

Die als Kalottenmodell dargestellte und von Strukturformeln ihrer Edukte umgebene U-förmige Tetrad enthält als Chromophore eine Porphyrineinheit (P) und eine Methylviologeneinheit (MV²⁺). Die endständigen P- und MV²⁺-Einheiten sind lediglich um 10 Å getrennt. Photophysikalische Messungen er-

gaben, daß zwischen diesen Einheiten ein schneller Elektronentransfer (ET) stattfindet und daß der resultierende Charge-separated(CS)-Zustand gegenüber einer Ladungsrekombination bemerkenswert stabil ist. Weitere Einzelheiten beschreiben Paddon-Row et al. auf den folgenden Seiten.

Ein effizienter photoinduzierter Elektronentransfer in einer starren, U-förmigen Tetradie mit endständigen Porphyrin- und Viologen-Einheiten**

Katrina A. Jolliffe, Toby D. M. Bell,
Kenneth P. Ghiggino, Steven J. Langford und
Michael N. Paddon-Row*

Verbindungen, bei denen Donor- und Acceptorchromophore kovalent an starre, gesättigte Kohlenwasserstoffbrücken gebunden sind, liefern wichtige und grundlegende Einsichten in die Eigenschaften von weitreichenden intramolekularen Elektronentransfer(ET)-Prozessen.^[1] Beispielhaft konnten wir in unseren experimentellen Untersuchungen an Dyaden mit Norbornylbrücken zeigen, daß diese Brücken nicht nur als sehr starres Gerüst dienen, das die Chromophore in wohldefinierten Abständen und Orientierungen fixiert, sondern daß sie auch eine entscheidende Rolle bei der Ermöglichung des ET-Prozesses durch einen Superaustauschmechanismus oder durch Kopplung über die Bindungen spielen.^[1a, 2]

Kürzlich haben wir unsere Untersuchungen auf die Synthese von neuen, drei Chromophore enthaltenden Verbindungen wie **1** (Abb. 1) ausgedehnt, die in zwei starren, nicht

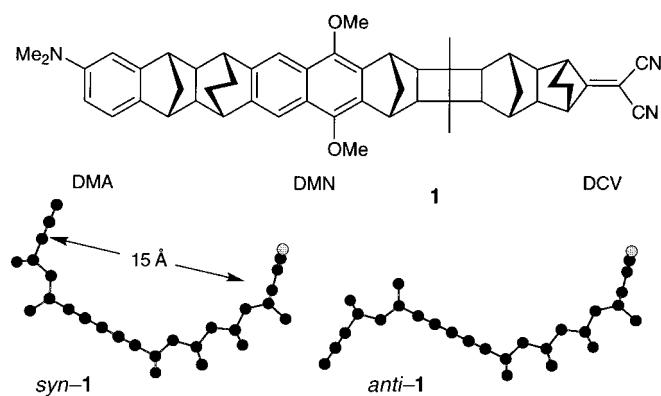


Abb. 1. Mit AM1 berechnete Strukturen des *syn*- und des *anti*-Diastereomers von **1**. Die Bezeichnungen *syn* und *anti* beziehen sich auf die Anordnung der Methano- und Ethanogruppen einer Brücke relativ zu denen der anderen Brücke. DMA = Dimethylaminobenzol, DMN = 1,4-Dimethoxynaphthalin, DCV = Dicyanovinyliden.

[*] Prof. M. N. Paddon-Row, Dr. K. A. Jolliffe, Dr. S. J. Langford
School of Chemistry, University of New South Wales
Sydney, NSW, 2052 (Australien)
Fax: (+61) 2-9385-6141
E-mail: m.paddonrow@unsw.edu.au

T. D. M. Bell, Prof. K. P. Ghiggino
School of Chemistry, University of Melbourne
Melbourne, Victoria 3052 (Australien)
Fax: (+61) 3-9347-5180

[**] M.N.P.-R. und K.P.G. danken dem Australian Research Council für die fortwährende Unterstützung dieser Forschung. Der australischen Regierung danken wir für die Verleihung des Australian Postgraduate Research Award an K.A.J. und T.D.M.B. sowie die Gewährung eines Australian Postdoctoral Fellowship für S.J.L. Wir möchten Herrn M. J. Shephard für die Berechnung der Struktur von **2·2PF₆** danken, Dr. M. L. Scudder für die Photographien und Dr. G. Wilson von der CSIRO Division of Molecular Sciences für die Unterstützung bei den Blitzlichtphotolyse.

ineinander umwandelbaren Diastereomeren *syn*- und *anti*-Formen vorliegen.^[3] Interessanterweise unterscheiden sich die Ladungsrekombinations(CR)-Geschwindigkeitskonstanten *k_{CR}* für die Charge-separated(CS)-Zustände (d.h. ⁺DMA-Brücke-DMN-Brücke-DCV⁻) der Isomere von **1**, die durch photoinduzierten ET (PET) entstehen, um mindestens eine Größenordnung für das *syn*- und das *anti*-Diastereomer (*k_{CR}^{syn}* > *k_{CR}^{anti}*).^[4] Dieses Verhalten ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß das *syn*-Diastereomer eine U-förmige Geometrie hat, bei der sich die endständigen Chromophore im Abstand von ca. 15 Å gegenüberstehen. Die Ausrichtung der Chromophore im *syn*-Diastereomer unterstützt einen solvensvermittelten CR-Prozeß, der im *anti*-Diastereomer nicht möglich ist.^[4]

