

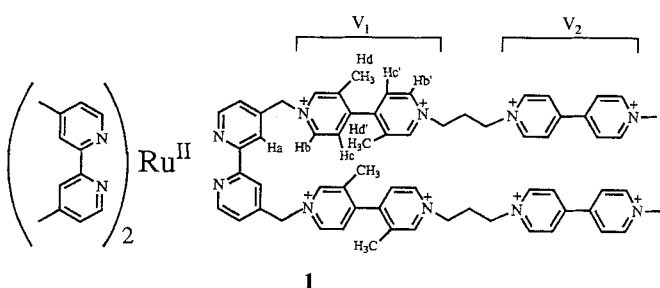
- [12] Nach jüngsten Befunden von Olah, Prakash und Herges wird **3(4)** – wie **1** [3] – in $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ (-78°C) rasch zum σ -bishomoaromatischen Dikation 3(4)^{2+} , NMR, IGLO) oxidiert.
- [13] Die Absorptionsspektren wurden simultan zum ESR-Signal aufgenommen (Bereich: 400–780 nm), siehe: G. Gescheidt, *Rev. Sci. Instr.* **1994**, *65*, 2145.
- [14] T. Shida, T. Haselbach, T. Bally, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *17*, 180.
- [15] Die $2p_z$ -Achse ist als Verlängerung des längeren $\text{C}\cdots\text{C}$ -Abstandes im zentralen Vierring definiert.
- [16] C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1535; ein ähnliches Beispiel: M. Guerra, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2077.
- [17] Gaussian 92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Repogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1992**. Spin projection method: H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530.
- [18] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
- [19] Als „chemischer“ Hinweis auf die Existenz einer „Tight“- $4c/3e$ -Konfiguration kann der Befund gelten, daß das aus dem *iso*-[1.1.1.1]Pagodon erzeugte Dikation **2** von Methanol zum Ausgangskohlenwasserstoff (nicht zum *iso*-[1.1.1.1]Dien) reduziert wird; das *iso*-[2.2.1.1]-Dikation **3(4)** $^{2+}$ addiert wie das [1.1.1.1]-Dikation **3** Methanol (G. A. Olah, G. R. S. Prakash, persönliche Mitteilung). Bemerkenswert ist auch, daß durch PET zwar [2.2.1.1]Isopagodon **3** zum *iso*-Dien **4** [8], nicht aber das [1.1.1.1]Isopagodon in das entsprechende *iso*-Dien isomerisiert werden kann (T. Voss, Dissertation, Universität Freiburg, **1995**).
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (11. März 1995): Das cyclobutanoide [1.1.1.1]-Radikalkation **2** wurde kürzlich durch FDMR (Fluorescence Detected Magnetic Resonance) in *n*-Hexan (190 K – Raumtemperatur) beobachtet. Mit einer Lebensdauer von 0.2 μsec bei 293 K wandelt es sich um in die offene Form. Die Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Hyperfeinkopplungskonstante ($a_{\text{H}\beta}$, 1.02 vs. 1.05 mT) ist hervorragend (A. D. Trifunac, D. Werst, persönliche Mitteilung).

Effektive Ladungstrennung in einem intermolekularen Komplex aus Elektronendonator und doppelarmiger Triade: ein Modellsystem für die Kontrolle des Elektronentransfers durch Umgebungseffekte**

Eran Zahavy, Martin Seiler, Sharon Marx-Tibbon, Ernesto Joselevich, Itamar Willner*, Heinz Dürr, Donald O'Connor und Anthony Harriman

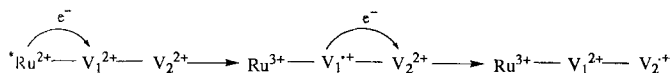
Der photosensibilisierte Elektronentransfer in Diaden, Triaden und Tetraden wurde in Hinblick auf deren Modellcharakter für das Reaktionszentrum der Photosynthese gründlich untersucht^[1–3]. Multi-Acceptor-Triaden oder -Tetraden weisen dann eine Stabilisierung der Redoxzwischenstufen und Ladungstrennung auf, wenn der intramolekulare Elektronentransfer schrittweise und gerichtet abläuft. Kürzlich konnten wir zeigen, daß in Donor-Sensibilisator-Acceptor-Verbindungen, die durch intermolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen stabilisiert werden, ein effektiver Photoelektronentransfer stattfindet^[4]. Das

