

Informationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408348 angefordert werden.

Eingegangen am 27. Februar 1998 [Z 11528]

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse • Mikroporosität • Synchrotronstrahlung • Zeolithe

- [1] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, New York, **1996**.
- [2] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. M. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, *331*, 698–699.
- [3] M. D. Shannon, J. L. Casci, P. A. Cox, S. J. Andrews, *Nature* **1991**, *353*, 417–420.
- [4] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science* **1994**, *264*, 1910–1913.
- [5] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295–298.
- [6] a) S. I. Zones, in *Zeolites: Facts, Figures, Future* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 299–309; b) S. I. Zones, *Eur. Pat. Appl.* 231 018, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 179 456f]; c) der Indizierung mit TREOR90 zufolge weist die Verbindung die Raumgruppensymmetrie  $P2_1/n$  mit den Gitterkonstanten  $a = 13.13(1)$ ,  $b = 21.78(1)$ ,  $c = 13.75(1)$  Å und dem Winkel  $\beta = 102.61(6)^\circ$  auf.
- [7] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470–475.
- [8] C. Y. Chen, L. W. Finger, R. C. Medrud, P. A. Crozier, I. Y. Chan, T. V. Harris, S. I. Zones, *Chem. Commun.* **1997**, 1775–1776.
- [9] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 158–161.
- [10] G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 311–314.
- [11] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2939–2940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2823–2825.
- [12] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [13] R. J. Cernik, W. Clegg, C. R. A. Catlow, G. Bushnell-Wye, J. V. Flaherty, G. N. Greaves, I. Burrows, D. J. Taylor, S. J. Teat, M. Hamichi, *J. Synchrotron Rad.* **1997**, *4*, 279–268.
- [14] G. M. Sheldrick, SADABS und SHELX-97-Programmpaket, Göttingen, **1997**.

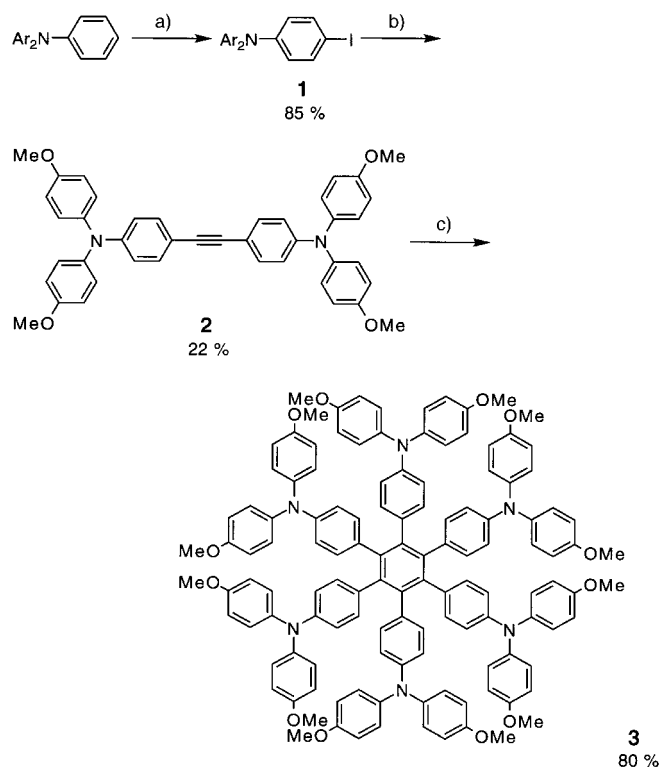
## Ein- und zweidimensionale Elektronentransfer-Prozesse in Oligo(triarylaminen) mit mehreren Redoxzentren\*\*

