

Herstellung der Phosphorsuboxide. Neben der zunehmenden thermodynamischen Stabilität innerhalb der P_4O_n -Reihe erwarten wir, dass auch die Polymerisation zu amorphem Phosphoroxid thermodynamisch günstig ist.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die energetisch tiefliegenden Isomere der Phosphorsuboxide mit der Summenformeln P_4O_n ($n = 1-6$) diskutiert und die strukturellen Faktoren, welche für die relativen Energien derartiger Verbindungen verantwortlich sind, bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten konnte die Natur und die Stabilität der verschiedenen möglichen Bindungstypen (P-P-Bindungen, P-O-Einfach- und -Doppelbindungen, P_3 -Ringe) analysiert werden. Außerdem haben wir die Bildungswärmen der verschiedenen Cluster berechnet, anhand derer deutlich wird, warum die Herstellung von Phosphorsuboxiden so schwierig ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollten für weitere Untersuchungen der Phosphorsuboxide hilfreich sein, z. B. zur Untersuchung der größeren Verbindungen (P_mO_n mit $m \gg 4$). Das Verständnis der Chemie dieser Verbindungen ist wichtig, um den Polymerisationsprozess zu verstehen, der die Synthese molekularer Phosphorsuboxide verhindert. Eine vergleichende Studie der Phosphorsuboxide und Phosphorsubulfide wird zurzeit durchgeführt.

Eingegangen am 26. Juli 2000 [Z15528]

- [1] H. Novotnick, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1966, zit. Lit.
- [2] J. Pelouze, *Ann. Chim. Phys.* **1832**, 50, 83.
- [3] L. Andrews, R. Withnall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5605.
- [4] S. A. Jarret-Sprague, I. H. Hillier, I. R. Gould, *Chem. Phys.* **1990**, 140, 27; L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1807; L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4832.
- [5] Für den „Simulated-Annealing“-Ansatz^[14] haben wir die Monte-Carlo-Methode^[15] in Verbindung mit der PM3-Methode verwendet.^[16] Testrechnungen ergaben, dass mit PM3 auch für die P_4O_n -Isomere mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen vernünftige Abschätzungen der Geometrieparameter erhalten werden können.
- [6] Die DFT-Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional^[17] in Verbindung mit einer AO-Basis auf dem Double-Zeta-plus(DZP)-Polarisations-Niveau durchgeführt.^[18] Der zweite Schritt unseres Vorgehens ist notwendig, da der PM3-Ansatz für Phosphorsuboxide zwar vernünftige Geometrien vorrausagt, jedoch bei der Vorhersage zuverlässiger Bildungswärmen versagt.
- [7] Bei der Verfeinerung der Geometrien wurden analytische Gradienten verwendet. Diese Rechnungen wurden unter Verwendung des in Lit. [6] beschriebenen DFT-Ansatzes durchgeführt. Die mit einer Störungstheorie zweiter Ordnung (MBPT-Theorie 2. Ordnung^[19]) berechneten Bindungslängen weichen nur um weniger als 0.01 Å ab.
- [8] Um die Genauigkeit des DFT-Ansatzes zu testen, haben wir für ausgewählte Systeme CCSD(T)-Rechnungen in Verbindung mit einer DZP-AO-Basis durchgeführt. Zusätzlich haben wir die Basissatzabhängigkeit des B3LYP-Funktionals überprüft. Beide Rechnungen weisen hinsichtlich der relativen Energien der verschiedenen Isomere eine Fehlerbreite von etwa 3 kcal mol⁻¹ auf. Außerdem sagt der DFT-Ansatz stets die gleiche energetische Abfolge vorher, wie sie auch mit der genaueren CCSD(T)-Methode erhalten wird. Zusätzlich haben wir festgestellt, dass die DFT-Rechnungen die korrekte energetische Reihenfolge der Isomere von P_4S_6 und P_4O_6 ergeben.
- [9] Die vollständigen Geometriedaten können von den Autoren erhalten werden.
- [10] M. Haeser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 3703.
- [11] Die Energieunterschiede zwischen beiden Isomeren wächst auf etwa 8 kcal mol⁻¹, wenn die genauere CCSD(T)-Methode verwendet wird. Bei Benutzung einer flexibleren AO-Basis (Triple-Zeta-Niveau plus zwei Polarisationsfunktionen) in Verbindung mit dem DFT-Ansatz wurde eine Energiedifferenz von etwa 6 kcal mol⁻¹ erhalten.
- [12] J. Clade, F. Frick, M. Jansen, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 327.
- [13] Die Bildungswärmen wurden aus Reaktionsenergie der Reaktion $P_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow P_4O_n$ erhalten. Alle Rechnungen wurden auf dem unter Lit. [6] beschriebenen Niveau durchgeführt. Der Einfluss der Kernbewegung und Temperatureffekte wurden in dem Standardansatz berücksichtigt.^[19]
- [14] *Adaption of Simulated Annealing to Chemical Optimization Problems* (Hrsg.: J. H. Kalivas), Elsevier, **1995**.
- [15] J. P. Valleau, S. G. Whittington in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: B. J. Berne), Plenum, New York, **1977**.
- [16] J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.* **1985**, 5, 2823.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [18] H. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, Vol. 1 + 2, University of Alberta, **1971**; A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [19] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**; J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**.