Protein, in welches das Reaktionszentrum der Photosynthese eingebettet ist, hat große Bedeutung für die Kontrolle des Elektronentransfers und für die Ladungstrennung^[5]. Die Aneinanderkettung der Elektronen-Acceptoren innerhalb des Proteins unterstützt die räumliche Trennung der gebildeten Photoprodukte und bewirkt dadurch eine effiziente Ladungstrennung. Analog wird der Elektronentransfer durch den L-Ast des annähernd symmetrisch aufgebauten Reaktionszentrums der Photosynthese (mit L- und M-Untereinheiten) erleichtert^[6, 7]. Wir beschreiben nun den photoinduzierten Elektronentransfer innerhalb einer difunktionellen Photosensibilisator-Triade als Modellsystem für das Photosyntheszentrum. Die Triade **1** (Gegenion: Cl^-) wurde kürzlich von uns dargestellt^[8]. **1** ist aufge-



baut aus einer Tris(4,4'-dimethylbipyridin)ruthenium(II)-Einheit als Antenne, wobei an einen der Bipyridin-Liganden zwei Acceptorssysteme V kovalent gebunden sind. Die Bildung intermolekularer Komplexe zwischen der Triade und extern zugeetzten Elektronendonoren beeinflusst die Ladungstrennung innerhalb des entstandenen supramolekularen Verbandes wirkungsvoll. In dieser Hinsicht ahmt der Elektronendonator **3** mögliche Einflüsse proteinverknüpfter Elektronendonoren auf die Ladungstrennung im natürlichen photosynthetischen Reaktionszentrum nach.

In der difunktionellen Triade **1** sind die Komponenten bezüglich ihrer Redoxpotentiale derart gewählt, daß ein schrittweiser und gerichteter Elektronentransfer ermöglicht wird. Im Cyclovoltammogramm der Triade **1**, aufgenommen in einem Potentialbereich zwischen -1.6 und $+2$ V vs. Ag/AgCl als Bezugselektrode, sind vier Reduktionswellen bei -0.405 , -0.61 , -0.75 und -0.97 V zu erkennen, entsprechend den Reduktionsschritten der Triade $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$ (V = Elektronenacceptor-Einheit, siehe Formel **1**) zu den Spezies $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$, $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$, $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$ bzw. $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$. Da das Oxidationspotential des Ru^{II} -Komplexes im angeregten Zustand -0.638 V (vs. Ag/AgCl) beträgt, ist der in Schema 1 dargestellte schrittweise Elektronentransfer thermodynamisch möglich.



Schema 1. Vektorieller Elektronentransfer in der Triade **1**.

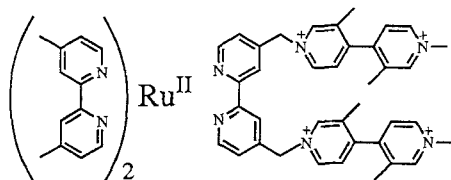
Der photoangeregte Polypyridin- Ru^{II} -Komplex **1** luminesziert mit einer Lebensdauer von 6 ± 0.1 ns. Die Lebensdauer der Vergleichsverbindung Tris(4,4'-dimethylbipyridin)ruthenium(II)-dichlorid ist mit $0.33 \mu\text{s}$ 55mal höher. Dies belegt die effektive Löschung des angeregten Zustandes in der Triade **1**. Untersuchungen der Diade **2** als zweiter Referenzsubstanz ergeben für **2** eine Lumineszenzlebensdauer von 15 ± 0.3 ns. Im Vergleich zu **2** läßt die kürzere Lumineszenzlebensdauer von **1** vermuten, daß

[*] Prof. I. Willner, E. Zahavy, S. Marx-Tibbon, E. Joselevich
Institute of Chemistry and Farkas Center for Light-Induced Processes
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)
Telefax: Int. + 2/527715