Im Hinblick auf ein besseres Verständnis der Bedeutung solvensvermittelter ET-Prozesse entwerfen und synthetisieren wir und andere^[5] derzeit starre Verbindungen, die U-förmige Hohlräume mit unterschiedlichen Ausdehnungen haben. Hier beschreiben wir die Synthese und die photophysikalischen Eigenschaften der *syn,syn*-Tetradie **2·2PF₆** (Abb. 2).^[6] Diese Verbindung weist zahlreiche Besonderheiten auf, aufgrund derer sie für die Untersuchung von PET-Prozessen gut geeignet ist: 1. Die Porphyrin- und Methylviologen-Chromophore dienen als Mimetika für Redoxchromophore in biologischen ET-Prozessen. 2. Die Synthesestrategie für **2·2PF₆** folgt einem „Baustein“-Ansatz, bei dem mindestens zehn unterschiedliche Chromophortypen^[2, 7] verwendet werden können. 3. Am wichtigsten aber ist, daß bei der geometrieeoptimierten Struktur (AM1) von *syn,syn*-**2·2PF₆** der Porphyrin- und der Viologenchromophor annähernd parallel zueinander orientiert sind, in einem Abstand von ca. 10 Å. Die nahezu cofaciale Ausrichtung der beiden Chromophore bietet ausgezeichnete Möglichkeiten zur Erforschung der Rolle solvensvermittelter ET-Prozesse.

Die Synthese^[8] von Tetraden des Typs **2·2PF₆** ist über einen konvergenten Weg möglich (Schema 1), der über die Cycloaddition von Tetraenen wie **3**^[9] an Dienophile wie **4**^[7b, c, 10] und **5** führt. Dabei wird das Chinon **5** durch die Reaktion von **6**^[11] mit BBr₃ und anschließende Oxidation^[12] des entstandenen Hydrochinons (AgO/Ag₂O) gebildet. Erhitzt man das Tetraen **3** mit **4** (0.3 Äquiv.) unter Inertgas in Toluol unter Rückfluß, so entsteht das Monoaddukt **7** in fast quantitativer Ausbeute als Gemisch der nicht trennbaren Diastereomere. Daß kein Bisaddukt gebildet wurde, weist deutlich auf den Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten für die erste und zweite Cycloaddition hin.^[13] Dadurch wird die aufeinanderfolgende Reaktion von **3** (oder seiner Analoga) mit einer Reihe von Dienophilen möglich, wodurch viele Verbindungen mit vier Chromophoren zugänglich sind.

Das Addukt **7** wurde in zwei Stufen in ein Gemisch aus *syn*- und *anti*-**8** überführt. Durch präparative Dünnschichtchromatographie wurden reines *syn*- und *anti*-**8** im Verhältnis 70:30 erhalten. Zwar können wir keinem der beiden Stereoisomere mit absoluter Sicherheit die *syn*- oder *anti*-Konfiguration zuordnen, doch deuten Erkenntnisse, die aus ähnlichen Diels-Alder-Reaktionen^[3, 14] erhalten wurden, deutlich darauf hin, daß das Hauptisomer *syn*-konfiguriert ist. Das Dien *syn*-**8** wurde mit einem großen Überschuß des Chinons **5** (40 h/Δ/Ar/Toluol) unter Lichtausschluß erhitzt