Molekulares Schalten im nahen Infrarot (NIR) mit einem funktionalisierten Bordipyrromethen-Farbstoff**

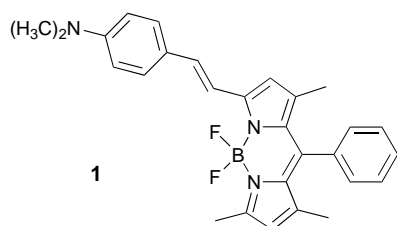
Knut Rurack,* Matthias Kollmannsberger und Jörg Daub*

Neuere Entwicklungen in der supramolekularen Chemie und der Nanotechnologie haben das Interesse am Design und am Aufbau von molekularen signalübertragenden Systemen belebt, die zu licht- und substratinduzierten logischen Operationen oder redoxbasierten Schaltfunktionen befähigt sind.^[1] Auf der molekularen Ebene sind Photonen – ihre Absorption und Emission – oft das Mittel der Wahl, um ein elektrochemisch^[2] oder photochemisch^[3] erzeugtes Signal zu übermitteln. Beispiele reichen von photonischen Schaltern^[4] über photo- oder elektrochrome Bauelemente^[5] bis zu anspruchsvolleren Mikro- oder Nanomaschinen.^[6] Insbesondere multifunktionelle Farbstoffe, die sowohl für physikalische als auch für chemische Reize empfindlich sind, bieten dabei einen vielseitigen Ausgangspunkt für den Aufbau von anspruchsvollen Schaltern, welche beispielsweise über Änderungen in ihren elektrochromen und/oder Fluoreszenzeigenschaften kommunizieren können. In den letzten Jahren hat

[*] Dr. K. Rurack
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Dept. I.3902
Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8104-5817
E-mail: knut.rurack@bam.de
Prof. Dr. J. Daub, Dr. M. Kollmannsberger
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4984
E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Da 92/24-1).

der Bordipyrrromethen(BDP)-Chromophor beim Design solcher Systeme an Bedeutung gewonnen,^[2c, 3b, 7–9] da der BDP-Grundkörper relativ leicht oxidier- und reduzierbar ist,^[2c] eine Voraussetzung sowohl für fluoreszierende Schalter, die auf einem Elektronen- oder Ladungstransfer (Charge Transfer, CT) beruhen,^[3b, 7, 8] als auch für die Erzeugung stabiler Radikationen, die elektrogenerierte Chemilumineszenz bei Ladungsrekombination zeigen.^[2c] In diesen Systemen fungiert der *meso*-substituierte BDP-Chromophor wie in Donor(D)-Acceptor(A)-substituierten Biarylen, sodass der Schaltprozess die Absorptions- und Emissionswellenlängen kaum beeinflusst. Für das Design von anspruchsvolleren molekularen Ensembles wäre es aber sehr wünschenswert, Signaländerungen durch Wechselwirkung mit einem Substrat an einer direkt mit dem BDP-Grundkörper in Konjugation stehenden Bindungsstelle hervorzurufen. Aufgrund der Erfahrung, dass die Bildung eines ausgedehnt delokalisierten Amino-Radikalkations eine ausgeprägte Elektrochromie zur Folge hat, schien die Einführung einer protonensensitiven Amino-Donorgruppe für den Aufbau solch eines multifunktionellen elektro- und photochemischen molekularen Schalters am geeignetsten. Wir berichten hier über die Synthese sowie die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften des 3-Dimethylaminostyryl-substituierten Farbstoffs **1**, der, nach unserer Information, der erste unsymmetrisch substituierte BDP-Farbstoff mit zum Grundkörper konjugierter, analytsensitiver (Donor-)Gruppe ist.



