

● = Ti ● = Mg ● = F ● = O ○ = C

Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ti-F 202.5* (200.4–203.6), Ti-Cp*(Zentrum) 204.6*, Mg-O (1,2) 206.0*, Mg1-O3 226.8(3), Mg2-O3 235.8(4), Mg1-F4 202.6(3), Mg2-F4 201.8(3), Mg-F 190.5* (190.0–190.9). Die mit * markierten Werte sind Durchschnittswerte.

thf-Moleküle besetzt. Die thf-Moleküle, die O1 und O2 enthalten, sind dabei terminal an je ein Magnesiumatom gebunden, während das O3 enthaltende thf-Molekül beide Mg-Atome verbrückt. μ_2 -verbrückendes thf ist unseres Wissens bei Erdalkalimetallverbindungen bislang unbekannt. Die Mg-F-Abstände des Mg-verbrückenden Fluoratoms F4 (202.2 pm) entsprechen den Abständen im Rutilgitter von MgF_2 (205 pm)^[7], während die übrigen Mg-F-Bindungslängen in **3** im Durchschnitt (190.5 pm) deutlich kürzer sind. Durch die Cp*-Gruppen und die koordinierenden thf-Moleküle ist der anorganische $\text{Ti}_4\text{Mg}_2\text{F}_{12}$ -Kern nach außen abgeschirmt. Vier Ti-, zwei Mg- und zwölf F-Atome bilden ein käfigartiges Gerüst, in dessen Inneres ein μ_2 -verbrückendes Fluoratom (Mg1-F4-Mg2) hineinragt.

Mit diesen Beispielen zeigen wir erstmalig, daß molekulare Festkörper als Liganden in der Organometallchemie fungieren können. Wir erforschen gegenwärtig, wie die Größe des Aggregats zu beeinflussen ist, z. B. durch Änderung der Liganden, des Lösungsmittels oder durch Templateffekte, und ob sich entsprechende oxidische Systeme herstellen lassen.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 0.72 g (3 mmol) **1** in 40 mL thf wird tropfenweise zu einer Suspension von 0.07 g Na (3 mmol) und 10 g Quecksilber in 20 mL thf bei 0°C gegeben. Die Reaktion muß unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt werden. Die Mischung wird 12 h gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wird aus thf/Hexan (20 mL/40 mL) umkristallisiert, und man erhält kristallines **2** (0.52 g, 65%). Schmp. 204°C (Zers.). Die Zersetzungstemperatur bezieht sich auf die lösungsmittelfreie Verbindung. Diese erhält man durch Evakuieren (10^{-2} mbar, 25°C, 12 h) von **2**; korrekte Elementaranalyse. IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1497(\text{m}), 1260(\text{m}), 1061(\text{s}), 1027(\text{s}), 815(\text{s}), 545(\text{s}), 507(\text{s}), 494(\text{s}), 475(\text{s}), 471(\text{s})$.

3: Eine Lösung von 0.72 g (3 mmol) **1** in 40 mL thf wird tropfenweise zu 0.35 g Mg (14 mmol) in 20 mL thf unter Inertgas gegeben. Das Magnesium wird vorher mit HgCl_2 (5 mg) aktiviert. Die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus thf/Hexan (40 mL/20 mL) umkristallisiert, und man erhält 0.5 g **3** (75%). Schmp. 240°C. Korrekte Elementaranalyse der lösungsmittelfreien Verbindung (10^{-2} mbar 25°C, 12 h). IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1498(\text{m}), 1260(\text{m}), 1031(\text{s}), 801(\text{s}), 519(\text{s})$; MS(EI): $m/z: 873(\text{M} - \text{Cp}^*, 1.2\%), 135(\text{Cp}^*, 100\%)$.

