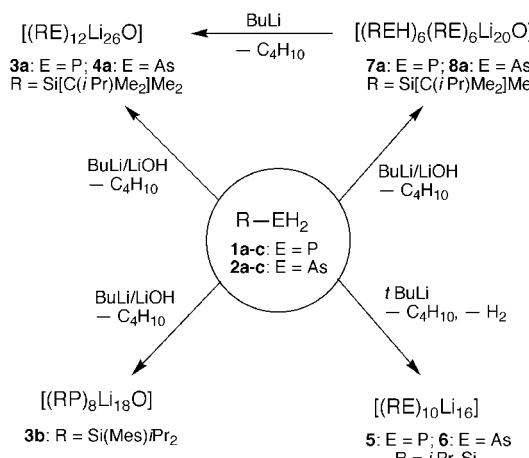


**Lithiierte Cluster von primären Silylphosphanen und Silylarsanen: sphärische Körper mit und ohne  $\text{Li}_2\text{O}$ -Füllung\*\***

Matthias Driess\*, Ulrich Hoffmanns, Stefan Martin, Klaus Merz und Hans Pritzkow

Professor Dirk Walther zum 60. Geburtstag gewidmet

Dilithiierte primäre Phosphanen und Arsane gehören zu den wichtigsten nucleophilen Transferreagentien in der elementorganischen Chemie des Phosphors und Arsens, deren Strukturchemie (Struktur-Reaktivitäts-Beziehung) aber bisher kaum untersucht ist.<sup>[1]</sup> Wie wir kürzlich zeigen konnten, sind lösliche molekulare Derivate wie **3b** und **4a** durch Lithiierung von triorganosilylsubstituierten primären Phosphanen **1** und Arsanten **2** überraschend leicht zugänglich (Schema 1), wobei



Schema 1. Synthese der Cluster **3–6** aus **1** und **2**. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

$\text{Li}_2\text{O}$  oder ein anderer Coligand eingeschlossen oder assoziiert werden.<sup>[2, 3]</sup> Der Einschluß von  $\text{Li}_2\text{O}$  in ionische Aggregate wurde auch bei anderen Systemen beobachtet,<sup>[4]</sup> was gleichsam die Frage aufwarf, ob  $\text{Li}_2\text{O}$  hier eine strukturdirigierende Wirkung aufweist. Außerdem sind solche Cluster potentielle Modellverbindungen für die Auflösung und Nucleation von Ionenkristallen.<sup>[5]</sup>

Um nun klären zu können, wie es zur Bildung der geschlossenen Aggregate **3** und **4** kommt und ob das  $\text{Li}_2\text{O}$ -Molekül dabei eine Templatfunktion („Aggregationskeim“) übernimmt, waren weitere Untersuchungen erforderlich. Wir

berichten hier zunächst über die Lithiierung des primären Silylphosphan **1c** sowie des homologen Arsans **2c** ( $\text{R} = \text{iPr}_3\text{Si}$ ) mit zwei Moläquivalent  $t\text{BuLi}$  in Toluol, die unter rigorosem Ausschluß von  $\text{Li}_2\text{O}$  durchgeführt wurde; es entstehen die neuartigen decameren Cluster **5** und **6**, die in zweierlei Hinsicht bemerkenswert sind: Sie sind nicht nur die ersten  $\text{Li}_2\text{O}$ -freien, geschlossenen Aggregate dieses Typs, sondern auch präzedenzlose gemischvalente Lithiumpnictide. Außerdem beschreiben wir die unvollständig lithiierten dodecameren Cluster **7a** und **8a**, die durch partielle Lithiierung von **1a** und **2a** mit  $\text{BuLi}$  in Gegenwart von  $\text{LiOH}$  entstehen. Sie weisen einen hantelförmigen  $\text{Li}_2\text{O}$ -Kern auf und sind isolierbare Zwischenstufen der Bildung der vollständig lithiierten mehrschaligen Cluster **3a** und **4a**, die einen  $[\text{Li}_6\text{O}]^{4-}$ -Kern aufweisen.