M. Seiler, Prof. H. Dürr
Universität des Saarlandes, Organische Chemie, Fachbereich 11.2
Saarbrücken

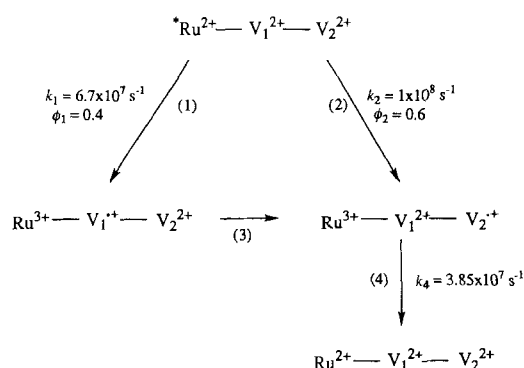
Dr. D. O'Connor, Prof. A. Harriman
Center for Fast Kinetics Research, The University of Texas at Austin
Austin, Texas (USA)

[**] Dieses Forschungsprojekt wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) unter dem Zeichen 03291 19 A6 gefördert.



2

der angeregte Zustand über einen zusätzlichen Desaktivierungskanal gelöscht wird (Schema 2). Unter der Annahme, daß die Elektronenübertragung vom Ru^{II}-Zentrum zum primär gebundenen Acceptor (V₁) mit einer ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeit wie in der Referenzsubstanz 2, $k_1 = (6.7 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ erfolgt, errechnet sich für die Elektronenübertragung von Ru^{II} auf V₂ eine Quenchkonstante k_2 von $(1 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ [10]. Die



Schema 2. Vektorieller Elektronentransfer und Rückreaktion in der Triade 1.

Löschung der Lumineszenz ϕ_L des angeregten Ru^{II}-Komplexes führt stets zu einem Photoprodukt Ru³⁺-V₁²⁺-V₂²⁺. Daraus folgt, daß die Bildung des Redoxzwischenproduktes Ru³⁺-V₁²⁺-V₂²⁺ langsamer verläuft als sein Zerfall zu Ru³⁺-V₁²⁺-V₂²⁺ [Gl. (3) in Schema 2]. Durch Elektronenrücktransfer wird aus dem ladungstrennten Zustand der Grundzustand des Verbandes wieder erreicht [Gl. (4) in Schema 2]. Abbildung 1 zeigt den Zerfall des Radikalkations Ru²⁺-V₁²⁺-V₂²⁺ ($\lambda = 620 \text{ nm}$) zum Grundzustand der Triade 1. Die Abklingkurve ist monoexponentiell und entspricht einer Lebensdauer von $26 \pm 0.5 \text{ ns}$. Die Rekombinationsgeschwindigkeit in der Triade beträgt somit $k_4 = (3.8 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Das Radikalkation Ru³⁺-V₁²⁺-V₂²⁺ wurde durch sein Transientenabsorptionsspektrum und die typische Absorption von V₂²⁺, die mit derjenigen des Radikalkations von *N,N*-Dialkyl-4,4'-bipyridin identisch ist, charakterisiert.

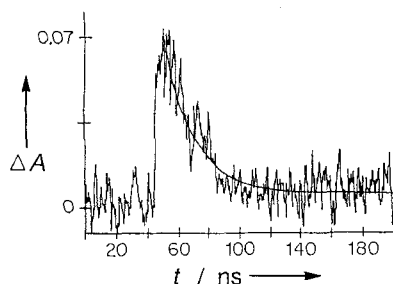
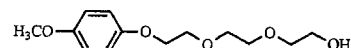


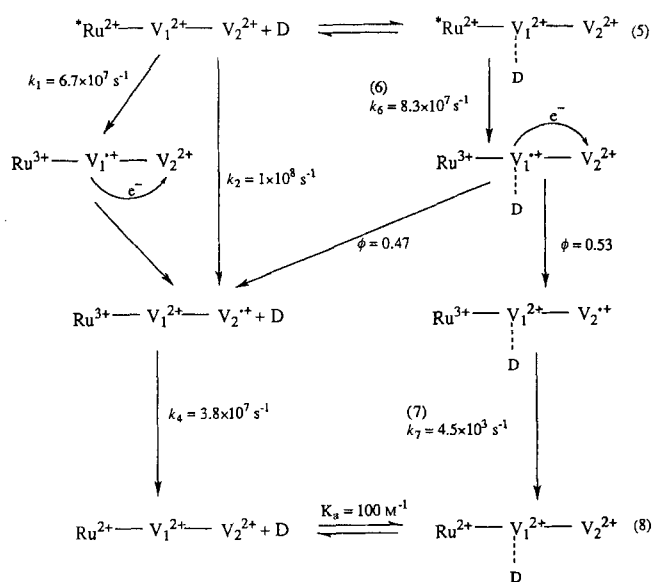
Abb. 1. Transientenspektrum des Photoredoxproduktes Ru³⁺-V₁²⁺-V₂²⁺. Das System enthält 1, $c = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{analysis}} = 620 \text{ nm}$.

