

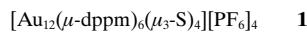
- [19] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11 600–11 601.
- [20] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2186–2187.
- [21] V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, *276*, 575–579.
- [22] S. C. Zimmerman, *Science* **1997**, *276*, 543–544.
- [23] Die Größe der Hohlräume wurde aus den van-der-Waals-Radien der sie aufbauenden Atome abgeschätzt.
- [24] J. L. Zuech, A. L. Hines, E. D. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1983**, *22*, 172–174.
- [25] S.-Y. Zhang, O. Talu, D. T. Hayhurst, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1722–1726.
- [26] T. C. Golden, S. Sircar, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *162*, 182–188.
- [27] IUPAC, *Pure. Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [28] Die Zeolithe 13X und 5A adsorbieren  $2.3 \text{ mmol g}^{-1}$  bzw.  $2.8 \text{ mmol g}^{-1}$   $\text{CH}_4$  bei 30 atm.
- [29] L. Mentasty, A. M. Woestyn, G. Zgrablich, *Adsorp. Sci. Technol.* **1994**, *11*, 123–133.

## Synthese eines neuen vielkernigen lumineszierenden Gold(I)-Sulfidokomplexes\*\*

Vivian Wing-Wah Yam,\* Eddie Chung-Chin Cheng und Kung-Kai Cheung

Es besteht ein wachsendes Interesse an der Untersuchung von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ - und  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Komplexen, insbesondere von vielkernigen Spezies. Dieses Interesse beruht auf der Tendenz dieser Metallionen zur Bildung von Clustern und Aggregaten als Ergebnis schwacher Metall-Metall-Wechselwirkungen<sup>[1]</sup> sowie darauf, daß einige dieser Aggregate eine ausgeprägte Lumineszenz aufweisen.<sup>[2]</sup> Unsere Gruppe hat gezeigt,<sup>[3]</sup> daß nichtsubstituierte Chalkogenide, die eine Vielzahl von Verbrückungarten und ungewöhnliche Strukturen aufweisen,<sup>[4]</sup> mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Ag}^{\text{I}}$  lösliche vierkernige Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{M}_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_4\text{-E})]\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{E} = \text{S, Se, Te}$ ;  $\text{X} = \text{PF}_6^-$ , OTf) bilden (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan, Tf = Trifluormethansulfonyl). Alle Komplexe wurden strukturell charakterisiert und hatten ausgeprägte photo-physikalische und photochemische Eigenschaften. Vielkernige Chalkogenido-Cluster mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Ag}^{\text{I}}$  wurden auch von Fenske und Mitarbeitern beschrieben.<sup>[5]</sup> Allerdings sind vergleichsweise wenige Beispiele für  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Sulfidokomplexe bekannt,<sup>[6]</sup> insbesondere für solche mit verbrückenden Phosphanen.<sup>[6g, 7]</sup> Zu den Beispielen für  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Sulfidospesies mit einzähnigen Phosphanliganden gehören das bekannte  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]^{+}$ <sup>[6b,c]</sup> und der noch nicht so lange bekannte Komplex  $[\text{Au}_4(\mu_4\text{-S})(\text{PPh}_3)_4]^{2+}$ .<sup>[6f]</sup> Weil der dppm-Ligand eine

größere Tendenz zur Verbrückung von Metallzentren aufweist als zu deren Chelatisierung, wurden Versuche unternommen, ihn für die Herstellung von vielkernigen  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Chalkogenid-Komplexen zu nutzen. Hier beschreiben wir die Synthese und strukturelle Charakterisierung von **1**, eines vielkernigen lumineszierenden  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-}\mu_3\text{-Sulfidokomplexes}$  mit verbrückenden dppm-Liganden.



Die Reaktion von  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})]^{[8]}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Ethanol/Pyridin, anschließendes Entfernen von Pyridiniumchlorid aus dem festen Rückstand durch Waschen mit Wasser und eine nachfolgende Metathesereaktion mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Methanol lieferte **1**. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether erhielt man **1** in Form schwachgelber Kristalle in 85% Ausbeute. Die Bildung von **1** wurde durch eine Elementaranalyse, Fast-atom-bombardment(FAB)- und Elektrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektrometrie sowie durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie<sup>[9]</sup> bestätigt.

