

Abbildung 3. Zahl n der Atome (a) und Clusterhöhe h (b) als Funktion des Elektrodenpotentials ϕ ; der Nullpunkt der Potentialskala entspricht dem Auflösungspotential für die Volumenphase von Kupfer. Durchgezogene Linien: Cu-Au-Cluster; gestrichelte Linien: reiner Kupfercluster.

und zwar sowohl für einen typischen Kupfer-Gold-Cluster als auch für einen reinen Kupfercluster. Der reine Kupfercluster löst sich bei einem Potential unterhalb des Auflösungspotentials für die Volumenphase auf, da seine große Oberfläche ihn weniger stabil macht. Dagegen hat der Kupfer-Gold-Cluster bei einem Elektrodenpotential von $\phi = 0.05$ V noch etwa ein Drittel seiner ursprünglichen Größe (Abbildung 3a), und auch bei höheren Potentialen löst er sich nur langsam auf. Interessanterweise spiegeln unsere Simulationen den Befund von Kolb et al.^[2] wieder, dass sich der Cluster Schicht um Schicht auflöst.

Unsere Simulationen legen also nahe, dass die Stabilität der Cluster durch die Bildung einer Kupfer-Gold-Legierung verursacht wird. Diese Hypothese erklärt auch, warum Kupfer auf Silber keine stabilen Cluster bildet: Kupfer und Silber mischen sich nicht bei Temperaturen unterhalb von 600 K und bilden deswegen auch keine stabilen Cu-Ag-Cluster. Tatsächlich erhielten wir bei einigen Probe-Simulationen für die Abscheidung von Kupfer auf Ag(111) niemals stabile Cluster. Demgegenüber mischen sich Palladium und Gold bei Raumtemperatur;^[8] die Tatsache, dass sich stabile Cluster auf Au(111) bilden, wenn Palladium mit der Spitze eines RTM abgeschieden wird, stützt also unsere Hypothese. Wir nehmen an, dass diese Cluster Palladium- und Gold-Atome enthalten.

Es scheint also, dass diese elektrochemische Methode im Allgemeinen nur dann stabile Cluster liefert, wenn das Substrat und das abgeschiedene Metall eine stabile Legierung bilden. Eigentlich kann es auch gar nicht anders sein: Bei Potentialen oberhalb des Gleichgewichtspotentials des abgeschiedenen Metalls sollte sich ein reiner Cluster entweder auflösen oder zu einer Insel relaxieren, die ein Monolage

hoch ist; bei niedrigeren Potentialen sollte der Cluster weiter wachsen. Nur eine Legierung kann oberhalb des Gleichgewichtspotentials stabil bleiben.

Eingegangen am 23. Juli 2001 [Z 17566]

- [1] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **1997**, 275, 1097.
- [2] D. M. Kolb, R. Ullmann, J. C. Ziegler, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 2751.
- [3] D. M. Kolb, G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1123.
- [4] R. Otero, A. L. Vazquez de Parga, Rodolfo Miranda, *Surf. Sci.* **2000**, 447, 143.
- [5] „Consequences of Tip-Sample Interactions“: U. Landman, W. D. Luedtke in *Scanning Tunneling Microscopy III* (Hrsg.: R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt), Springer, Berlin, **1993**; U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton, *Science* **1990**, 248, 454.
- [6] E. B. Budevski, G. T. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Transformation and Growth*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 128 ff.
- [7] S. Maupai, Dissertation, Technische Universität Erlangen, **2001**.
- [8] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkin, M. Gleiser, K. K. Kelly, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, **1973**.

Homoaromatizität in Tris(ethylen)- und Tris(ethin)nickel(0)

Rainer Herges* und Andrea Papafilippoulos

Seit Wilke et al. 1973 Tris(ethylen)nickel(0) **1** synthetisiert,^[1] wurden die Strukturen dieses ersten binären Metall-Ethylen-Komplexes^[2] und anderer Nickel(0)-Alken- und -Alkin-Komplexe^[3] ausführlich untersucht. Einer der Hauptgründe für das Interesse an diesen Verbindungen ist die Tatsache, dass Ni^0 -Komplexe die präparativ und industriell wichtige Cyclooligomerisierung von Alkenen und Alkinen katalysieren.^[4, 5] Trotz eingehender Studien^[6] sind wir immer noch weit davon entfernt, alle mechanistischen Details dieser Reaktionen zu verstehen.

