

- Symp.* **1994**, 80, 157; für eine neuere Veröffentlichung siehe: e) K. J. Balkus, Jr., A. K. Khanmamedova, K. M. Dixon, F. Bedioui, *Appl. Catal. A* **1996**, 143, 159. Für eine neuere Kurzübersicht siehe: R. Murugavel, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 477.
- [2] a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Rahimian, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3859; b) I. E. Buys, T. W. Hambley, D. J. Houlton, T. Maschmeyer, A. F. Masters, A. K. Smith, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 309.
- [3] H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. Van Santen, *Chem. Commun.* **1997**, 331.
- [4] M. Busio, J. Jänchen, J. H. C. Van Hooff, *Microporous Mater.* **1995**, 5, 211.
- [5] J. Kärger, M. Petzold, H. Pfeifer, S. Ernst, J. Weitkamp, *J. Catal.* **1992**, 136, 283.
- [6] A. Corma, P. Estev, A. Martínez, *J. Catal.* **1996**, 161, 11.
- [7] Eine verwandte Strategie mit Enzymen in Molekularsieben vom MCM-41-Typ: J. F. Díaz, K. J. Balkus, Jr., *J. Mol. Catal. B Enzymes* **1996**, 2, 115.
- [8] a) J. Jänchen, M. Busio, M. Hintze, H. Stach, J. H. C. Van Hooff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 1731; b) C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- [9] K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature* **1994**, 370, 449.
- [10] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.

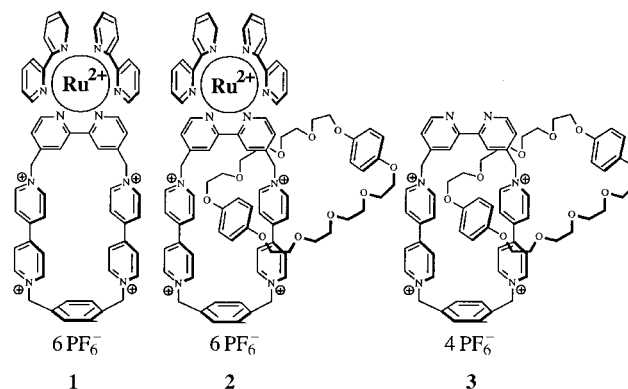
Künstliche Photosynthese: Nachahmung der Redoxasymmetrie*

Andrew C. Benniston,* Philip R. Mackie und Anthony Harriman*

Ein interessanter Aspekt des bakteriellen photosynthetischen Reaktionszentrums (RC) ist die Redoxasymmetrie der Cofaktoren: Die Chromophore sind in den sogenannten L- und M-Zweigen angeordnet, deren Umgebung durch homologe Proteine gebildet wird, doch der Elektronentransfer erfolgt nur entlang des L-Zweigs.^[1, 2] Daß der M-Zweig dabei offensichtlich völlig inaktiv ist, wird vor allem mit den unterschiedlichen effektiven Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums erklärt.^[3, 4] Eine geringfügig höhere Polarität in der Umgebung des L-Zweigs begünstigt den Elektronentransfer in dieser Richtung;^[5] in Mutagenesemodifizierten RC-Komplexen kann die Reaktion allerdings entlang des M-Zweigs stattfinden.^[6] Wir beschreiben hier ein

Modellsystem, das dem photosynthetischen RC-Komplex insofern ähnelt, als zwei chemisch identische, an den Donor gebundene Elektronenacceptoren wegen ihrer unterschiedlichen Umgebung verschiedene Reduktionspotentiale haben. Dieser Effekt wird erreicht, indem ein Kronenether als Elektronendonator eine der Acceptoreinheiten umhüllt. Dadurch wird verhindert, daß sich polare Lösungsmittelmoleküle dieser Einheit nähern und ihre Elektronenaffinität durch Charge-transfer-Wechselwirkungen vermindern können.