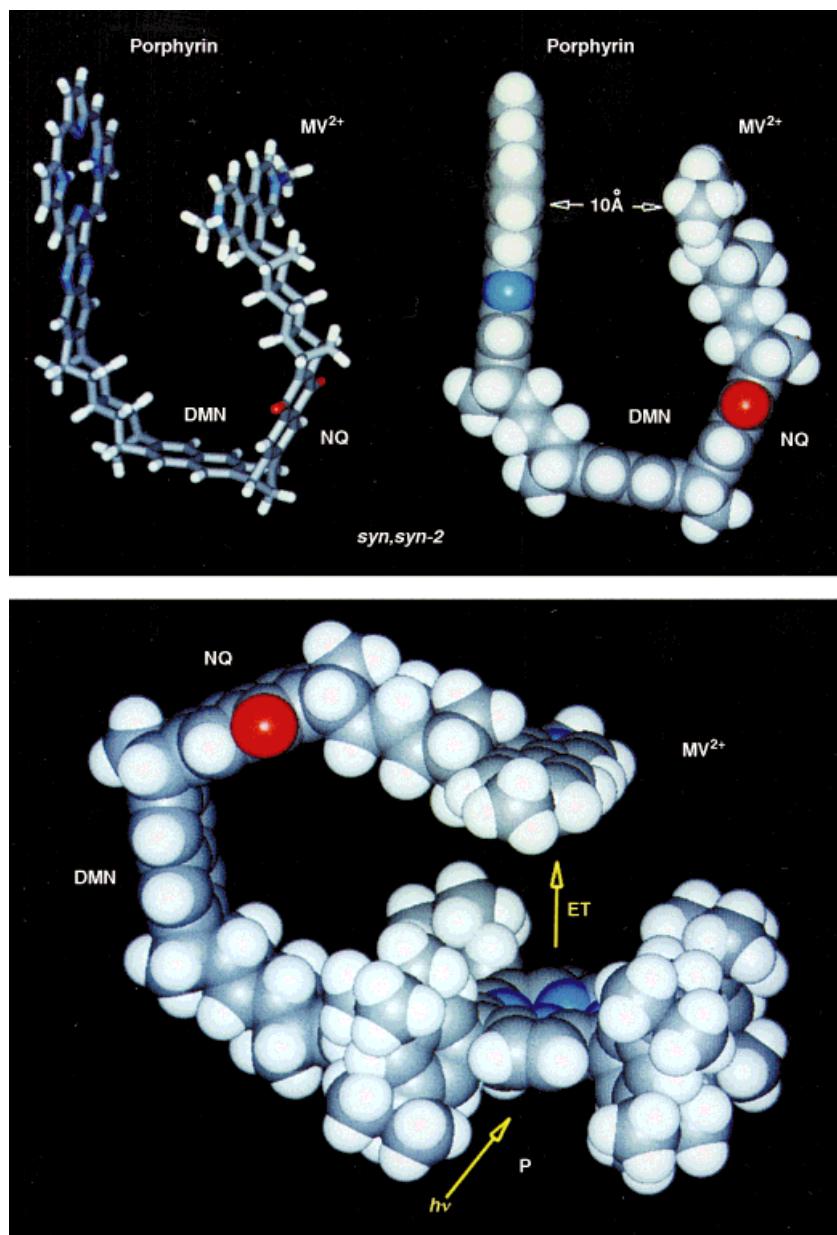
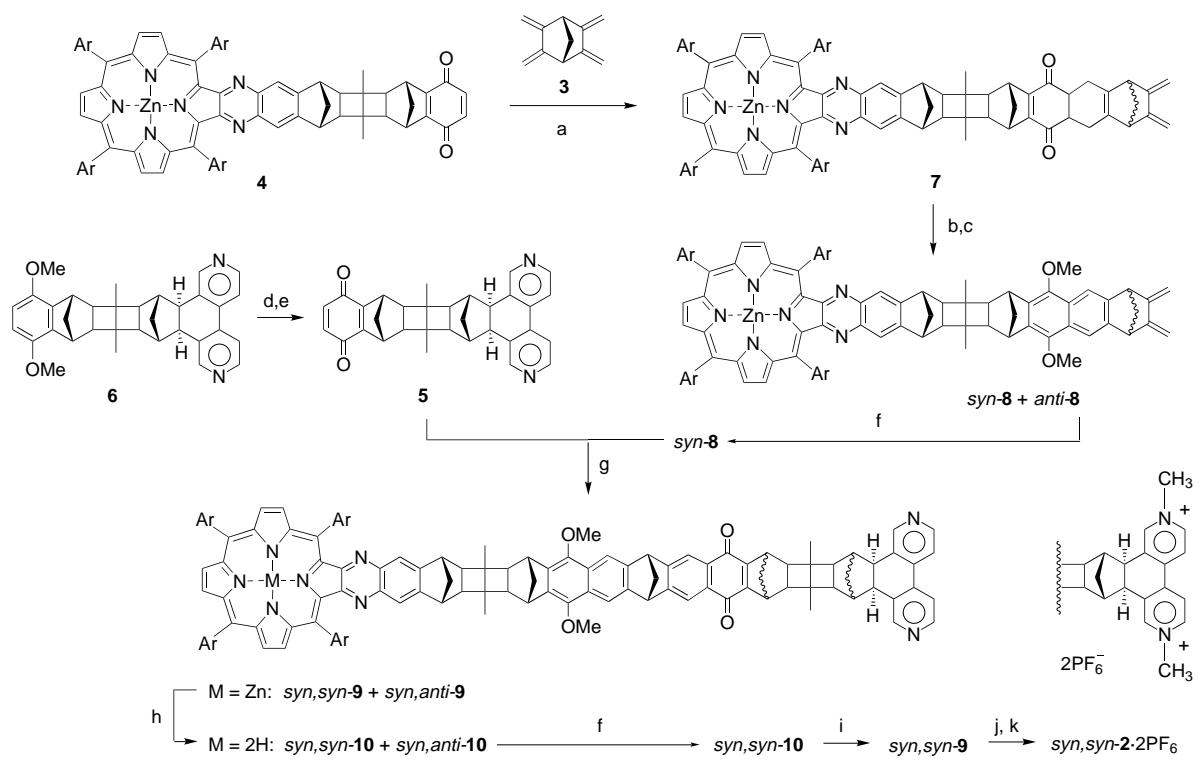