Eingegangen am 2. Oktober 1993 [Z 6386]

[1] H. W. Roesky, M. Sotoodeh, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 864.
 [2] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{68}\text{H}_{106}\text{F}_{19}\text{Na}_7\text{O}_2\text{Ti}_6 + \frac{1}{2} \text{thf}$, $M_r = 1800.91$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1195.0(2)$, $b = 1407.7(2)$, $c = 2670.9(5)$ pm, $\alpha = 80.99(1)$, $\beta = 77.67(1)$, $\gamma = 72.46(1)^\circ$, $V = 4.165(1) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.436 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1860$, $\gamma = 71.073$ pm, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.668 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf

einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei -120°C an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [8] mit den Abmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ durchgeführt. Von den 18706 gesammelten Reflexen waren 10922 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. 10920 der unabhängigen Reflexe und 5683 Restraints wurden zur Verfeinerung von 1143 Parametern verwendet. Höchstes Minimum und Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 460 bzw. -480 e nm^{-3} , $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.046$ und $wR2 = 0.128$ (alle Daten). - 3: $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{F}_{12}\text{Mg}_2\text{O}_2\text{Ti}_4 + 4 \text{ thf}$, $M_r = 1513.83$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, $a = 1470.9(1)$, $b = 1679.8(2)$, $c = 1539.5(2)$ pm, $\beta = 105.53(1)^\circ$, $V = 3.6649(7) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.372 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1600$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.517 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei -120°C an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [8] mit den Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ durchgeführt. Von den 8199 gesammelten Reflexen waren 6666 unabhängig und 6663 wurden zusammen mit 1416 Restraints zur Verfeinerung von 696 Parametern benutzt; höchstes Minimum und Maximum: 600 bzw. -380 e nm^{-3} , $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.048$ und $wR2 = 0.140$ (alle Daten). Die Werte von $R1$ und $wR2$ sind definiert als $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [9] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert (SHELXL-93) [10]. Die Wasserstoffpositionen wurden nach einem Reitermodell, in dem CH_3 -Gruppen um ihre lokale dreizählige Achse rotieren können, verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[3] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1984.
 [4] U. Pieper, D. Stalke, S. Vollbrecht, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1039.
 [5] S. Brooker, F. T. Edelmann, T. Kottke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 144.
 [6] F.-Q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 441.
 [7] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 925.
 [8] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
 [9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
 [10] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen, 1993.

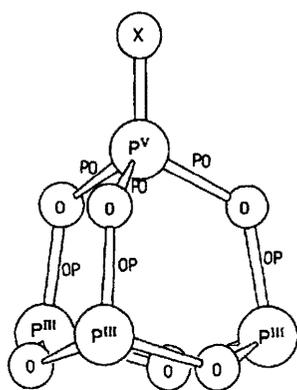
Einfluß der Ladungsverteilung auf die Bindungslängen im P_4O_6 -Gerüst von Verbindungen des Typs $\text{P}_4\text{O}_6\text{X}^{**}$

Max Mühlhäuser, Bernd Engels, Christel M. Marian, Sigrid D. Peyerimhoff*, Pablo J. Bruna und Martin Jansen

Die Orbitalbesetzung in einem Molekül ist ein bestimmender Faktor für die Geometrie seines Kerngerüsts. Daher führen elektronische Anregungen häufig zu wesentlichen Änderungen der Molekülstruktur. Auch kontinuierliche Änderungen der Ladungsverteilung durch unterschiedliche Substituenten können merkliche Änderungen im Kerngerüst zur Folge haben, wobei sich dies nicht nur in unmittelbarer Nähe der Störung auswirken muß. Ein markantes Beispiel hierfür ist die Käfigstruktur von Phosphoroxiden und Phosphoroxidsulfiden der allgemeinen Formel $\text{P}_4\text{O}_6\text{X}_n$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}; n = 0-4$). Ihre Strukturen lassen sich

[*] Prof. Dr. S. D. Peyerimhoff, Dipl.-Chem. M. Mühlhäuser, Priv.-Doz. Dr. B. Engels, Priv.-Doz. Dr. C. M. Marian, Dr. P. J. Bruna Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn
 Telefax: Int. + 228/73-2551
 Prof. Dr. M. Jansen
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 334 gefördert.