Das  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** bei Raumtemperatur weist zwei Singulets bei  $\delta = 28.2$  und  $29.8$  im Verhältnis von 1:2 auf, während im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei Multiplets auftreten, die den Methylen-Signalen des dppm-Liganden zugeordnet werden können. Die Tatsache, daß nur zwei Arten von  $^{31}\text{P}$ -Signalen und drei Arten von Methylen-Signalen für **1** gefunden werden, deutet darauf hin, daß **1** in Lösung fluktuierend vorliegt. Möglicherweise findet ein Umklappen der  $\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})$ -Ringe statt, wie es häufig bei anderen  $\text{M}_2(\mu\text{-dppm})_2$ -Systemen beobachtet wird.<sup>[10]</sup> Ein Strukturvorschlag für **1** in Lösung (anhand der auf der NMR-Zeitskala gemittelten Daten) ist in Abbildung 1 wiedergegeben und läßt

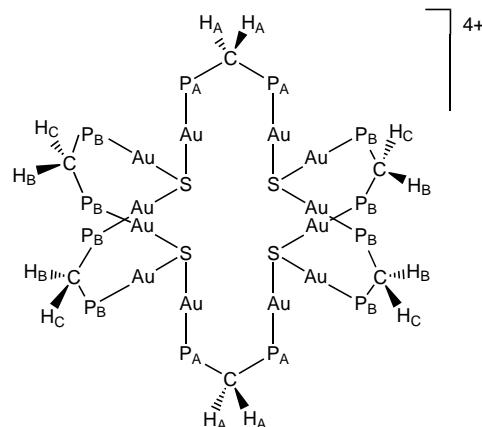


Abbildung 1. Auf der NMR-Zeitskala gemittelter Strukturvorschlag für das Kation von **1** in Lösung.

auf eine lokale  $D_{2h}$ -Symmetrie schließen. Eine lokale  $D_{2h}$ -Umgebung würde das Vorhandensein von zwei und von drei unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Phosphor-Atome bzw. der Methylenprotonen erklären, die in Abbildung 2 als  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_B$  bzw.  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_B$  und  $\text{H}_C$  bezeichnet werden.

Die Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 2).<sup>[11]</sup> Sie besteht aus vier  $\text{Au}_3\text{S}$ -Einheiten, die durch sechs verbrückende dppm-Ligan-

[\*] Prof. V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, Dr. K.-K. Cheung  
Department of Chemistry  
The University of Hong Kong  
Pokfulam Road, Hong Kong SAR (China)  
Fax: (+852) 2857-1586  
E-mail: wwyam@hkucc.hku.hk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Research Grants Council und der University of Hong Kong (V.W.-W.Y.) sowie durch ein Doktoranden-Stipendium der University of Hong Kong (E.C.-C.C.) gefördert.