Die Umsetzung von **1a** und **2a** mit frisch sublimiertem  $t\text{BuLi}$  im Molverhältnis 1:2 in Toluol als Lösungsmittel bei  $-80^\circ\text{C}$  führt in 75 bzw. 68% Ausbeute zu den decameren Lithiumpnictiden **5** bzw. **6** in Form gelber, oktaederförmiger Kristalle. Sie entstehen auch, wenn statt  $t\text{BuLi}$  als Lithiierungsmitel  $\text{LiOH}$ -freies (frisch hergestelltes)  $\text{BuLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  eingesetzt wird. Ihre Einkristall-Röntgenbeugungsanalysen<sup>[6]</sup> ergaben den überraschenden Befund, daß in beiden Fällen zwar decamere  $\text{Li}_2\text{O}$ -freie Cluster vorliegen, diese aber nicht das für ein Dilithiumsilylphosphanid bzw. -arsandiid zu erwartende Li-E-Verhältnis von 2:1 aufweisen. Statt dessen entsteht ein gemischvalenter, lithiumarmer Phosphandiyl-Dilithiumphosphanid- bzw. der entsprechende Li-As-Cluster mit einem Li-E-Verhältnis von 1.6:1 (Abbildung 1). Dies impliziert allerdings, daß die Cluster durch eine Redoxreaktion gebildet werden, was durch die Bildung von  $\text{H}_2$  bei der Lithiierung in 85–89% der zu erwarteten Menge untermauert wird. Die induzierte  $\text{H}_2$ -Eliminierung erscheint aus thermodynamischen Gründen plausibel, da die Bildung der E-H-Bindungen in Phosphanen und Arsanten endotherm ist,<sup>[7]</sup> und außerdem ist ein geschlossenes Clustergerüst günstiger. Bemerkenswerterweise entstehen die Cluster unter  $\text{H}_2$ -Bildung auch dann, wenn  $t\text{BuLi}$  in Toluol bei  $-80^\circ\text{C}$  vorgelegt wird und **1c** bzw. **2c** im molaren Unterschluß zugegeben werden. Daß keine „restlichen“ E-H-Bindungen in **5** und **6** vorliegen, ist auch durch  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren gesichert.

Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der tetragonalen Raumgruppe  $P4/nnc$ . Die Topologie des ovalen  $\text{E}_{10}\text{Li}_{16}$ -Clustergerüsts ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) läßt sich vereinfacht beschreiben als ein zweifach überdachtes archimedisches Antiprisma aus 10 E-Zentren, auf dessen 16 Deltaederflächen jeweils ein Li-Zentrum liegt (Abbildung 2). Dadurch sind zwei E-Atome fünffach koordiniert, während die restlichen sechsfach koordiniert sind. Allerdings weisen die entsprechenden Li-E-, Si-E- und Li-Li-Abstände gegenüber denen verwandter Lithiumpnictide wie **3b** und **4a** keine Besonderheit auf,<sup>[2]</sup> und die Li-E-Abstände der unterschiedlich koordinierten E-Zentren sind nahezu gleich. Die elektrostatisch günstige Anordnung der Kationen- (Li) und Anionenbausteine ( $\text{iPr}_3\text{SiE}$ ) impliziert aber nicht nur jeweils zwei chemisch unterschiedliche E- und Si-Atomsorten im Verhältnis 4:1, sondern auch zwei Li-Sorten im Verhältnis 1:1. Dies belegen Cross-polarization-magic-angle-spinning(CP/MAS)-Festkörper-NMR-

[\*] Prof. Dr. M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, Dr. K. Merz  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum  
E-mail: driess@ibm.anch.ruhr-uni-bochum.de

Dr. H. Pritzkow  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 276, D-69120 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyedermoleküle“), vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung Nordrhein Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