Wird zu der difunktionellen Triade 1, $c = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, die Donorverbindung 8-(4-Anisoxyl)-3,6-dioxaoctanol 3, $c = 2.2 \pm 0.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, zugesetzt, so wirkt sich dies maßgeblich auf den



3

Elektronentransfer innerhalb des supramolekularen Verbandes aus. Dialkoxybenzol-Derivate bilden mit *N,N*-Dialkyl-4,4'-bipyridinium-Salzen intermolekulare Donor-Acceptor-Komplexe [4, 11, 12] und die Bildung eines solchen supramolekularen Verbandes sollte die Raumstruktur der zweiarmligen Triade beeinflussen. Die Abklingkurve der Lumineszenzlebensdauer von 1 in Gegenwart von 3 ist im Vergleich der reinen Verbindung biexponentiell. Daraus folgt, daß zwei Populationen photoangeregter Spezies vorliegen (Schema 3) [13].



Schema 3. Vektorieller Elektronentransfer, Rückreaktion und Ladungstrennung in der Triade 1 in Gegenwart von 3.

Die erste Population (25%) zerfällt wie die reine Verbindung 1 innerhalb von $6 \pm 0.1 \text{ ns}$. Die zweite Population (75%) hat eine Lebensdauer von $12 \pm 0.1 \text{ ns}$. Wir nehmen daher an, daß die difunktionelle Triade in Gegenwart von 3 in zwei unterschiedlichen Konfigurationen vorliegt [Gl. (5) in Schema 3]. Die freie Triade $\text{Ru}^{2+}\text{-V}_1^{2+}\text{-V}_2^{2+}$ zerfällt innerhalb von 6 ns, die supramolekulare Donor-Triade $\text{Ru}^{2+}\text{-V}_1^{2+}(\cdots \text{D})\text{-V}_2^{2+}$ in 12 ns [14]. Die Redoxprodukte nach dem Laserpuls enthalten das oxidierte Ru³⁺-Zentrum und den reduzierten zweiten Acceptor als Radikalkation (V₂²⁺). Abbildung 2a zeigt die Abnahme von V₂²⁺ durch die intramolekulare Rückreaktion. Die Abklingkurve für den Zerfall des Photoprodukts ist monoexponentiell mit einer Lebensdauer τ des Redoxprodukts von 26 ns; die gleichen Befunde wie für das Radikalkation Ru³⁺-V₁²⁺-V₂²⁺ ohne Zusatz von 3. Die Zerfallskurve geht in diesem Fall jedoch nicht auf Null zurück, und 40% des Redoxproduktes bleiben erhalten. In Abbildung 2b ist die Abklingkurve der stabilisierten Spezies dargestellt. Dieses Photoprodukt hat eine Lebensdauer von 220 μs . Daraus folgt, daß in Anwesenheit von 3 40% der insgesamt gebildeten Photoprodukte um den Faktor 10⁴ gegenüber dem Radikalkation Ru³⁺-V₁²⁺-V₂²⁺ stabilisiert werden. Wir

