolf Gleiter,* Jasmin Hofmann und Frank Rominger

Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

Ein Teilgebiet der Supramolekularen Chemie beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften von Makrocyclen.^[1] Durch Kombination von Brücken und Ringen können gürtelförmige Makrocyclen mit unterschiedlichen Eigenschaften aufgebaut werden.^[2] Sie reichen von reinen Kohlenwasserstoffen wie Deltaphan^[3a] und Collaren^[3b] zu Polyazamakrocyclen,^[3c] Cyclodextrinen^[3d] und Calixarenen,^[3e] um nur einige Beispiele zu nennen. Je nachdem, wie die Ringe und Brücken beschaffen sind, lässt sich das Acceptorverhalten im Innern des Gürtels steuern. Besonders interessant sind gürtelförmige Cyclophane, die redoxaktive π -Systeme enthalten. Bisher wurden zwei dieser Systeme mit Ferrocen (**1**)^[4] und (η^5 -Cyclopentadienyl)(cyclobutadienyl)cobalt [CpCo(cbd)]^[5] (**2** und **3**) als Bauelemente beschrieben. Beide wurden durch eine Eintopfreaktion erhalten, die weder eine Steuerung der Ringgröße noch eine Variation der Liganden ermöglicht. Wir berichten nun über den gezielten Aufbau gürtelförmiger Makrocyclen mit [CpCo(cbd)] als π -Systeme und Trimethylen-Einheiten als Brücken.

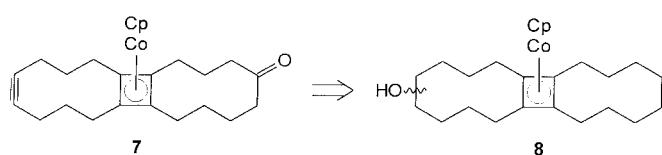
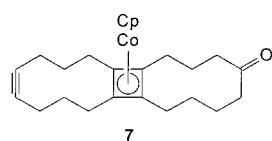
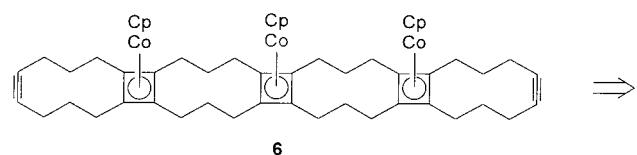


Die Schlüsselverbindung beim systematischen Aufbau von Systemen wie **4** und **5** war das heptacyclische, dreifach [CpCo]-stabilisierte Cyclobutadien-Derivat **6**, das sich aus **7** durch eine Cobalt-vermittelte Dimerisierung herstellen ließ (Schema 1). Als Ausgangsverbindung diente das Diol **8**, dessen Synthese aus 5-Cyclodecinol bereits beschrieben wurde.^[6] Schema 2 zeigt eine Synthesesequenz, die die

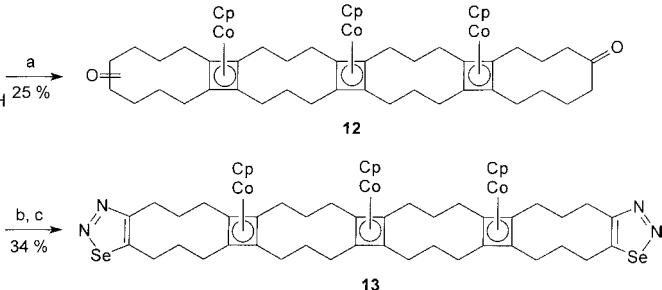
[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. R. J. Schaller, J. Hofmann, Dr. F. Rominger
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
E-mail: rolf.gleiter@urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

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



Schema 1. Retrosynthese des dreifach $\{\text{CpCo}\}$ -stabilisierten Cyclobutadien-Derivats 6.