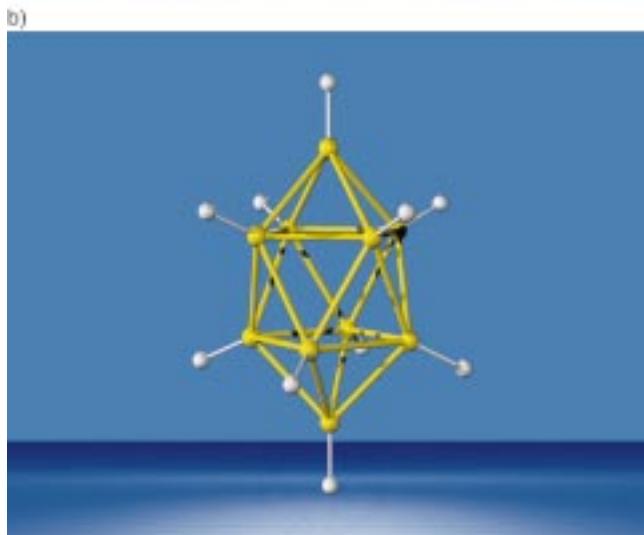
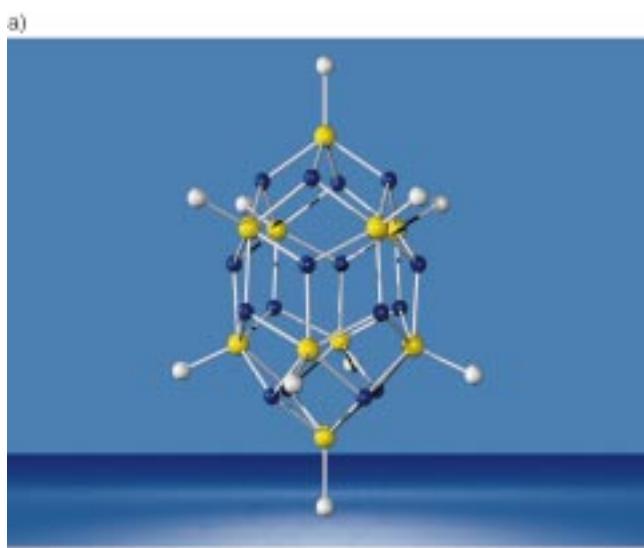


Abbildung 1. a) Gerüststrukturen der isotypen Verbindungen **5** und **6** im Kristall (ohne *i*Pr-Gruppen). Si = grau, Li = blau, E(P,As) = gelb. Ausgewählte Abstände [Å] von **5**: P-Si 2.208(3), P-Li 2.56(1), Li-Li 2.77(2)–3.05(2). b) Topologie des anionischen  $E_{10}$ -Gerüsts in **5** und **6**.

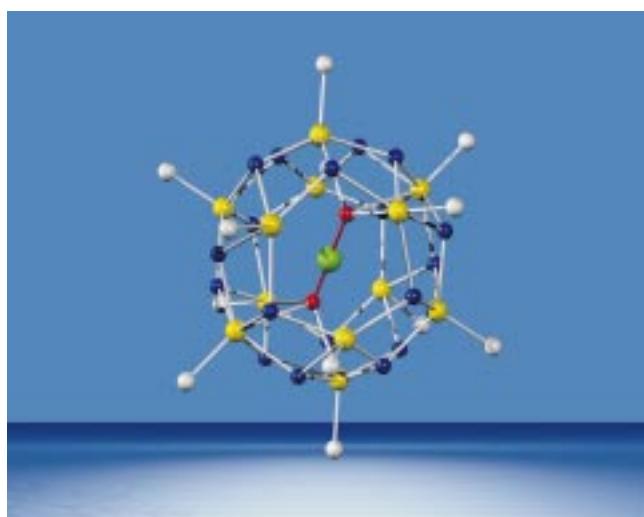


Abbildung 2. Clusterstruktur der isotypen Verbindungen **7a** und **8a** im Kristall. Ausgewählte gemittelte Abstände [Å] von **8a**: As-Si 2.32(2), Li-As 2.47–2.78(4), Li-O 2.14(10).