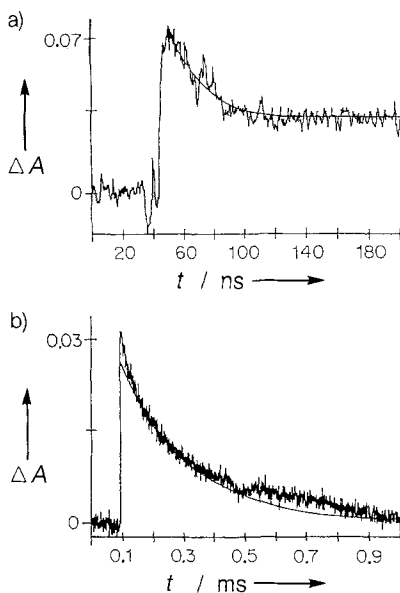
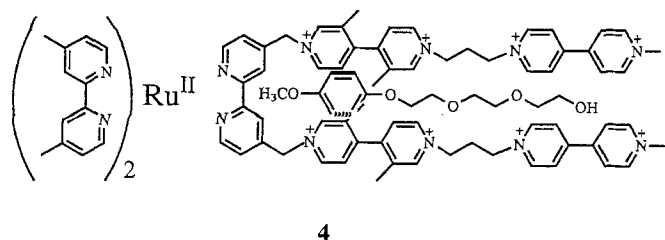


Abb. 2. Transientspektrum des Photoredoxproduktes $\text{Ru}^{3+}\text{-V}_1^{2+}\text{-V}_2^{2+}$ in Gegenwart von **3**, $c = 2.25 \times 10^{-2}$ M. a) Transient für schnelle Rekombination; b) transient für die langsame Rekombination.

schreiben den langsamem Zerfall einem Redoxprodukt zu, daß aus Radikalkation-Triade mit intercaliertem Donor besteht [Gl. (7) in Schema 3]^[15].

Zwischen Elektronendonoren wie Xanthenfarbstoffen^[16] oder Dialkoxybenzol-Derivaten^[11, 12] und Bipyridinium-Salzen mit Schichtstruktur bilden sich intermolekulare Komplexe. Die Intercalation von **3** zwischen die beiden Bipyridin-Arme der Triade erhöht die Triebkraft zur Bildung solcher intermolekularer Komplexe. Die Struktur des intermolekularen Komplexes aus **1** und **3** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch weiter abgesichert. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** (400 MHz) konnte vollständig ausgewertet und die Signale den jeweiligen Protonen der difunktionellen Triade zugeordnet werden. Die Arme der Triade sind symmetrisch gebaut. Bei Zugabe des Donors **3** in unterschiedlichen Konzentrationen zur Triade **1** kann man anhand der ¹H-NMR-Spektren erkennen, daß die Symmetrie erhalten bleibt. Das Signal des Protons Ha (siehe Formel **1**) des Bipyridin-Liganden ist tieffeldverschoben, während die Signale der Protonen Hb, Hb', Hc, Hc', Hd und Hd', des ersten Elektronenacceptors (V_1^{2+}) hochfeldverschoben sind. Bemerkenswert ist, daß die Signale der Protonen des zweiten Acceptors (V_2^{2+}) nicht durch **3** beeinflusst werden. Aus den ¹H-NMR-Verschiebungen und -Titrationskurven ergab sich eine 1:1-Zusammensetzung des intermolekularen Komplexes aus **1** und **3**; die Stabilitätskonstante wurde zu $K_a = 100$ M bestimmt^[17]. Wir nehmen an, daß der Elektronendonator in den Hohlraum, der durch den Photosensibilisator und die beiden ersten Acceptoreinheiten (V_1^{2+}) gebildet wird, intercaliert, was als Verbindung **4** schematisch dargestellt ist. Der resultierende intermolekulare Komplex **4** wird durch



Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen Donor und Acceptor stabilisiert^[11, 12, 16]. Die Assoziation des Elektronendonors **3** mit dem zweiten Bipyridin-Relais (V_2^{2+}) sollte aufgrund der günstigeren Redoxpotentiale bevorzugt sein. Ein synergetischer Einfluß des Bipyridin-Liganden durch sekundäre π - π -Wechselwirkungen auf die Bindung von **3** in der weniger günstigen Position ist möglich.