Im Prinzip sind zwei trigonal koordinierte, hoch symmetrische Strukturen von Tris(ethylen)nickel(0) möglich, eine mit dem Nickelatom und allen Kohlenstoffatomen in einer Ebene (**1a**) und eine andere, bei der die Doppelbindungen senkrecht zur Koordinationsebene stehen (**1b**; siehe Abbildung 1). Erstere (**1a**) wurde von Hoffmann und Rösch „planar“ und letztere (**1b**) „upright“ genannt.^[7] Obwohl Wilke et al. unmittelbar nach der Synthese die richtige Struktur **1a** vorgeschlagen hatten, ist es in keiner Weise trivial, die Bevorzugung der „planaren“ Struktur zu erklären. Pitzer und Schaefer III

[*] Prof. Dr. R. Herges, A. Papafilippoulos
Institut für Organische Chemie
Universität Kiel
Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-1558
E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

sagten anhand von Ab-initio-Rechnungen voraus, dass die planare Struktur 24 kcal mol⁻¹ stabiler ist als das upright-Konformer.^[8] Nach Hoffmann und Rösch ist die Stabilisierung von **1a** auf eine effizientere Wechselwirkung zwischen den π^* -MOs der Ethyleneinheiten und den 3d-Orbitalen von Ni zurückzuführen.^[7] Pitzer und Schaefer III stimmen dieser Interpretation im Wesentlichen zu.^[8] Der entsprechende Tris(ethin)nickel(0)-Komplex **2** ist nicht bekannt, aber planare Derivate wurden von Youngs et al. synthetisiert.^[9] Von der Stammverbindung **2** kann man annehmen, dass sie, wegen der sterischen Abstoßung der Acetylen-Wasserstoffatome, nicht vollständig flach ist.^[10]

Wir haben nun eine überraschend starke cyclische Homokonjugation zwischen den Ethyleneinheiten in der planaren Struktur **1a** und zwischen den Ethinliganden in der D_3 -Struktur von **2a** gefunden. Der C···C-Abstand zwischen den Liganden ist mit 2.681 Å in **1a** und 2.703 Å in **2a**^[11] deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien der benachbarten sp²- bzw. sp-Kohlenstoffatome. Diesbezüglich können **1a** und **2a** als aromatisch oder „auf dem Weg“ zur Trimerisierung zu Cyclohexan bzw. Benzol bezeichnet werden. Diese Tatsache erklärt nicht nur die Bevorzugung der planaren Anordnung der Fragmente in **1**, sondern bringt möglicherweise auch Licht in die Rolle, die Nickel(0) als Katalysator in C-C-Verknüpfungen spielt.

Unsere Ergebnisse basieren, neben anderen Methoden, auf einem vor kurzem publizierten quantenmechanischen Ansatz zur Untersuchung von Delokalisierungs- und Konjugationseffekten in Molekülen.^[12] Dieses ACID-Verfahren (ACID = anisotropy of the induced current density) ist eine leistungsfähige und allgemein anwendbare Methode, die Dichte delokalizierter Elektronen zu visualisieren und Konjugationseffekte zu quantifizieren. Wir konnten zeigen, dass das ACID-Skalarfeld als Dichte der delokalisierten Elektronen interpretiert werden kann. Sogar so subtile Effekte wie die Homokonjugation in Cycloheptatrien und anomere Effekte sind in den entsprechenden ACID-Darstellungen deutlich zu erkennen.^[12]

Abbildung 1 zeigt die ACID-Plots^[12] von planarem und upright-Tris(ethylen)nickel(0) **1a** bzw. **1b** sowie von D_3 -Tris(ethin)nickel(0) **2a**.^[13] In der planaren Struktur **1a** besteht eine starke Wechselwirkung zwischen dem zentralen Nickelatom und den drei Ethyleneinheiten. In **1b** ist die Koordination sehr viel schwächer (nur bei kleineren Isooberflächenwerten zu erkennen). Sehr bemerkenswert und überraschend ist die starke cyclische Homokonjugation zwischen den drei Ethylenliganden in **1a**. Wir definieren den kritischen Isooberflächenwert (critical isosurface value, CIV), das ist der niedrigste ACID-Wert auf dem Pfad zwischen zwei miteinander wechselwirkenden Einheiten, als Maß für die Stärke