Christoph Lambert\* und Gilbert Nöll

Intramolekulare Elektronentransfer-Prozesse (ET) wurden intensiv an zweikernigen Übergangsmetallkomplexen untersucht;<sup>[1]</sup> organische Systeme, bei denen Donoren und Akzeptoren durch  $\sigma$ -Bindungsgerüste überbrückt sind, wurden

ebenfalls studiert, um biologische ET-Prozesse zu simulieren.<sup>[2]</sup> Weit weniger ist hingegen über rein organische Robin/Day-Klasse-II-Verbindungen<sup>[3]</sup> mit  $\pi$ -Bindungen enthaltenen Brücken sowie die damit verbundenen ET-Prozesse bekannt: So untersuchten Nelsen et al.<sup>[4]</sup> eine Reihe von Bis(hydrazin)phenylen-Radikalkationen und verwandte Systeme; Bonvoisin et al.<sup>[5]</sup> studierten *m*-Phenylen-überbrückte Triarylamine. Für diese Radikalkationen sind Intervallenz-Charge-Transfer(IV-CT)-Banden in den NIR-Spektren charakteristisch, die einem photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer zwischen zwei Redoxzentren zuzuordnen sind. Da die Kopplung von Redoxzentren über  $\pi$ -konjugierte Brücken von großer Bedeutung für das Design neuer optoelektronischer Materialien ist,<sup>[6]</sup> war es unser Ziel, grundlegende Elektronentransfer-Prozesse in einfachen symmetrischen  $\pi$ -Elektronensystemen zu untersuchen. Wir wählten  $\pi$ -Elektronensystem-überbrückte Triarylaminderivate aus, da Triarylamine wichtige Löchertransportkomponenten sind, die in organischen optoelektronischen Funktionseinheiten breite Anwendung finden.<sup>[7]</sup>

Durch zwei aufeinanderfolgende Hagihara-Kreuzkupplungen wurde das Tolanderivat **2** synthetisiert und daraus durch  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -Katalyse das entsprechende Trimer **3** (Schema 1).<sup>[8]</sup> Bei diesen Verbindungen sollte ein entarteter Elek-



Schema 1. Synthese von **2** und von **3**. Ar = 4-Methoxyphenyl. a)  $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{IPh/I}_2$ ; b) 1.  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ , 5 Mol-%  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , 2.5 Mol-%  $\text{CuI/Et}_2\text{NH}$ ; 2.  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$ ; 3. **1** + 5 Mol-%  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , 2.5 Mol-%  $\text{CuI/Et}_2\text{NH}$ . c)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{Dioxan}$ .

tronentransfer in der einfach bzw. dreifach oxidierten Form möglich sein. Beide Neutralverbindungen sind gelb, und die UV-Spektren ihrer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen enthalten starke Absorptionsbanden bei 373 (**2**) und 308 nm (**3**, mit einer Schulter

[\*] Dr. C. Lambert, Dipl.-Chem. G. Nöll  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg  
Fax: (+49) 941-943-4984  
E-mail: christoph.lambert@chemie.uni-regensburg.de

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für C. L.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Habilitationstipendium für C. L.) für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln sowie besonders Herrn Prof. J. Daub für die Unterstützung in Regensburg. Herrn C. Stadler danken wir für viele hilfreiche Diskussionen.

bei 330 nm). Das Cyclovoltammogramm (CV)<sup>[9]</sup> von **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthält zwei Wellen bei 200 und 340 mV (relativ zu Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>); Abb. 1), die zwei reversiblen

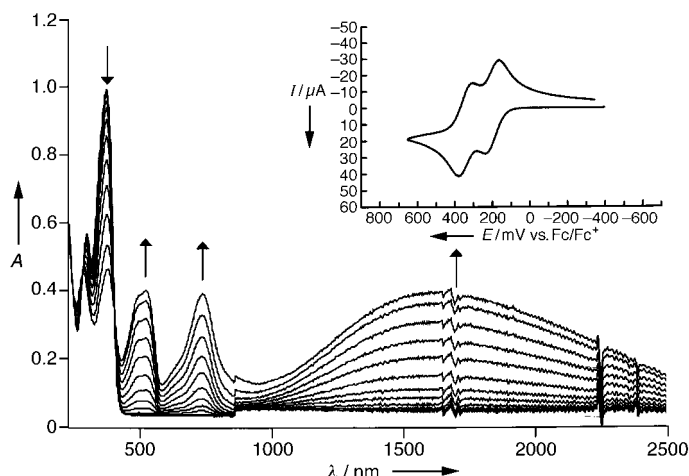


Abb. 1. Spektroelektrochemische Untersuchungen zur Oxidation von **2** zu **2**<sup>+</sup>. Einschub: Cyclovoltammogramm von **2**.