Abb. 2. Oben: Die mit AM1 berechnete Struktur von *syn,syn-2*·2PF₆ (metallfreie Base) lässt die fast parallele Anordnung der Porphyrin- und der Methylviologeneinheit erkennen. Die 3,5-Di-*tert*-butylphenyl- und die Methoxygruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Unten: Eine mögliche Orientierung der *meso*-Arylgruppen in der Struktur von basischem *syn,syn-2*·2PF₆. MV = Methylviologen, NQ = Naphthochinon.

und lieferte direkt *syn,syn*- und *syn,anti*-**9**. Das neugebildete Diastereomerengemisch wurde nach Dekomplexierung des Zinkions (2 M HCl/CH₂Cl₂) säulenchromatographisch in *syn,syn*-^[15] und *syn,anti*-**10** getrennt. MALDI-Massenspektrometrisch wurde bei beiden Fraktionen ein Molekülpeak bei 2097 Masseneinheiten detektiert, in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für $[10+2]^+$ (MALDI = Matrix assisted laser desorption and ionisation). Nach Metallierung des Porphyrins *syn,syn-10* mit Zn(OAc)₂·2H₂O, Methylierung der Bipyridineinheit (MeI/MeCN/Δ) und Austausch des Gegenions (NH₄PF₆/wäßriges Me₂CO) wurde die gewünschte Tetrade *syn,syn-2*·2PF₆ in 72 % Ausbeute erhalten. Ein MALDI-MS-Spektrum von *syn,syn-2*·2PF₆ enthielt einen Molekülpeak bei 2188 Masseneinheiten, der der Molekülmasse von $[2-2\text{PF}_6]^+$ entspricht.

Hinweise auf einen PET von der Porphyrin- auf die Viologeneinheit erhielten wir aus zeitaufgelösten Fluores-

zenz- und Laserblitzlichtphotolyse-Untersuchungen. Die Fluoreszenzlebensdauer der Porphyrinemission von *syn,syn-2*·2PF₆ ($\tau = 330$ ps) war kürzer als die der Porphyrinmodellverbindung **11** ($\tau = 1.16$ ns; Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl). Dies deutet auf einen zusätzlichen strahlungslosen Prozeß in *syn,syn-2*·2PF₆ hin, der mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 3×10^9 s⁻¹ im Anschluß an die Photoanregung stattfindet. Die Laserblitzlichtphotolyse von **11** führte zu einer langlebigen transienten Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 500$ nm; $\tau \approx 400$ µs), die auf die Bildung eines Tripletzustands durch Intersystem Crossing aus dem Singulettzustand des Porphyrins zurückzuführen ist. Das Transientenabsorptionspektrum von *syn,syn-2*·2PF₆ (Abb. 3) wies deutliche Unterschiede zu dem von **11** auf und enthielt weitere Banden im Bereich von 580–690 und 700–800 nm. Ein Vergleich mit dem Spektrum von chemisch reduziertem **12** ermöglichte die Zuordnung der Bande bei 580–690 nm zum Methylviologenradikal, MV⁺.



Schema 1. Synthese der Tetrad *syn,syn-2·2PF₆*. a) Toluol, 80 °C, 99%; b) K_2CO_3 , Me_2CO , MeI , 86%; c) DDQ, CH_2Cl_2 , 83%; d) BBr_3 , CH_2Cl_2 , 83%; e) AgO , Ag_2O , CH_2Cl_2 , 85%; f) Isomerentrennung; g) 7 Äquiv. 5, 40 h, Rückfluß, Toluol; h) 2 M HCl , CH_2Cl_2 , 60% über zwei Stufen; i) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, $MeOH$, $CHCl_3$; j) MeI , $MeCN$, Rückfluß; k) NH_4PF_6 , H_2O , Me_2CO , 72% über drei Stufen. DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon.

