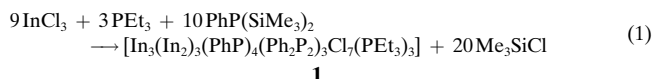


**[In₃(In₂)₃(PhP)₄(Ph₂P₂)₃Cl₇(PEt₃)₃] —
eine neue molekulare III/V-Verbindung
mit einem ungewöhnlichen 19atomigen
Polyedergerüst****

Carsten von Hänisch, Dieter Fenske,*
Marco Kattannek und Reinhart Ahlrichs

Aufgrund der vielseitigen optischen und elektronischen Eigenschaften von binären III/V-Verbindungen besteht bereits seit einigen Jahren ein großes Interesse an der Synthese von molekularen III/V-Käfigen. Im System In/P konnten bis heute mehrere Verbindungen mit In₂P₂-Vierringen,^[1] In₃P₃-Sechsringen^[2] oder In₄P₄-Heterocubanen^[3] als zentralen Strukturmotiven hergestellt und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Darüber hinaus bestand Interesse an der Herstellung von nanometergroßen Partikeln der binären InP-Phase, die z.B. durch die Reaktion von InCl₃ oder InCl(C₂O₄) mit P(SiMe₃)₃ bei hohen Temperaturen^[4] oder durch die thermische Zersetzung von molekularen In-P-Verbindungen synthetisiert werden können.^[5] Die so erhaltenen Produkte lassen sich durch Röntgenpulverdiffraktometrie sowie durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisieren. Es handelt sich um InP-Nanopartikel in einem Größenbereich von 2 bis 10 nm.^[6]

Uns gelang nun die Herstellung und Strukturbestimmung^[7] des 19kernigen InP-Clusters **1** (Abbildung 1) mit einem Durchmesser von ca. 0.7 nm^[8] durch Reaktion von InCl₃ mit PEt₃ und PhP(SiMe₃)₂ [Gl. (1)]. Bei dieser Reaktion kommt es neben der Abspaltung von Me₃SiCl und der daraus resultierenden Bildung von In-P-Bindungen auch zu Redoxprozessen unter Knüpfung von P-P- und In-In-Bindungen.



1 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als Racemat mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Neun Indiumatome und zehn Phosphoratome bilden zusammen das 19-atomige Polyeder des Clusters. Geht man davon aus, daß vier PPh²⁻- (P(7) bis P(10)), drei P₂Ph₂²⁻- (P(1)-P(4), P(2)-P(5), P(3)-P(6)) und sieben Cl⁻-Liganden vorliegen, so kommt den neun Indiumatomen des Clusters zusammen eine Ladung von 21+ zu. Dementsprechend kann man den Atomen In(1), In(2) und In(3) die formale Ladung 3+ zuordnen, während die Atome

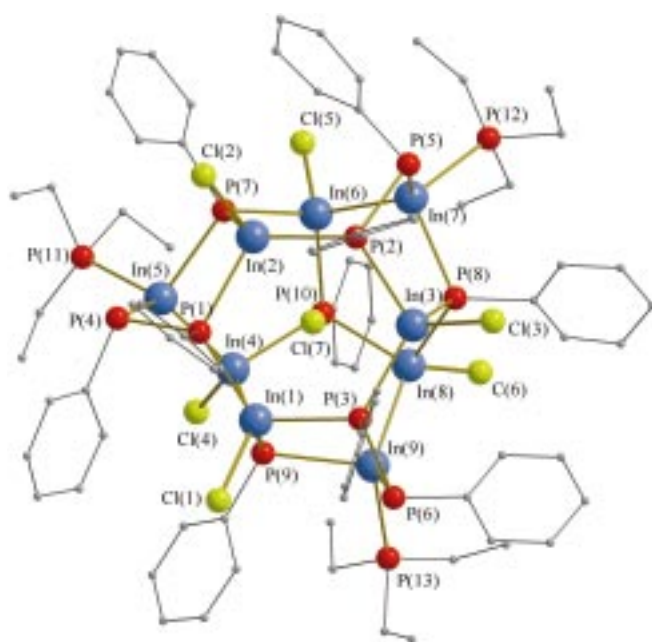


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: In-Cl 241.2–245.0, In-P 253.3–261.6, In-In 273.5–275.1, P-P 220.1–223.1; P-P-In 99.2–116.3 (P(1), P(2) und P(3)), P-P-In 96.0–96.3 (P(4), P(5) und P(6)), P-In-P 101.1–126.1, In-P-In 97.3–113.1, In-In-P 102.1–126.3.