Oxidationen zuzuordnen sind. Dies entspricht einer Komproportionierungskonstante ( $K_{co} = 10^{\Delta E/0.059}$ ), wobei  $\Delta E$  die Differenz der beiden Oxidationspotentiale ist) von 236 und legt nahe, daß **2** eine Klasse-II-Verbindung ist.<sup>[1, 3]</sup> Im Unterschied dazu enthält das CV von **3** nur eine breite, unaufgelöste Welle mit dem Mittelpunkt bei 225 mV. Dieser reversible Oxidationsprozeß wurde durch Dünnschicht-Coulometrie mit 2,5-Bis(dicyanvinyl)furan als Referenz geeicht und enthält insgesamt sechs Elektronenübertragungen, was zu **3**<sup>6+</sup> führt.

Die UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung<sup>[10]</sup> von **2** ergab, daß bei der Oxidation zum Monokation **2**<sup>+</sup> neben einer Bande bei 734 nm, die charakteristisch für Triphenylamin-Radikalkationen ist,<sup>[11]</sup> eine zweite, sehr intensive Bande ( $\epsilon_{max} = 22300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) im NIR-Bereich bei 1620 nm ( $6180 \text{ cm}^{-1}$ , Abb. 1) auftritt. Wir schreiben diese Bande einem eindimensionalen IV-CT zu. Diese Bande verschwindet, wenn man **2**<sup>+</sup> weiter zu **2**<sup>2+</sup> oxidiert, während die Radikalbande bei 734 nm kontinuierlich größer wird.<sup>[11]</sup> Abbildung 2 zeigt eine Auftragung der Extinktionen der Radikalbande und der IV-CT-Bande gegen das angelegte

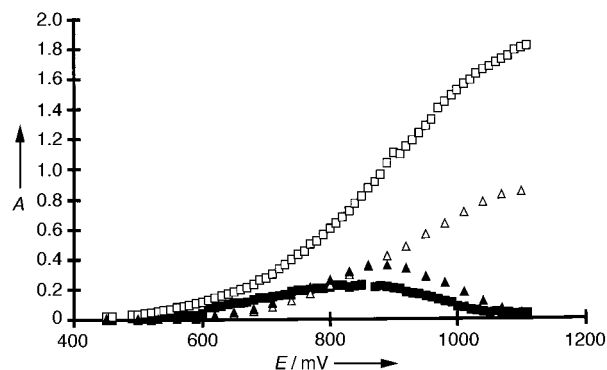
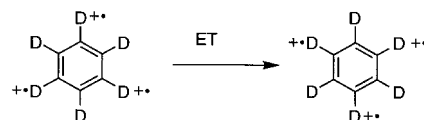


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion der Radikalbanden (**2**: Δ, **3**: □) und der IV-CT-Banden (**2**: ▲, **3**: ■) während der Oxidation vom Potential (relativ zu Ag/AgCl). Extinktion der IV-CT-Bande von **3** × 10.

Potential. Die Extinktion der IV-CT-Bande ist bei demjenigen Potential maximal, bei dem die Radikalbande halb so intensiv ist wie die des vollständig oxidierten **2**<sup>2+</sup>. Die IV-CT-Bande ist also ausschließlich **2**<sup>+</sup> zuzuordnen.