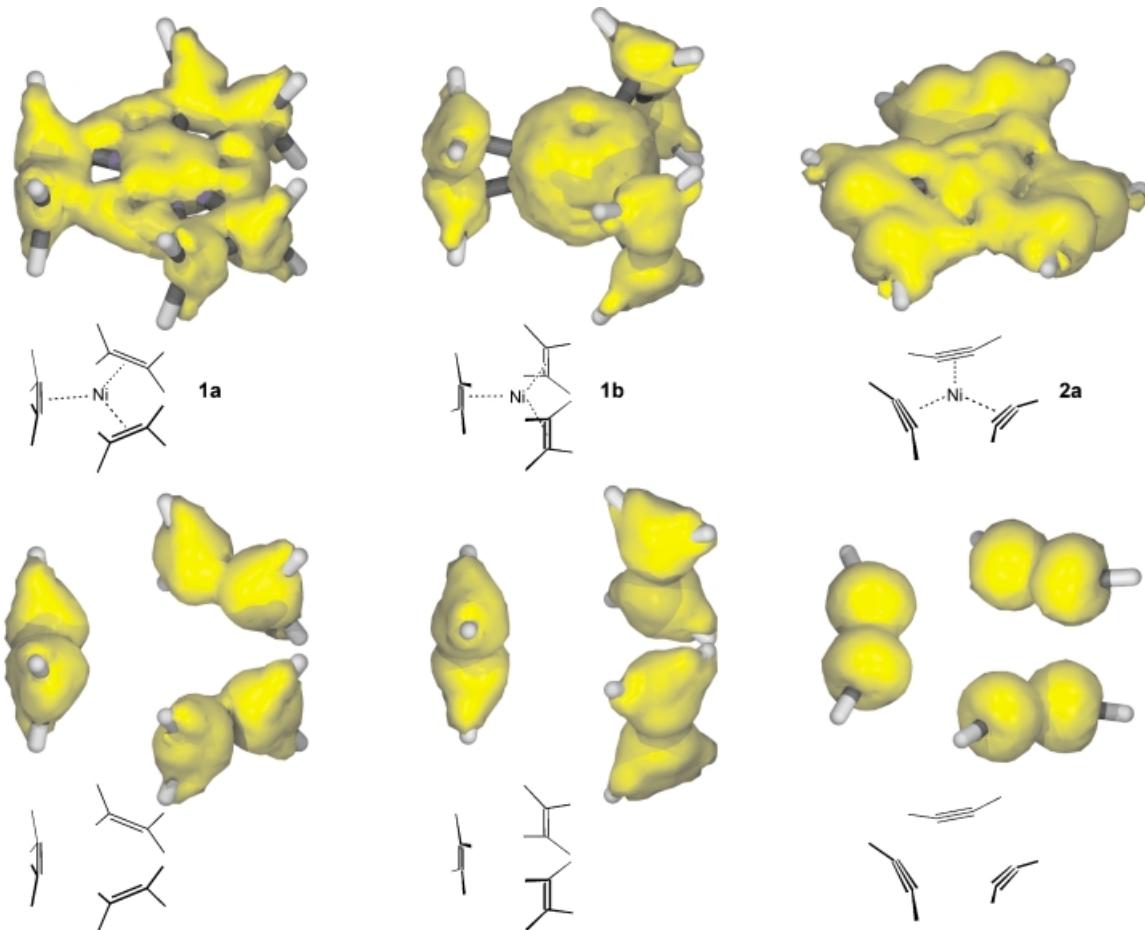


Abbildung 1. Delokalisierte Elektronen in planarem und upright-Tris(ethylen)nickel(0) **1a** bzw. **1b** sowie in D_3 -symmetrischem Tris(ethin)nickel(0) **2a** (obere Reihe).^[11] Zum Vergleich sind die Elektronenverteilungen der freien Liganden ohne Nickel dargestellt (untere Reihe). Die Liganden sind in der Geometrie angeordnet, die sie im Komplex einnehmen. Die Isooberflächen sind mit einem Isooberflächenwert von 0.05 aus dem ACID-Skalarfeld dargestellt.^[12] Nickelatome ohne Liganden haben an allen Stellen im Raum einen ACID-Wert von 0 (siehe Text).