Schema 3. Synthesesequenz zur Herstellung von 6: a) $[\text{CpCo}(\text{cod})]$, Decalin, 170°C , 1 d; b) Semicarbazidacetat, EtOH, 90°C , 4 h; c) SeO_2 , HOAc, 40°C , 6 h; d) Cu, 190°C , 30 min.

den haben wir eine geringere Ausbeute erwartet. Wir führen die unerwartete Ausbeute auf die Konformation von 7 zurück. Bei 7 lässt die Struktur im Kristall erkennen, dass sowohl die Alkinkette als auch die Kette mit der Oxogruppe in den selben Halbraum hineinragen (Abbildung 1 oben). Somit ist die Dreifachbindung gegen einen „Rückseitenangriff“ abgeschirmt. Ein Angriff *syn* zum $\{\text{CpCo}\}$ -Rest ist aus sterischen

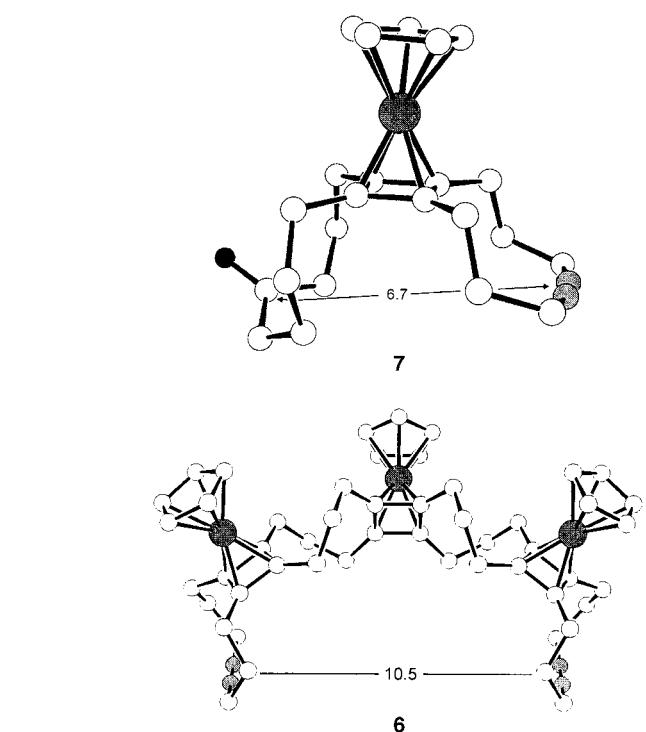
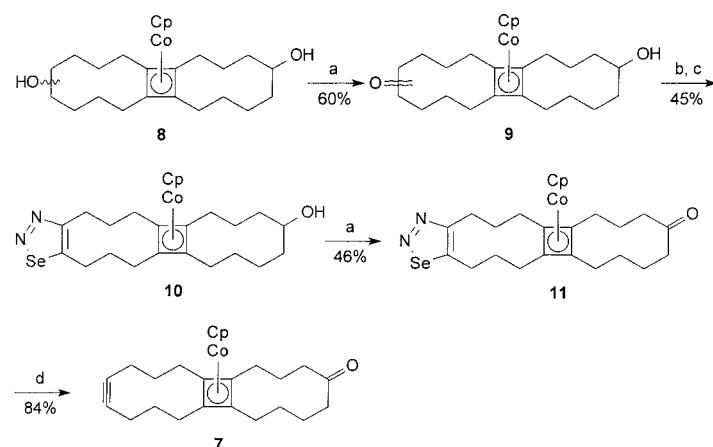


Abbildung 1. Strukturen von 7 und 6 im Kristall. Die Wasserstoffatome sind wegen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Co-Atome und sp $_2$ -Kohlenstoffatome sind grau hervorgehoben und das Sauerstoffatom schwarz gezeichnet (Abstände in Å).



Schema 2. Synthesesequenz zur Herstellung von 7: a) $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 110°C , Toluol, 1 d; b) Semicarbazidacetat, EtOH, 90°C , 2 h; c) SeO_2 , HOAc, 40°C , 5 h; d) Cu, 190°C , 15 min.

Herstellung von 7 ermöglichte. Eine Alkoholfunktion in 8 wurde nach Oppenauer mit Aceton/Aluminiumtripropan-2-olat selektiv zur Oxogruppe oxidiert, sodass 9^[7] resultierte. Die Umwandlung von 9 in das Selenadiazol 10 erfolgte in zwei Stufen.^[8] Als Erstes wurde das Semicarbazon aus dem Semicarbazidacetat hergestellt. Durch die Reaktion mit Selendioxid in Eisessig ließ sich das Semicarbazon in das Selenadiazol 10^[7] überführen. Dabei wurde lediglich das gezeigte Regioisomer erhalten. Die Konformation eines der Zehnringe in 10 zeigt eine große Ähnlichkeit mit der energetisch günstigsten Konformation des 1,6-Cyclodeca-diens. Daher scheint es berechtigt, das Regioisomer 10 als Hauptprodukt anzunehmen.^[6] 10 wurde nach Oppenauer zum Keton 11 oxidiert.^[7] Die Thermolyse von 11 in Gegenwart von fein verteiltem Kupferpulver lieferte 7,^[9] ein erstes Schlüsselprodukt auf dem Weg zu 4 ($n = 4$).