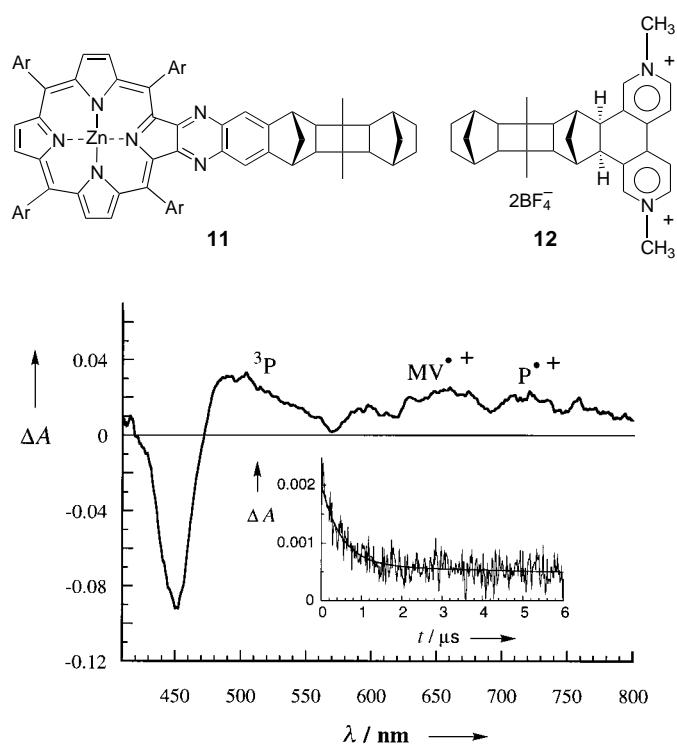


Abb. 3. Transientenabsorptionsspektrum von *syn,syn-2·2PF₆* in MeCN, 700 ns nach der Photoanregung aufgenommen, mit Zuordnung der absorbierenden Spezies. Im Einschub ist der Zerfall der transienten Absorption bei 650 nm gezeigt. Die Daten wurden über Gleichung (1) aus den Meßwerten erhalten; $\tau_1 = 500$ ns, $\tau_2 = 32$ μ s, $B/C = 2.33$.

$$\Delta A = B e^{(-t/\tau_1)} + C e^{(-t/\tau_2)} \quad (1)$$

Zu klären ist nun noch die transiente Absorption > 690 nm. In früheren Arbeiten über verknüpfte Donor-Acceptor-Moleküle auf Porphyrinbasis haben wir^[16a] und andere^[16c] die Absorption in diesem Spektralbereich dem Porphyrinradikalkation P^{+} zugeordnet. Somit liefern die Transientenabsorptionsspektren von *syn,syn-2·2PF₆* überzeugende Hinweise auf einen PET von lokal angeregtem Porphyrin P^* auf MV^{2+} . Die weitere Absorption bei 500 nm (Abb. 3) kann der restlichen Triplettbildung zugeordnet werden, wohingegen im Bereich der Soret-Bande des Porphyrins bei 450 nm ein starkes „Ausbleichen“ des Grundzustandes auftritt. Das Zerfallsverhalten des Transientenabsorptionsspektrums ist komplex. Die Analyse der Zerfallskinetik im Bereich der Radikalionenabsorption ergab zwei Komponenten (Einschub in Abb. 3). Der Beitrag der kürzeren Komponente überwiegt (ca. 70%) und fällt bei 650 nm und 710 nm mit einer Lebensdauer von 500 ns ($\pm 15\%$) ab, während die längere Komponente über einige zehn Mikrosekunden zerfällt!

Diese Resultate lassen erkennen, daß in *syn,syn-2·2PF₆* ein PET mit einer Quantenausbeute von 78% stattfindet und zur Bildung des ausgedehnten CS-Zustandes P^{+} -DMN-NQ- MV^{2+} führt. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Ladungstrennung und -rekombination ist größer als 1400. Die Beobachtung eines wirksamen ET von lokal angeregtem P^* auf MV^{2+} ist überraschend, obwohl der Prozeß nach Berechnungen^[17] stark exergonisch sein sollte (-0.77 eV), weil die P- und MV^{2+} -Chromophore sowohl im Raum (10 Å) als auch über das Bindungsgerüst (23 σ-Bindungen) weit voneinander entfernt sind. Drei Mecha-

nismen kommen für die festgestellte ET-Dynamik in Frage: 1. Ein direkter, solvensvermittelter ET von P^* auf MV^{2+} . 2. Ein direkter, bindungsvermittelter ET von P^* auf MV^{2+} über die Orbitale der Brücke und der DMN- und NQ-Einheiten. 3. Ein zweistufiger ET-Prozeß, bei dem zuerst ein bindungsvermittelter ET von P^* auf NQ eintritt und die CS-Zwischenstufe $P^* \{ \text{Brücke} \} \text{NQ}^{+}$ erzeugt, woran sich ein thermischer ET von NQ^{+} auf MV^{2+} anschließt. Beide Schritte sollten exergonisch sein, der erste um ca. 0.25,^[7h, 17] der zweite um ca. 0.52 eV^[17]. Die experimentellen Daten reichen nicht aus, um zwischen diesen Mechanismen zu entscheiden, aber der solvensvermittelte Mechanismus scheint plausibler als die beiden anderen zu sein.^[18] Weitere Untersuchungen werden derzeit durchgeführt, um den Mechanismus und die Ursache für die komplexe Zerfallskinetik der CS-Spezies zu klären.

Experimentelles

Die photophysikalischen Messungen wurden bei Raumtemperatur an MeCN-Lösungen durchgeführt, die durch wiederholtes Einfrieren, Pumpen und Auftauen gründlich entgast worden waren. Die Transientenabsorptionsspektren wurden mit einer Laserblitzlichtphotolyse-Apparatur untersucht, bei der die zweite harmonische Schwingung eines Nd-YAG-Lasers (Kontinuum) zur Photoanregung bei 530 nm verwendet wird. Intermediate wurden durch Absorption eines 5-mJ-Anregungspulses (Pulsbreite 7 ns) erzeugt und im rechten Winkel zur Anregung mit einer gepulsten 150 W-Hochdruck-Xenonlampe, einem Photomultiplier und einem digitalen Oszilloskop verfolgt. Zur Aufnahme von Transientenabsorptionsspektren wurde die Blitzlichtphotolyse-Apparatur (CSIRO Division of Molecular Sciences) mit einer Excimerlaser-Anregungsquelle (351 nm) und einem Gitterdiodenarray-optischen Multikanalanalysator-Detektor (Princeton Applied Research) ausgestattet.