Spektren von **5**, wobei das  $^{29}\text{Si}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum zwei Singulets bei  $\delta = 29.0$  und 27.9 im Verhältnis 1:4 und das  $^7\text{Li}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum zwei Singulets bei  $\delta = 1.65$  und 1.42 (1:1) zeigt.<sup>[8]</sup> Die Zusammensetzung der lithiumarmen Aggregate ist auch durch korrekte Elementaranalysen (C, H, Li, P, As) gesichert, und kryoskopische Untersuchungen in Benzol ergaben den Aggregationsgrad zu  $n \approx 8$ , d.h., die Moleküle zeigen nahezu keine Tendenz zur Dissoziation, was angesichts des Elektronenmangels der Cluster verständlich erscheint. Entsprechend sind die Multikern-NMR-Spektren von **5** und **6** in Lösung und im Festkörper annähernd identisch. So zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **5** in Lösung zwei breite Singulets bei  $\delta = -366$  und  $-371$  im Verhältnis 1:4, und im  $^{29}\text{Si}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum treten wie im CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum zwei Singulets bei annähernd identischen  $\delta$ -Werten auf. Wie läßt sich die elektronische Struktur dieser offenbar gemischtvalenten Pnictide vereinfacht beschreiben? Formal bestehen die Cluster aus zwei Formeleinheiten der niedervalenten „Andiyle“ [RE:] und acht Formeleinheiten der „Andiide“  $\text{RELi}_2$  (E = P, As). Da die großen E-E-Abstände ( $> 4 \text{ \AA}$ ) keine lokализierten E-E-Bindungen ermöglichen, wird eine Delokalisation der Gerüstvalenzelektronen im Cluster offenbar durch Mehrzentrenbindungen, die durch die Li-Zentren vermittelt werden, erreicht, und zwar ohne daß Li-Li-Bindungen auftreten; dies ist in Einklang mit den unauffälligen  $^7\text{Li}$ -NMR-Verschiebungen von **5** und **6**, die denen von niedrigkoordinierten Li-Ionen wie in **3b** und **4a** entsprechen.<sup>[2]</sup> Durch Zugabe einer geringen Menge an LiOH oder  $\text{Li}_2\text{O}$  zu Lösungen von **5** und **6** fand erwartungsgemäß keine Clusterumwandlung zu einem Aggregat wie **3b** oder **4a** statt. Faszinierend ist aber auch, daß die Lithiierung von **1c** und **2c** mit BuLi in Gegenwart von LiOH einen anderen Verlauf nimmt. Dabei werden die zu **4a** analogen dodecameren  $\text{Li}_2\text{ER}$ -Aggregate mit einem  $[\text{Li}_6\text{O}]^{4+}$ -Kern gebildet, deren Gerüsttopologie kristallographisch gesichert ist.<sup>[9]</sup> Die Ergebnisse beweisen den strukturbestimmenden Einfluß von LiOH und  $\text{Li}_2\text{O}$  auf die Clusterbildung. Durch partielle Lithiierung von **1a** und **2a** mit BuLi im Verhältnis 2:3 in Gegenwart von LiOH in Toluol konnten erstmals auch die Zwischenstufen **7a** und **8a** des Aufbaus der geschlossenen Cluster **3a** bzw. **4a** isoliert werden. Sie bilden farblose Kristalle, die in Toluol wenig, in THF dagegen gut löslich sind. Ihre Konstitution konnte erst durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt werden.<sup>[6]</sup> Die „offenen“ Cluster weisen eine dreidimensionale, reifenförmige  $\text{E}_{12}\text{Li}_{18}$ -Leiterstruktur auf (E = P, As), wobei die 12 E-Zentren wie im vollständig lithiierten Aggregat **3a** (siehe unten) und in **4a**<sup>[2]</sup> ein Ikosaedergerüst aufspannen; im Innern befindet sich der  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gast als „stabilisierende Achse des Rads“ (Abbildung 2). Die E-H-Wasserstoffatome, die in den  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektren nachgewiesen wurden, sind sehr wahrscheinlich an den E-Atomen der hexagonalen  $\text{E}_3\text{Li}_3$ -„Öffnungen“ lokalisiert. Die „inneren“ Li-Atome von  $\text{Li}_2\text{O}$  sind zu den E-Zentren vierfach, die „äußeren“ dagegen nur dreifach koordiniert. Dadurch resultieren auch unterschiedlich koordinierte E-Atome mit den Koordinationszahlen 5, 6 und 7.