In(4) bis In(9) die Ladung 2+ tragen. Als Folge davon bilden diese Indiumatome In₂-Paare (In(4)-In(5), In(6)-In(7), In(8)-In(9)). Unter der Voraussetzung, daß an P(4), P(5) und P(6) freie Elektronenpaare lokalisiert sind, stehen für das Polyeder 54 Valenzelektronen für 27 Bindungen zur Verfügung. Damit können alle Bindungen dieses Polyeders als 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen interpretiert werden. Alle Atomabstände befinden sich im üblichen Bereich für Einfachbindungen. So liegen die In-P-Bindungen im Bereich von 253.3 bis 261.6 pm, und die In-In-Bindungen betragen im Mittel 274.1 pm. Sie gleichen damit weitgehend den Werten anderer Verbindungen dieser Elemente. Beispielsweise liegen die In-P-Abstände in [(*n*Bu₂P)₂InCl]₂ und [MesInPMes]₄ (Mes = 2,4,6-Me₃-C₆H₂) im Bereich von 258.2 bis 266.0 pm.^[1–3] In den Verbindungen [Trip₄In₂] (Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)^[9] und [In₂I₄(PnPr₃)₂]^[10] mit In-In-Einfachbindungen betragen die In-In-Abstände 277.5 bzw. 274.5 pm. Demgegenüber sind in Indiumclustern mit Elektronenmangel wie dem kürzlich von Wiberg und Mitarbeitern beschriebenen R₈In₁₂-Cluster (R* = Si⁺Bu₃)^[11] oder dem Indium-Tetraeder R₄In₄ (R = C(SiMe₃)₃)^[12] In-In-Abstände von 280 bis 320 pm zu finden. Die P-P-Abstände in **1** entsprechen mit durchschnittlich 222.0 pm den Werten anderer Verbindungen mit (PR)_{*n*}-Liganden.^[13]

Der Clusterkern ist angenähert C₃-symmetrisch. Die idealisierte dreizählige Achse verläuft durch die Mitte des von den Atomen In(1) bis In(3) und P(1) bis P(3) gebildeten In₃P₃-Sechsrings, durch das zentrale Chloratom sowie durch P(10). Insgesamt wird der Clusterkern von vier In₃P₃-Sechsringen, drei In₃P₂-Fünfringen und drei In₂P₃-Fünfringen gebildet. Hierbei fungieren gemäß der Darstellung in Abbildung 1 der bereits genannte In₃P₃-Ring (In(1) bis In(3), P(1) bis P(3)) als Deckfläche, die drei übrigen In₃P₃-Ringe sowie die drei In₂P₃-

[*] Prof. Dr. D. Fenske,^[+] Dr. C. von Hänisch
Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
D-76021 Karlsruhe

[+] Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-661-921
Dipl.-Chem. M. Kattannek, Prof. Dr. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der German-Israeli Foundation der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. B. Engels, Bonn, danken wir für die wertvolle Unterstützung bei den Rechnungen.

Ringe in abwechselnder Reihenfolge als seitliche Begrenzung und die drei durch je zwei In-P(10)-Bindungen verknüpften In_3P_2 -Ringe als schalenförmiger Boden.

Drei der Indiumatome (In(5), In(7), In(9)) sind durch PEt_3 -Gruppen koordiniert, die sechs übrigen binden an je ein terminales Chloratom. Cl(7) befindet sich in der Clustermitte und muß aus Gründen der Ladungsbilanz und in Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen als Chloridion betrachtet werden. Die nächsten Nachbaratome zu Cl(7) sind die Atome In(1), In(2) und In(3) mit Abständen von 306.5, 303.2 und 300.8 pm. Ähnliche Einschlußverbindungen von Halogeniden sind bereits bei den Polyoxovanadaten^[14] sowie den Polyoxovanadiumorganophosphaten^[15] beobachtet worden.

Die PPh-Gruppen (P(7) bis P(10)) sind μ_3 -verbrückend, so daß die Phosphoratome dieser Liganden die Koordinationszahl 4 bei annähernd tetraedrischer Koordinationsgeometrie aufweisen. In den P_2Ph_2 -Gruppen zeigen beide Phosphoratome eine jeweils unterschiedliche Koordination. Die Phosphoratome P(1), P(2) und P(3) haben die Koordinationszahl 4 und binden in nahezu tetraedrischer Ausrichtung der Bindungen jeweils zwei Indiumatome, ein Kohlenstoffatom einer Phenylgruppe und ein weiteres Phosphoratom. Die anderen Phosphoratome der P_2Ph_2 -Gruppen (P(4), P(5) und P(6)) sind trigonal-pyramidal von je einem Phenylrest, einem Phosphoratom und einem Indiumatom dreifach koordiniert. Alle Indiumatome in **1** weisen eine verzerrt tetraedrische Umgebung aus entweder drei Phosphoratom und einem Indiumatom, zwei Phosphoratom und einem Cl- und einem In-Atom oder drei Phosphoratom und einem Chlorliganden auf.