Wir konnten feststellen, daß die Bildung eines intermolekularen Komplexes zwischen **3** und der difunktionellen Triade **1** die photoinduzierte Ladungstrennung innerhalb des supramolekularen Verbandes kontrolliert. Das resultierende Redoxprodukt ist um den Faktor 10^4 stabiler gegen Elektronenrücktransfer als das System ohne **3**. Es ist sinnvoll, dies der Flexibilität der difunktionellen Triade zuzuschreiben. Sie erleichtert den Elektronenrücktransfer dadurch, daß kurze Abstände zwischen den Redoxzentren in $\text{Ru}^{3+}\text{-V}_1^{2+}\text{-V}_2^{2+}$ erreicht werden können. Die Assoziation mit dem Donor **3** könnte die konformative Beweglichkeit der Triade einschränken und diese in einer langgestreckten Struktur ausrichten, wobei der Abstand zwischen den gebildeten Redoxprodukten den Elektronenrücktransfer verlangsamt. Ähnliche Mechanismen könnten im Reaktionszentrum der Photosynthese ablaufen. Intermolekulare Komplexe zwischen Protein-Donoreinheiten, wie Histidin, Tyrosin und den Elektronenacceptoren, die in der Redoxkette mitwirken, könnten durch Orientierung eine optimale Konformation für die Ladungstrennung schaffen.

Eingegangen am 26. September,
veränderte Fassung am 14. Dezember 1994 [Z 7357]

Stichworte: Elektronentransfer · Lumineszenz · Photochemie · Rutheniumverbindungen

- [1] a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, G. Seely, P. Liddell, D. Barrett, L. O. Harding, X. C. Ma, S. J. Lee, F. Gao, *Tetrahedron* **1989**, 45, 4867; b) D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 159, 103.
- [2] a) D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, 244, 35; b) in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, The Netherlands, **1987**, S. 267; c) in *Protein Structure, Molecular and Electron Reactivity* (Hrsg.: R. Austin, E. Buhks, B. Chance, D. De Vault, P. L. Dutton, H. Fraunfelder, V. I. Goldanskii), Springer, Berlin, **1987**, S. 389; d) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163.
- [3] a) J. S. Conolly, J. R. Bolton in *Photoinduced Electron Transfer, Part D* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 303; b) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.
- [4] a) S. Boßmann, M. Seiler, H. Dürr, *J. Phys. Org. Chem.* **1992**, 5, 63; b) H. Dürr, S. Boßmann, G. Hepp, R. Schwarz, U. Thiery, H. P. Trierweiler, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1993**, 105, 435; c) M. Seiler, H. Dürr, I. Willner, E. Joselevich, A. Doron, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3399; d) H. Dürr, S. Boßmann, R. Schwarz, *J. Inf. Rec. Mater.* **1994**, 21, 471; e) H. Dürr, S. Boßmann, R. Schwarz, M. Kropf, R. Hayo, N. J. Turro, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, 80, 341; f) M. Seiler, H. Dürr, *Liebigs Ann.* **1995**, 407.
- [5] S. Kartha, R. Das, J. R. Norris, *Ions Biol. Syst.* **1991**, 27, 323.
- [6] a) C. H. Chang, D. M. Tiede, J. Tang, U. Smith, J. R. Norris, M. Schiffer, *FEBS Lett.* **1986**, 205, 82; b) J. P. Allen, G. Fehér, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 5730.
- [7] a) M. Bixon, M. E. Michel-Beyerle, J. Jortner, *Isr. J. Chem.* **1988**, 28, 155; b) W. W. Parson, A. Warshel, S. Creighton, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2696; c) E. V. Kitzing, H. Kuhn, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1699.
- [8] M. Seiler, H. Dürr, *Synthesis* **1994**, 83; M. Seiler, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1994**.
- [9] Die Zuordnung der Reduktionswellen zu den entsprechenden Redoxzuständen wurde durch Vergleich der Cyclovoltammogramme von **1**, von Bis(4,4'-dimethylbipyridin)ruthenium(II) und der Vergleichsverbindung **2** getroffen.
- [10] Obwohl V_2 von den angeregten Ru^3+ -Zentren räumlich getrennt ist, verläuft die Elektronenübertragung etwas schneller als zum primär gebundenen Acceptor. Dies wird auf die höhere freie Enthalpie ($\Delta G^\circ = -22.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) beim Elektronentransfer auf den zweiten Acceptor (V_2) zurückgeführt.
- [11] a) P. R. Ashton, R. A. Bissell, D. Philip, N. Spencer, J. F. Stoddart in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, **1991**; b) B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1547; c) P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1988**, 100, 1611 bzw.