Abb. 1. Struktur von P_4O_6X .

vom adamantanähnlichen P_4O_6 -Grundgerüst durch Anlagerung terminaler Sauerstoff- bzw. Schwefelatome an Phosphor ableiten. Wie in Abbildung 1 für die monosubstituierten Verbindungen P_4O_6X gezeigt, wird dabei die hochsymmetrische P_4O_6 -Struktur (T_d -Symmetrie) charakteristisch verzerrt. Sowohl die erste als auch die zweite Sphäre der Umgebung des angegriffenen Phosphorzentrums wird beim Übergang $P^{III} \rightarrow P^V$ verändert. Die Bindungen zwischen P^V und den

nächsten Sauerstoffnachbarn (PO-Bindungen) sind nun kürzer, die Bindungen zwischen den angrenzenden Sauerstoffzentren und den restlichen Phosphoratomen (OP-Bindungen) länger als in P_4O_6 (Tabelle 1). Überraschend ist dabei, daß die von den Schwe-

Tabelle 1. Vergleich der in Röntgenstrukturuntersuchungen [1-3] bestimmten und theoretisch berechneten Gleichgewichtsgeometrien von P_4O_6 , P_4O_7 und P_4O_6S (Längen in pm, Winkel in Grad).

Parameter	P_4O_6		P_4O_7		P_4O_6S	
	Exp. [a]	Theor. [b]	Exp. [c]	Theor. [b]	Exp. [d]	Theor. [b]
$r(P^V-X)$	-	-	145.0	143	189.0	188
$r(P^V-O)$ [e]	165.5	165	159.4	160	159.6	161
$r(O-P^{III})$	165.5	165	168.4	166	167.8	166
$r(P^{III}-O)$	165.5	165	164.6	165	163.7	165
$\angle O-P^V-O$	99.5 [e]	98	103.5	101	103.1	100
$\angle P^V-O-P^{III}$	127.0 [e]	129	123.9	127	124.2	128
$\angle O-P^{III}-O$	99.5	98	98.9	98	98.9	98

[a] Lit. [1]. [b] Hartree-Fock-Rechnung in DZP-AO-Basis. [c] Lit. [2]. [d] Lit. [3]. [e] In diesen Fällen bezeichnet P^V das apicale P-Atom.

fel- und Sauerstoffsubstituenten bewirkten Veränderungen fast gleich groß sind. Die geringen Bindungslängenunterschiede in Phosphoroxiden und -oxidsulfiden sind in Einklang mit den Verhältnissen in zahlreichen Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen^[4] sowie in P_4O und P_4S ^[5].

Wir haben nun quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die darüber Aufschluß geben sollen, durch welchen Mechanismus die Verkürzung der PO-Bindung sowie die Verlängerung der OP-Bindung bewirkt wird und ob, wie angenommen^[6], die auftretenden Veränderungen direkt gekoppelt sind. Wie Tabelle 1 zu entnehmen, sind die Abweichungen der berechneten von den experimentell bestimmten Strukturdaten gering, d. h. unsere Hartree-Fock-Rechnungen in einer DZP-Basis^[7] (DZP = Double Zeta plus Polarization) reichen aus, um die geometrischen Verzerrungen qualitativ richtig zu beschreiben.