Zum besseren Verständnis der Bindungsverhältnisse und der Stabilität von **1** wurden quantenchemische Ab-initio-Rechnungen mit dem Programmpaket TURBOMOLE im Rahmen der RI-Approximation (RI=resolution of the identity) zur Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methode durchgeführt.^[16] Um zu moderaten Rechenzeiten zu gelangen, wurden die Ethyl- und Phenylgruppen durch Methylgruppen ersetzt, und die Strukturoptimierung wurde in C_3 -Symmetrie durchgeführt.^[17] Die Abweichungen der berechneten Strukturparameter von den Daten der Röntgenstrukturanalyse entsprechen den Erwartungen. Wie bei DFT-Methoden üblich, werden die Bindungslängen leicht überschätzt (experimentell ermittelte Werte in Klammern): In-Cl 244.4 (242.9), P-P 224.2 (222.0), In-P (ohne In-PR₃) 260.6 pm (257.8 pm). Größere Abweichungen treten bei den schwachen, dativen R₃P-In-Bindungen auf, die um 9.5 pm zu lang sind. Die In-In-Bindungen werden um 6.0 pm zu lang berechnet. Bei diesen Bindungen spielen (attraktive) Dispersionseffekte, die DFT-Methoden nicht berücksichtigen, eine große Rolle.

Die Entfernung des zentralen Cl⁻-Ions führt, im Rahmen derselben Rechenmethode, nur zu geringfügigen Abweichungen bei den Strukturparametern: Abstände (In-In, P-P, In-P, In-Cl): unter 4 pm, Winkel: unter 6°. Daraus ergeben sich zwei Folgerungen. Erstens ist der kationische Käfig $[\text{In}_3(\text{In})_3(\text{MeP})_4(\text{Me}_2\text{P})_3\text{Cl}_6(\text{PMe}_3)_3]^+$ stabil, und das eingeschlossene Cl⁻-Ion befindet sich spannungsfrei in dessen Mitte. Zweitens sind die Wechselwirkungen des Cl⁻-Ions mit den umgebenden In-Atomen des Clusters rein ionischer Natur. Die nächsten Nachbarn des zentralen Chloridions sind

bei der Rechnung wie bei der Röntgenstrukturanalyse die In-Atome in der formalen Oxidationsstufe III (In(1) bis In(3)).

Durch weitere Rechnungen war es möglich, das Verhalten des Clusters mit F⁻, Br⁻ oder I⁻ als zentralem Halogenid-Ion zu untersuchen. Der Abstand des Halogenid-Ions zu den Indiumatomen In(1) bis In(3) nimmt mit steigendem Ionenradius zu, ist jedoch stets kürzer als alle übrigen Halogenid-Indium-Abstände (In-Cl 309.4, In-Br 316.6, In-I 325.3 pm). Die Bindungslängen zwischen den Käfigatomen bleiben bei den Clustern mit Cl⁻, Br⁻ und I⁻ als zentralem Halogenid-Ion nahezu konstant, während sich die Winkel hin zu einer kugelförmigeren Gestalt des kationischen Käfigs aufweiten. Ein Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung führt beim Cluster mit F⁻ als zentralem Halogenid-Ion zu einer Verzerrung nach C_1 -Symmetrie, damit geht eine Energieerniedrigung von 4.7 kJ mol⁻¹ einher (In(1)-F 230, In(2)-F 234, In(3)-F 337 pm). Die Komplexbildungsenergie der Anionen innerhalb des kationischen Käfigs ($\Delta E = E_{\text{Cluster}} - (E_{\text{X}^-} + E_{\text{Kation}})$) beträgt für F⁻ 638.3, für Cl⁻ 494.3, für Br⁻ 438.2 und für I⁻ 334.1 kJ mol⁻¹. Zur vollständigeren Charakterisierung wurden mit der TD-DFT-Methode (TD = time dependent, zeitabhängig) vertikale elektronische Anregungen berechnet. Für das Singulett-Signal liegt der langwelligste Übergang bei 461 nm, ihm folgen weitere Banden.^[18] Die Messung der elektronischen Anregungen der gelben Verbindung **1** ergab ein strukturloses Signal, das auf der langwelligen Seite bei 500 nm einsetzt, in Übereinstimmung mit der Rechnung, und bis zur Meßgrenze des Spektrometers bei 200 nm in der Intensität ansteigt.^[19]

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und vor der Reaktion frisch destilliert.

