

- ω -20, 6020 gemessene Reflexe ($\pm h \pm k, +l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} 0.65 \text{ \AA}^{-1}$, 5792 unabhängige und 3653 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 271 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, Fehlordnung der C-Atompositionen eines Cp*-Ringes, Verfeinerung mit einer Besetzung von 50:50 pro C-Atomposition, $R = 0.076$, $R_w = 0.074$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], $R_{\text{av}} = 0.01$, max. Restelektronendichte 1.05 e \AA^{-3} . H-Atom-Positionen berechnet und nicht in die Verfeinerung mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren miteingegenommen; siehe [16b].
- [13] C. Böhle, W. Siebert (Universität Heidelberg), Röntgenstrukturanalyse: C. Krüger, Mülheim an der Ruhr wie in Lit. [5] zitiert.
- [14] J. Müller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1697.
- [15] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- [16] a) Kristallstrukturanalyse von **9**: Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{15}\text{CoP}_2$, $M = 550.6 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.21 \times 0.28 \times 0.39 \text{ mm}$, $a = 12.629(2)$, $b = 15.071(3)$, $c = 17.795(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 111.21(1)$, $\beta = 97.45(1)$, $\gamma = 107.60(2)^\circ$, $V = 2899.0 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.26 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 7.16 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1176 \text{ e}$, $Z = 4$, (2 unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Meßmethode ω -20, 13 644 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, +l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} 0.65 \text{ \AA}^{-1}$, 13 211 unabhängige und 9642 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 631 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet und nicht in die Verfeinerung mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren miteingegenommen. $R = 0.044$, $R_w = 0.046$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], $R_{\text{av}} = 0.01$, max. Restelektronendichte 0.36 e \AA^{-3} . b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58901 angefordert werden.

Transfer von elektronischer Energie in einer supramolekularen Verbindung mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und Anthracen als chromophoren Einheiten**

Peter Belser*, Roland Dux, Marcel Baak, Luisa De Cola* und Vincenzo Balzani*

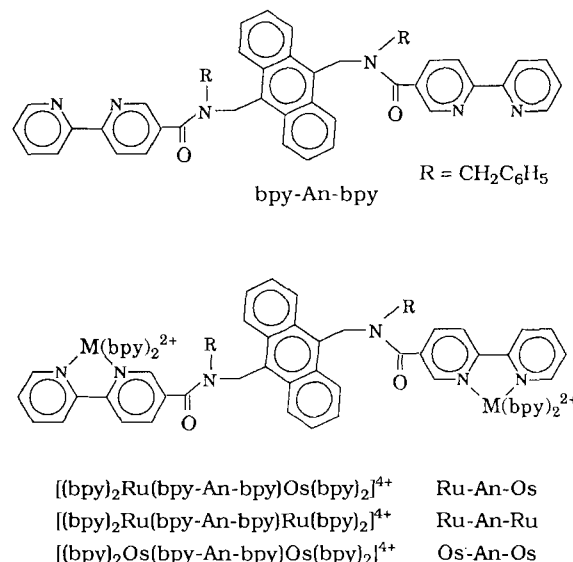
Der supramolekularen Chemie liegt das Konzept zugrunde, daß supramolekulare Systeme weitaus kompliziertere Aufgaben erledigen können als einfache Moleküle^[1–6]: Während Moleküle in einfache chemische Vorgänge einbezogen werden können, sind supramolekulare Systeme in der Lage, Funktionen auszuüben oder, anders ausgedrückt: Supramolekulare Systeme können sich wie molekulare Funktionseinheiten verhalten. Zu einer besonders interessanten Gruppe molekularer Funktionseinheiten gehören die, die Photonen als Energie- oder Informationsträger nutzen (photochemische molekulare Funktionseinheiten)^[4, 7]. Der Transfer elektronischer Energie ist eine wesentliche Funktion vieler photochemischer molekularer Funktionseinheiten^[4]. Ein wesentliches Ziel der gegenwärtigen chemischen Forschung ist das Design geordneter supramolekularer Systeme, in denen der Weg des Energietransfers durch die Synthese vorherbestimmbar und der Transfer durch ein externes Signal schaltbar ist^[8].