einer Konjugation.^[12] Mit einem CIV-Wert von 0.0639 für die Wechselwirkung zwischen den Ethylenliganden im planaren Komplex **1a** ist dieser Wert in der Größenordnung des aromatischen Übergangszustandes der Diels-Alder-Reaktion von Ethylen und Butadien (0.0686)^[14] und nur 0.01 kleiner als der CIV-Wert, der die π -Konjugation in Benzol beschreibt (0.0739). Die Wechselwirkung zwischen den drei Ethylenenheiten ohne Ni, fixiert in derselben Geometrie, die sie im planaren Komplex einnehmen, ist deutlich kleiner (0.0263), was auf eine sehr schwache Hyperkonjugation in Abwesenheit des Nickelzentrums schließen lässt (Abbildung 1). Der ACID-Wert an einem nackten Nickelatom ohne Liganden ist genau Null. D.h., die Homoaromatizität wird erst durch die Wechselwirkung zwischen den drei Ethylenenheiten und dem zentralen Nickelatom vermittelt.

Noch verbleibende Zweifel an einer homoaromatischen Wechselwirkung zwischen den drei Ethylenenheiten in **1a** und **2a** können durch Einzeichnen der Stromdichtevektoren auf die ACID-Isooberfläche beseitigt werden (Abbildung 2). Die Stromdichtevektoren deuten auf einen starken diamagnetischen Ringstrom^[15] hin, der typisch für aromatische Systeme ist.^[16]

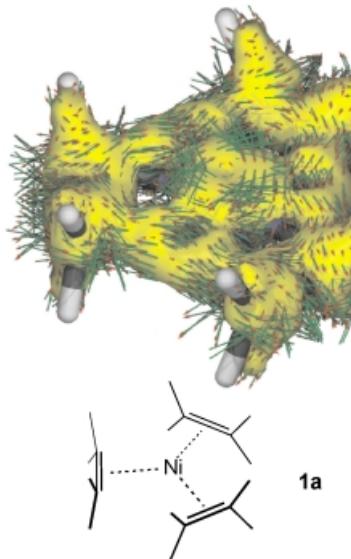


Abbildung 2. Stromdichtevektoren auf der ACID-Oberfläche von planarem Tris(ethylen)nickel(0) **1a**. Die Vektoren des magnetischen Feldes stehen senkrecht zur Koordinationsebene und zeigen nach oben.

Andere magnetische Parameter weisen ebenfalls auf einen erheblichen Grad an Aromatizität in **1a** und **2a** hin (Tabelle 1).^[17] Die magnetische Suszeptibilität χ und wichtiger noch die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $\Delta\chi$ wurden als Maß für die Aromatizität benutzt.^[18] Sowohl χ als auch $\Delta\chi$ sind in aromatischen Verbindungen negativer als in nichtaromatischen Referenzstrukturen. So beträgt χ für Benzol und Fulven -46.1 bzw. -34.1 ppm (cgs). Die entsprechenden Werte für $\Delta\chi$ sind -69.7 und -34.2 .^[13] Einen ähnlichen Trend haben wir beim Vergleich von **1a** mit **1b** und von **2a** mit **2b** gefunden. Die planaren Strukturen weisen deutlich negativere Werte für χ und $\Delta\chi$ auf (Tabelle 1). Die Größe des Effektes ist typisch für aromatische Verbindungen.^[18] Den $\Delta\chi$ -Werten zufolge ist die Aromatizität in **2a** etwas geringer als die in **1a**. Das ist vermutlich auf die

Tabelle 1. Berechnete Energien, imaginäre Frequenzen (B3LYP/6-31+G*) und magnetische Eigenschaften (CSGT) von planarem und upright-Tris(ethylen)nickel(0) **1a** bzw. **1b** sowie von D_3 - und upright-Tris(ethylen)nickel(0) **2a** bzw. **2b**.

	1a (D_{3h})	1b (D_{3h})	2a (D_3)	2b (D_{3h})
$E_{\text{abs}}^{[a]}$	-1743.867904	-1743.822389	-1740.170096	-1740.104356
$E_{\text{rel}}^{[b]}$	0.0	28.4	0.0	41.3
$N_{\text{imag}}^{[c]}$	0	4	0	9
$\chi^{[d]}$	-82.5	-26.9	-65.1	+2.11
$\Delta\chi^{[e]}$	-56.5	-29.1	-47.5	+85.7
CIV ^[f]	0.0639	0.0263	0.0565	- ^[g]
$\delta^{(61)\text{Ni}}^{[h]}$	-1460.7	+387.0	-62.7	+1764.2

[a] In a.u. [b] Relativ zu den planaren Strukturen **1a** bzw. **2a** in kcal mol^{-1} .