Vermutlich dissoziert **7a** auch in Donorsolventien wie  $[\text{D}_8]\text{THF}$  nur wenig, denn das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei breite Signale bei  $\delta = -365$  und  $-362$  für die  $^{31}\text{P}$ -Kerne der

PLi<sub>2</sub>-Sorten, während die P-Atome der PHLi-Sorten ein Dublett bei  $\delta = -301$  ( $^1J(P,H) = 152$  Hz) gaben. Im <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum werden drei breite Signale bei  $\delta = 1.10, 1.40$  und 5.56 im Verhältnis von ca. 1:2:4 beobachtet, wobei das Tieffeldsignal bei  $\delta = 5.56$  für Lithiumphosphane ohne Beispiel ist. Durch Zugabe von sechs Moläquivalenten BuLi zu solchen Lösungen bildet sich ausschließlich der zu **4a** analoge Cluster **3a**, der in Lösung nahezu intakt vorliegt und dessen <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta = -1.70, -0.80$  und 2.10 (Verhältnis 1:2:10) zeigt; letzteres ist fast identisch mit dem von **4a**.<sup>[2]</sup> Die analoge Umwandlung wurde auch bei der Lithiierung von **8a** beobachtet, die glatt zu **4a** führt. **3a**<sup>[6]</sup> ist erwartungsgemäß isotyp zu **4a** und seine geometrischen Parameter weisen im Vergleich zu denen von **3b**<sup>[2]</sup> keine Besonderheit auf (Abbildung 3).

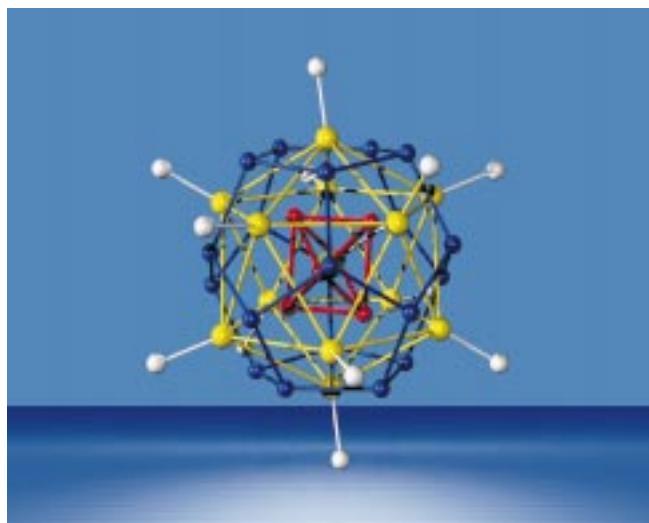


Abbildung 3. Schalenförmiger Aufbau von **3a** im Kristall. Wegen der Übersichtlichkeit wurden die organischen Gruppen weggelassen. Si = grau, P<sub>12</sub>-Schale = gelb, OLi<sub>6</sub>-Schale = rot, grün. Ausgewählte gemittelte Abstände [Å]: P-Si 2.205(1), Li-P 2.466(8)–2.644(7), Li-Li 2.50(1)–3.48(2), Li-O 1.863(8).

Die schrittweise Bildung von molekularen Dilithiumpnictidclustern sollte auch bei der Entstehung anderer gemischter Cluster dieses Typs beobachtet werden können. Entsprechende Untersuchungen über den Einschluß von Li<sub>2</sub>S und anderen Gästen statt Li<sub>2</sub>O sind im Gange.

#### Experimentelles

**5:** 1.22 g (6.42 mmol) **1c** in 20 mL Toluol werden bei  $-80^{\circ}\text{C}$  mit 6.6 mL *t*BuLi (1.6 M in Pentan, Aldrich) umgesetzt, wobei unter H<sub>2</sub>-Entwicklung eine gelbe Suspension gebildet wird. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur (5 h) wird die Suspension auf ca.  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt, wobei eine klare, gelbe Lösung entsteht, aus der durch langsames Abkühlen gelbe, oktaederförmige Kristalle wachsen. Ausbeute: 1.00 g (0.48 mmol, 75 %); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 1.0\text{--}1.2$  (m, 210H, *i*Pr); <sup>31</sup>P-NMR (81 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = -366$  (br., 2P),  $-371$  (br., 8P); <sup>29</sup>Si-NMR (39 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 27.6$  (m, 2Si), 28.8 (m, 8Si); <sup>7</sup>Li-NMR (97 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 1.45$  (br., 8Li), 1.66 (br., 8Li); korrekte C,H,Li,P-Analyse.