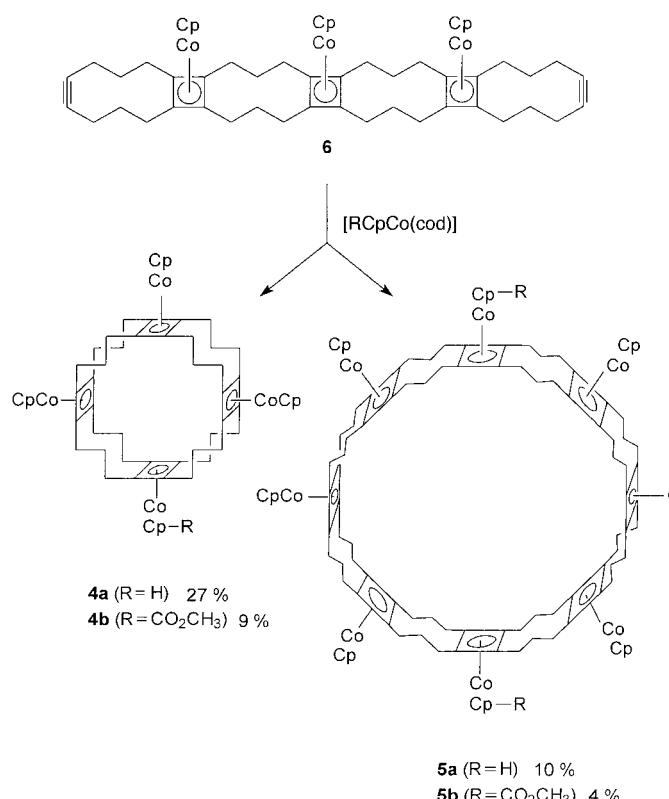
Durch eine Cobalt-vermittelte Dimerisierung von 7 entstanden drei bezüglich der $\{\text{CpCo}\}$ -Fragmente regioisomere Diketone 12.^[7] Davon ließ sich das *syn*-Isomer analog zu 9 durch Reaktion mit Semicarbazidacetat und anschließend mit SeO_2 ^[8] zum Bisselenadiazol 13^[7] umsetzen. Nach einer Kurzzeit-Thermolyse von 13 in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer entstand das Schlüsselpunkt 6^[9] (Schema 3).

Bei der Umsetzung von 7 zu 12 ist erstaunlich, dass zu 25 % das *syn*-Isomer (bezüglich der Stellung der $\{\text{CpCo}\}$ -Fragmente) entstand. Diese Ausbeute entspricht einem Drittel der Gesamtausbeute an Isomerengemisch. Aus sterischen Grün-

Gründen daher vermutlich begünstigt. Wir nehmen an, dass in Lösung mehrere Konformationen von **7** vorliegen, da ein Isomerenverhältnis von *syn:anti* = 1:2 besteht.

Interessant ist auch die Konformation von **6** im Festkörper (Abbildung 1 unten). Durch die *syn*-Stellung der drei $\{\text{CpCo}\}$ -Gruppen nähern sich beide Alkinketten bis auf 10.5 Å. Verbindung **6** hat somit die Gestalt einer Pinzette.^[2, 10] Wegen ihrer Flexibilität sollten die Zehnring-Einheiten noch hinreichend beweglich sein für einen Cobalt-induzierten Ringschluss und für Einschlüsse.