[c] Zahl der imaginären Frequenzen aus harmonischen Frequenzrechnungen. [d] Magnetische Suszeptibilität, berechnet nach der CSGT-Methode^[20] in ppm (cgs). [e] Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität, berechnet aus dem magnetischen Suszeptibilitätsensor mit $\Delta\chi = \chi_{zz} - \chi_{xx}, \chi_{yy}$ ist die Suszeptibilitätskomponente senkrecht zur Ringebene, χ_{xx} und χ_{yy} sind identisch, da **1a,b** und **2a,b** „symmetrische tops“ (Moleküle mit $C_n, n > 2$) sind. Die Ringebene (xy) ist durch die Mittelpunkte der C-C-Bindungen und das Nickelatom definiert. [f] Kritische Isooberflächenwerte zwischen den Liganden (siehe Text). [g] Eine Topologie der ACID-Isooberfläche, die eine direkte Ligand-Ligand-Wechselwirkung beschreibt, existiert nicht. [h] ^{61}Ni -NMR-Verschiebung relativ zu der von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, dem allgemein akzeptierten ^{61}Ni -NMR-Standard.

nichtplanare Konformation und die infolgedessen weniger effektive Wechselwirkung zwischen den Acetylenenheiten zurückzuführen. Der sehr positive Wert für $\Delta\chi$ von **2b** kommt durch die Anisotropie der Acetylenliganden zustande.

Wenn es in **1a** und **2a** einen Ringstrom gibt, dann sollten die NMR-Signale der Nickelatome gegenüber denen der nichtaromatischen Vergleichsverbindungen **1b** und **2b** stark hochfeldverschoben sein, da die Nickelatome genau im Zentrum des Ringes liegen, wo der abschirmende Effekt, der durch den Ringstrom induziert wird, am größten ist. Dies ist in der Tat der Fall. Die berechnete Hochfeldverschiebung des ^{61}Ni -NMR-Signals von **1a** gegenüber dem von **1b** ist außerordentlich groß und liegt bei 1847.7 ppm; das Signal von **2a** ist gegenüber dem von **2b** um 1826.9 ppm hochfeldverschoben.^[13, 19] Auch dieser Parameter spricht dafür, dass die Aromatizität in **2a** etwas niedriger ist als die in **1a** (Tabelle 1).

Was ist die Ursache dieser bemerkenswerten Homoaromatizität in **1a** und **2a**? Eine einfache und direkte Antwort liefert die qualitative MO-Theorie. Hoffmann und Rösch hatten bereits gezeigt, dass die π^* -Orbitale der drei Ethylenliganden mit den 3d-Orbitalen von Nickel wechselwirken. Diese Wechselwirkung ist im planaren **1a** stärker ausgeprägt, als im upright-Konformer **1b**.^[7] Im Detail: In **1a** wechselwirken beide, das π - und das π^* -entartete Orbitalpaar von Ethylen (e') mit dem $3d_{xy}$ - und dem $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital (e') des Nickelatoms (Abbildung 3). Das Einmischen von Ethylen- π^* -Charakter in die bindenden Orbitale des Komplexes erniedrigt die Bindungsordnung der Ethylen-Doppelbindungen und erhöht die bindende Eigenschaft zwischen den Ethylenenheiten, was letztlich zur Homokonjugation führt. Man beachte, dass das e' -Orbitalpaar der D_{3h} -symmetriangepassten Orbitale, welches aus der Mischung der drei π^* -Ethylenorbitalen gebildet wird (LUMO, Abbildung 3, links), insgesamt Ethylen-Ethylen-bindend ist (zwei bindende, eine antibindende).

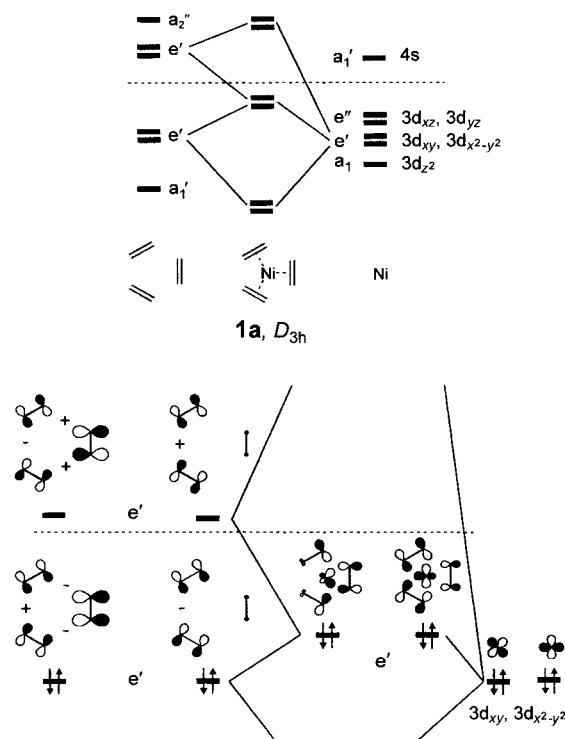
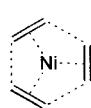
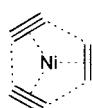