Die Verbindung **1** wurde durch Piperidiniumacetat-katalysierte Kondensation des Tetramethylderivats^[7b] mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd synthetisiert.

Im Unterschied zu *meso*-donorsubstituierten BDP-Farbstoffen,^[3b, 7b] bei denen keine direkte elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Aryluntereinheiten besteht, ähnelt das spektroskopische Verhalten von **1** aufgrund der Einführung eines Donor-Styrylsubstituenten an der 3-Position eher dem von D-A-Stilbenen^[10a,b] oder Styrylbasen.^[10c] Wie aus Tabelle 1 und Abbildung 1 folgt, liegt die Absorptionsbande bei 598 ± 5 nm. Ihre Lage ist unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, was darauf hindeutet, dass das Grundzustandsdipolmoment vergleichsweise klein ist.^[11] Die für BDP typische Bandenform (schmal und strukturiert, mit hohem ϵ -Wert, Tabelle 1, Abbildung 1),^[7, 9a] zeigt **1** nur in Hexan; mit zunehmender Lösungsmittelpolarität verbreitert sich die Bande leicht (bei gleichbleibend hohem ϵ -Wert). Die Fluoreszenz von **1** ist hingegen stark lösungsmittelabhängig, wobei sowohl die Bande sich verbreitert (Halbwertsbreite steigt von 890 cm^{-1} (nur Hauptbande) in Hexan auf 2390 cm^{-1} in MeCN) als auch das Maximum λ_f sich ins nahe Infrarot

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **1** und **1-H⁺** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 298 K.^[a]

	Solvens	λ_{abs} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_f [nm]	Φ_f	τ_f [ns]	$k_f^{[b]}$ [10 ⁸ s ⁻¹]	$k_{nr}^{[b]}$ [10 ⁸ s ⁻¹]
1	MeCN	597	75 000	731	0.13	0.94	1.4	9.2
1	THF	603	89 000	672	0.58	3.21	1.8	1.3
1	Et ₂ O	594	98 000	638	0.83	3.88	2.1	0.4
1	Bu ₂ O	598	101 000	630	0.87	3.73	2.3	0.3
1	Hexan	596	n.b. ^[c]	611	0.97	3.84	2.5	0.1
1-H⁺	MeCN	553	100 000	563	0.97	4.38	2.2	0.1
1-H⁺	THF	558	100 000	566	0.85	4.02	2.1	0.3
1-H⁺	Et ₂ O	556	101 000	563	0.90	4.24	2.1	0.2

[a] Messbedingungen: $c(\mathbf{1}) = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 545$ und 595 nm für statische, 500 und 578 nm für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen, Protonenquelle HClO_4 .
[b] $k_f = \Phi_f/\tau_f$, $k_{nr} = (1 - \Phi_f)/\tau_f$. [c] Wegen zu geringer Löslichkeit nicht bestimmt.

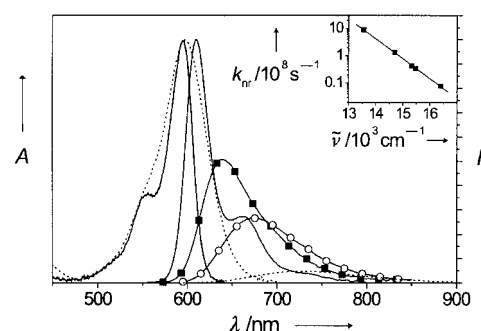


Abbildung 1. Absorptions- (normiert; Absorption A) und Emissionsspektren (Fluoreszenzintensität F) von **1** bei 298 K (—: in Hexan, ■: in Bu₂O, ○: in THF, ----: in MeCN; die Absorptionsspektren in THF und Bu₂O wurden der Übersicht wegen weggelassen, Messbedingungen siehe Tabelle 1). Im Einschub ist eine Auftragung von $\ln k_{nr}$ gegen das Emissionsmaximum gezeigt (—: angepasste Gerade mit $r = 0.999$).