Das Bis(2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)-funktionalisierte Cyclophan **1**, das entsprechende [2]Catenan **2** und der freie Catenan-Ligand **3** wurden nach Standardmethoden synthe-



tisiert^[7] und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Bei **2** und **3**, wie auch bei analogen, nicht metallierten [2]Catenanen, ist ein elektronenarmes, tetrakationisches 4,4'-Bipyridinium-Cyclophan mit einem komplementären, makrocyclischen Elektronendonator verknüpft.^[8]

Von besonderer Bedeutung ist in dieser Arbeit die Asymmetrie der beiden 4,4'-Bipyridinium-Dikationen, die an den Metallkomplex im [2]Catenan **2** gebunden sind. Da in **2** keine interne „Sonde“ für dynamische ¹H-NMR-Messungen vorhanden ist, konnte die Geschwindigkeit, mit der sich der Polyethermakrocyclus zwischen den beiden dikationischen Einheiten bewegt, nicht ermittelt werden. Solche Untersuchungen waren hingegen für **3** in [D₆]-Aceton möglich; vor allem konnten die Veränderungen der Signale für die entarteten 6,6'-Protonen in der 2,2'-Bipyridineinheit über einen Temperaturbereich von 25 bis –60 °C verfolgt werden. Bei der Koaleszenztemperatur (*T_c* = –33 °C) wurde die Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses zu 88 s^{–1}, die Gibbs-Aktivierungsenergie zu 12.5 kcal mol^{–1} bestimmt. Die Geschwindigkeit des Positionswechsels bei der Koaleszenztemperatur, entsprechend einer Lebensdauer von ca. 11 ms, weist darauf hin, daß der Positionswechsel in **2** auf der Zeitskala des Elektronentransfers eingefroren ist.

Elektrochemische Untersuchungen an **2** in sauerstofffreiem Acetonitril ergaben, daß am Metallzentrum eine quasireversible Ein-Elektronen-Oxidation bei einem Halbstufenpotential *E*⁰ von 1.29 ± 0.02 V gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) stattfindet. Bei höheren Potentialen werden Oxidationspeaks für die außen- (*E*⁰ = 1.44 ± 0.02 V vs. SCE) und innenliegende (*E*⁰ = 1.73 ± 0.04 V vs. SCE) Hydrochinon-einheit des Kronenethers registriert. Beim Rücklauf liegen die

[*] Dr. A. C. Benniston, P. R. Mackie
Chemistry Department, University of Glasgow
Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 141/330-4888
E-mail: andrewb@chem.gla.ac.uk
Prof. A. Harriman
Laboratoire de Photochimie, E.C.P.M.
Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 388/416825
E-mail: harriman@chimie.u-strasbg.fr

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Glasgow, dem EPSRC, der Nuffield Foundation (ACB) und der Royal Society of London (AH) unterstützt. Wir danken für ein JWT-Jones-Reisestipendium (ACB) und die vom EPSRC finanzierten massenspektrometrischen Untersuchungen an der University of Swansea.

Peaks für die Reduktionen der außen- und innenliegenden Viologeneinheit bei $E^0 = -0.32 \pm 0.01$ bzw. -0.45 ± 0.01 V vs. SCE; es schließt sich ein Zwei-Elektronen-Übergang an ($E^0 = -0.85 \pm 0.03$ V vs. SCE), der der Bildung der neutralen Viologeneinheiten entspricht. Ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wurde beim nicht metallierten [2]Catenan **3** festgestellt und auch bei ähnlichen [2]Catenanen.^[8, 9] Die Redoxpotentiale der innen- und außenliegenden Viologeneinheiten unterscheiden sich erstens, weil beide Einheiten durch polare Lösungsmittelmoleküle unterschiedlich zugänglich sind, und zweitens wegen unterschiedlicher Wechselwirkungen mit den elektronenreichen Hydrochinoneinheiten. Beide Faktoren zusammen bewirken eine signifikante (130 meV) Redoxasymmetrie im [2]Catenan **2**. Beim Cyclophan **1** wird das Metallzentrum bei $E^0 = 1.29 \pm 0.02$ V vs. SCE oxidiert, während im 4,4'-Bipyridinium-Cyclophangerüst eine Ein-Elektronen-Reduktion bei $E^0 = -0.28 \pm 0.01$ V vs. SCE stattfindet.