Abbildung 3. MO-Diagramm von **1a** (oben). Nur die Wechselwirkungen der e' -symmetrischen Orbitale sind gezeigt. Der Detailausschnitt des MO-Diagramms (unten) zeigt die Mischung der π - und der π^* -Orbitale der Ethylenliganden in die bindenden Orbitale des Komplexes. Die Koeffizienten der D_{3h} -symmetrieargangepassten MOs der Ethylen- π - und $-\pi^*$ -Orbitale entsprechen einer unendlichen Entfernung der Ethylen-einheiten. Die Koeffizienten im Nickelkomplex sind entsprechend den Kohn-Sham-Orbitalen der Dichtefunktionaltheorie gezeichnet (siehe Text). Plus-Zeichen zeigen bindende und Minus-Zeichen antibindende Eigenschaften zwischen den Ethylen-einheiten an.

dende Wechselwirkung im linken, eine bindende Wechselwirkung im rechten Orbital des entarteten Paares), wohingegen die π -Ethylenorbitale (HOMO, Abbildung 3, links) Ethylen-Ethylen-antibindend sind (zwei antibindende und eine bindende Wechselwirkung im linken e' -Orbital und eine antibindende Wechselwirkung im rechten e' -Orbital). Gleiches gilt für den Tris(ethin)nickel-Komplex **2**.

Das zentrale Nickelatom hält also die drei π -Liganden Ethylen und Ethin nicht nur in einer geeigneten Position für die Trimerisierung (a'_1 -Orbital-Wechselwirkung, siehe Abbildung 3), sondern begünstigt die Reaktion auch durch Erniedrigen der π -Bindungsordnung innerhalb der Liganden und durch Erhöhen der Bindungsordnung zwischen den Liganden. Zur Vollendung der hypothetischen Trimerisierung von Ethylen zu Cyclohexan und der bekannten Reaktion von Ethin zu Benzol muss das Nickelatom das Zentrum des Komplexes verlassen. Daher ist ein konzertierter Cycloadditionsprozess trotz der starken Homoaromatizität unwahrscheinlich und wurde trotz einer intensiven Suche auf der

Reaktionshyperfläche nicht gefunden. Der Mechanismus ist im Detail vermutlich komplizierter^[5c, 6b-f, 21] und wird in weiteren theoretischen Studien untersucht werden.

**1a****2a**

Um die starke Homokonjugation bildlich zu veranschaulichen, sollten die Strukturformeln von **1a** und **2a** mit gestrichelten Linien, die die Liganden verbinden, geschrieben werden.

Ein eingegangen am 28. Mai, veränderte Fassung am 27. Juli 2001 [Z17190]