[*] Prof. Dr. P. Belser, Dr. R. Dux, M. Baak
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Perolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)
Telefax: Int. + 37/299 738
Dr. L. De Cola, Prof. Dr. V. Balzani
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“, Università di Bologna
via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/259-456

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Ministero della Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Strategico CNR Tecnologie Chimiche Innovative) (Italien) unterstützt.

Unsere Untersuchungen über den Energietransfer in supramolekularen Systemen mit Übergangsmetallkomplexen^[9, 10] haben nun zu einer aus drei Komponenten bestehenden Substanz geführt („Ru-An-Os“) in der erstens der Energietransfer in der vorhergesagten Richtung erfolgt und zweitens sein Wirkungsgrad und seine Geschwindigkeit durch eine selbstinduzierte photosensitive Reaktion mit Disauerstoff stark reduziert werden können.

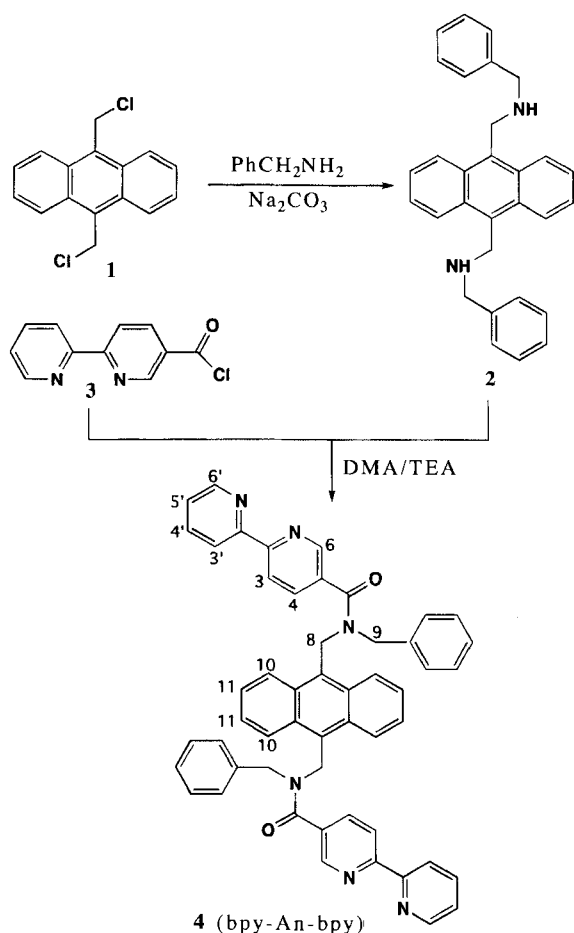
Das Dreikomponentensystem Ru-An-Os (Schema 1) besteht aus $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - und $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Einheiten (als Ru bzw. Os bezeichnet; bpy ist 2,2'-Bipyridin), die über die 9,10-Positionen



Schema 1. Strukturformeln des Brückenliganden bpy-An-bpy und seiner Komplexe. Die Abkürzungen zur Bezeichnung der Komplexe sind ebenfalls angegeben.

an einen Anthracenring (An) gebunden sind. Diese Anordnung wurde so gewählt, daß ein Gradient für den Energietransfer entlang Ru-An-Os vorliegt (siehe unten)^[11]. Die analogen Verbindungen Ru-An-Ru und Os-An-Os wurden ebenfalls hergestellt; ihre Eigenschaften werden, sofern erforderlich, zu Vergleichszwecken aufgeführt. Die bereits untersuchten Ru- und Os-Komplexe mit zwei bpy-Liganden und einem weiteren bpy-Liganden, der in 5-Position einen Substituenten vom Amidotyp trägt^[12], sind ausgezeichnete Modellverbindungen für die isolierten Ru- und Os-Komponenten von Ru-An-Os. Die Modellverbindung für die An-Komponente ist der freie Ligand bpy-An-bpy (Schema 2), mit dem die zweikernigen Komplexe hergestellt wurden. Diese Verbindung zeigt wie erwartet oberhalb von 350 nm das gleiche Absorptionsspektrum und auch das gleiche Fluoreszenzspektrum mit der gleichen Lebensdauer wie Anthracen.