**6:** Aus 1.22 g (5.2 mmol) **2c** werden auf dieselbe Weise wie bei der Synthese von **5** durch Metallierung mit *t*BuLi in Toluol, gelbe Kristalle isoliert. Ausbeute: 0.9 g (0.36 mmol, 68 %); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 1.0$  (s, 36H), 1.1–1.3 (m, 174H); <sup>29</sup>Si-NMR (39 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 16.7$

(s, 2Si), 17.5 (s, 8Si); <sup>7</sup>Li-NMR (97 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 1.40$  (s, 8Li), 1.68 (s, 8Li); korrekte C,H,Li,As-Analyse.

**7a:** Zu einer Lösung von 0.5 g (2.83 mmol) **1a** und ca. 1 mg LiOH in 60 mL Toluol werden bei  $-80^{\circ}\text{C}$  3.6 mL BuLi (1.6 M Lösung in Hexan, Aldrich) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur erwärmt und danach das Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Der gelbe, feste Rückstand wird bei  $40^{\circ}\text{C}$  in wenig Toluol gelöst, es wird von wenig Unlöslichem abfiltriert und anschließend im Temperaturintervall von  $40\text{--}20^{\circ}\text{C}$  fraktioniert kristallisiert. Ausbeute: 0.32 g (0.14 mmol, 60 %) farblose Kristalle; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = -1.78$  (d, 6H, PH,  $^1J(\text{H},\text{P}) = 152$  Hz),  $0.26\text{--}0.33$  (m, 72H, MeSi), 0.56–0.61 (m, 72H, MeC), 1.08–1.16 (m, 72H, Me<sub>2</sub>CH), 2.22–2.51 (m, 12H, Me<sub>2</sub>CH); <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = -301$  (br. d, 6P,  $^1J(\text{P},\text{H}) = 152$  Hz),  $-362$  (br., 3P),  $-365$  (br., 3P); <sup>7</sup>Li-NMR (97 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 1.10$  (br.), 1.40 (br.), 5.56 (br.); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1930$  cm<sup>-1</sup> (P–H); korrekte C,H,Li-Analyse.

**8a:** Aus 0.45 g (2 mmol) **2a** entstehen auf dieselbe Weise wie bei der Synthese von **7a** durch Lithiierung mit BuLi/LiOH in Toluol farblose Kristalle. Ausbeute: 0.29 g (0.1 mmol, 47 %); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = -1.63$  (s, 6H, AsH), 0.24–0.33 (m, 72H, MeSi), 0.56–0.60 (m, 72H, MeC), 1.07–1.14 (m, 72H, Me<sub>2</sub>CH), 2.20–2.50 (m, 12H, Me<sub>2</sub>CH); <sup>7</sup>Li-NMR (97 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 1.05$  (s), 1.61 (s), 5.21 (s); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1897$  cm<sup>-1</sup> (As–H); korrekte C,H,Li-Analyse.

**3a, 4a:** 0.16 g (0.07 mmol) **7a** bzw. 0.145 g (0.05 mmol) **8a** werden in ca. 40 mL THF gelöst und bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit der sechsfachen äquimolaren Menge BuLi in Hexan umgesetzt. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, und alle leichtflüchtigen Bestandteile werden im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) abgezogen. Der hellgelbe Rückstand wird in ca. 3 mL Toluol bei  $40^{\circ}\text{C}$  gelöst und beim Abkühlen auf  $20^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Ausbeute: 0.14 g (0.061 mmol, 86 %) bzw. 0.12 g (0.043 mmol, 82 %). **3a:** <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.18\text{--}1.37$  (br. m, 112H, *i*Pr), 2.06 (s, 12H, *p*-Me), 2.15 (s, 12H, *p*-Me), 2.79 (br., 48H, *o*-Me), 6.74 (s, 16H, arom. H); korrekte C,H,Li-Analyse. **4a:** siehe Lit. [2].