- [1] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 620–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 565–566.
- [2] a) T. Merle-Mejean, C. Cosse-Mertens, S. G. F. Bouchareb, J. Mascetti, M. Tranquille, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9148–9158; b) J. Mink, M. Gal, P. L. Goggin, J. L. Spencer, *J. Mol. Struct.* **1986**, *142*, 467; c) P. Csaszar, P. L. Goggin, J. Mink, J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 337–349; d) H. Huber, G. A. Ozin, W. J. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6508–6511; G. A. Ozin, W. J. Power, T. H. Upton, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4750–4760.
- [3] Übersichten: a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 190–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 186–206; b) M. J. Chetcuti in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 9 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier Science, Oxford, **1994**, S. 107–191.
- [4] Die ersten nickelkatalysierten Alken- und Alkin-Isomerisierungen wurden von Reppe gefunden: W. Reppe, W. J. Schweckendieck, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 104.
- [5] Übersichten: a) M. Lautens, W. Klute, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92; b) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119; c) P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson), Elsevier Science, Oxford, **1982**, S. 649–670; d) W. Keim, A. Behr, M. Röper, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson), Elsevier Science, Oxford, **1982**, S. 371–462; P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson), Elsevier Science, Oxford, **1982**, S. 613–647.
- [6] a) U. Rosenthal, W. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 103–117; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, C23–C26; c) H. Hoberg, W. Richter, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 355–362; d) J. J. Eisch, J. E. Galle, A. A. Aradi, M. P. Boleslawski, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 399–416; e) R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 891–895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 893–894; f) A. W. Parkins, R. C. Slade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1352–1356; g) K. Kitaura, S. Sakaki, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2292–2297; h) T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1547–1552.
- [7] N. Rösch, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2656–2666.
- [8] R. M. Pitzer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7176–7183.
- [9] a) J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6719–6721; b) J. D. Ferrara, A. A. Tanaka, C. Fierro, C. A. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *Organometallics* **1989**, *8*, 2089–2098; c) W. J. Youngs, J. D. Kinder, J. D. Bradshaw, C. A. Tessier, *Organometallics* **1993**, *12*, 2406–2407.
- [10] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, W. J. Power, R. P. Messmer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1782–1792.
- [11] Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] (B3LYP/6-31+G*): **1a**: Ni-C 2.068, C-C 1.386, C-H 1.088, C \cdots C 2.681; H-C-C 120.6, H-C-H 115.3; **1b**: Ni-C 2.165, C-C 1.369, C-H 1.089, C \cdots C 3.557; H-C-C 121.3, H-C-H 116.1; **2a**: Ni-C 1.998, C-C 1.249, C-H 1.0737, H \cdots H 2.614, C \cdots C 2.703; H-C-C 155.85; die Acetyleneinheiten sind um 15° aus der hypothetischen Koordinationsebene herausgedreht.
- [12] R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220.
- [13] Die Strukturen wurden auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau mit dem Gaussian-98-Programmpaket optimiert und einer harmonischen Frequenzanalyse unterworfen. Chemische Verschiebungen und magnetische Suszeptibilitäten wurden mit der CSGT-Methode, die in Gaussian 98 implementiert ist, auf dem gleichen Niveau durchgeführt; Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K.

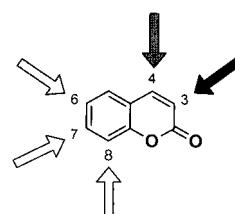
- Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [14] R. Herges, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1441–1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1376–1378.
- [15] Sehr ausführliche Übersicht über das Konzept des Ringstromes: P. Lazzaretti, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2000**, *36*, 1–88.
- [16] Kürzlich erschienene Arbeit zu den Stromdichteverteilungen von Coronen und Corannulen: E. Steiner, P. W. Fowler, L. W. Jenneskens, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 375–379; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *113*, 362–366.
- [17] P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218.
- [18] W. H. Flygare, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 653.
- [19] Experimentelle ^{61}Ni -NMR-Verschiebungen von Tris(ethylen)nickel(0) sind leider nicht bekannt. Wegen des großen Dipolmoments ($0.16 \times 10^{-28} \text{ m}^2$), der niedrigen natürlichen Häufigkeit (1.19%) und der niedrigen Rezeptivität sind ^{61}Ni -NMR-Verschiebungen nur von zwei trigonal planaren Ni⁰-Komplexen ($[\text{Ni}(\text{cdt})]$ (cdt = all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien) und $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)]$) publiziert worden: a) R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 851–871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 861–881. Weitere Daten über tetraedrische, nullwertige Komplexe: b) K. D. Behringer, J. Blümel, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 729–733; c) N. Hao, M. J. McGlinchey, B. G. Sayer, G. J. Schrobilgen, *J. Magn. Reson.* **1982**, *46*, 159–162; d) H. Schumann, M. Meißen, H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 639–641; e) R. Benn, A. Rufinska, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 895–902.
- [20] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys. A* **1993**, *99*, 3669–3693.
- [21] a) K.-R. Pörschke, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1321–1322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1288–1290; b) K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5691–5699; c) T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, M. Kotora, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11093–11100.

schaften^[3]), die homogene und heterogene Katalyse- sowie die Polymerforschung beschränkt. Auf diesem Weg lässt sich eine große Zahl an Substanzen effizient generieren und hinsichtlich relevanter Eigenschaften durchsuchen, die bei Materialien oft in komplizierter Weise von einer Vielzahl an Parametern abhängen.