Das Absorptionsspektrum von Ru-An-Os (Abb. 1) entspricht exakt dem, das man für eine 1:1:1-Mischung der drei Modellsubstanzen erwartet. Dies deutet auf eine sehr schwache elektronische Wechselwirkung zwischen den drei Komponenten des supramolekularen Systems hin. Die strukturierte Absorptionsbande zwischen 350 und 400 nm stammt von der Anthraceneinheit. Die breite Bande mit dem Maximum bei 451 nm entsteht durch Beiträge von spinerlaubten Metall → Ligand-Charge-Transfer(CT)-Übergängen in den Ru- und Os-Komponenten. Das breite Tailing oberhalb von 500 nm stammt von einem spinverbotenen CT-Übergang in der Os-Komponente.

Schema 2. Synthese von bpy-An-bpy. Für Einzelheiten siehe *Experimentelles*.

Die Lumineszenzversuche (Einschub in Abb. 1) wurden mit einer Anregungswellenlänge von 464 nm, entsprechend dem isosbestischen Punkt der $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - und $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komponenten durchgeführt. Zur Diskussion der Ergebnisse (Tabelle 1) wird auf das vereinfachte Energieniveaudiagramm in Abbildung 2 Bezug genommen. Wurde eine entgaste Acetonitrillösung untersucht, zeigt der Vergleich mit dem Verhalten der einkernigen Modellsubstanzen, daß die Lebensdauer der von der Ru-Komponente in Ru-An-Os stammenden Emission extrem kurz ist. Dies deutet darauf hin, daß der angeregte ^3CT -Zustand der Ru-Komponente einem Quenchen unterliegt. Dieses Quenchen wird durch die Tatsache bestätigt, daß die Intensität der zugehörigen Lumineszenzbande extrem schwach ist (nur etwa 0.5% der der Modellsubstanz). Das Quenchen

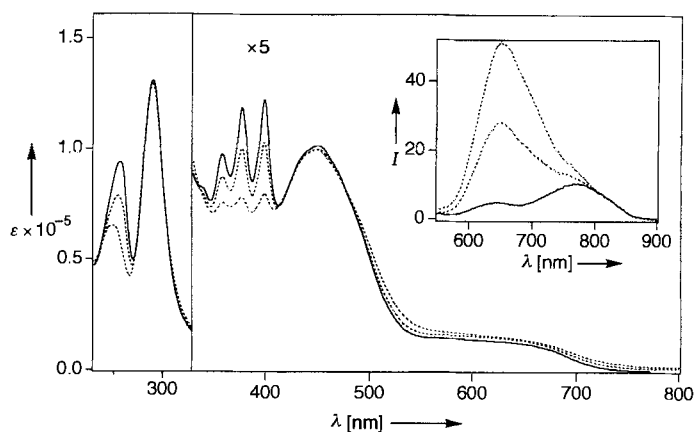


Abb. 1. Absorptions- und Lumineszenzspektren (Einschub) von Ru-An-Os in Acetonitril (durchgezogene Linien). Die durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht verursachten Veränderungen im Spektrum einer an Luft befindlichen Lösung sind ebenfalls dargestellt (gepunktete Kurven).

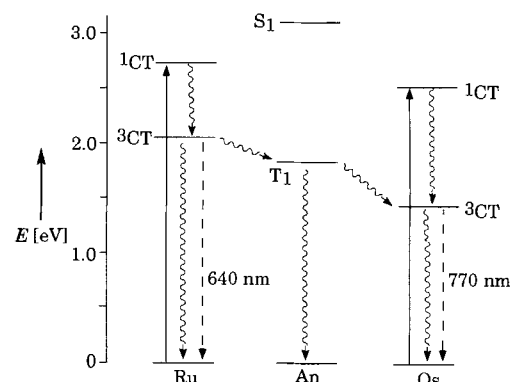


Abb. 2. Schematisches Diagramm der energieärmsten angeregten Zustände von Ru-An-Os.

entspricht einem Energietransfer auf die Os-Komponente, wie a) durch die Intensität der Bande der Os-Komponente bei 770 nm und b) durch das Anwachsen der Os-Emission, das etwa parallel zur Abnahme der Ru-Lumineszenz verläuft, gezeigt wird. Die Geschwindigkeitskonstante für den Quenchenprozeß kann mit der Gleichung $k_{\text{en}} = 1/\tau - 1/\tau_0$ berechnet werden; τ und τ_0 sind dabei die Lumineszenzlebensdauern der Ru-Komponente in Ru-An-Os bzw. der Ru-Modellsubstanz. Aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen Werten berechnet sich k_{en} zu $4.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Der Energietransfer von der Ru- zur Os-Komponente in Ru-An-Os kann auf der Basis der relativen Energieniveaus der ^3CT -Zustände der beiden metallhaltigen Einheiten erklärt werden

Tabelle 1. Lumineszenzdaten [a].