Die spektroelektrochemischen Messungen an **3** ergaben neben der Radikalbande bei 748 nm<sup>[11]</sup> eine IV-CT-Bande bei ca. 1390 nm ( $7200 \text{ cm}^{-1}$ ), die allerdings weniger intensiv ist (ca.  $5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Die Auftragung der Extinktionen der Radikalbande und der IV-CT-Bande gegen das Potential läßt wiederum erkennen, daß das Maximum der IV-CT-Bande bei dem Potential auftritt, bei dem die Radikalbande die halbe maximale Intensität aufweist. Obwohl auch die Spektren von **3**<sup>+</sup> und **3**<sup>5+</sup> IV-CT-Banden haben sollten, schreiben wir die beobachtete Bande hauptsächlich dem IV-CT im Triktion **3**<sup>3+</sup> zu, da dieser der intensivste sein sollte. AM1-CI-Rechnungen<sup>[12]</sup> zufolge ist der Grundzustand von **3**<sup>3+</sup> ein <sup>4</sup>A-Zustand. Es gibt zwei doppelt entartete (E) IV-CT-Zustände, die bei 1.556 und bei 1.584 eV liegen und mit dem Grundzustand durch kleine Oszillatorstärken verbunden sind ( $f = 0.092$  bzw. 0.181). Der zweidimensionale IV-CT ist in Schema 2 skizziert



Schema 2. Konzertierter zweidimensionaler Elektronentransfer in **3**<sup>3+</sup>. D = 4-[N,N-Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl.

und entspricht einem klassischen konzertierten Elektronentransfer. Nur 0.0008 eV über dem Quartett-Grundzustand befindet sich ein Dublett-E-Zustand. Dies bedeutet, daß bei Raumtemperatur sowohl der <sup>4</sup>A- als auch der <sup>2</sup>E-Zustand thermisch populiert sein kann. Der <sup>2</sup>E-Zustand ist mit vier angeregten <sup>2</sup>E- und vier <sup>2</sup>A-Zuständen verbunden, die zwischen 1.556 und 1.586 eV liegen. Die Oszillatorstärken dieser Zustände betragen insgesamt  $f = 0.24$ , was vergleichbar mit den angeregten <sup>4</sup>E-Zuständen ist ( $f = 0.27$ ). All diese Übergänge können zur beobachteten IV-CT-Bande von **3**<sup>3+</sup> beitragen.

Um die Linienformanalyse unter Annahme adiabatischer Bedingungen nach Hush<sup>[1, 13, 14]</sup> auf die beobachtete IV-CT-Bande von **2**<sup>+</sup> anzuwenden, wurden UV/Vis/NIR-Spektren von chemisch oxidiertem **2** (mit Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O in MeCN und SbCl<sub>5</sub> in allen anderen Solventien) in verschiedenen Lösungsmitteln bei Konzentrationen von ca.  $10^{-4}$ – $10^{-5} \text{ M}$  aufgenommen (Tabelle 1), da die aus den spektroelektrochemischen Untersuchungen erhaltenen Spektren durch Ionenpaarbildung aufgrund hoher Leitsalzkonzentration beeinflusst sind.<sup>[15]</sup> Hush zufolge kann die theoretische Halbwertsbreite einer Gauß-Glockenkurven-förmigen IV-CT-Bande aus  $\tilde{\nu}_{max}$  bei der Hochtemperaturgrenze (high-temperature limit, HTL) gemäß Gleichung (1) berechnet werden.<sup>[13]</sup> Wie für

$$\tilde{\nu}_{1/2} (\text{HTL}) = 47.94 \sqrt{\tilde{\nu}_{max}} \quad (1)$$

eine Klasse-II-Verbindung erwartet, ist der experimentell erhaltene Wert  $\tilde{\nu}_{1/2}$  in polaren Lösungsmitteln etwas größer (ca. 17%) als der theoretische HTL-Wert. Die Halbwertsbreite  $\tilde{\nu}_{1/2}$  nimmt hingegen in weniger polaren Lösungsmitteln ab, bis schließlich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sogar ein kleinerer Wert als

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von  $2^+$  in verschiedenen Lösungsmitteln.<sup>[a]</sup>