Um zu klären, ob die Größe der Verzerrung des P_4O_6 -Grundgerüsts direkt an die elektronenziehende Fähigkeit des Substituenten X gekoppelt ist, wurden Geometrieoptimierungen für P_4O_6X mit einer Reihe von Substituenten X durchgeführt, deren Elektronegativität sich über einen weiten Bereich erstreckt, von stark elektronenziehenden Substituenten wie F^+ oder H^+ bis zum elektronenschiebenden N^- . Wie in Abbildung 2 dargestellt, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte am P^V -Zentrum und der Änderung der PO-Bindungslänge. Als Maß für die durch die Anlagerung bedingten Ladungsveränderungen an P^V wurden die Verschiebungen der 1s-Orbitalenergien von P^V

in P_4O_6X relativ zu seiner 1s-Orbitalenergie im ungestörten P_4O_6 -Molekül verwendet, da die von uns durchgeführten Populationsanalysen (Mulliken und Roby-Davidson) aufgrund der starken Polarität der Verbindungen keine verlässlichen Daten liefern. Die 1s-Orbitalenergie des Phosphors läßt sich durch Gleichung (1)^[10] ausdrücken, wobei $\epsilon_{1s}(P^{13+})$ die Energie des 1s-Elektrons von atomarem Phosphor nach Entfernung aller äuße-

$$-\epsilon_{1s}(P) = -\{\epsilon_{1s}(P^{13+}) + V_{val} + V_{ext}\} \quad (1)$$

ren Elektronen ist, V_{val} die potentielle Energie des 1s-Elektrons im gemittelten Feld der Valenzelektronen am Phosphor und V_{ext} die potentielle Energie im Feld der Elektronen und Kerne der anderen Atome. Die beiden letztgenannten Terme hängen direkt von der elektronischen Umgebung des Phosphors ab; dessen 1s-Orbitalenergie ist um so niedriger, je größer seine positive Partialladung ist. Die Änderung der 1s-Orbitalenergie eines Zentrums kann damit als theoretisches Analogon zur chemischen Verschiebung in der ESCA-Spektroskopie^[11] (ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) betrachtet werden^[12,13]. Wie Abbildung 2 zu entnehmen, kann die PO-Bindungslänge beträchtlich variieren (> 15 pm), und dies korreliert eindeutig mit der durch den Substituenten bewirkten Elektronendichteänderung am P^V -Zentrum. Beachtenswert ist insbeson-

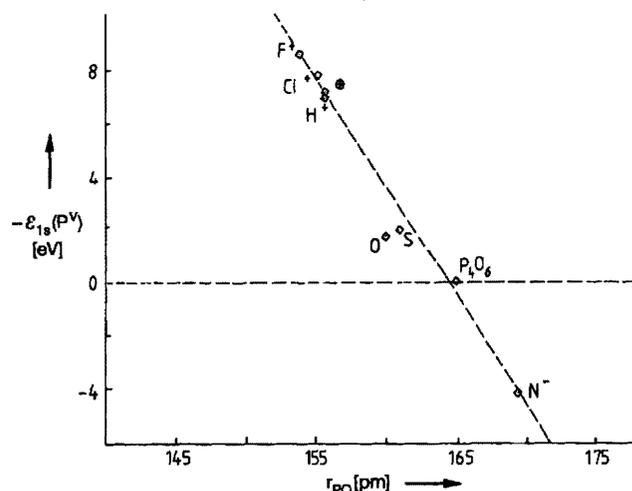


Abb. 2. Zusammenhang zwischen der 1s-Orbitalenergie $-\epsilon_{1s}$ des P^V -Zentrums und der Verkürzung der PO-Bindung. Aufgetragen sind die 1s-Orbitalenergien des P^V -Zentrums in P_4O_6X relativ zu seiner 1s-Orbitalenergie in ungestörtem P_4O_6 . Das Vorzeichen ist so gewählt, daß positive Energieunterschiede mit einem relativ zum P_4O_6 Molekül positiveren P^V -Zentrum verknüpft sind. Die einzelnen Verbindungen sind durch die terminalen Substituenten gekennzeichnet, das Kation $P_4O_6^+$ durch das Symbol \oplus .

dere, daß sich die für elektronenziehende Substituenten gefundene PO-Bindungsverkürzung im Falle des elektronenschiebenden N^- in eine Bindungsverlängerung umkehrt.