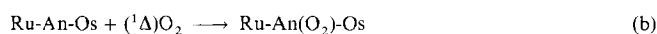
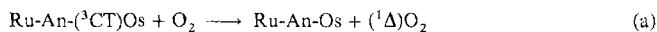
	entgaste Lösung [b]						Lösung im Gleichgewicht mit Luft			
	Ru-Komponente			Os-Komponente			Ru-Komponente		Os-Komponente	
	λ_{max} [nm]	τ [ns]	I_{rel} [c]	λ_{max} [nm]	τ [ns]	I_{rel} [c]	λ_{max} [nm]	τ [ns]	λ_{max} [nm]	τ [ns]
Ru-Modellverbindung [d]	640	495	100	—	—	—	640	200	—	—
Os-Modellverbindung [e]	—	—	—	770	18	100	—	—	780	14
Ru-An-Os	640	2.1	0.5	770	16	100 [f]	640	90 [g]	770	13

[a] In Acetonitril bei Raumtemperatur. [b] Nach drei Gefrier-Evakuier-Auftau-Cyclen. [c] Anregung bei 464 nm. [d] Ru-An-Ru und $1 \cdot \text{Ru}_3$ aus Lit. [12] für das Emissionsmaximum; $1 \cdot \text{Ru}_3$ aus Lit. [12] für die Intensität und Lebensdauer der Lumineszenz. [e] Os-An-Os; $1 \cdot \text{Os}_3$ aus Lit. [12] zeigt sehr ähnliche Eigenschaften. [f] Das Licht, das von der Ru-Komponente absorbiert wird, hat den gleichen Wirkungsgrad wie das von der Os-Komponente absorbierte. [g] Nach der Photoreaktion; der Anfangswert war 1.7 ns.

(Abb. 2). Die Struktur der supramolekularen Verbindung und das Energieniveaudiagramm legen nahe, daß zunächst Energie vom ^3CT -Zustand der Ru-Komponente auf den energieärmsten Triplettzustand von Anthracen (T_1) übertragen wird. Dieser gibt die Energie dann an den lumineszierenden ^3CT -Zustand der Os-Komponente weiter^[11]. Die im folgenden beschriebenen Experimente stützen diese Hypothese. In Acetonitrillösungen, die im Gleichgewicht mit Luft stehen, ist die Lumineszenz der Os-Komponente etwas schwächer und die Lebensdauer etwas kürzer als in den entgasten Lösungen. Dies war zu erwarten, da bekanntlich Sauerstoff den $^3\text{MLCT}$ -Zustand von Os^{II}-Polypyridinverbindungen quencht^[13].

Fortdauernde Bestrahlung einer entgasten Acetonitrillösung von Ru-An-Os bewirkt keine Veränderung im Absorptions- und Lumineszenzspektrum. Die von der Ru-Komponente absorbierte Energie fließt zur Os-Komponente, wo sie durch strahlende und strahlungslose Übergänge dissipiert wird. In Lösungen, die im Gleichgewicht mit Luft stehen, verursacht eine kontinuierliche Bestrahlung jedoch eine photochemische Reaktion. Dies zeigt sich in der fortschreitenden Abnahme der strukturierten Absorptionsbande von Anthracen im Bereich zwischen 350 und 400 nm (Abb. 1). Gleichzeitig wird eine Zunahme der Intensität der Ru-Lumineszenzbande bei 640 nm beobachtet (Einschub in Abb. 1). Die Lebensdauer dieser Ru-Emission beträgt am Ende der Photoreaktion etwa 90 ns, d. h. sie ist wesentlich kürzer als die der Ru-Modellverbindung (Tabelle 1). Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Ru-Lumineszenz des Produkts der photochemischen Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante von $0.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ gequencht wird. Dieser Wert ist etwa 80mal kleiner als der von Ru-An-Os. Obwohl der experimentelle Fehler wegen des starken Tailings der Ru-Lumineszenz groß ist, wird deutlich, daß ihr Quenchen mit einer Sensibilisierung der Os-Lumineszenz einhergeht (Einschub in Abb. 1). NMR-Messungen an bestrahlten Lösungen deuten auf die Bildung eines Anthracenendoperoxids und anderer Produkte hin, in denen die Aromatizität der Anthraceneinheit nicht mehr erhalten ist^[14].