- 1988, 27, 1550; d) P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1396.
- [12] a) P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1036; b) P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131; c) P. R. Ashton, R. Ballardini, F. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J.-F. Marquis, L. Perez-Garcia, L. Prodi, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177; d) S. Boßmann, M. Seiler, H. Dürr, *J. Phys. Org. Chem.* **1992**, 5, 63; e) P. R. Ashton, D. Philip, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 181.
- [13] Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur in Wasser durchgeführt. Bei 2 und dem Vergleichskomplex Tris(4,4'-dimethylbipyridin)ruthenium(II) konnte durch 3, $c = 2,2 \cdot 10^{-2}$ M, nicht gequenchet werden.
- [14] Unter Verwendung der Stabilitätskonstante ($K_s = 100 \text{ M}^{-1}$) für den Komplex und den entsprechenden Konzentrationen von 1 und 3 (15facher Überschuss) wurde für die Grundzustandskomplexierung für $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$ und $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ ein Verhältnis von 3:7 abgeschätzt. Dieser Wert ist dem Anteil des gequenchten Photosensibilisators sehr ähnlich. Wir folgern daraus, daß die Stabilitätskonstanten für den Komplex von 1 und 3 im Grund- und angeregten Zustand ähnlich sind. Die Quenchkonstante, die für $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ erhalten wird, ist mit derjenigen für die Referenzsubstanz 2 identisch. Dementsprechend erfolgt der erste Elektronentransfer im supramolekularen Triaden-Donor-Komplex nur zum ersten Acceptor (V_1^{2+}), wobei das Redoxprodukt $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ gebildet wird.
- [15] Man beachte, daß, obwohl bei 75% der angeregten Triade im Verband Elektronentransfer erfolgt, nur 40% des Photoprodukts $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$ über die langsame Route des intermolekularen Komplexes $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ rekombinieren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das primäre Redoxprodukt $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ ist. In dieser Zwischenstufe ist der Donor 3 nur schwach an der Triade gebunden, da eine der beiden den Komplex stabilisierenden Bipyridineinheiten reduziert ist. Die Dissoziation des Komplexes wird zur Konkurrenzreaktion zum intermolekularen vektoriellen Elektronentransfer, wodurch der supramolekulare Komplex wieder stabilisiert wird. Die Anreicherung von $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ wird also durch die Dissoziation des Komplexes $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ verursacht. Diese konkurriert mit dem intramolekularen Elektronentransfer, bei dem die stabile Zwischenstufe $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ gebildet wird (Schema 3).
- [16] I. Willner, Y. Eichen, M. Rabinovitz, R. Hoffmann, S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 637.
- [17] C. S. Wilcox in *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, New York, **1991**.

Ein mikroporöses Titanaluminiumsilicat ETAS-10, in dem die Al- und Ti-Atome einander ausweichen**

M. W. Anderson*, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira und J. Rocha

Kürzlich wurde die Struktur des mikroporösen, kristallinen Titansilicats ETS-10 aufgeklärt, die stark fehlgeordnet ist^[1, 2]. Das Gerüst läßt sich als zwei verwachsene Endglied-Strukturen beschreiben, die als Polymorph A und B bezeichnet werden und die beide eine dreidimensionale, aus Zwölfringen aufgebaute Struktur aufweisen. Polymorph A kristallisiert in einer chiralen Raumgruppe und enthält wie Zeolith- β einen spiralförmigen Kanal. Daher ist ETS-10 ein sehr interessantes, neues, mikroporöses Material mit großen Poren und einer von Zeolithen abweichenden chemischen Zusammensetzung.

[*] Dr. M. W. Anderson, A. Philippou
Department of Chemistry, UMIST
PO Box 88, GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Telefax: Int. + 61/236-7677
Z. Lin, A. Ferreira, J. Rocha
Department of Chemistry, University of Aveiro
P-3800 Aveiro (Portugal)

[**] Wir danken der Europäischen Kommission, die A. F. durch das Joule-II-Programm gefördert hat, der Shell für die Unterstützung von A. P. und dem Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC).