Durch die Reaktion von **6** mit $[\text{RCpCo}(\text{cod})]$ ($\text{R} = \text{H}$ oder CO_2CH_3 ; cod = Cyclooctadien) unter Hochverdünnungsbedingungen erhielten wir je ein Gemisch aus zwei Verbindungen (Schema 4). Die für das jeweilige Hauptprodukt der



Schema 4. Reaktion von **6** mit $[\text{RCpCo}(\text{cod})]$.

intramolekularen Ringschlussreaktion berechneten Massen stimmen mit den für die Tetramere **4a** und **4b** durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmten überein.^[11] Bedingt durch die hohe Symmetrie weist **4a** nur vier Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum auf. Das Signal für die sp-Kohlenstoffatome der Cyclobutadieneinheit erscheint bei $\delta = 84.0$; etwas hochfeldverschoben erscheinen bei $\delta = 80.3$ die Signale der Cp-Kohlenstoffatome. Die Signale der beiden Methylen-Kohlenstoffatome im Verhältnis 1:2 treten bei $\delta = 32.4$ und $\delta = 28.4$ auf. Das ^1H -NMR-Signal für die Cyclopentadienyl-Protonen bei $\delta = 4.57$ ist ein Singulett, und die beiden Methylengruppensignale sind bei $\delta = 2.37$ und 2.04 erkennbar. Für die Nebenprodukte der intermolekularen [2+2]-Cycloaddition wurde die doppelte Masse von **4a** oder **4b** bestimmt. Wir ordnen diese Verbindungen auf der Grundlage

ihrer analytischen Daten den Octameren **5a** bzw. **5b** zu. Quasilineare Oligomere konnten nicht erhalten werden.

Durch eine stufenweise Synthese können jetzt Makrocyclen wie **4** und **5** gezielt hergestellt werden. Somit ist es uns gelungen, das Synthesepotential für den Aufbau von geradzahligen gürtelförmigen Cyclophanen zu erweitern, die metallorganische π -Systeme enthalten. Es sollte nun möglich sein, das Acceptorverhalten im Innern dieser Systeme zu studieren.

Eingegangen am 3. Dezember 2001 [Z18323]

- [1] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**; B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] A. Schröder, H.-B. Meckelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 179–201; S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem. 1996*, *108*, 2834–2836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664–2666.
- [3] a) H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985; b) P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1608–1611; c) J. Dale, C. Römming, M. R. Suissa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1631–1632; d) J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743–1753; e) C. D. Gutsche, *Calixarenes 2*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**.
- [4] B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Köhler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 384–386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 387–389.
- [5] G. Haberhauer, F. Rominger, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3632–3634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3376–3377.
- [6] R. Gleiter, H. Langer, V. Schehlmann, B. Nuber, *Organometallics* **1995**, *14*, 975–986.
- [7] Ausgewählte analytische Daten von **9–13** sind in den Hintergrundinformationen angegeben.
- [8] I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5105–5107; I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 484–485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 464–465; H. Petersen, H. Meier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2383–2391.
- [9] Analytische Daten von **6** und **7**: **6**: gelbe kristalline Nadeln, Schmp.: 139 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2920$ (CH₂), 1630 cm⁻¹ (C=C); UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 364 (2.35), 302 (3.24), 268 (4.31); ^1H -NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 4.88 (s, 5H, CH), 4.70 (s, 10H, CH), 2.17–1.75 (m, 48H; CH₂); ^{13}C -NMR (125 MHz, C₆D₆): δ = 82.9 (C_{cbd}), 81.9 (C_≡), 80.2 (C_{Cp}), 79.8 (C_{cbd}), 79.5 (C_{Cp}), 79.0 (C_{cbd}), 32.0 (CH₂), 27.7 (CH₂), 25.5 (CH₂), 25.1 (CH₂), 24.1 (CH₂), 19.4 (CH₂); HR-MS (FAB): C₅₅H₆₃Co₃ (900.2926); gef.: 900.2861; Elementaranalyse (%): C: 55.63, H: 6.33, Co: 3.20; 2CH₂Cl₂: ber.: C 63.94, H 6.31; gef.: C 63.71, H 6.23; Kristallstrukturanalyse von C₅₆H₆₅Cl₂Co₃: $M_r = 985.77$, $\mu = 1.184 \text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.378 \text{ g cm}^{-3}$, orthorhombisch, *Pnma*, $Z = 4$, $a = 18.1815(3)$, $b = 30.8148(5)$, $c = 8.4824(1)$ Å, $V = 4752.34(12)$ Å³, Kristallgröße 0.36 × 0.30 × 0.02 mm³, $T = 200(2)$ K, $\lambda = 0.71073$ Å, Θ -Bereich 2.24–27.48°, $-23 \leq h \leq 23$, $-40 \leq k \leq 39$, $-11 \leq l \leq 10$, 46290 gemessene Reflexe, 5531 unabhängige Reflexe, von denen 2889 als beobachtet eingestuft wurden ($I > 2\sigma(I)$), Transmission max./min. = 0.98/0.86, Absorptionskorrektur mit SADABS^[12] basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raumes, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 , $R(F) = 0.054$, $\omega R_2(F^2) = 0.092$, Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen berücksichtigt, spezielle Lage des Moleküls auf kristallographischer SpiegelEbene, ein Äquivalent Dichlormethan im Kristall lokalisiert. **7**: orangefarbene Kristalle, Schmp.: 144 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2931$ (CH₂), 1699 cm⁻¹ (C=O); UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 380 (2.75), 300 (2.20), 268 (4.42); ^1H -NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 4.45 (s, 5H, CH), 2.83–1.15 (m, 26H, CH₂); ^{13}C -NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 211.7 (C=O), 82.8 (C_{cbd}), 82.3 (C_{cbd}), 81.5 (C_{Cp}), 80.9 (C_{cbd}), 79.0