Die Ergebnisse, die mit den begasten Lösungen erhalten wurden, können durch das Quenchen des ^3CT -Zustands der Os-Komponente mit O_2 erklärt werden, wobei Singulett-Sauerstoff gebildet wird [Gl. (a)]. Dieser greift einen Anthracenring unter Bildung eines Endoperoxids an [Gl. (b)]^[15]. Dieses kann dann zu weiteren Produkten reagieren (als Ru-X-Os bezeichnet), in denen der mittlere Anthracenring seinen aromatischen Charakter verloren hat [Gl. (c)]^[16].



Das sehr langsame Quenchen des angeregten Zustands der Ru-Komponente durch die Os-Komponente in den Photoprodukten (in denen die Aromatizität der Anthraceneinheit zerstört wurde und als Konsequenz der T_1 -Zustand (Abb. 2) wegfällt), zeigt, daß der T_1 -Zustand von Anthracen für den Energietransfer in Ru-An-Os von Bedeutung ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Transfer elektronischer Energie von der Ru- zur Os-Komponente in Ru-An-Os über die Anthracenbrücke mit einem Wirkungsgrad von nahezu Eins und einer Geschwindigkeitskonstanten von $4.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ stattfindet. Wenn die Aromatizität der Anthraceneinheit durch eine selbstinduzierte photosensitive Oxidation zerstört wird, nehmen die Geschwindigkeitskonstante und der Wirkungsgrad des Energietransfers von der Ru- zur Os-Komponente stark ab.

Experimentelles

Benzyl[10-(benzylaminomethyl)anthracen-9-yl]methylamin **2**: 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen **1** [17] (4.21 g, 15.3 mmol) wurde unter Rühren zu wasserfreiem Natriumcarbonat (26 g, 0.245 mol) in Benzylamin (250 mL, 2.29 mol) gegeben. Die Mischung wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt und die festen Bestandteile anschließend abfiltriert. Der Überschuß an Benzylamin wurde vom Filtrat abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde einen Tag bei 80 °C getrocknet. Zur Reinigung wurde der Feststoff 15 min in 6 M Salzsäure gekocht (75 mL) und der Feststoff, der sich nach dem Abkühlen innerhalb von ca. 12 h gebildet hatte, abfiltriert. Anschließend wurde dieser Feststoff mit 200 mL einer 2 M Natriumhydroxid-Lösung unter Rühren 3 h umgesetzt. Die klare Lösung wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man **2** (5.93 g; 93%). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.5$ (s, 2H; NH), 3.95 (s, 4H; CH_2), 4.53 (s, 4H; CH_2), 7.25–7.46 (m, 10H; CH_{ar}); FAB-MS: $m/z = 416$ (M^+), 310 ($M^+ - \text{Benzylamin}$), 218 ($M^+ - 2 \text{ Benzylamin}$), 192 (Anthracen- CH_2), 178 (Anthracen). Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2$.

4: Eine Mischung aus dem Amin **2** (1.62 g, 3.9 mmol) und 10 mL Triethylamin (TEA) in 20 mL Dimethylacetamid (DMA) wurde unter Rühren zu 2,2'-Bipyridinyl-5-carbonylchlorid **3** [12] (2.18 g, 10 mmol) in 50 mL DMA gegeben. Die Mischung wurde ca. 12 h gerührt, anschließend filtriert und die organische Phase mit 800 mL 5proz. NaHCO_3 -Lösung behandelt. Der ausgefällte Feststoff wurde abzentrifugiert und in Dichlormethan gelöst, anschließend mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man **4** (0.609 g; 20%). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 100 °C): $\delta = 4.2$ (s, 4H; $\text{CH}_2(9)$), 5.8 (s, 4H; $\text{CH}_2(8)$), 6.6–7.3 (m, 10H; Benzyl), 7.42 (ddd, 2H; $\text{CH}(5')$), 7.64 (dd, 4H; $\text{CH}(11)$), 7.90 (ddd, 2H; $\text{CH}(4')$), 7.97 (dd, 2H; $\text{CH}(4)$) 8.17 (dd, 4H; $\text{CH}(10)$), 8.33 (ddd, 2H; $\text{CH}(3')$), 8.37 (dd, 2H; $\text{CH}(3)$), 8.66 (ddd, 2H; $\text{CH}(6')$), 8.73 (dd, 2H; $\text{CH}(6)$); FAB-MS: $m/z = 803$ ($M^+ + \text{Na}$), 597 ($M^+ - \text{bpy} - \text{CO}$), 492 ($M^+ - \text{bpy} - \text{CONH} - \text{Benzyl}$), 391, 310, 218, 204 ($\text{CH}_2 - \text{Anthracendiyl} - \text{CH}_2$), 183 ($\text{bpy} - \text{CO}$), 156 (bpy), 149, 113, 71. Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2$.