(NIR; von 611 nm in Hexan auf 731 nm in MeCN, Abbildung 1, Tabelle 1) verlagert, was auf einen intramolekularen CT-Prozess hinweist. Nur in Hexan zeigt das Emissionsspektrum die typische BDP-Gestalt, d.h. eine leicht Stokes-verschobene, spiegelsymmetrische Bande (Abbildung 1).^[7, 9a] In polareren Lösungsmitteln verschiebt sich die Bande stetig ins Rote und, im Unterschied zu einigen 8-Dimethylanilino-substituierten BDP-Farbstoffen,^[3b, 7b] wird hier keine klar getrennte duale Emission beobachtet. Ein bemerkenswertes Verhalten ist im Einschub der Abbildung 1 dargestellt, einer halblogarithmischen Auftragung der Geschwindigkeitskonstante für strahlungslose Desaktivierung, k_{nr} , gegen die Lage des Emissionsmaximums mit einer linearen Korrelation von $r = 0.999$. Gemäß der Energielückenregel (energy-gap-rule)^[12] ist diese Abnahme von Fluoreszenzquantenausbeute (Φ_f) und -lebensdauer (τ_f , siehe Tabelle 1) mit zunehmender Emissionswellenlänge auf eine Beschleunigung der internen Konversion (internal conversion, ic) bei abnehmender Energielücke zwischen angeregtem und Grundzustand zurückzuführen. Daher beruht der gemessene positive solvato-kinetische Effekt nicht auf der Population von verschiedenen emittierenden Spezies während der Lebensdauer des angeregten Zustands,^[10a,c] sondern die Löschung des einzig emittierenden, hoch polaren ¹CT-Zustands^[13] wird durch eine Zunahme von k_{ic} verursacht.^[14] Aufgrund der hohen intrinsischen Fluoreszenzausbeute des ¹CT-Zustands ist Φ_f von **1** in Acetonitril dennoch vergleichsweise hoch (Tabelle 1).^[15]

Bei Protonierung ändern sich die elektronenschiebenden Eigenschaften der Dimethylaminogruppe drastisch, wodurch konsequenterweise jede Ladungstransferwechselwirkung „ausgeschaltet“ wird. Dies führt zu den für BDP typischen schmalen, strukturierten und lösungsmittelpolaritätsunabhängigen Absorptions- und Emissionsbanden (Abbildung 2),

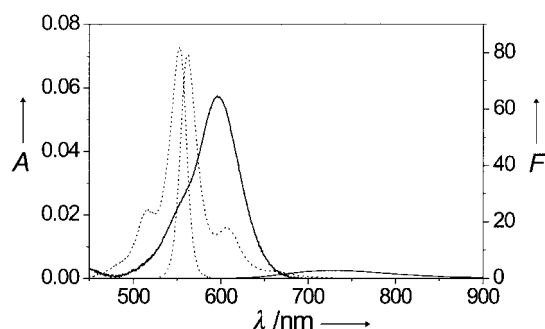


Abbildung 2. Statische Spektren von **1** (—) und **1-H⁺** (---) in Acetonitril bei 298 K (die Emissionsspektren sind auf die gleiche optische Dichte bei der Anregungswellenlänge 545 nm normiert, Messbedingungen siehe Tabelle 1).^[19]

wobei die Fluoreszenzausbeute in allen eingesetzten angesäuerten Lösungsmitteln hoch ist (Tabelle 1). Die Absorptionsbanden von **1-H⁺** sind gegenüber denen von **1** um ca. 40 nm blauverschoben und die Breite der Banden ist noch weiter verringert (Halbwertsbreite ca. 700 cm⁻¹ für **1-H⁺** und 950 cm⁻¹ für **1** in Hexan), was den Einfluss des konjugierten (unprotonierten) Dimethylaminosubstituenten auf die spektroskopischen Eigenschaften von **1** in Lösungsmitteln jeder Polarität unterstreicht. Dieses protoneninduzierte spektrale Schalten, begleitet von den in all diesen Experimenten gefundenen hohen Fluoreszenzausbeuten, zeichnet **1** als ein sehr geeignetes Sensormolekül zur Übermittlung der Eigenschaften der lokalen Umgebung in Lösung aus. Bei Einsatz gepulster oder modulierter Laserdioden als Anregungslichtquellen (die Fluoreszenzlebensdauern von ≥ 1 ns erfordern keine sehr anspruchsvolle Ausrüstung) kann die zeitliche und spektrale Information über die Lösungsmittelpolarität im Bereich 590–750 nm abgelesen werden, während Protonen zwischen 550 und 620 nm detektiert werden können. Mit einer einfachen Messung bei einer einzigen Anregungswellenlänge und Aufnahme der Fluoreszenzzerfallskinetik bei zwei Emissionswellenlängen können so Lösungsmittelpolarität und -acidität unabhängig voneinander, beispielsweise bei 670 bzw. 560 nm, untersucht werden.