	$E_T^N$	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda/\lambda_v$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\max}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$V$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{1/2}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$g(\nu_v, T)$
$2^+/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.309	5710	16.3/4.5	22 300	3.1	3400	3620	0.94
$2^+/\text{PhCN}$	0.333	6490	18.5/4.5	–	–	4420	3860	1.15
$2^+/\text{EtCN}$	0.401	7370	21.1/4.5	–	–	5020	4120	1.22
$2^+/\text{DMF}$	0.404	7620	21.8/4.5	–	–	5140	4180	1.23
$2^+/\text{DMSO}$	0.444	7740	22.1/4.5	–	–	–	4220	–
$2^+/\text{MeCN}$	0.460	7990	22.8/4.5	14 100	3.4	4640	4290	1.08
$[\text{Fc-CC-Fc}]^+/\text{MeCN}^{[b]}$	0.460	7350	21.4/2.0	300–500	1.0	4000	4110	–

[a]  $E_T^N$ : normalisierte Dimroth-Reichardt-Lösungsmittelparameter.  $\tilde{\nu}_{\max}$ : Absorptionsmaximum.  $\lambda/\lambda_v$ : Gesamt-/innere Reorganisationsenergie.  $\epsilon_{\max}$ : Extinktionskoeffizient.  $V$ : Kopplungsenergie.  $\tilde{\nu}_{1/2}$ : beobachtete Halbwertsbreite.  $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ : theoretische Halbwertsbreite bei der Hochtemperaturgrenze.  $g(\nu_v, T)$ : Verhältnis von  $\tilde{\nu}_{1/2}/\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ . [b] Diferrocenylethin.<sup>[23]</sup>

$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$  erreicht wird. Die Energie der elektronischen Kopplung wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und MeCN nach Gleichung (2)<sup>[1, 13, 14]</sup>

$$V = \frac{0.0206}{d} (\epsilon_{\max} \tilde{\nu}_{1/2} \tilde{\nu}_{\max})^{1/2} \quad (2)$$

aus der IV-CT-Energie  $\tilde{\nu}_{\max}$  (= Reorganisationsenergie  $\lambda$ ), der beobachteten Halbwertsbreite  $\tilde{\nu}_{1/2}$  und aus dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$ <sup>[16]</sup> berechnet. Für den Abstand  $d$  zwischen den Redoxzentren verwendeten wir den mit AM1 berechneten N-N-Abstand (12.48 Å).<sup>[17]</sup>

Die Kopplungsenergie  $V$  beträgt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3.1 kcal mol<sup>-1</sup> und in MeCN 3.4 kcal mol<sup>-1</sup> (Tabelle 1), die Reaktion ist also stark adiabatisch. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der mit AM1 berechneten Differenz<sup>[5a]</sup> der Energien des HOMO und des HOMO – 1 ( $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{HOMO}-1} = 2V$ ;  $V_{\text{AM1}} = 3.8$  kcal mol<sup>-1</sup>) von  $2$ , die in erster Näherung der Kopplung in  $2^+$  entspricht. Der Koeffizient für die elektronische Mischung  $\alpha$  dient als Abschätzung für die Elektronendelokalisierung:  $\alpha = V/\tilde{\nu}_{\max}$ .<sup>[18]</sup> Mit  $\alpha = 0.19$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.15 in MeCN ist die Delokalisierung in  $2^+$  sehr viel stärker als in Diferrocenylethin ( $\alpha = 0.05$ ).<sup>[18]</sup> Die Reorganisationsenergie  $\lambda$  wurde näherungsweise in einen äußeren (solvensabhängigen,  $\lambda_s$ ) und einen inneren (vibronischen,  $\lambda_v$ ) Beitrag aufgeteilt, in dem die IV-CT-Energien in unterschiedlichen Lösungsmitteln gegen die normalisierten  $E_T^N$ -Parameter aufgetragen wurden (Tabelle 1).<sup>[19]</sup> Der Achsenabschnitt der linearen Regressionsanalyse ist 1600 cm<sup>-1</sup> (4.6 kcal mol<sup>-1</sup>), in guter Übereinstimmung mit der mit AM1 berechneten<sup>[20]</sup> inneren Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  von 4.5 kcal mol<sup>-1</sup>. Für  $3^+$  wurde eine ähnliche interne Reorganisationsenergie pro positiver Ladung (4.8 kcal mol<sup>-1</sup>) zu einem Drittel der gesamten inneren Reorganisationsenergie berechnet.<sup>[20]</sup>