Wegen der inhärenten Redoxasymmetrie des Catenans **2** könnte man in Hinblick auf die größere thermodynamische Triebkraft einen lichtinduzierten Elektronentransfer vom Metallzentrum auf die außenliegenden Viologeneinheiten erwarten. Um sicherzustellen, daß die Geschwindigkeit des Elektronentransfers bei der Hinreaktion tatsächlich von der Triebkraft abhängt, untersuchten wir zunächst den Komplex **1**. Bei einer Anregungswellenlänge von 565 nm wurde bei -196°C eine schwache, für den Metallkomplex charakteristische Lumineszenz festgestellt, bei Raumtemperatur allerdings nicht. Transientenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen bei 20°C ergaben, daß der durch Laseranregung erzeugte Triplettzustand des Ru^{II} -Komplexes eine Lebensdauer von nur 12 ± 2 ps hat; bei der Stammverbindung $\text{Tris}(2,2'\text{-Bipyridin})\text{ruthenium(II)}$ beträgt die Lebensdauer ca. 1 μs . Nach dem Zerfall des Triplettzustands lassen die Spektren eine Mischung aus dem Ru^{III} -Komplex und dem einfach reduzierten 4,4'-Bipyridinium-Cyclophan erkennen. Der Zerfall dieser Redoxintermediate verlief nach einer Kinetik erster Ordnung mit einer Lebensdauer von 35 ± 3 ps. Die Gesamtreaktion ist wegen der nahe beieinander liegenden Reaktionszentren sehr schnell; ähnliches wurde auch von Mallouk et al.^[10] für einen ähnlichen Komplex berichtet, der allerdings nicht Bestandteil eines Cyclophans war.

Die Energie des Triplettzustands des Metallkomplexes liegt nach Tieftemperatur-Emissionsmessungen bei ca. 1.90 eV. Daraus wurde die thermodynamische Triebkraft^[11] für die lichtinduzierte Reduktion der Viologeneinheiten in Acetonitril auf $\Delta G^0 \approx -0.36$ eV abgeschätzt, so daß die Reaktion wahrscheinlich im „normalen Marcus-Bereich“ liegt.^[12] Die Ladungsrekombination ist thermodynamisch bevorzugt ($\Delta G^0 \approx -1.60$ eV) und liegt vermutlich im „inversen Marcus-Bereich“. Diese Vermutungen wurden durch Messungen der Elektronentransfergeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion zwischen -30 und $+65^\circ\text{C}$ bestätigt. Die Aktivierungsenergien E_A von 0.070 ± 0.002 bzw. 0.010 ± 0.001 eV wurden aus den Arrhenius-Auftragungen für die Hin- und Rückreaktion des Elektronentransfers abgeleitet. Die Reorganisationsenergie λ für die Hinreaktion des Elektronentransfers wurde auf der Grundlage der Marcus-Theorie auf ca. 0.85 eV abgeschätzt [(Gl. (1)).^[12]

$$E_A = \left(\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \right) \quad (1)$$

Die Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion, k_{CS} , nicht jedoch die des Elektronentransfers, k_{CR} , hängt von der Polarität des umgebenden Lösungsmittels ab, die durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_s beschrieben wird. In sehr polaren Lösungsmitteln wie Propylencarbonat ($\epsilon_s = 62$) hat k_{CS} einen optimalen Wert von ca. 10^{11} s^{-1} , der aber mit abnehmender Lösungsmittelpolarität geringer wird (Abb. 1), bedingt durch