Eine Lösung von 0.22 g (1.0 mmol) InCl_3 und 0.12 g (1.0 mmol) PEt_3 wird in 10 mL THF zunächst 30 min gerührt und anschließend mit 0.25 g (1.0 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Nach 3 h werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt, und der erhaltene, gelbe Rückstand wird in 5 mL Diethylether suspendiert. Diese Suspension wird 16 h gerührt und anschließend filtriert. Das erhaltene, gelbe Pulver wird in 5 mL THF gelöst, von geringen Mengen eines unlöslichen Rückstands befreit und mit 20 mL Toluol überschichtet. Nach einigen Tagen erhält man sehr kleine Kristalle von **1**. Die Bildung von **1** hängt in starkem Maße von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration usw.) ab. Die Ausbeute lag bei verschiedenen Ansätzen zwischen 5 und 15 %. ³¹P-NMR (250 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): Aufgrund der verschiedenen P-P-Kopplungen sowie des Kernspins von Indium konnten nur sehr breite, nicht interpretierbare Signale beobachtet werden. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048 (m), 2961 (m), 1577 (m), 1478 (s), 1432 (s), 1259 (m), 1136 (m), 1096 (vs), 1042 (m), 841 (m), 737 (vs), 692 (vs), 558 (m), 475 (m), 377 cm⁻¹ (w); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{78}\text{H}_{95}\text{Cl}_7\text{In}_9\text{P}_{13} \cdot 2.5 \text{C}_7\text{H}_8$ (2946.9): C 38.94, H 3.91; gef.: C 38.20, H 3.89; UV/Vis: λ = 370 (sh), 280 nm (m).

$\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ und PEt_3 wurden nach Lit. [20] bzw. [21] synthetisiert, InCl_3 wurde von Aldrich bezogen.

Eingegangen am 29. April 1999 [Z13335]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2736–2738

Stichwörter: Cluster • Indium • Nanopartikel • Phosphor

- [1] a) K. Merzweiler, J. Spohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 318–320;
b) T. Douglas, K. H. Theopold, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 594–596.