Die Geschwindigkeit des adiabatischen, thermischen ET-Prozesses in MeCN wurde nach Gleichung (3) berechnet.<sup>[21]</sup>

$$k_{\text{th}} = \nu_v \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (3)$$

Der Kernfrequenzfaktor  $\nu_v$  wurde aus dem Verhältnis  $g(\nu_v, T)$  [Gl. (4)] zwischen der beobachteten IV-CT-Halbwertsbreite und der Halbwertsbreite bei der Hochtemperaturgrenze

$$\tilde{\nu}_{1/2} = g(\nu_v, T) \tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL}) \quad (4)$$

abgeschätzt (es wurde mit Ausnahme des Wertes für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel der Durchschnitt von 1.17 der in Tabelle 1

angegebenen Werte verwendet).<sup>[22]</sup> Wir erhielten einen Wert von 450 cm<sup>-1</sup>, der denen ähnlich ist, die für zweikernige Übergangsmetallverbindungen beschrieben wurden.<sup>[1]</sup>

Da  $V$  (3.4 kcal mol<sup>-1</sup>) in der Größenordnung von  $\lambda/4$  liegt, verwendeten wir  $\Delta G^* [= 2.8$  kcal mol<sup>-1</sup> für  $2^+$  in MeCN, siehe Gl. (5)] nach Sutin<sup>[21]</sup> für die Auswertung. Dies ergab verglichen mit den entsprechenden Werten für Übergangs-

$$\Delta G^* = (\lambda/4 - V + V^2/\lambda) \quad (5)$$

metallverbindungen<sup>[1]</sup> eine sehr große Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{th}} = 1.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  in MeCN und einen sogar noch größeren Wert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Obwohl der gesamte Formalismus und die zugrundeliegenden Annahmen sehr starke Näherungen sind, legt unsere Studie nahe, daß die ET-Geschwindigkeit in  $2^+$  extrem hoch ist. Dies liegt an der gegenüber der Reorganisationsenergie  $\lambda$  großen elektronischen Kopplung  $V$ . Diese starke Kopplung führt zu einem hohen Extinktionskoeffizienten der IV-CT-Bande [Gl. (2)], der sehr viel größer als in anderen anorganischen oder organischen Verbindungen ist ( $\epsilon = \text{ca. } 10^2 - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[1]</sup> Da es für die Anregung weder Spin- noch Symmetriebeschränkungen gibt, muß der Grund für den hohen Extinktionskoeffizienten eine starke Überlappung zwischen den Wellenfunktionen des Grundzustands und des angeregten Zustandes sein. Diese Annahme erscheint vernünftig, da  $2^+$  eine ziemlich niedrige interne Reorganisationsenergie aufweist. Beim Diferrocenylethin  $[\text{Fc-CC-Fc}]^+$  z. B. ist  $\tilde{\nu}_{\max}$  in MeCN ähnlich groß (21.4 kcal mol<sup>-1</sup>), aber  $\epsilon$  sehr klein (ca.  $500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), da  $V$  relativ klein ist (ca. 1 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[23]</sup>

Da die Kopplungsenergie  $V$  in erster Näherung unabhängig von der Lösungsmittelpolarität ist,<sup>[24]</sup> sollte es gemäß Gleichung (5) ein Grenzverhältnis von  $\lambda/V$  geben, bei dem  $\Delta G^*$  null wird und das System in eine Klasse-III-Verbindung mit delokalisierten Zentren übergeht. Dies ist für  $\lambda = 2V$  (= 6.8 kcal mol<sup>-1</sup> in MeCN) der Fall.<sup>[25]</sup> Da die innere Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  (ca. 4–5 kcal mol<sup>-1</sup>) sogar niedriger als  $2V$  ist, sollte  $2^+$  in der Gasphase oder in unpolaren Lösungsmitteln mehr einer Klasse-III-Verbindung ähneln, da sich hier die Gesamt-reorganisationsenergie  $\lambda$  der inneren Reorganisationsenergie  $\lambda_v$  annähert. Die Tatsache, daß  $\tilde{\nu}_{1/2}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kleiner als  $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$  ist, sowie die deutlichen höheren Werte für  $\epsilon$  und  $\alpha$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\epsilon = 22\,300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.19$ ) als in MeCN ( $\epsilon = 14\,100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.15$ ) stützen diese Annahme und rücken  $2^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an die Grenze zwischen Klasse II und Klasse III.<sup>[1, 26]</sup>