syn,syn-10: Schmp. > 300 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.64$ (br. s, 2H), 0.45 (m, 1H), 0.52 (s, 6H), 0.92 (m, 1H), 1.11 (s, 6H), 1.34 (m, 1H), 1.41 (s, 18H), 1.46 (s, 18H), 1.54 (s, 36H), 1.60 (s, 2H), 1.63 (m, 1H), 1.70 (s, 2H), 1.75 (m, 1H), 1.79 (m, 1H), 1.83 (s, 2H), 1.90 (s, 4H), 1.97 (m, 1H), 2.03 (m, 1H), 2.28 (s, 2H), 2.66 (AB, 2H), 3.31 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.34 (s, 2H), 3.46 (s, 2H), 3.67 (s, 2H), 3.94 (s, 6H), 4.56 (s, 2H), 6.01 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.32 (s, 2H), 7.36 (t, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.67 (s, 2H), 7.82 (t, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.83 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.86 (m, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 8.12 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 8.18 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 8.86 (s, 2H), 9.03 (AB, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.8, 9.5, 31.8, 31.9, 34.9, 35.1, 40.0, 40.7, 40.8, 41.0, 42.8, 43.0, 43.5, 43.8, 48.4, 48.6, 50.5, 50.6, 51.0, 52.6, 62.0, 63.2, 113.4, 115.0, 118.1, 119.2, 120.6, 121.2, 122.4, 126.4, 126.8, 128.0, 128.1, 128.6, 129.4, 129.5, 130.5, 131.7, 133.8, 134.1, 135.4, 137.6, 139.6, 140.3, 140.6, 141.2, 144.7, 144.8, 145.7, 146.0, 148.4, 148.6, 148.8, 150.0, 150.7, 151.6, 152.6, 154.7, 155.8, 181.8; MALDI-MS: m/z : 2097 [M^{+2}]⁺.$

syn,syn-2 · 2 PF₆: Schmp. > 300 °C; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.68$ (s, 6H), 0.92 (m, 1H), 1.09 (m, 1H), 1.17 (s, 6H), 1.40 (s, 18H), 1.48 (s, 18H), 1.54 (s, 36H), 1.70 (m, 2H), 1.92 (m, 3H), 2.19 (m, 3H), 2.30 (s, 2H), 2.58 (AB, 2H), 3.09 (s, 2H), 3.32 (s, 2H), 3.60 (s, 2H), 3.75 (s, 2H), 3.92 (s, 6H), 4.15 (s, 6H), 4.69 (s, 2H), 7.55 (m, 4H), 7.73 (m, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.90 (m, 2H), 7.93 (m, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.97 (m, 2H), 8.07 (m, 6H), 8.86 (AB, 4H), 8.90 (br.s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 8.4, 8.8, 31.1, 31.3, 34.6, 34.7, 34.8, 40.7, 40.8, 40.9, 41.0, 42.8, 43.0, 43.6, 43.8, 47.9, 48.3, 49.6, 50.8, 50.9, 52.4, 61.1, 114.8, 118.0, 118.6, 120.3, 120.5, 121.1, 122.0, 123.7, 126.3, 127.7, 128.4, 128.9, 129.3, 131.1, 131.2, 131.5, 131.7, 135.0, 138.7, 139.6, 140.5, 141.5, 142.1, 142.3, 142.5, 144.6, 145.2, 147.9, 148.4, 148.6, 148.7, 148.8, 149.7, 149.8, 150.9, 152.1, 152.9, 156.3, 181.1; MALDI-MS: m/z : 2188 [$M - 2\text{PF}_6$]⁺.$

Ein eingegangen am 14. November 1997 [Z11160]

Stichwörter: Cycloadditionen · Elektronentransfer · Isomerie · Porphyrinoide · Superaustausch