- [2] a) B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, *15*, 4258–4263; b) M. A. Banks, O. T. B. Junior, L. A. Buttrey, M. R. Churchill, J. C. Fetting, *Organometallics* **1991**, *10*, 1901–1906.
- [3] a) U. App, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1731–1734; b) D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Joens, M. A. Mardones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, C1–C2.
- [4] a) A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212–7219; b) O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4966–4969; c) O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7754–7759.
- [5] T. J. Trentler, S. C. Goel, K. M. Hickman, A. M. Viano, M. Y. Chiang, A. M. Beatty, P. C. Gibbons, W. E. Buhor, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2172–2181.
- [6] a) A. P. Alivisatos, *MRS Bull.* **1998**, *23*(2), 18–23; b) A. J. Nozik, O. I. Micic, *MRS Bull.* **1998**, *23*(2), 24–30.
- [7] Kristallstrukturdaten von 1·2.5Toluol: Kristallabmessungen $0.04 \times 0.03 \times 0.01 \text{ mm}^3$, $a = 1509.7(5)$, $b = 1518.5(4)$, $c = 2623.0(5) \text{ pm}$, $\alpha = 92.98(3)$, $\beta = 94.21(3)$, $\gamma = 91.37(3)^\circ$, $V = 5986(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.596 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.067 \text{ mm}^{-1}$, STOE-IPDS-Diffraktometer, Siemens-Drehanode, Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 190 \text{ K}$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$; 19264 gemessene Reflexe, 13093 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0605$), 9568 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, verfeinert gegen F^2 , 749 verfeinerte Parameter (In, P, Cl anisotrop verfeinert; die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen wurden anisotrop verfeinert; die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen sowie der Lösungsmittelmoleküle wurden isotrop mit Splitlagen verfeinert; die H-Atomlagen wurden nur an den Phenylgruppen bestimmt), $R1 = 0.0832$, $wR2 = 0.2153$, Restelektronendichte 3.004 e \AA^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118782“ 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).
- [8] Entspricht dem Mittelwert der Abstände P(10)-Mittelpunkt des von P(1), P(2) und P(3) gebildeten Dreiecks, In(1)-In(7) und P(5)-P(9).
- [9] P. J. Brothers, K. Hübner, U. Hübner, B. C. Noll, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2528–2530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2355–2357.
- [10] S. M. Godfrey, K. J. Kelly, P. Kramkowski, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Commun.* **1997**, 1001–1002.
- [11] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887–890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839–841.
- [12] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1–C5.
- [13] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, H. Oesen, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 312–314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 323–325; b) J. Queisser, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 58–66; c) J. Queisser, H. Oesen, D. Fenske, B. Lehari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1821–1831.
- [14] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926–928.
- [15] J. Salta, Q. Chen, Y.-D. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 781–783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 757–759.
- [16] Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE auf UNIX-Workstations und Parallelrechnern durchgeführt. a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354. Dabei wurden DFT-Methoden mit der RI-Näherung unter Verwendung des BP-86-Funktionals eingesetzt. c) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3098–3100; e) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; f) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824. Für alle Atome bis auf das zentrale Halogenatom wurde eine Split-Valence-plus-Polarisation(SV(P))-Basis verwendet, für das zentrale Halogenatom eine Triple-Zeta-Valence-plus-Polarisation(TZVP)-Basis. g) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; h) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [17] Zur Bestätigung dieser Symmetrie wurden anschließend die Rechnungen in C_1 -Symmetrie wiederholt und dabei das zentrale Chloratom in Richtung verschiedener In-Atome ausgelenkt; der Cluster relaxierte stets zur C_3 -symmetrischen Struktur.
- [18] Weitere starke Banden wurden für 414, 379, 351 und 337 nm errechnet. Der langwelligste Triplett-Übergang (bei Indiumverbindungen sollte durch Spin-Bahn-Wechselwirkung eine erhebliche Singulett-Triplett-Mischung vorliegen) liegt bei 475 nm und verstärkt die langwellige Schulter des Singulett-Signals.
- [19] Die Berechnung des Circular dichroismus (a) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464; b) F. Furche, Diplomarbeit, Karlsruhe, **1998**) ergab erwähnenswert große Werte für die Rotationsstärken. Für die Bande bei 379 nm wurde eine Rotationsstärke von $343 \times 10^{-40} \text{ erg m}^3$ (CGS) berechnet. (R)-3-Methylcyclopenten weist z.B. eine maximale Rotationsstärke von ca. $26 \times 10^{-40} \text{ erg m}^3$ (CGS) bei 185 nm auf (M. Levi, D. Cohen, V. Schurig, H. Basch, A. Gedanken, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6972–6975). Die Helicene sind bekannt für ihren starken Circular dichroismus. So wurde für Dodecahelicene eine Rotationsstärke von $337 \times 10^{-40} \text{ erg m}^3$ (CGS) bei 386 nm errechnet (R. Ahlrichs, F. Furche, *Chem. Phys. Lett.*, eingereicht).
- [20] J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 7–21.
- [21] H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 635–639.

Asymmetrische Synthese sterisch überfrachteter Alkene durch Übertragung axialer Chiralität von einer Einfach- auf eine Doppelbindung**

Edzard M. Geertsema, Auke Meetsma und Ben L. Feringa*

Sterisch überfrachtete Alkene haben wegen ihrer einzigartigen photochromen und thermochromen Eigenschaften beträchtliches Interesse erlangt. Zusätzlich fasziniert die schöne Architektur ihrer Strukturen ebenso wie ihr Anwendungspotential.^[1] Obwohl sie kein stereogenes Zentrum haben, können sie als stabile, optisch aktive Stereoisomere vorliegen, da sie Substituenten tragen, die eine ausreichend starke sterische Hinderung zwischen der oberen und der unteren Hälfte des Alkens bewirken und eine helicale Verdrillung des gesamten Moleküls erzwingen. Unsymmetrische *cis*- und *trans*-Isomere sterisch überfrachteter Alkene fungieren als chiroptische molekulare Schalter, die beispielsweise für die reversible Datenspeicherung^[2] geeignet sind. Weitere Anwendungen sind die Photomodulation von flüssigkristallinen Materialien^[3] und die Verwendung in dünnen

[*] Prof. Dr. B. L. Feringa, Dr. E. M. Geertsema, Dr. A. Meetsma
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry
University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)
Fax: (+31) 50-363-4296
E-mail: Feringa@chem.rug.nl

[**] Diese Arbeit wurde von der Dutch Foundation for Scientific Research (NWO) gefördert.