Neben dem chemischen Schalten kann **1** reversibel zum Radikalanion (–1635 mV gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺)) reduziert sowie reversibel zum Radikalkation und zu einem Dikation bei 105 bzw. 430 mV oxidiert werden. Die Oxidation erfolgt dabei bei weitaus niedrigerem Potential als bei anderen donorsubstituierten BDP-Systemen,^[2c, 9b] was ebenfalls auf die ausgedehnte Delokalisierung im Radikalkation hinweist. Während das Radikalanion eine starke Absorption bei 562 nm ($\epsilon = 58\,000$), aber nur sehr schwache Absorptionsbanden im NIR ($\epsilon < 1000$ bei 788 und 890 nm) aufweist, gibt das Radikalkation eine scharfe und sehr intensive ($\epsilon = 130\,000$) Bande bei 754 nm (Abbildung 3).

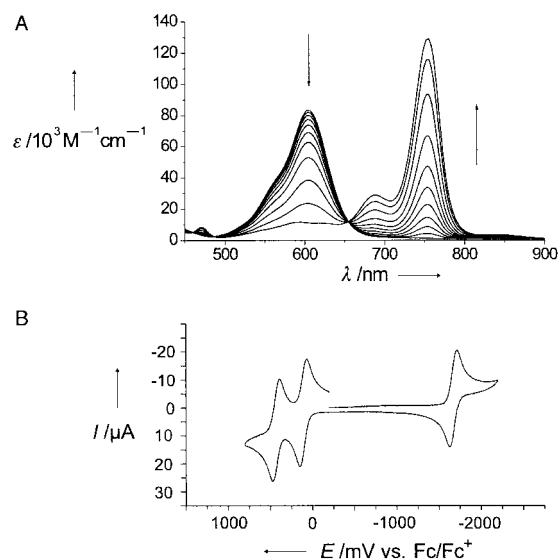


Abbildung 3. A) Während der Oxidation von **1** zum Radikalkation aufgenommene Spektren (CH₂Cl₂/0.1M TBAHFP); B) Cyclovoltammogramm von **1**.

Der hier vorgestellte erste unsymmetrisch substituierte BDP-Farbstoff mit einem auf einen Analyten ansprechenden Rezeptor im Polymethinteil des Chromophors ist ein multifunktionelles molekulares System, welches entweder zur sehr empfindlichen fluorometrischen Bestimmung der Lösungsmittelpolarität und -acidität oder aber als effizienter, schon bei sehr geringen Spannungen arbeitender bimodaler chemischer(Protonen)/elektrochromer Schalter im Spektralbereich Rot/NIR eingesetzt werden kann.

Experimentelles

Statische Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie: Bruins-Instruments-Omega-10-Spektralphotometer, Spectronics-Instruments-8100-Spektralfluorometer; Details zur Bestimmung der relativen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f und zur Korrektur der Fluoreszenzspektren sind in Lit. [7b] aufgeführt; Fluoreszenzstandards: Kresylviolett in Methanol ($\Phi_f = 0.54 \pm 0.03$),^[17a] Rhodamin 101 in Ethanol ($\Phi_f = 1.00 \pm 0.02$).^[17b]

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie: Laserimpulsfluorometer mit ps-Zeitauflösung, genauer beschrieben in Lit. [17c], inklusive eines synchron gepumpten (Rhodamin-6G-) Farbstofflasers (Spectra Physics); Details zur Detektion und zeitlichen Kalibrierung sind in Lit. [7b, 17c] beschrieben; Fitprozedur: Referenzfaltung mit Zerfällen von Kresylviolett (Globals Unlimited V2.2, Laboratory for Fluorescence Dynamics, University of Illinois).