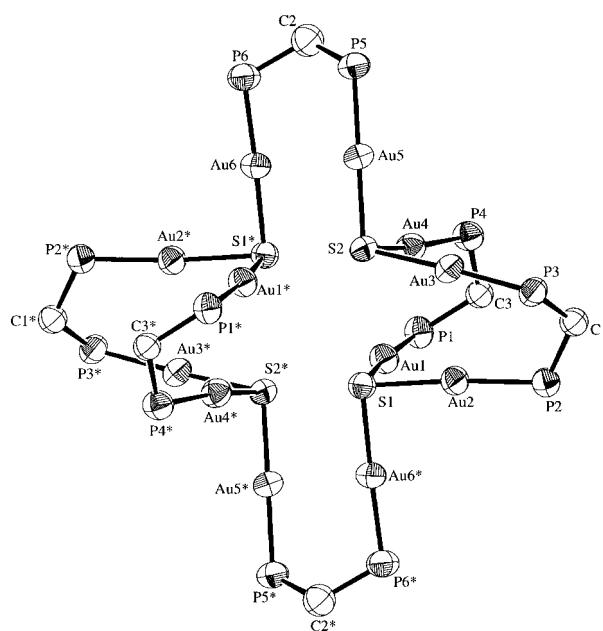


Abbildung 2. Struktur des Kations von **1** im Kristall. Phenylringe und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1-Au2 3.050(1), Au1-Au4 3.065(1), Au1-Au6\* 3.342(1), Au2-Au3 3.176(1), Au2-Au6\* 3.239(1), Au3-Au4 3.001(1), Au3-Au5 3.728(1), Au4-Au5 3.152(1), Au5-Au6 3.188(2), Au1-S1 2.334(5), Au2-S1 2.327(5), Au3-S2 2.319(5), Au4-S2 2.345(5), Au5-S2 2.309(5), Au6\*-S1 2.297(5); Au1-S1-Au6\* 92.4(2), Au1-S1-Au2 81.8(2), Au2-S1-Au6\* 88.9(2), Au3-S2-Au4 80.1(2), Au3-S2-Au5 107.3(2), Au4-S2-Au5 85.2(2), S1-Au1-P1 170.8(2), S1-Au2-P2 175.5(2), S2-Au3-P3 177.5(2), S2-Au4-P4 168.1(2), S2-Au5-P5 176.8(2), S1-Au6\*-P6\* 175.3(2). Die mit einem Stern gekennzeichneten Atome befinden sich auf Positionen mit den Koordinaten  $1-x, 1-y, -z$ .

den verbunden sind, so daß ein Metalla-Makrobicyclus resultiert. In der Mitte der vier coplanaren Schwefelatome befindet sich ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Länge der Au-S-Bindung beträgt ca. 2.3 Å, was im Bereich der normalerweise für  $\text{Au}^{\text{I}}-\mu_3\text{-Sulfidoverbindungen}$  gefundenen Bindungslängen liegt,<sup>[6b,e,h]</sup> sie ist aber länger als die in  $\mu_2\text{-Sulfido-}$ <sup>[6d]</sup> und kürzer als die in  $\mu_4\text{-Sulfidoverbindungen}$ .<sup>[6f]</sup> Die intramolekularen Au-Au-Abstände sind klein und liegen meistens im Bereich von 3.001(1) bis 3.342(1) Å, was mit den intramolekularen Au-Au-Abständen vergleichbar ist, die in  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{PF}_6$  und in  $[(\mu\text{-Au}_2\text{dppf})\{\text{S}(\text{Au}_2\text{dppf})\}_2]\text{[OTf]}_2$  gefunden werden (3.071–3.409<sup>[6b]</sup> bzw. 2.905(2)–3.272(2) Å;<sup>[7]</sup> dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen). Ein außergewöhnlich großer Au-Au-Abstand von 3.728(1) Å wurde zwischen Au3 und Au5 gefunden. Die Au-S-Au-Winkel liegen im Bereich von 80.1(2) bis 107.3(2)°; die meisten weichen dabei von dem für Bindungen mit 3p-Orbitalen am S-Atom erwarteten Wert von 90° ab. Eine geringere Abweichung des Au-S-Au-Winkels von 90° wurde für  $\text{Au}^{\text{I}}-\mu_3\text{-Sulfidoverbindungen}$  mit einzähnigen Phosphanliganden beschrieben, wie  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{PF}_6$  (Au-S-Au 82.9(3)–95.0(3)°).<sup>[6b]</sup> Das Vorliegen eines großen Au3-Au5-Abstandes (3.728(1) Å) und eines großen Au3-S2-Au5-Winkels (107.3(2)°) könnte aus dem Raumbedarf der beiden dppm-Liganden resultieren. Alle  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Zentren sind zweifach koordiniert und weichen leicht von einer linearen Koordinations-

geometrie ab (P-Au-S 168.1(2)–177.5(2)°). Ein ähnliches Ausmaß der Abweichung wurde bei  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{PF}_6$ <sup>[6b]</sup> und  $[\text{NEt}_4]_2[\text{S}(\text{AuC}_6\text{F}_5)_3] \cdot 0.5 \text{ MeC(O)Et}$  gefunden.<sup>[6h]</sup>

Das UV/Vis-Spektrum von **1** in MeCN zeigt eine intensive Absorption bei 266 nm und eine Absorptionsschulter bei ca. 332 nm (Tabelle 1). Die intensive Absorption bei 266 nm wird

Tabelle 1. Photophysikalische Daten für den Komplex **1**.