Eingegangen am 3. Mai 1999 [Z13366]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2733–2736

**Stichwörter:** Arsen • Cluster • Lithium • Phosphor • Silicium

- [1] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1118; G. W. Parshall, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6273; G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 266; R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61; G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *433*, 42.
- [2] M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986.
- [3] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Chem. Commun.* **1996**, 305.
- [4] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 978; T. Chivers, A. Downard, G. P. A. Yap, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2603; A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3321, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3180.
- [5] H. Ohtaki, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 401.
- [6] Kristallstrukturanalysen: **5:** tetragonal, Raumgruppe *P4/ncc*,  $a = 16.397(7)$ ,  $c = 25.24(1)$  Å,  $Z = 2$ ,  $V = 6785(6)$  Å<sup>3</sup>, 2981 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), eine *iPr*-Gruppe ist fehlgeordnet, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben,  $R1 = 0.0812$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.2382$  (alle Daten). – **6** ist isotyp mit **5**,  $a = 16.496(9)$ ,  $c = 25.629(13)$  Å,  $Z = 2$ ,  $V = 6971(6)$  Å<sup>3</sup>, 1645 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $R1 = 0.0956$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.2671$  (alle Daten). – **3a** ist isotyp mit **4a**:<sup>[5]</sup> monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*,  $a = 19.337(3)$ ,  $b = 19.116(3)$ ,  $c = 19.357(3)$  Å,  $\beta = 92.00(1)$ °,  $Z = 4$ ,  $V = 7151(2)$  Å<sup>3</sup>, 12784 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ), alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben.  $R1 = 0.0545$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.1370$  (alle Daten). – **8a:** triklin, Raumgruppe *P<sub>1</sub>*,  $a = 17.148(3)$ ,  $b = 17.317(4)$ ,  $c = 17.565(4)$  Å,  $\alpha = 65.24(3)$ ,  $\beta = 67.00(3)$ ,  $\gamma = 65.13(3)$ °,  $Z = 1$ ,  $V = 4149(1)$  Å<sup>3</sup>, 7878

unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ).  $R1 = 0.1252$  (beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.3544$  (alle Daten). Die Silylgruppen sind fehlgeordnet, As- und Si-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Lagen eingegeben. Die Zelle enthält noch einige Atome (5–6 in der asymmetrischen Einheit), die wahrscheinlich zu fehlgeordneten Solvensmolekülen ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) gehören, sich aber nicht eindeutig zuordnen lassen. – **7a** ist isotyp mit **8a**, aber seine Kristallqualität ist sehr gering. – Die Intensitäten wurden mit einem Bruker-axs-SMART-Diffraktometer (**5**, **3a**, **7a**) und mit einem Siemens-P4-Diffraktometer (**6**, **8a**) gemessen ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71707 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -Scan,  $T = 203 \text{ K}$ ). Strukturlösungen erfolgten mit der Direkten Methode (SHELXS97), Verfeinerungen gegen  $F^2$  mit allen gemessenen Reflexen (SHELXL97). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-119661 (**3a**), -119662 (**5**) und -119663 (**8a**) 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).

- [7] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 277, Tabelle 35.
  - [8] M. Driess, T. Schaller, A. Sebald, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, 9, 219.
  - [9] S. Martin, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1995**.