P_4O_6S und P_4O_7 weichen geringfügig von der Korrelationsgeraden ab. Aufgrund seiner höheren Elektronegativität würde man zunächst von Sauerstoff einen wesentlich stärker elektronenziehenden Effekt und damit auch eine größere Verschiebung der 1s-Orbitalenergie erwarten. Dem wirkt jedoch nach Gleichung (1) die hohe Elektronendichte in der endständigen $P=O$ -Bindung entgegen. Im Falle von P_4O_6S können aufgrund der leichteren Polarisierbarkeit des Schwefels die Elektronen in einem größeren räumlichen Bereich verteilt werden, so daß die

effektive Ladungsdichte am Phosphor in beiden Verbindungen etwa gleich hoch ist. Schwefel muß deshalb in Verbindungen mit Phosphor die gleiche effektive Elektronegativität wie Sauerstoff zugeordnet werden. Der Zusammenhang zwischen der Elektronendichte in der endständigen Bindung und der Verschiebung der 1s-Orbitalenergie wird besonders bei einer (künstlichen) Auslenkung der an der PO-Bindung beteiligten Atome aus ihrer Gleichgewichtslage deutlich. Variiert man bei festgehaltenem PX-Abstand die PO-Bindungslänge, so ergibt sich folgendes Bild (Abb. 3): Für große PO-Bindungslängen $r_{PO} > 165$ pm ist

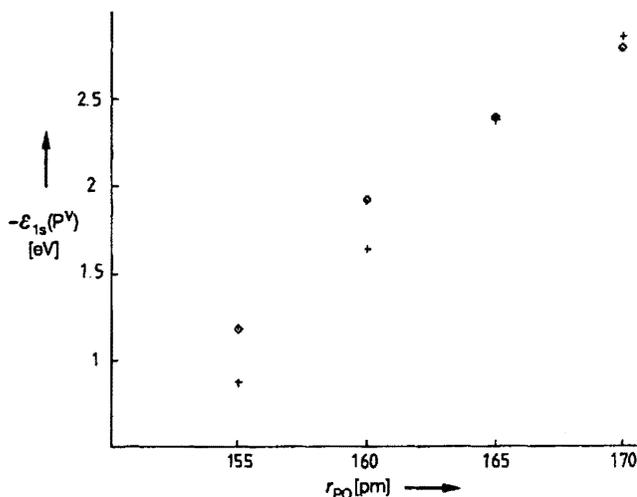


Abb. 3. Änderung der 1s-Orbitalenergie des P^V -Zentrums in P_4O_6S (◇) und P_4O_7 (+) bei einer künstlichen Verzerrung der PO-Bindung. Die Summe der PO- und OP-Bindungslängen wurde dabei konstant gehalten.

die Elektronendichte am Phosphorzentrum gering, und man erhält erwartungsgemäß eine stärkere Verschiebung der 1s-Orbitalenergie in P_4O_7 , als in P_4O_6S ; bei kurzen PO-Bindungslängen (< 165 pm), entsprechend höheren Elektronendichten am Phosphor, kehrt sich dieser Trend um, da die Elektronen leichter zum Schwefel hin verschoben werden können. Eine Kopplung zwischen der PO-Bindungsverkürzung und der OP-Bindungsverlängerung ist aus Abbildung 4 ersichtlich. Während beide