Die Metallkomplexe wurden durch Umsetzung von $[\text{M}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Ru, Os}$) mit **4** in Methoxyethanol unter Rückfluß hergestellt. Nach Zugabe von NH_4PF_6 im Überschuß fallen die PF_6^- -Salze der Komplexe aus und werden wie bereits beschrieben [12] gereinigt.

Charakterisierung der Metallkomplexe: Ru-An-Ru: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 °C): $\delta = 3.85$ (s, 4H; $\text{CH}_2(9)$), 5.67 (s, 4H; $\text{CH}_2(8)$), 6.49–6.55 (m, 4H; Benzyl), 7.2–7.42 (m, 6H; Benzyl), 7.3–7.8 (m, 26H; ar.). 7.9–8.2 (m, 16H; ar.), 8.5–8.8 (m, 12H; $\text{CH}(3,3')$); FAB-MS: $m/z = 2074$ ($M^+ - \text{O}_2 - \text{PF}_6$), 2042 ($M^+ - \text{PF}_6$), 1898 ($M^+ - 2\text{PF}_6$), 1754 ($M^+ - 3\text{PF}_6$), 1339, 1051. Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{92}\text{H}_{72}\text{F}_{24}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{P}_6\text{Ru}_2$. – Os-An-Os: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 °C): $\delta = 3.85$ (s, 4H; $\text{CH}_2(9)$), 5.67 (s, 4H; $\text{CH}_2(8)$), 6.4–6.55 (m, 4H; $\text{CH}(\text{Benzyl})$), 6.9–7.2 (m, 6H; $\text{CH}(\text{Benzyl})$), 7.3–7.8 (m, 26H; $\text{CH}(5,5',6,6',11)$), 7.7–8.0 (m, 16H; $\text{CH}(4,4',10)$), 8.5–8.8 (m, 12H; $\text{CH}(3,3')$); FAB-MS: $m/z = 2386$ ($M^+ + \text{Na}$), 2221 ($M^+ - \text{PF}_6$), 2073 ($M^+ - 2\text{PF}_6$), 1141, 1038, 750. Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{92}\text{H}_{72}\text{F}_{24}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Os}_2\text{P}_6$. – Ru-An-Os: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 100 °C): $\delta = 3.85$ (s, 4H; $\text{CH}_2(9)$), 5.66 (s, 4H; $\text{CH}_2(8)$), 6.4–6.55 (m, 4H; $\text{CH}(\text{Benzyl})$), 6.9–7.2 (m, 6H; $\text{CH}(\text{Benzyl})$), 7.2–7.7 (m, 26H; ar.), 7.7–8.2 (m, 16H; $\text{CH}(4,4',10)$), 8.5–8.8 (m, 12H; $\text{CH}(3,3')$); FAB-MS: $m/z = 2299$ ($M^+ + \text{Na}$), 2133 ($M^+ - \text{PF}_6$), 1988 ($M^+ - 2\text{PF}_6$). Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{92}\text{H}_{72}\text{F}_{24}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{OsP}_6\text{Ru}$.

Die Apparatur zur Messung der Absorptions- und Emissionsspektren sowie der Lumineszenzlebensdauern wurde bereits beschrieben [12].