Cyclovoltammetrie: Lösungsmittel Dichlormethan; reversible Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ [mV] gegen Ferrocen/Ferrocenium als internem Standard; Messbedingungen: Vorschubgeschwindigkeit 250 mV s⁻¹, Leitsalz: 0.1M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP).

Spektroelektrochemie: Lösungsmittel Dichlormethan, OTTL-Transmissionszelle mit Gold-minigrid-Arbeits Elektrode.^[18]

Synthese: Eine Lösung von 65 mg (0.2 mmol) 1,3,5,7-Tetramethyl-8-phenyl-difluorobordiazindacen^[7b] und 35 mg (0.23 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd in einer Mischung aus 5 mL Toluol, 0.15 mL Eisessig und 0.18 mL Piperidin wurde 26 h zusammen mit etwas Molekularsieb (3 Å) unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Mischung auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit CH₂Cl₂/Hexan (1/1) eluiert. Die blaue Fraktion wurde gesammelt, aus CHCl₃/Hexan umkristallisiert und gab **1** als violette Nadeln (22 mg, 0.048 mmol, 24 %). Schmp. 288–291 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1178$ cm⁻¹ (B-F); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.38$ (s, 3 H), 1.42 (s, 3 H), 1.54 (s, 3 H), 3.03 (s, 6 H), 5.96 (s, 1 H), 6.59 (s,

1H), 6.70 (m, 2H), 7.20 (d, 2H, $J = 16.3$ Hz), 7.28–7.33 (m, 2H), 7.45–7.55 (m, 6H); HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{28}H_{28}N_3BF_2$: 455.2344, gef.: 455.2352.

Eingegangen am 11. Juli 2000 [Z15432]

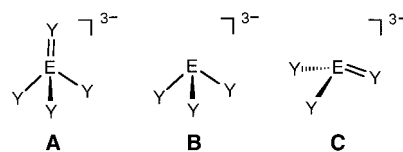
- [1] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, **1991**; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] a) V. Goulle, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1034–1036; b) H. Spreitzer, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1150–1158; c) M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heinl, J. Breu, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1391–1393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1333–1335; d) R. Bergonzi, L. Fabbri, M. Licchelli, C. Mangano, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 31–46.
- [3] a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, 364, 42–44; b) K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 968–969.
- [4] M. P. Debrecezy, W. A. Svec, E. M. Marsh, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8174–8175; L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 737–740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 674–678.
- [5] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [6] V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 405–414.
- [7] a) T. Gareis, C. Huber, O. S. Wolfbeis, J. Daub, *Chem. Commun.* **1997**, 1717–1718; b) M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10211–10220.
- [8] a) M. P. Debrecezy, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *Science* **1996**, 274, 584–587; b) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3996–3997.
- [9] a) J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7801–7806; b) J. Chen, A. Burghart, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2900–2906; c) R. P. Haugland, H. C. Kang (Molecular Probes, Inc.), US 4774339, **1988** [*Chem. Abstr.* **1988**, 112, 160477v].
- [10] a) J.-F. Létard, R. Lapouyade, W. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2441–2447; b) A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2925–2927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2664–2666; c) J. L. Bricks, J. L. Slominskii, M. A. Kudinova, A. I. Tolmachev, K. Rurack, U. Resch-Genger, W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, 132, 193–208.
- [11] $\mu_g = 2.5$ D auf der mit AM1 (AMPAC 5.0, Semichem, Inc., **1994**) optimierten Grundzustandsgeometrie.
- [12] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 440–447.
- [13] Unter Zuhilfenahme des Lippert-Mataga-Formalismus^[16] (der Onsager-Wechselwirkungsradius wurde auf Basis der optimierten Grundzustandsgeometrie und einer von Lippert für gestreckte Moleküle vorgeschlagenen Methode zu 7 Å angenommen)^[16a] wurde eine Dipolmomentsänderung $\mu_e - \mu_g = 17.5$ D zwischen Grund- und angeregtem Zustand aus einer Auftragung von Stokes-Verschiebung und Lösungsmittelpolaritätsfunktion erhalten.
- [14] *trans-cis*-Isomerisierungen wurden während unserer Arbeiten nicht beobachtet.
- [15] Es wurden keine biexponentielle Zerfälle, Anklingzeiten oder andere experimentelle Hinweise^[7b] auf eine Reaktion im angeregten Zustand erhalten. Dies legt nahe, dass der Franck-Condon-angeregte Zustand sehr schnell zum ¹CT-Zustand relaxiert.
- [16] a) E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **1957**, 61, 962–975; b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 465–470.
- [17] a) D. Magde, J. H. Brannon, T. L. Creemers, J. Olmsted III, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 696–699; b) D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107–1114; c) U. Resch, K. Rurack, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, 3105, 96–103.
- [18] M. Büschel, C. Stadler, C. Lambert, M. Beck, J. Daub, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 484, 24–32 zit. Lit.
- [19] Der pK_a -Wert wurde durch UV/Vis-spektrophotometrische Titration (Ethanol/Wasser 1/1 (v/v), Messung der Abnahme/Zunahme der Absorptionsbanden bei 600/556 nm) und nach Auswertung nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ($pK_a = pH - \lg[(A_{\max} - A)/(A - A_{\min})]$) zu 2.63 bestimmt; für weitere experimentelle Details siehe M. Maus, K. Rurack, *New J. Chem.* **2000**, 24, 677–686.