$\lambda_{\text{abs}}$ [nm] ( $\epsilon$ )	Medium	$T$ [K]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\tau_0$ [μs]
266 (94310)	MeCN	298	546	$0.25 \pm 0.02$
332 (26150)	Feststoff <sup>[a]</sup>	298	648	$2.7 \pm 0.2$ $0.3 \pm 0.02$ <sup>[b]</sup>
	Feststoff <sup>[a]</sup>	77	634	–

[a] Gemörstert. [b] Biexponentieller Zerfall.

einem Übergang innerhalb des dppm-Liganden zugeordnet. Das Fehlen einer Absorptionsschulter in den Spektren von  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})]$  und  $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$  lässt vermuten, das dies für  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Sulfidoverbindungen charakteristisch ist. Anders als  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]^+$ , das nur im festen Zustand bei tiefen Temperaturen emittiert ( $\lambda_{\text{em}} = 640$  nm, 77 K), ruft die Anregung von **1** bei Wellenlängen  $> 350$  nm im festen Zustand und in Lösung bei Raumtemperatur eine langanhaltende orangefarbene bzw. grüne Lumineszenz hervor. Die relativ lange Strahlungsdauer im Mikrosekundenbereich spricht für eine Emission aus dem Triplet-Zustand. Unter Berücksichtigung bekannter spektroskopischer Arbeiten zu verwandten vielkernigen  $d^{10}$ -Metall-Chalkogenid-Komplexen<sup>[4]</sup> wird die Emission vorläufig als aus Triplet-Zuständen mit Liganden-Metall-charge-transfer-Charakter ( $^3\text{LMCT}$ ,  $\text{S} \rightarrow \text{Au}$ ) resultierend beschrieben, die mit Metall-zentrierten (ds/dp), durch  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{I}}$ -Wechselwirkungen modifizierten Zuständen überlagern.

Eingegangen am 28. Juli 1998 [Z 12215]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 197–199

**Stichwörter:** Gold • Lumineszenz • P-Liganden • S-Liganden

- [1] Beispiele: a) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1163; b) A. Avdeef, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2182; c) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187; d) Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749; e) K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120; f) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391; g) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [2] a) P. C. Ford, A. Vogler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 220; b) F. Sabin, C. K. Ryu, P. C. Ford, A. Vogler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1941; c) A. Vogler, H. Kunkely, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 135; d) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, W. K. M. Fung, C. R. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 17; e) B. C. Tzeng, C. K. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, S. M. Peng, *Chem. Commun.* **1997**, 135; f) C. K. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, *Chem. Commun.* **1996**, 227; g) V. W. W. Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1100; h) C. M. Che, H. L. Kwong, C. K. Poon, V. W. W. Yam, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3215; i) J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330; j) M. N. I. Khan, C. King, D. D. Heinrich, J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2150; k) C. King, J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*,

- 2145; l) M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., C. King, J. C. Wang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1672; m) M. Henary, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3111; n) J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1179.
- [3] a) V. W. W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1571; b) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, K. K. Cheung, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3459; c) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, C. R. Wang, K. K. Cheung, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5116; d) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, C. R. Wang, K. K. Cheung, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4666; e) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 209.
- [4] A. Müller, E. Diemann in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 515.
- [5] Siehe z. B.: a) S. Dehnen, D. Fenske, A. C. Deveson, *J. Cluster Sci.* **1996**, *7*, 351; b) S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1407; c) A. C. Deveson, S. Dehnen, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4491; d) J. F. Corrigan, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1981; e) J. F. Corrigan, D. Fenske, W. P. Power, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1176.
- [6] a) C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 547; b) P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2777; c) H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1575; d) C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 944; e) G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 715; f) F. Canales, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 769; g) S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 901; h) J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, C. Grünwald, P. G. Jones, *Organometallics* **1997**, *16*, 3381; i) F. Canales, C. Gimeno, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 95.
- [7] F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4839.
- [8] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1748.
- [9] **1**: Elementaranalyse: ber. für **1** · 2H<sub>2</sub>O (gef.): C 33.28 (33.03), H 2.53 (2.38); Positiv-FAB-MS: *m/z*: 2545 [M+2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>; Positiv-ESI-MS: *m/z*: 1647 [M+PF<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K):  $\delta$  = 3.58 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 4.22 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 4.86 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 7.03–8.01 (m, 120H; Ph); <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR (202 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 298 K):  $\delta$  = 28.2 (s, *I* = 1, dppm-P), 29.8 (s, *I* = 2, dppm-P).
- [10] a) C. T. Hunt, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2267; b) A. Blagg, A. T. Hutton, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1815.
- [11] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: [C<sub>150</sub>H<sub>132</sub>P<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Au<sub>12</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> · 2CH<sub>3</sub>OH · 6H<sub>2</sub>O, *M<sub>r</sub>* = 5550.25, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* (Nr. 14), *a* = 16.336(6), *b* = 18.062(7), *c* = 31.982(7) Å,  $\beta$  = 90.30(4)°, *V* = 9154(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 2.013 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 98.65 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 5192, *T* = 301 K; *R* = 0.042 und *wR* = 0.053 für 7165 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*); Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å);  $\omega$ -2θ-Scan. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92),<sup>[11b]</sup> erweitert durch Fourier-Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung unter Verwendung des Softwarepaketes TeXsan<sup>[11c]</sup> auf einem Silicon-Graphics-Indy-Computer. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103033“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). b) SIR92: A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435. c) TeXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1985 und 1992.