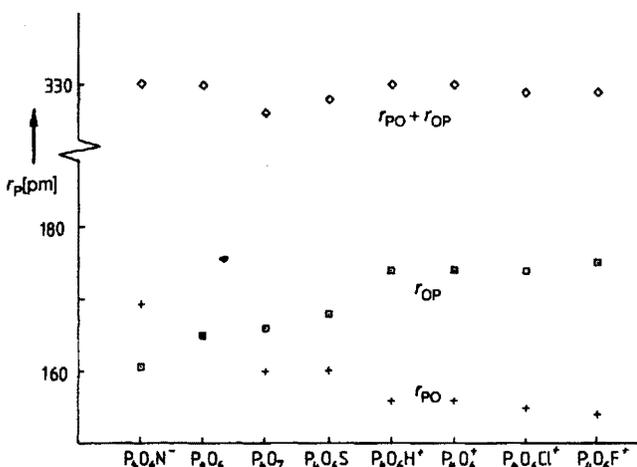


Abb. 4. Zusammenhang zwischen PO-Bindungsverkürzung und OP-Bindungsverlängerung. In Abhängigkeit vom Substituenten X sind die einzelnen Bindungslängen PO (+), OP (□), sowie deren Summe (○) aufgetragen.

Bindungslängen innerhalb der untersuchten Reihe erheblich variieren, bleibt ihre Summe nahezu konstant. Dieser in der Festkörperchemie häufig genutzte und unter dem Begriff „Bond-length/Bond-strength-Korrelation“ bekannte Zusammenhang^[6] kann hier eindrucksvoll bestätigt werden. Die Fortpflanzung der am P^V -Zentrum auftretenden Störung in das P_4O_6 -Grundgerüst hinein zeigt sich unter anderem daran, daß der Abzug von Ladung an P^V ebenfalls eine im Vergleich zu P_4O_6 positivere Partialladung an den anderen Phosphorzentren zur Folge hat (Abb. 5). Diese Ladungsverschiebung pflanzt sich für $X = Cl^+$ leichter fort als für $X = F^+$, was darauf hindeutet, daß dabei sowohl induktive als auch mesomere Effekte eine Rolle spielen. Die Sauerstoffatome, die das P^V -Zentrum mit den restlichen Phosphorzentren verbinden, fungieren als Brücken, und zwar derart, daß an ihnen keine Nettoladungsverschiebung beobachtet werden kann.

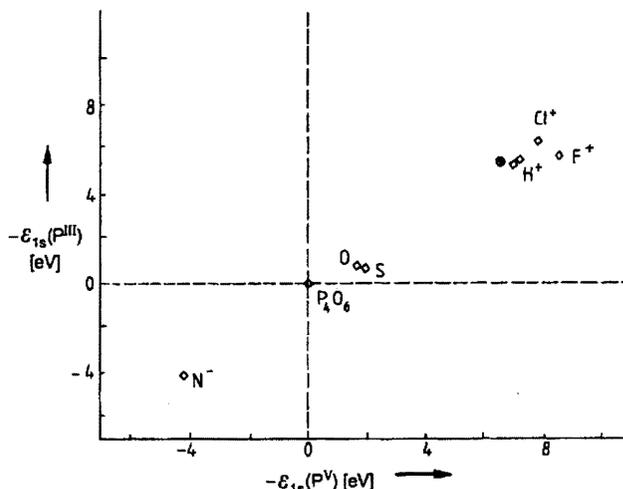


Abb. 5. Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte an P^V und den anderen Phosphorzentren. Die Größen sind in Abbildung 2 definiert.

Die individuelle Ausprägung einer chemischen Bindung in einer vorgegebenen Umgebung in dem Sinne zu verstehen, daß Ursache-Wirkungs-Beziehungen aufgestellt werden können, ist bisher nur ansatzweise gelungen. Unsere quantenchemischen Analysen an den hierfür besonders gut geeigneten Phosphoroxiden und -oxidsulfiden zeigten, daß sich 1) die Bindungslängenänderung bereits auf der Basis des Ladungsübertrags bei Substitution beschreiben läßt, was durch die 1s-Orbitalenergien dokumentiert ist, und 2) ein stark elektronenschiebender Substituent $X = N^-$ eine Verlängerung der PO-Bindungen des substituierten P-Atoms bewirkt.