- [1] a) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440; b) M. A. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767; c) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; d) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 18.
- [2] a) K. D. Jordan, M. N. Paddon-Row, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 395; b) M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan in *Modern Models of Bonding and Delocalization* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, New York, **1988**, Kap. 3; c) M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5355.
- [3] a) J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1641; b) J. M. Lawson, D. C. Craig, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3841.
- [4] a) J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, W. Schuddeboom, J. M. Warman, A. H. A. Clayton, K. P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13099; b) M. R. Roest, J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 536; c) M. R. Roest, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. M. Warman, J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1762.
- [5] a) K. Kumar, Z. Lin, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 243; b) J. N. H. Reek, A. E. Rowan, R. de Gelder, P. T. Beurskens, M. J. Crossley, S. de Feyter, F. de Schryver, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 361.
- [6] Die *syn,syn*- und *syn,anti*-Diastereomere sind über die Orientierung der äußeren Methanobrücken zur zentralen Methanobrücke definiert, die die DMN- mit der NQ-Einheit in **2 · 2PF₆** verbindet.
- [7] a) H. K. Patney, M. N. Paddon-Row, *Synthesis* **1986**, 326; b) M. Antolovich, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 783; c) M. Antolovich, P. J. Keyte, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, S. A. Jonker, J. M. Warman, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1933; d) A. Golka, P. J. Keyte, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7663; e) J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5032; f) D. Rothenfluh, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 639; g) P. T. Gulyas, S. J. Langford, N. R. Lokan, M. G. Ranasinghe, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3038.
- [8] Eine ausführliche Beschreibung der Synthese und der NMR-Untersuchung zur Begründung der Konfiguration wird in Kürze veröffentlicht werden: K. A. Jolliffe, G. Ball, S. J. Langford, A. M. Oliver, A. Salek, M. N. Paddon-Row, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] O. Pilet, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2563.
- [10] Verbindung **4** unterscheidet sich von der in der Literatur^[7b,c] beschriebenen dadurch, daß die *meso*-Phenylgruppen der Porphyrineinheit durch die lipophileren 3,5-Di-*tert*-butylphenylgruppen ersetzt wurden.
- [11] D. C. Craig, K. P. Ghiggino, K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3038.
- [12] G. Kaupp, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 182.
- [13] A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbuch, J.-L. Birbaum, P.-A. Carrupt, L. Schwager, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1136.
- [14] a) L. A. Paquette, A. G. Schaefer, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3642; b) G. Mehta, S. Padma, V. Pattabhi, A. Pramanik, J. Chandrasekhar, *ibid.* **1990**, *112*, 2942.
- [15] Interessanterweise enthält das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *syn,syn-10* ein Paar von Dubletts bei $\delta = 3.31$ und 6.01, das beim anderen Isomer nicht detektiert wurde. Auf der Grundlage von COSY- und TOCSY-Experimenten lassen sich diese Signale ringanellierte Bipyridinprotonen zuordnen. Die Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta > 2.5$) dieser Signale ist wahrscheinlich durch den intramolekularen Ringstrom im Porphyrin bedingt, was das Vorhandensein eines U-förmigen Hohlraums in diesem Molekül bestätigt. Diese Annahme ist vernünftig, zumal durch NOESY-Experimente NOEs zwischen den Signalen bei $\delta = 6.01$ und 3.31 und den inneren peripheren Protonen, den β -pyrroliischen Protonen sowie zahlreichen *tert*-Butyl-Protonen in der Porphyrineinheit nachgewiesen wurden. Die einzige andere Möglichkeit – eine intermolekulare Wechselwirkung – kann aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Dünnungsexperimenten ausgeschlossen werden: Verdünnungsexperimente an *syn,syn-10* (10^{-2} bis 10^{-5} M) ließen keine merklichen Unterschiede im NMR-Spektrum bzw. keine Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz erkennen.
- [16] a) T. D. M. Bell, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 223;

- b) K. P. Ghiggino, T. A. Smith, *Prog. React. Kinet.* **1993**, *18*, 375; c) D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15926.

[17] Die Gibbs-Energie (ΔG_{cs}) für PET kann mit dem semiempirischen Ansatz von Weller (A. Weller, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1982**, *133*, 93) abgeschätzt werden. Zur Berechnung von ΔG_{cs} für PET nach der Weller-Gleichung benötigt man die in MeCN ($\epsilon_s = 37.5$) gemessenen Redoxpotentiale des Donors (P) und Acceptors (MV^{2+}) ($E^{\text{ox}}(\text{D}) = 1.11$,^[16] $E^{\text{red}}(\text{A}) = -0.42 \text{ eV}$ ^[11]), die Singulett-Energie des niedrigsten angeregten Zustandes von P ($E_{00} = 2.01 \text{ eV}$ ^[16]), den räumlichen Abstand vom P-Zentrum zum MV^{2+} -Zentrum ($R_c = 10 \text{ \AA}$) und die effektiven Radien des Radikalionendonors und -acceptors ($r^+ \approx r^- = 4.5 \text{ \AA}$ ^[11]).

[18] Der zweite Mechanismus ist nicht begünstigt, weil P und MV^{2+} über 23 σ -Bindungen getrennt sind; eine Superaustauschkopplung über diese Bindungen sollte schwach sein. Der erste Schritt beim dritten Mechanismus umfaßt einen schwach exergonischen Prozeß über einen relativ großen Verknüpfungsabstand und sollte deshalb unwirksam sein. Beim ersten Mechanismus tritt ein solvensvermittelter ET zwischen Chromophoren auf, die ca. 10 \AA voneinander entfernt sind. Vorangegangene Experimente haben ergeben, daß dieser Mechanismus beim vorliegenden Abstand zwischen den Chromophoren effizient ist.^[3, 5]