Eingegangen am 5. September 1994 [Z 7291]

Stichworte: Charge-Transfer-Komplexe · Energietransfer · Photochemie · Supramolekulare Chemie · Übergangsmetallverbindungen

- [1] *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, 1987.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1304.
- [3] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1991; *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1992.
- [4] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
- [5] *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H. J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, 1991.
- [6] *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [7] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in Lit. [1], S. 1.
- [8] Vor kurzem wurde über ein sehr interessantes Dreikomponentensystem berichtet, in dem ein Energietransfer durch eine photochrome Reaktion der Zentralkomponente ein- und ausgeschaltet werden kann: J. Walz, K. Ulrich, H. Port, H. C. Wolf, J. Wöhrer, F. Effenberger, *Chem. Phys. Lett.* 1993, 213, 321.

- [9] a) F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1643; b) L. De Cola, V. Balzani, F. Barigelletti, L. Flamigni, P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, F. Vögtle, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5228.
- [10] a) F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 942; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692.
- [11] Energietransfer in löslichen Polymeren mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - und Anthraceneinheiten wurde von Meyer et al. untersucht: a) G. F. Strouse, L. A. Worl, J. N. Younathan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9101; b) W. E. Jones, S. M. Baxter, S. L. Mecklenburg, B. W. Erickson, B. M. Peek, T. J. Meyer in Lit. [6], S. 249.
- [12] P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, C. Seel, F. Vögtle, L. De Cola, F. Barigelletti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4076.
- [13] M. Z. Hoffman, F. Bolletta, L. Moggi, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 219.
- [14] Die beiden Methylengruppen von Ru-An-Ru zeigen chemische Verschiebungen von 5.67 bzw. 3.85 ppm ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$). Im Falle der Ru-An-Ru- μ -Peroxyverbindung treten statt dessen kompliziertere Aufspaltungen im Bereich von 4.4–5.1 ppm ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) auf. Diese CH_2 -Signale entsprechen mindestens drei verschiedenen AB-Systemen – eine Folge der durch die μ -Peroxygruppe eingeschränkten Rotation.
- [15] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell, London, **1991**.
- [16] R. Schmidt, H.-D. Bauer, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 1.
- [17] M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2845.

Cobalthaltige Molekularsiebe als Katalysatoren für die Autoxidation von Cyclohexan bei geringem Umsatz**

Dominic L. Vanoppen, Dirk E. De Vos*, Michel J. Genet, Paul G. Rouxhet und Peter A. Jacobs

CoAPO-Molekularsiebe wurden bereits als feste saure Katalysatoren untersucht^[1], doch der Einbau von Cobalt in Aluminophosphat-^[2] und Aluminosilicatstrukturen^[3] eröffnet auch einen Weg zur Heterogenisierung der Autoxidationskatalyse durch Cobalt. Die Autoxidation von Cyclohexan ist ein wichtiges, in großem Maßstab durchgeführtes Verfahren^[4], für das zur Zeit kleine Mengen gelöster Cobaltsalze eingesetzt werden. Die Reaktionen verlaufen über Radikale und liefern in erster Linie Cyclohexylhydroperoxid (cHHP). Cobalt-Ionen beschleunigen die Gesamtreaktion, da durch die Zersetzung von cHHP in einem Haber-Weiß-Cyclus neue Radikale erzeugt werden. Da die primären Produkte leichter oxidiert werden als das ursprüngliche Substrat, muß der Umsatz gering gehalten werden, um vernünftige Selektivitäten für die Produkte Cyclohexanol und Cyclohexanon zu erreichen. Die homogenen Katalysatoren werden durch Fällung deaktiviert^[4]. Neben technischen Vorteilen der heterogenen Katalyse sind also die Aktivität, Stabilität und Selektivität des Katalysators wichtige Faktoren, die bei der Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren für dieses Verfahren zu berücksichtigen sind. Wir untersuchten die Autoxidation von Cyclohexan in Gegenwart von CoAPO-5- und CoAPO-11-Molekularsieben, wobei wir die Aktivität und Selektivität

anhand von Produktbildung und Sauerstoffverbrauch verfolgten. Zur Bewertung von Heterogenität und Stabilität wurden die Gesamtverteilung und -koordination des Cobalts durch Elementaranalyse, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und UV/Vis-Spektroskopie in Reflexion (DRS) untersucht. Die Isolierung der Cobaltzentren durch ihren Einbau in das Gerüst des Molekularsiefs scheint entscheidend zu sein, um aktive und wirklich heterogene Autoxidationskatalysatoren zu erhalten. Diese festen Katalysatoren zeigen eine bessere Stabilität und Selektivität als die klassischen Cobaltnaphthenat-Katalysatoren.