# **Einfluß von Perfluoraren-Aren-Wechselwirkungen auf das Phasenverhalten von flüssigkristallinen und polymeren Materialien\*\***

Marcus Weck, Alex R. Dunn, Kozo Matsumoto,  
Geoffrey W. Coates, Emil B. Lobkovsky und  
Robert H. Grubbs\*

Die supramolekulare Chemie – Chemie basierend auf nichtkovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, ionischen Wechselwirkungen oder dem hydrophoben Effekt – ist die Grundlage für eine Vielzahl von Prozessen in biologischen und synthetischen Systemen. Beispiele umfassen die molekulare Erkennung, die Katalyse, Transportphänomene sowie die Selbstorganisation.<sup>[1, 2]</sup> Während supramolekulare Strukturen auf der Basis von Wasserstoffbrücken und/

oder Metallionen-Koordination gut untersucht und verstanden sind,<sup>[1-5]</sup> steigt aufgrund ihrer wichtigen Rolle für unterschiedlichste Phänomene in Chemie und Biologie das Interesse an supramolekularen Systemen, die auf nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen aromatischen Molekülen beruhen.<sup>[1, 2, 4, 6-13]</sup> Zwar haben supramolekulare Systeme, die auf Stapelwechselwirkungen zwischen Benzolringen basieren, einige Beachtung gefunden,<sup>[4, 6-13]</sup> doch gibt es nur wenige Berichte über die Nutzung von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Aren- und Perfluorarengruppen oder deren Derivaten<sup>[14-21]</sup> für den Aufbau solcher Aggregate. Ein experimenteller Nachweis für die Stärke und die Bedeutung dieser elektrostatischen Wechselwirkungen wurde kürzlich durch die Arbeiten von Siegel, Cozzi et al. über die Rotationsbarriere in 1,8-Diarylnaphthalinen erbracht,<sup>[17]</sup> und Coates et al. haben die Verwendung von Aren-Perfluoraren-Wechselwirkungen zur Vororientierung von 1,3-Diinen im Festkörper für deren Photopolymerisation beschrieben.<sup>[16]</sup> Im folgenden stellen wir Aren-Perfluoraren- (im besonderen Triphenyl-Perfluortriphenylen-) Wechselwirkungen als neues supramolekulares Synthon zur Beeinflussung des Phasenverhaltens von flüssigkristallinen und polymeren Materialien vor.<sup>[22-24]</sup>

Smith und Massey stellten 1969 fest, daß aus einer 1:1-Mischung aus Perfluortriphenylen **2** und Triphenylen ein Komplex gebildet wird, der einen höheren Schmelzpunkt (250–252 °C) aufweist als die jeweiligen Einzelsubstanzen (Perfluortriphenylen 109 °C und Triphenylen 199 °C). Dies war der erste Hinweis auf eine mögliche 1:1-Aggregatbildung durch Aren-Perfluoraren-Wechselwirkungen.<sup>[21]</sup> Ausgehend von diesen Arbeiten haben wir zur Aufklärung dieser Wechselwirkung Kristalle aus einer 1:1-Mischung aus Perfluortriphenylen und Triphenylen gezüchtet und kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Die Strukturanalyse zeigte eine stapelförmige, säulenartige Anordnung der Perfluortriphenylen- und Triphenylenmoleküle (Abbildung 1).<sup>[25]</sup> Die Neigungswinkel in den Kohlenstoffgerüsten des reinen Perfluortriphenylen sowie Triphenylens betragen ungefähr 40° bzw.



Abbildung 1. Struktur eines 1:1-Aggregats aus Perfluortriphenylen und Triphenylen im Kristall. Die Atomkoordinaten wurden röntgenstrukturanalytisch ermittelt. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der zentralen Ringe benachbarter Moleküle beträgt 3.698 Å. Der kürzeste intermolekulare C-C-Abstand beträgt 3.369 Å und der längste 4.029 Å.

[\*] Prof. R. H. Grubbs, Dr. M. Weck, A. R. Dunn, Dr. K. Matsumoto  
Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis  
Division of Chemistry and Chemical Engineering  
California Institute of Technology  
Pasadena, CA 91125 (USA)  
Fax: (+1) 626-564-9297  
E-mail: rhg@cco.caltech.edu

Prof. G. W. Coates, Dr. E. B. Lobkovsky  
Baker Laboratory  
Department of Chemistry & Chemical Biology  
Cornell University  
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)  
Fax: (+1)607-255-4137  
E-mail: gg20@cornell.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der United States Air Force gefördert. A.R.D. dankt dem California Institute of Technology für ein Summer Undergraduate Research Fellowship (SURF).