Ein weiteres Teilgebiet der Materialwissenschaften, in dem Struktur-Eigenschafts-Beziehungen oft nicht vorhersagbar sind und eine empirische Vorgehensweise für das Auffinden von Leitstrukturen und deren Weiterentwicklung notwendig ist, ist das der organischen Materialien. Wir haben uns deshalb vor einiger Zeit die Frage gestellt, ob die Konzepte der kombinatorischen Chemie auf die Entwicklung neuer organischer Materialien übertragbar sind. Hier und in der folgenden Zuschrift^[4] beschreiben wir nun die effiziente Herstellung und das Screening von Einzelsubstanzbibliotheken am Beispiel von Fluoreszenzfarbstoffen^[5] und π -konjugierten Oligomeren und belegen damit die Übertragbarkeit kombinatorischer Prinzipien auf die Herstellung organischer Materialien mittels schneller Parallel- und „Mix-and-split“-Synthese sowohl in Lösung als auch an fester Phase. Für ein aussagekräftiges Screening und die anschließende Datenanalyse war die hohe Reinheit der Einzelsubstanzen von entscheidender Bedeutung. Die Analyse der Datensätze führte zu umfassenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen^[4], die ein rationales Design von neuen organischen Materialien mit gewünschten Eigenschaften ermöglichen sollten.

Im Folgenden richten wir unser Augenmerk auf Fluoreszenzfarbstoffe vom Cumarintyp, die nicht nur wegen ihrer pharmakologischen Aktivität interessieren^[6] sondern auch wegen ihrer Fluoreszenzeigenschaften als Laserfarbstoffe^[7] und Fluoreszenz-Labels^[8] (z. B. in biologischen Anwendungen), als emittierende Schicht in organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[9] sowie als optische Aufheller^[10] zum Einsatz kommen. Der Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften, hier insbesondere der Fluoreszenzquantenausbeute, und der Molekülstruktur lässt sich bisher nur empirisch beschreiben, da keine detaillierten theoretischen Vorhersagen möglich sind. Mit der in einer kombinatorisch hergestellten Bibliothek verfügbaren großen Zahl an Verbindungen dürfte ein besseres Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zugänglich sein, das zur gezielten Synthese neuer Materialien genutzt werden kann. Unsere Ziele waren demnach die Entwicklung einer schnellen Parallelsynthese von Cumarinen und nach deren Reinigung das Screening anhand ihrer optischen Eigenschaften. Durch Substituentenvariation an den Positionen 3, 4, 6, 7 und 8 des Cumaringerüsts (Schema 1) ließ sich eine große Diversität erzeugen, die die elektronische Struktur und die davon abhängenden Farbstoffeigenschaften entscheidend beeinflussen sollte.^[11]

Ausgehend von 3-Bromcumarin **1**^[12] haben wir zunächst mit bisher bei Cumarinen nur vereinzelt beschriebenen Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen^[13] in Konjugation stehende Substituenten an der 3-Position des Grundgerüsts



Schema 1. Positionen am Cumaringerüst, an denen Substituentenvariationen durchgeführt wurden.

Einzelsubstanzbibliotheken organischer Materialien: Parallelsynthese und Screening von Fluoreszenzfarbstoffen**

Marc-Steffen Schiedel, Christoph A. Briehn und Peter Bäuerle*

Das Potential der kombinatorischen Chemie zur Zielstruktursuche und -optimierung in der pharmazeutischen Industrie wurde in vielfältiger Weise demonstriert.^[1] Ein ähnlicher Paradigmenwechsel vollzieht sich seit kurzem in der Material- und Katalyseforschung.^[2] Die Verwendung kombinatorischer Prinzipien in den Materialwissenschaften ist bisher auf anorganische Festkörper (mit z. B. lumineszierenden Eigen-

[*] Prof. Dr. P. Bäuerle, Dipl.-Chem. M.-S. Schiedel, Dr. C. A. Briehn
Abteilung Organische Chemie II (Organische Materialien und Kombinatorische Chemie)
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731 502-2840
E-mail: peter.baerle@chemie.uni-ulm.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. V. Austel und Dr. E. Mena-Osteritz, Universität Ulm, für wertvolle Diskussionen und Anregungen, Dr. G. Götz, Universität Ulm, für die Farbaufnahmen sowie der Fa. Boehringer Ingelheim, Biberach, für die apparative Unterstützung.