## Bildung supramolekularer Polymere aus homoditopen Bausteinen, die sekundäre Ammoniogruppen und Kronenethereinheiten enthalten\*\*

Nori Yamaguchi und Harry W. Gibson\*

Das Konzept der Selbstorganisation über nichtkovalente Wechselwirkungen wird von Chemikern in der Materialwissenschaft zunehmend zum kontrollierten Aufbau linearer und vernetzter supramolekularer Polymere angewendet.<sup>[1]</sup> Derartige Wechselwirkungen haben bei Polymeren ein reversibles Verhalten auf molekularer Ebene zur Folge, das zur Entstehung thermodynamisch kontrollierter Überstrukturen führt.<sup>[2]</sup> Dies ist vorteilhaft im Hinblick auf eine mögliche Produktion von Polymeren für den kommerziellen Einsatz, da in konventionellen, vollständig kovalent aufgebauten Polymeren die kinetisch verursachten Defekte irreversibel sind.

Eine starke Aggregation zwischen selbstorganisierenden Bausteinen begünstigt den Aufbau klar definierter supramolekularer polymerer Materialien, die ähnliche Eigenschaften wie kovalent aufgebaute Polymere haben.<sup>[3]</sup> Dies veranlaßte uns, das einfache System aus Dibenzylammoniumhexafluorophosphat und Dibenzo[24]kronen-8 (DB24C8) mit einer großen Assoziationskonstante ( $K_a$  =  $2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C) zu untersuchen.<sup>[4]</sup> Die Aggregation homoditoper Moleküle, die derartige komplementäre Einheiten enthalten, führt in Lösungen mit einem stöchiometrischen Verhältnis der Komponenten von 1:1 spontan zu einer reversiblen Kettenverlängerung und damit zu linearen supramolekularen Pseudorotaxanpolymeren.

Das zur Synthese der homoditopen Moleküle angewendete Verfahren ist in Schema 1 illustriert, den Aufbau der selbstorganisierten Supermoleküle gibt Schema 2 wieder. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reaktanten stets äquimolar eingesetzt, und Lösungsmittelgemische wurden aus gleichen Volumina der Komponenten hergestellt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Lösung von **3a** und **7** in [D<sub>6</sub>]Aceton/CDCl<sub>3</sub> (1/1) bei 22 °C weist drei Signalgruppen für die benzylischen Protonen von **7** auf (z. B. Abbildung 1d).<sup>[5]</sup> Zwei davon sind Signale für komplexiertes **7**, während die dritte von unkomplexiertem **7** stammt, wobei auf der NMR-Zeitskala ein langsamer Austausch stattfindet. Die beiden Signalgruppen von komplexiertem **7** stammen von zwei verschiedenen Pseudorotaxanen, dem cyclischen 1:1-Dimer **8** und dem Kettenmolekül **9**.

Die chemischen Verschiebungen der Signale von **7** im Dimer **8** unterscheiden sich infolge der besonderen Molekül-

[\*] Prof. H. W. Gibson, N. Yamaguchi

Department of Chemistry  
Virginia Polytechnic Institute and State University  
Blacksburg, VA 24061 (USA)  
Fax: (+1) 540-231-8517  
E-mail: hwgibson@vt.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CHE95-21738). Wir danken Prof. H. Marand für seine hilfreichen Diskussionen der thermischen Analysen der supramolekularen Polymere. Massenspektren wurden an der Washington University Mass Spectrometry Resource, einer Forschungseinrichtung der National Institutes of Health, aufgenommen (Grant No. P41RR0954).