Die Struktur von ETS-10 enthält eckenverknüpfte TiO_6 -Oktaeder und eckenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder. Es ergibt sich ein anionisches Gerüst, in dem jedes Ti^{IV} -Zentrum eine zweifach negative Ladung hervorruft. Diese Ladung wird durch Kationen, die nicht Teil des Gerüsts sind, kompensiert, im Falle von ETS-10, das nach der beschriebenen Methode hergestellt wurde, durch Na^+ - und K^+ -Ionen. Offensichtlich sind die K^+ -Ionen die wichtigste Komponente, die die Synthese in Richtung ETS-10, und nicht zu einer anderen Titansilicat-Phase steuert. Die wasserfreie Formel von ETS-10 ist $\text{M}_{2/m}^+ \text{TiSi}_5\text{O}_{13}$, wobei M ein Kation der Ladung m ist. Die Kationendichte in ETS-10 entspricht in etwa der von Zeolithen mit einem Si/Al-Verhältnis von 2,5, also Zeolith Y. ETS-10 ist somit sowohl für Kationenaustauschprozesse als auch für die Katalyse eine potentiell interessante Verbindung. Im Hinblick auf die Katalyse resultieren aus der hohen Gerüstladung und der Fähigkeit zum Kationenaustausch einerseits basische Eigenschaften. Andererseits könnten saure Eigenschaften durch die Bildung von verbrückenden Hydroxygruppen $\text{Ti}(\text{OH})\text{-Si}$ hervorgerufen werden. Um die sauren Eigenschaften weiter zu erhöhen, könnte Aluminium in die Si-Tetraederplätze eingebaut werden, wodurch zeolithartige Acidität erzeugt würde. Über die Bildung von ETAS-10 (Engelhard-Titano-Alumo-Silicat) wurde bereits berichtet^[3, 4]. Wir haben eine Reihe unterschiedlicher ETAS-10-Proben synthetisiert und uns mit den Positionen der Al-Atome sowie allgemeinen Betrachtungen zu Titanaluminiumsilicaten beschäftigt.

Substituiert man tetraedrisch umgebene Zentren im Gerüst eines Zeolithen gegen Al-Atome, so resultiert eine negative Gerüstladung. Wegen dieser negativen Ladung und der damit verbundenen elektrostatischen Abstoßung versuchen die Al-Atome einander auszuweichen. Dieses Verhalten ist durch die Loewenstein-Regel beschrieben^[5]. Diese schließt Al-O-Al-Verknüpfungen aus und führt dazu, daß alle Al-Atome dieselbe chemische Umgebung, $\text{Al}(\text{4Si})$, aufweisen. Wenn die Loewenstein-Regel gilt, kann man aus ^{29}Si -Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Spektren von strukturell einfachen Zeolithen wie Zeolith Y das Si/Al-Verhältnis im Gerüst gemäß Gleichung (a) berechnen^[6]. Dabei ist $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ die integrale Intensität des Resonanzsignals der Siliciumatome, die über Sauerstoffbrücken an n Aluminium-Nachbarn gebunden sind.

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{0.25 \sum_{n=0}^4 n I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (\text{a})$$

Eine Konsequenz der Loewenstein-Regel ist, daß das kleinstmögliche Si/Al-Verhältnis 1 ist, d. h. sich die Silicium- und Aluminiumatome im Gerüst abwechseln (wie in Zeolith A und in Sodalith). Interessanterweise führt die Fehlordnung der Aluminiumatome in pyrolytisch hergestellten Ultramarinen mit Sodalithstruktur zur Verletzung der Loewenstein-Regel^[7]. In hydrothermal hergestellten Sodalithen wird die Loewenstein-Regel jedoch eingehalten. Wir haben nun untersucht, ob in Titanaluminiumsilicaten die „direkte“ Nachbarschaft von Aluminium- und Titanzentren möglich ist, d. h. Al-O-Ti-Einheiten vorliegen.

Abbildung 1 zeigt die Verknüpfung der Atome im Gerüst von ETS-10^[1]. Für die folgenden Überlegungen ist es unwichtig, welches der beiden Polymorphe betrachtet wird, ebenso die in ETS-10 auftretende Fehlordnung – in jedem Falle ist die lokale Umgebung der Tetraederplätze davon unbeeinflusst. In ETS-10 liegen nur zwei unterschiedliche chemische Umgebungen der Siliciumzentren vor, $\text{Si}(\text{3Si}, 1\text{Ti})$ und $\text{Si}(\text{4Si}, 0\text{Ti})$. Das Verhältnis dieser Umgebungen beträgt 4:1, wie man der Struktur in