Das symmetrisch substituierte Tolanderivat  $2^+$  zeichnet sich durch eine sehr intensive, lösungsmittelabhängige IV-CT-Bande im NIR-Spektrum aus. Während die Ladung in den meisten zweikernigen Übergangsmetallverbindungen der Klasse II hauptsächlich an einem Metallatom lokalisiert ist,<sup>[1]</sup> ist die Ladung in  $2^+$  teilweise innerhalb einer Triphenylamin-Einheit delokalisiert. Da der Beitrag der Reorganisationsenergie um so höher ist, je stärker die Ladungsstörung bei der Anregung lokalisiert ist, führt die partielle Delokalisierung zu im Verhältnis zu  $V$  kleinen Werten für  $\lambda_v$  und  $\lambda_s$ . Der Elektronentransfer ist daher extrem schnell. Ein trimeres System  $3^{3+}$ , das  $2^+$  ähnelt, wurde ebenfalls untersucht und weist einen zweidimensionalen entarteten IV-CT auf.

Eingegangen am 18. Februar 1998 [Z11490]

**Stichwörter:** Amine • Cyclovoltammetrie • Elektronentransfer • Gemischtvalente Verbindungen • Semiempirische Rechnungen

- [1] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.
- [2] *Chem. Rev.* **1992**, 92, 369. Diese Ausgabe von *Chem. Rev.* beschäftigt sich mit Elektronentransferprozessen in biologisch relevanten Systemen.
- [3] M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, 10, 247. Robin und Day unterscheiden zwischen völlig unabhängigen Redoxzentren (Klasse I), schwach oder mäßig stark gekoppelten Redoxzentren (Klasse II) und stark gekoppelten/vollständig delokalisierten Redoxzentren (Klasse III).
- [4] a) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6313; b) *ibid.* **1997**, 119, 10213, zit. Lit.; c) *ibid.* **1998**, 120, 1924.
- [5] a) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auwaraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5052; Corrigendum: *ibid.* **1996**, 100, 18006; b) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auwaraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17079; c) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2106.
- [6] A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2817, zit. Lit.
- [7] P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [8] Die Verbindungen **2** und **3** wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie Mikroanalyse (**2**) oder Hochauflösungs-Massenspektrometrie (**3**) charakterisiert. Nach Einreichen dieser Veröffentlichung erfuhren wir von einem Patent, das die Synthese einer zu **3** ähnlichen Verbindung beschreibt: J. Shi, C. H. Chen, S. A. Van Slyke, C. W. Tang (Eastman Kodak), US-A 5554450, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 312133p].
- [9] Die Cyclovoltammetrie wurde mit einer konventionellen Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Pt-Scheibenelektrode und einer Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode in 0.1M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung durchgeführt. Interner Standard:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 250  $\text{mV s}^{-1}$ .
- [10] Die Cyclovoltammetrie-Lösungen wurden mit einer Spritze in eine spektroelektrochemische Zelle überführt; siehe J. Salbeck, I. Auerbach, J. Daub, *DEHEMA Monogr.* **1988**, 112, 177; J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 340, 169; J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2169.
- [11] a) F. A. Neugebauer, S. Bamberger, W. R. Groh, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2406; b) W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 577. Die Radikalbanden von  $2^+$  und  $3^{3+}$  treten bei fast derselben Wellenlänge (ca. 740 nm) auf wie die von  $2^{2+}$  und  $3^{6+}$ .
- [12] AM1-CI-Berechnungen wurden mit dem MOPAC93-Programmpaket (Fujitsu) durchgeführt. Die Geometrie von  $3^{3+}$  (die Methoxygruppen zur Vereinfachung nicht berücksichtigt) wurde auf dem UHF-Niveau als Quartett-Zustand optimiert, wobei die Geometrie auf  $D_3$ -Symmetrie beschränkt war. Diese Geometrie wurde für eine