Die Synthese und Strukturaufklärung von $P_4O_6N^-$ ist somit eine große Herausforderung für den präparativ arbeitenden Chemiker und zugleich eine Nagelprobe für die hier vorgeschlagenen Modelle.

Eingegangen am 15. September 1993 [Z 6358]

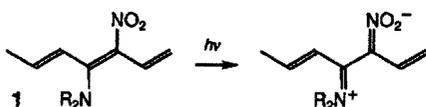
- [1] M. Jansen, M. Voss, H.-J. Deiseroth, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 965; M. Jansen, M. Möbs, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4486.
- [2] M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 100; M. Jansen, M. Möbs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *514*, 39.
- [3] F. Frick, M. Jansen, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1711.
- [4] E. Fluck, D. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *412*, 47.
- [5] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **1991**, *149*, 325.

- [6] M. O'Keefe, A. Navrotsky, *Structure and Bonding in Crystals*, Academic Press, New York, 1981.
- [7] Die Geometrien wurden unter Beibehaltung von C_{2v} -Symmetrie mit dem TURBOMOLE-Programmpaket [8] auf Hartree-Fock-Niveau voll optimiert. Verwendet wurden kontrahierte Gauß-Orbital-DZP-Basisätze [9]; H: (4s1p/2s1p) mit $\alpha_p = 0.8$; (8s4p1d/4s2p1d) für die Elemente der zweiten Reihe, $\alpha_d = \{0.8(\text{N}), 1.2(\text{O}), 1.4(\text{F})\}$; (11s7p1d/6s4p1d) für die Elemente der dritten Reihe, mit $\alpha_d = \{0.45(\text{P}), 0.55(\text{S}), 0.65(\text{Cl})\}$.
- [8] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 104.
- [9] S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wavefunctions I, II*, Dept. of Chemistry Report, University of Alberta, Alberta, Canada, 1965.
- [10] R. McWeeny, *Coulsons Chemische Bindung*, Hirzel, Stuttgart, 1984, S. 187.
- [11] K. Siegbahn, *ESCA: Atomic, Molecular and Solid-State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist and Wicksells, Uppsala, 1967.
- [12] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* 1969, 3, 37; *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 3682.
- [13] Z. B. Maksić, *Molecular Spectroscopy, Electronic Structure and Intramolecular Interactions*, Springer, Berlin, 1991, S. 290.

Phenothiazinyl-substituierte Cyanine – Modellverbindungen für molekulare Schalter**

Agnes Ehmann, Rudolf Gompper*, Horst Hartmann, Thomas J. J. Müller, Kurt Polborn und Reiner Schütz

Konjugierte π -Elektronensysteme wie Polyacetylen, Polypyrrol, Polythiophen, Polyanilin oder Polyphenylenvinyl^[1], die im nativen oder dotierten Zustand elektrisch leitfähig sind, haben den Weg zu einer molekularen Elektronik geebnet^[2]. Molekulare Elektronik schließt molekulare Schalter ein, und Vorschläge für solche Schalter sind gemacht worden^[3–6] (Definition eines Schalters siehe Lit.^[5]). Eines dieser Schaltermodelle ist das Polyacetylen 1 mit Donor- und Acceptorsubstituenten, in dem die Konjugation im „molekularen Draht“ durch Lichteinwirkung auf den β -Nitroamin-Chromophor unterbrochen werden kann^[2b,3]. Das Modell ist, abgesehen von prä-

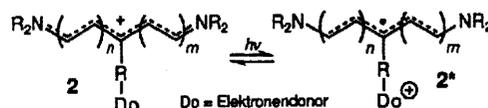


parativen Problemen (vgl. Festkörperpolymerisation eines Push-pull-Diacetylen^[7]), nicht ohne Kritik geblieben^[3]. Es ist z.B. sehr fraglich, ob allein der Donor-Acceptor-Teil des Moleküls angeregt werden kann und ob ein am Ende des Polyens erzeugtes Radikalkation- oder Kationzentrum ausreichend lokalisiert ist, so daß ein Soliton durch das System wandern kann (wahrscheinlicher ist eine Delokalisierung des Solitons durch Resonanz). Wir schlagen deshalb das System 2 vor, in dem die