Ein neuer Zugang zu Komplexen mit gemischten Elementliganden der 15. und 16. Gruppe – die Bildung ungewöhnlicher Trichalkogenophosphonat-Liganden in Fe/Cr-Clustern**

Manfred Scheer,* Shubhangi B. Umbarkar, Saurav Chatterjee, Rajiv Trivedi und Pradeep Mathur*

Professor Henri Brunner zum 65. Geburtstag gewidmet

Während der letzten Jahrzehnte hat sich die Komplexchemie „nackter“ Hauptgruppenelementliganden als ein faszinierendes Forschungsgebiet etabliert. Innerhalb dieses Gebietes sind Komplexe mit Liganden aus unterschiedlichen Hauptgruppenelementen sehr selten und hauptsächlich in der Elementkombination der 15. und 16. Gruppe bekannt.^[1] Bei der Herstellung solcher Komplexe werden in der Regel E_4Y_n -Käfige (E = Element der 15. Gruppe, Y = Element der 16. Gruppe; $n = 3, 4$) oder deren Metallsalze, z.B. $M_3^+AsS_3$, verwendet; eine weitere Methode ist die Chalkogenierung von Pnikogenidokomplexen. Unlängst setzten Fenske et al. $SP(SSiMe_3)_3$ als Ausgangsstoff zur Synthese von $(PS_4)^{3-}$ - und $(P_2S_6)^{4-}$ -Ligandkomplexen ein.^[2] Während EY_4^{3-} (Typ **A**; $E = P, As$; $Y = S, Se$) als Ligand in einigen Komplexen existiert, wurden EY_3^{3-} -Liganden (Typ **B**) in molekularen Komplexen lediglich für $E = As$ in $[Cp'_2Ti_2(\mu-O)(\mu-AsS_3)]$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_4Me$)^[3] und für $E = P$ in $[Pd_3(PS_4)(PS_3)(PET_3)_4]$ ^[2b] beobachtet. Komplexliganden des Typs **C** sind bisher nicht beschrieben worden.



Wir berichten über eine neue Methode zur Herstellung gemischter Elementliganden der 15. und 16. Gruppe, bei der die entsprechenden Elementligandkomplexe miteinander zur Reaktion gebracht werden. Dadurch werden Trichalkogenophosphonat-Liganden vom Typ **C** für $Y = S, Se$ zugänglich.

Unsere anfänglichen Versuche, gemischte Metallcluster mit Chalkogenid-Phosphor-Brückenliganden zu synthetisieren, basierten auf Thermolyse- und Photolysereaktionen von $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-Y)_2]$ ($Y = S$ (**1a**) oder Se (**1b**)) mit

[*] M. Scheer, S. B. Umbarkar
Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe
Engesserstraße, Geb 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-661921
E-mail: mascheer@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de
P. Mathur, S. Chatterjee, R. Trivedi
Chemistry Department, Indian Institute of Technology
Bombay 400 076 (Indien)
Fax: (+91) 22-5724089
E-mail: mathur@chem.iitb.ernet.in

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem DAAD gefördert.