- (C₂₅), 45.2 (CH₂), 36.2 (CH₂), 29.3 (CH₂), 27.6 (CH₂), 26.4 (CH₂), 24.4 (CH₂), 23.9 (CH₂), 22.9 (CH₂), 20.8 (CH₂), 20.2 (CH₂); HR-MS (FAB): C₂₅H₃₁CoO (406.1706): gef.: 406.1711; Elementaranalyse (%): C₂₅H₃₁CoO: ber.: C 73.87, H 7.69; gef.: C 73.76, H 7.66; Kristallstrukturanalyse von C₂₅H₃₁CoO: M_r = 406.43, μ = 0.848 mm⁻¹, ρ_{ber} = 1.316 g cm⁻³, orthorhombisch, *Pbca*, Z = 8, a = 14.4938(1), b = 10.3639(1), c = 27.4912(1) Å, V = 4103.87(5) Å³, Kristallgröße 0.26 × 0.18 × 0.06 mm³, T = 200(2) K, λ = 0.71073 Å, Θ -Bereich 1.48–25.60°, $-17 \leq h \leq 17$, $-12 \leq k \leq 12$, $-32 \leq l \leq 32$, 28757 gemessene Reflexe, 3684 unabhängige Reflexe, von denen 2418 als beobachtet eingestuft wurden ($I > 2\sigma(I)$). Transmission max/min = 0.95/0.80, Absorptionskorrektur mit SADABS^[12] basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raumes, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F², $R(F)$ = 0.041, $\omega R_2(F^2)$ = 0.094, anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. CCDC-173921 (**6**) und 173922 (**7**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, I. Benet-Buchholz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1700–1707; A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1704–1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1680–1682.
- [11] Analytische Daten von **4** und **5**. **4a**: HR-MS (FAB): C₆₀H₆₈Co₄ (1024.2649): gef.: 1024.2693; ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 4.57 (s, 20H, CH), 2.37 (m, 16H, CH₂), 2.04 (m, 32H, CH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 84.0 (C_{cbd}), 80.3 (C_{cp}), 32.4 (CH₂), 28.3 (CH₂). **4b**: HR-MS (FAB): C₆₂H₇₀Co₄O₂ (1082.2704): gef.: 1082.2699. **5a**: HR-MS (FAB): C₁₂₀H₁₃₇Co₈ (2049.5376): gef.: 2049.5371. **5b**: HR-MS (FAB): C₁₂₄H₁₄₀Co₈O₄ (2164.5408): gef.: 2164.5391.
- [12] G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, WI, 1997.

und durch den Massentransport kontrolliert. Hierbei nimmt die Desorption der Monomere (Ablösung) mit abnehmender Teilchengröße zu. Folglich wachsen in einer Mischung unterschiedlich großer Nanopartikel die großen Teilchen auf Kosten der kleineren. Dies ist als Ostwald-Reifung bekannt und wird als Hauptmechanismus des Kristallwachstums betrachtet.