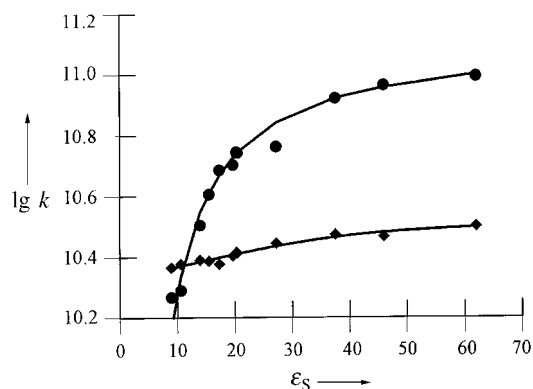


Abb. 1. Auswirkung der Dielektrizitätskonstante auf die Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers (●) und der nachfolgenden Ladungsrekombination (◆) bei **1** nach Laseranregung (565 nm). Verwendete Lösungsmittel (ϵ_s): Propylencarbonat (62), Dimethylsulfoxid (46), Acetonitril (37.5), Propionitril (27.2), Isobutyronitril (20.4), Butyronitril (20.3), Valeronitril (19.7), Hexannitril (17.3), 4-Methylvaleronitril (15.5), Octannitril (13.9), 1,2-Dichlorethan (10.6), Dichlormethan (8.9).

eingeschränkte Löslichkeit. Weil der Elektronentransfer aktivierungsabhängig ist ($-\Delta G^0 \approx 0.4 \lambda$), führen wir die geringere Geschwindigkeit auf eine kleinere thermodynamische Triebkraft in weniger polaren Lösungsmitteln zurück, in denen die Reaktanten und Produkte schwächer solvatisiert sind. Eine wichtige Schlußfolgerung aus diesen Untersuchungen ist, daß k_{CS} mit zunehmender Lösungsmittelpolarität und steigender Temperatur größer wird.

Ähnliche transientenspektroskopische Untersuchungen wurden am Catenan **2** durchgeführt, dessen elektronenarme Viologeneinheiten in Acetonitril unterschiedliche Reduktionspotentiale haben. Durch Laseranregung bildet sich sofort der angeregte Triplettzustand des Ruthenium(II)-Komplexes, der nach einer Kinetik erster Ordnung mit einer Lebensdauer von 17 ± 2 ps zerfällt. Der Zerfall findet, wie durch Transientenabsorptionsspektroskopie gezeigt wurde (Abb. 2), über einen Elektronentransfer zum benachbarten Cyclophan ($k_{\text{CS}} \approx 5.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) und anschließende Ladungsrekombination ($k_{\text{CR}} \approx 2.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) statt, durch die der Grundzustand wiederhergestellt wird. Die Redoxintermediate sind ca. 42 ± 4 ps stabil. Durch Messung der Elektronentransfergeschwindigkeit für die Hinreaktion in Acetonitril in Abhängigkeit von der Temperatur wurde eine Aktivierungsenergie für diesen Prozeß von 0.062 ± 0.002 eV ermittelt. Im Unterschied dazu verläuft die Ladungsrekombination, die im inversen Marcus-Bereich stattfinden muß ($\Delta G^0 \approx -1.6$ eV), nahezu aktivierungslos. Nach Gleichung 1 wird λ auf ca. 0.75 eV abgeschätzt, der Elektronentransfer für die Hinreaktion liegt demnach im