CI-Rechnung verwendet, bei der drei doppelt besetzte und drei einfach besetzte Orbitale berücksichtigt wurden (Parameter: C.I. = (6,3), open(3,3)).

- [13] N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 135.
- [14] C. Creutz, M. D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A.* **1994**, 82, 47.
- [15] a) R. L. Blackburn, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1788; b) R. L. Blackburn, J. T. Hupp, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 150, 399.
- [16] Der Extinktionskoeffizient in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde aus den spektroelektrochemischen Daten berechnet, da die exakte stöchiometrische Oxidation nicht möglich war. Der Extinktionskoeffizient bei der höchsten IV-CT-Absorption während der Oxidation bezieht sich auf eine Konzentration  $c(2^+) = c(2)_0 \sqrt{K_{\text{CO}}}/(2 + \sqrt{K_{\text{CO}}})$  mit  $K_{\text{CO}} = 236$ .
- [17] Die Verwendung des N-N-Abstandes für  $d$  ist etwas ungenau, da die Ladung tatsächlich teilweise über die Phenylringe delokalisiert ist; siehe Lit.[5a].
- [18] M. J. Powers, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4393.
- [19] S. F. Nelsen, Y. Kim, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2045.
- [20] Wir wendeten die Methode von Nelsen et al. an, die auf AM1-UHF-Berechnungen basiert: S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 677.
- [21] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 441.
- [22] Der Kernfrequenzfaktor wurde numerisch aus  $g(\nu_s T) = 1.17$  mit  $g(\nu_s T) = \left[ \frac{h\nu_s}{2k_B T} \coth \frac{h\nu_s}{2k_B T} \right]^{1/2}$  bei 298 K berechnet; siehe Lit. [13].
- [23] Entnommen aus: S. F. Nelsen, H. Chang, J. J. Wolff, J. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12276; siehe auch Lit. [18].
- [24] M. E. Gress, C. Creutz, C. O. Quicksall, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1522.
- [25] N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1975**, 10, 361.
- [26] G. E. McManis, R. M. Nielson, M. J. Weaver, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1827.

## Stark positiver allosterischer Effekt bei der molekularen Erkennung von Dicarbonsäuren durch einen Cer(IV)-bis[tetrakis(4-pyridyl)-porphyrinat]-Doppeldecker\*\*

Masayuki Takeuchi, Tomoyuki Imada und Seiji Shinkai\*

In der Natur sind positive und negative allosterische Effekte dort allgegenwärtig, wo biologische Vorgänge einer effizienten, auf chemische oder physikalische Signale aus der Außenwelt reagierenden Steuerung bedürfen. Typische Beispiele<sup>[1–4]</sup> sind die kooperative Bindung von Sauerstoffmolekülen an Hämoglobin,<sup>[1]</sup> die Hexamerisierung des Arginin-Repressors<sup>[2]</sup> und ein kooperativer Effekt, der von der Konzentration von Arachidonsäure enthaltenden Phospholipiden abhängt, bei cytosolischer Phospholipase  $A_2$ .<sup>[3]</sup> Der solche biologischen Vorbilder imitierende Aufbau von allosterischen Systemen ist von großer Bedeutung für die Entwicklung künstlicher Rezeptoren, deren Komplexbil-

[\*] Prof. S. Shinkai, Dr. M. Takeuchi, Dr. T. Imada  
Department of Chemical Science and Technology  
Faculty of Engineering, Kyushu University  
Fukuoka 812 (Japan)  
Fax: (+81)92-642-3611  
E-mail: seijitcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Projekt „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“, Förder-Nr. 08CE2005).