Ein anderes Modell für das Kristallwachstum stellten Penn und Banfield vor.^[1–3] Sie fanden heraus, dass Anatas- und Eisenoxidnanopartikel unter Hydrothermalbedingungen zusammenwachsen können, und bezeichneten diese Art des Wachstums als orientierte Anlagerung. In diesen Aggregaten können die Netzebenen der Kristalle nahezu perfekt angeordnet sein. Es treten aber auch Versetzungen im Kontaktbereich zweier angrenzender Teilchen auf, wodurch Defekte in den gebildeten Kristallen entstehen. Diese Art von Kristallwachstum dürfte eine wichtige Rolle in der Entwicklungsgeschichte der Erde während der Gesteinsbildung gespielt haben. Orientierte Anlagerung wurde auch von anderen Autoren als Kristallbildungsmechanismus für TiO₂^[4] und für mikrometergroße ZnO-Teilchen während der Bildung von stäbchenförmigen ZnO-Mikrokristallen vorgeschlagen.^[5] Jedoch liefern letztere Experimente hierfür nur indirekte Nachweise.

Die Selbstorganisation kolloidaler Teilchen zu größeren Aggregaten ist prinzipiell nicht neu. Die Bildung sekundärer Partikel mit typischen Größen im Mikrometer-Bereich ist ein bekanntes Phänomen in der klassischen Kolloidchemie.^[6] Für diesen Wachstumstyp wurden bereits kinetische Modelle entwickelt, die aber weder die Prozesse auf atomarer Ebene noch die Orientierung der aggregierten Partikel im Kristall berücksichtigen. Die Röntgenbeugungsmuster solcher Aggregate lassen auf eine polykristalline Morphologie schließen, sodass eine orientierte Anlagerung nicht postuliert werden kann.

Darüber hinaus gibt es Arbeiten zur Selbstorganisation von Liganden-stabilisierten Nanopartikeln zu zwei- und dreidimensionalen Anordnungen.^[7] Bei diesen Experimenten wird die Selbstorganisation hauptsächlich durch die Interaktion der organischen Liganden bestimmt und nicht durch Wechselwirkungen zwischen den Partikelkernen. Die Selbstorganisation durch orientierte Anlagerung hingegen wurde nur bei Nanopartikeln beschrieben, die keine Liganden trugen.

Stäbchenförmige Halbleiter- und Metallnanopartikel finden in jüngster Zeit zunehmende Beachtung. Bisher sind jedoch nur wenige Beispiele für die kontrollierte Herstellung dieser Nanostäbchen bekannt. Hierbei wurden entweder Abscheidungen in der Gasphase durchgeführt oder nasschemische Techniken eingesetzt.^[8–14] Als Materialien wurden unter anderem ZnO, Co, Au und CdSe verwendet. Die Bildung stäbchenförmiger Partikel erfordert anisotropes Kristallwachstum, das üblicherweise dann auftritt, wenn sich die freien Oberflächenenergien der verschiedenen Kristallflächen signifikant unterscheiden. Puntes et al. und Peng et al. konnten dieses Konzept bei der nasschemischen Präparation von CdSe- und Co-Partikeln durch die Nutzung zweier verschiedener Oberflächenliganden umsetzen, welche vermutlich selektiv an die entsprechenden Oberflächen binden.^[12,15]

Selbstorganisation von ZnO: von Nanopartikeln zu Nanostäbchen**

Claudia Pacholski, Andreas Kornowski und
Horst Weller*

Bottom-up-Methoden zur Herstellung kleiner Teilchen, überwiegend mit nasschemischen Verfahren, sind ein wesentlicher Bestandteil der Nanotechnologie und Materialforschung. Dabei ist die Kontrolle der Teilchengröße, Teilchenform und der kristallinen Struktur besonders wichtig. Klassische Modelle beschreiben die Bildung von Nanopartikeln durch die Entstehung winziger Kristallkeime in einem übersättigten Medium mit anschließendem Kristallwachstum. Dieses Wachstum wird durch das Oberflächengleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einzelner Monomere

[*] Prof. Dr. H. Weller, C. Pacholski, Dipl.-Ing. A. Kornowski
Institut für Physikalische Chemie
Universität Hamburg
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg (Deutschland)
Fax: (+49) 40-42838-3452
E-mail: weller@chemie.uni-hamburg.de

[**] Wir danken Philips Analytical und J. Kolny für die XRD-Messungen.
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.