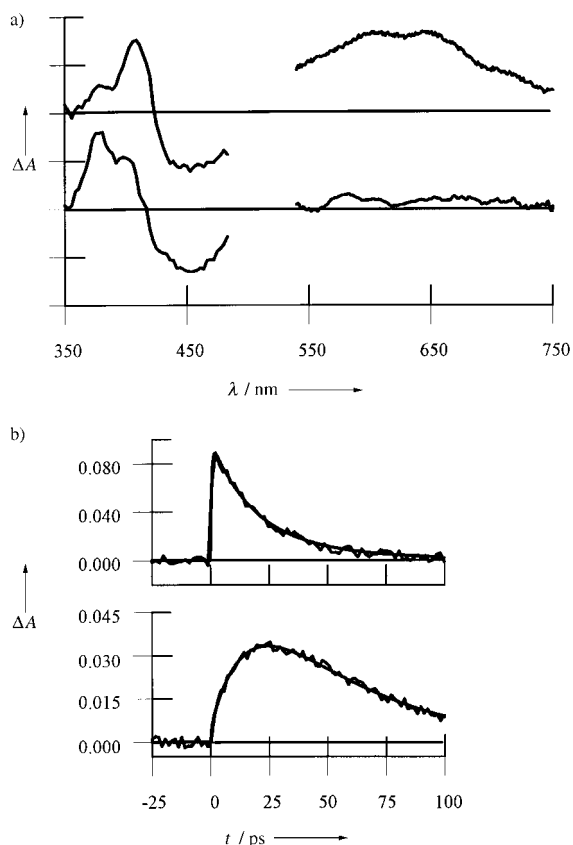


Abb. 2. a) Transientendifferenzabsorptionsspektren, aufgenommen 1 ps (untere Kurve) und 25 ps (obere Kurve) nach der Laseranregung von **2** in Acetonitril bei 20 °C. b) Zerfallsprofile für die Bildung und den Zerfall des Ru(II)-Triplettzustands bei 370 nm (oben) und des Radikalionenpaares bei 620 nm (unten).

normalen Marcus-Bereich ($-\Delta G^0 \approx 0.4 \lambda$), in dem die Geschwindigkeit mit zunehmender Triebkraft ansteigt.

Folglich sollte der Elektronentransfer auf die außenliegende Viologeneinheit ($\Delta G^0 = -0.32$ eV) schneller ablaufen als der auf die innenliegende ($\Delta G^0 = -0.19$ eV). Unter der Voraussetzung, daß λ und das Matrixelement für die elektronische Kopplung bei beiden Viologeneinheiten identisch sind, würden sich die Geschwindigkeitskonstanten bei einer Redoxasymmetrie von 130 meV etwa um den Faktor Fünf unterscheiden. Der Elektronentransfer sollte demnach an den außenliegenden Viologeneinheiten zu ca. 85% zur Desaktivierung des angeregten Zustands beitragen. Dies ist allerdings nur eine vorläufige Hypothese, denn die beiden Viologeneinheiten lassen sich mit spektroskopischen Methoden nicht unterscheiden. Dennoch erscheint die Annahme vernünftig, daß durch die hier vorgeschlagenen Umgebungseffekte ein stark richtungsabhängiger Elektronentransfer hervorgerufen wird.

Experimentelles

Die Synthese von **1**, **2** und **3**, ausgehend vom leicht zugänglichen 4,4'-Bis(methylen-4,4'-bipyridinium)-2,2'-bipyridinbis(hexafluorophosphat), wur-

de bereits beschrieben.^[7] Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, und die Dielektrizitätskonstanten wurden der Literatur entnommen.^[13] Für alle Laserspektroskopischen Untersuchungen wurde mit 565 nm-Laserpulsen gearbeitet (0.3 ps, Nd-YAG-gepumpter Pyromethenfarbstofflaser), ähnlich wie in Lit.^[14] beschrieben. ¹H-NMR-Spektren: (360 MHz, CD₃COCD₃, 298 K).

1: Ausbeute: 64 mg, 70%. ¹H-NMR: $\delta = 6.15$ (s, 4H), 6.25 (s, 4H), 7.55–7.79 (m, 12H), 7.90 (s, 4H), 7.91–8.11 (m, 4H), 8.23 (m, 4H), 8.51 (d, 4H, $J = 6.2$ Hz), 8.70–8.85 (m, 6H), 9.33–9.55 (m, 8H); Fast-atom-bombardment (FAB)-MS (Nitrobenzoyl (NBA)/CH₃CN-Matrix): m/z : 1737 [M – PF₆]⁺, 1591 [M – 2PF₆]⁺, 1446 [M – 3PF₆]⁺.