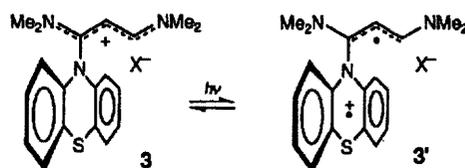
[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. A. Ehmann, Dr. T. J. J. Müller, Dr. K. Polborn
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-80333 München
 Telefax: Int. + 89/5902-420
 Prof. H. Hartmann, Dr. R. Schütz
 Martin-Luther-Universität
 Geusaer Straße, D-06217 Halle-Wittenberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. T. J. J. M. dankt dem Freistaat Bayern für die Gewährung eines Stipendiums zur Förderung des künstlerischen und wissenschaftlichen Nachwuchses. Wir danken Herrn Dr. A. Lurf, Hahn-Meitner-Institut, Garching, für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessung.

elektrische Leitfähigkeit durch lichtinduzierten Elektronentransfer (PET) von einer nicht an der π -Konjugation beteiligten Donorgruppierung auf den „molekularen Draht“ des Poly-methincyaningerüsts gesteuert wird (2 \rightarrow 2*).



Da (2-substituierte) Vinamidiniumsalze durch Umsetzung mit beispielsweise *p*-Phenylendiamin in Polyvinamidine übergeführt werden können, die hohe elektrische Leitfähigkeiten zeigen^[8] (nativ $10^{-5} - 0.15 \text{ Scm}^{-1}$, dotiert $0.03 - 50 \text{ Scm}^{-1}$), haben wir die Vinamidiniumsalze 3 als Modellsysteme für 2 eingesetzt. Als π -Elektronendonator haben wir statt der bisher in



π - σ - π -Elektronensystemen hauptsächlich benutzten Porphyringruppierung (vgl. Lit.^[9–12]) die Phenothiazinylgruppe gewählt. Von Phenothiazinen sind sowohl stabile Radikalkationen und Dikationen^[13–17] als auch Charge-Transfer-Komplexe bekannt^[18,19]. Phenothiazinyl-substituierte Liganden in Metallkomplexen dienen bei Studien von Elektronentransferprozessen als UV/VIS-Sonden^[20,21].

Im Gegensatz zu den meisten der bisher zur Ladungstrennung bei PET-Prozessen eingesetzten Systemen ist bei 3 die Phenothiazinylgruppe direkt an das Vinamidiniumsystem gekoppelt. Eine selektive Oxidation der Phenothiazinylgruppe sollte wegen der großen Stabilität des Phenothiazinyl-Radikalkations möglich sein, vor allem dann, wenn Phenothiazin- und Vinamidiniumsystem nicht coplanar sind. Wir haben nun 3 hergestellt und gefunden, daß tatsächlich die beiden π -Elektronensysteme orthogonal angeordnet sind und ein photoinduzierter Elektronentransfer gelingt, bei dem wahrscheinlich 3' entsteht.

Durch Umsetzung von 10-Acetylphenothiazin mit *N,N*-Dimethylformamidchlorid bei Raumtemperatur in Chloroform erhält man nach Aufarbeitung mit wäßriger Tetrafluorborsäure oder Perchlorsäure die 3-Chlor-3-phenothiazinylpropeniminium-Salze 4 in guten bis sehr guten Ausbeuten (vgl. Chlorformylierungen von *N,N*-disubstituierten Acetamiden^[22] und die entsprechende Umsetzung von *N*-Acetylphenoxazin^[23]). Aus 4 entstehen bei Raumtemperatur mit ethanolischer Dimethylaminlösung die 1-Phenothiazinylvinamidinium-Salze 3a, b.