Alternierende Ethen/Propen-Copolymerisation mit einem Metallocenkatalysator**

Margarete K. Leclerc und Robert M. Waymouth*

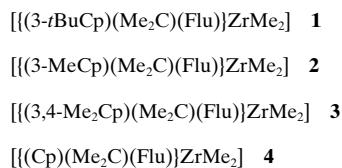
Metallocenkatalysatoren haben sich für den gezielten Aufbau von Polyolefinen mit definierter Struktur als geeignet erwiesen.^[1] Einblicke in den Reaktionsmechanismus der Polymerisation wurden durch Korrelation der Katalysatorstruktur mit der Struktur der resultierenden Polymere erhalten. So weist die syndiospezifische Propenpolymerisation mit Katalysatoren auf $[(Cp)(Me_2C)(Flu)]ZrCl_2$ -Basis deutlich auf einen Cossee-Mechanismus^[2] hin, bei dem von einer alternierenden Olefininsertion an enantiotopen Koordinationsstellen ausgegangen wird (Cp = Cyclopentadienyl, Flu = Fluorenyl).^[3] Die Einführung einer Methylgruppe am Cp -Ring in diesen Verbindungen hat eine aspezifische und eine isospezifische Koordinationsstelle zur Folge, so daß z. B. bei der Propenpolymerisation durch alternierende Insertion hemiisotaktisches Polypropylen erhalten wird;^[4-6] die Einführung der noch größeren *tert*-Butylgruppe führt zu isotaktischem Polypropylen.^[7, 8] Dies wird durch einen „Chain-skipping“-Mechanismus erklärt, bei dem die Polymerkette vor erneuter Olefininsertion aus der sterisch anspruchsvollen Koordinationsstelle zurück zur ursprünglichen springt,

[*] Prof. Dr. R. M. Waymouth, Dr. M. K. Leclerc
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305 (USA)
Fax: (+1) 650-725-0259
E-mail: waymouth@leland.stanford.edu

[**] Wir danken der Amoco Chemical Company und der National Science Foundation (NSF-CHE-9615699) für die Unterstützung dieser Arbeit. RMW dankt für die Verleihung des NSF Alan T. Waterman Award. Wir danken Amoco für die Durchführung der GPC-Analysen und Prof. W. Kaminsky für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

was zu Polyinsertionen an nur einer isospezifischen Koordinationsstelle führt.^[9]

Bei der Verwendung als Copolymerisationskatalysatoren unterscheiden sich Metallocene von Heterogenkatalysatoren dadurch, daß mit ihnen eine größere statistische Comonomerverteilung und homogenere Zusammensetzung der resultierenden Copolymeren erreicht wird.^[1] Darüber hinaus bieten Metallocene die Möglichkeit, Katalysatorsysteme für eine nichtstatistische Copolymerisation zu entwerfen. Wir beabsichtigten, Katalysatoren für eine alternierende Copolymerisation von Olefinen durch alternierende Insertion an verbrückten Cp-Fluorenylkomplexen^[3-8] zu entwerfen. Hier berichten wir über die Ethen/Propen-Copolymerisation (EP-Copolymerisation) mit den Katalysatorsystemen 2/MAO



und **3**/MAO (Abb. 1; MAO = Methylaluminoxan). Mit ihnen werden hochgradig alternierende Copolymerne (alt-EP) erhalten, die bis vor kurzem^[10, 11] nur durch Hydrierung von

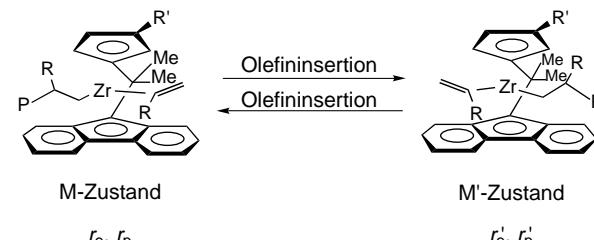


Abb. 1. Olefinpolymerisation mit **1**/MAO und **2**/MAO ($R' = t\text{Bu}$ bzw. Me), $R = \text{H}$, Me

Polyisopren oder 1,4-Poly(pentadien) zugänglich wären.^[12, 13] Soga et al. beschrieben kürzlich, daß mit *meso*-[$\{(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{C}(\text{MeInd})\}\text{ZrCl}_2$]/MAO-Katalysatorsystemen alternierende Ethen/Octen-Copolymere erhalten werden (Ind = Indenyl).^[14]

Die Copolymerisation von Ethen und Propen mit **1–3/MAO** als Katalysatorsystemen wurde bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen durchgeführt, und die Monomersequenz der Polymere wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch ermittelt. In Tabelle 1 sind die experimentellen Daten zusammengefaßt. Die mit dem Katalysatorsystem **1/MAO** erhaltenen Copolymeren weisen auch bei einem Ethengehalt von 44–51 % eine statistische Monomerverteilung auf, und auch bei gleichen Anteilen an Ethen und Propen werden EPE- und PEP-Triaden nicht bevorzugt gebildet.^[15] Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 sowie deren Produkt $r_1 r_2 = 0.51–0.57$ sind in der Größenordnung von denen, die für andere Metallocenkatalysatoren ermittelt worden sind.^[16, 17] Die berechneten Triadenverteilungen stimmen mit den experimentellen Daten nur nach dem Markov-Modell 2. Ordnung gut überein (Tabelle 2), bei Anwendung des Markov-Modells 1. Ordnung wird eine geringere Übereinstimmung erhalten.