2: Ausbeute: 40 mg, 68%. ¹H-NMR: $\delta = 3.45$ –3.48 (m, 4H), 3.61–3.63 (m, 8H), 3.69–3.72 (m, 8H), 3.79–3.85 (m, 12H), 3.93–4.10 (m, 4H), 6.10 (s, 4H), 6.23 (s, 4H), 6.26 (s, 4H), 7.57–7.73 (m, 4H, $J = 7.5$ Hz), 7.92–7.94 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 7.98 (s, 4H), 8.00–8.02 (d, 2H, $J = 5.3$ Hz), 8.02–8.22 (m, 10H), 8.23–8.31 (m, 4H, $J = 7.8$ Hz), 8.34–8.36 (d, 2H, $J = 5.7$ Hz), 8.82–8.87 (m, 6H), 8.98 (m, 4H), 9.34–9.36 (d, 4H, $J = 5$ Hz); Electrospray (ES)-MS (CH₃CN/H₂O/HCOOH): m/z : 661 [M – 3PF₆]³⁺, 460 [M – 4PF₆]⁴⁺, 339 [M – 5PF₆]⁵⁺.

3: Ausbeute: 100 mg, 20%. ¹H-NMR: $\delta = 3.46$ (m, 8H), 3.61 (m, 8H), 3.89–3.93 (m, 16H), 6.08 (s, 4H), 6.15 (s, 4H), 7.94 (m, 2H), 8.00 (s, 4H), 8.10–8.14 (2 × d, 8H, $J = 8$ Hz), 8.18 (m, 2H), 8.90–8.92 (d, 2H, $J = 5$ Hz), 9.27–9.29 (d, 4H, $J = 5.2$ Hz), 9.32–9.34 (d, 4H, $J = 7$ Hz); FAB-MS (NBA-Matrix): m/z : 1569 [M – PF₆]⁺, 1425 [M – 2PF₆]⁺, 1280 [M – 3PF₆]⁺, 1135 [M – 4PF₆]⁺.

Eingegangen am 31. Juli 1997 [Z10759]

Stichwörter: Catenane • Cyclophane • Elektronentransfer • Photochemie • Photosynthese • Ruthenium

- [1] J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 829.
- [2] R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 848.
- [3] O. El-Kabbani, C.-H. Chan, D. Tiede, J. R. Norris, M. Schiffer, *Biochemistry* **1991**, *30*, 5361.
- [4] H. Treutlein, K. Schulten, A. T. Brünger, M. Karplus, J. Deisenhofer, H. Michel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 75.
- [5] M. A. Steffen, K. Lao, S. G. Boxer, *Science* **1994**, *264*, 810.
- [6] B. A. Heller, D. Holten, C. Kirmaier, *Science* **1995**, *269*, 940.
- [7] a) A. C. Benniston, P. R. Mackie, A. Harriman, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3577; b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, *7*, 445, zit. Lit.
- [8] D. B. Amabilino, P.-L. Anelli, P. R. Ashton, G. R. Brown, E. Cordova, L. A. Godinez, W. Hayes, A. E. Kaifer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11 142.
- [9] P.-L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193.
- [10] E. H. Yonemoto, R. L. Riley, Y. L. Kim, S. J. Atherton, R. H. Schmehl, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8081.
- [11] Aus den Redoxpotentialen berechnet und bezüglich elektrostatischer Effekte korrigiert gemäß: J. Kroon, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, A. N. Oliver, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1358.
- [12] R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155. Siehe auch: G. Grampp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 691.
- [13] J. A. Riddick, W. B. Bunger in *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry Vol. II* (Hrsg.: A. Weissberger) Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [14] J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5679.