CoAPOs sind Aluminophosphat-Molekularsiebe, in denen bis zu einige Prozent der Al^{3+} - durch Co^{2+} -Zentren ersetzt sind. CoAPO-5 weist AFI-Topologie mit Kanälen aus Zwölfringen auf, CoAPO-11 dagegen AEL-Topologie mit Kanälen aus Zehnringen. Abbildung 1 zeigt die Bildung von Produkten und

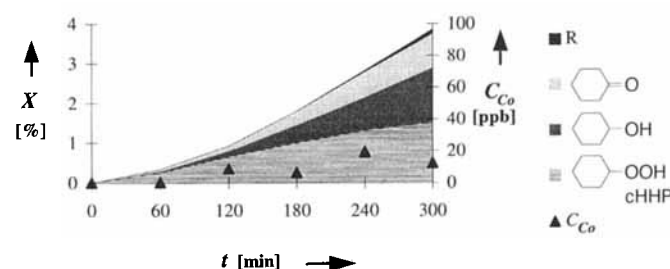


Abb. 1. Autoxidation von 75 mL Cyclohexan in Gegenwart von 0.5 g CoAPO-5 (aus Gel mit $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Al}) = 0.01$) bei 130°C , 1 MPa O_2 -Anfangsdruck. Die Ergebnisse wurden in fünf unabhängigen Reaktionen erhalten, wobei die Reaktionen nach 1, 2, 3, 4 bzw. 5 h abgebrochen wurden. Die Menge an Produkt ist in % Ausbeute (X) ausgedrückt, berechnet als $(\text{mmol Produkt} / \text{mmol Cyclohexan}) \times 100$. R ist die Summe der nachgewiesenen Mengen an Caprolacton und Säuren. C_{Co} ist die Konzentration an gelöstem Cobalt.

die Entwicklung der Konzentration an freiem Cobalt bei einer typischen Reaktion. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß der Katalysator wirklich heterogen ist, da die Menge an gelöstem Cobalt viel niedriger ist als bei der homogenen Katalyse. Die Heterogenisierung der Cobaltkatalyse hat drastische Auswirkungen auf

Tabelle 1. Heterogenität der Autoxidationskatalyse mit CoAPO; 75 mL Cyclohexan, 1 MPa O_2 -Anfangsdruck, 5 h, 130°C .

Katalysator	Umsatz [%]	[Co] in der Lösung
1) 0.5 g CoAPO-5 (0.01) [a]	3	12 ± 3 ppb
2) Beitrag homogener Katalyse [b]	–	7 ± 3 ppb
3) Cobaltnaphthenat	0.5	100 ppb
4) Cobaltnaphthenat	–	50 ppb

[a] Die Zahl in Klammern gibt das $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Al})$ -Verhältnis an. [b] Eingesetzt wurde das Reaktionsgemisch, das sich beim fünfständigen Erwärmen des Gemischs aus 1) auf 130°C unter N_2 und Abfiltrieren des Katalysators ergibt.

die Produktverteilung. Bei CoAPO-5 ist cHHP das Hauptprodukt, während es bei Verwendung eines homogenen Katalysators nur ein Nebenprodukt ist (Abb. 2). cHHP ist ein attraktives Primärprodukt, da immer mehr saubere und bequeme Wege von ihm zu Cyclohexanol und Cyclohexanon zur Verfügung stehen^[5]. Des weiteren zeigen CoAPOs eine höhere Selektivität in bezug auf monofunktionalisierte Oxidationsprodukte, d.h. Cyclohexanol, Cyclohexanon und cHHP (Abb. 3).

Überraschenderweise ist CoAPO-11 katalytisch aktiver als CoAPO-5, obwohl Cyclohexan und seine Oxidationsprodukte

[*] Dr. D. E. De Vos, D. L. Vanoppen, Prof. P. A. Jacobs
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse,
Katholieke Universiteit Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Leuven (Belgien)
Telefax: Int. +16 321 998

M. J. Genet, Prof. P. G. Rouxhet
Unité Chimie des Interfaces, Université Catholique de Louvain (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von der belgischen Regierung im Rahmen eines IUAP-Projektes, der N.F.W.O. (DEDV) und der I.W.O.N.L. (DLV) gefördert.