

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 [Z11528]

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.* 231018, **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 $\beta = 102.61(6)$ ° 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 SHELLX-97-Programmpaket, Göttingen, **1997**.

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

Christoph Lambert* und Gilbert Nöll

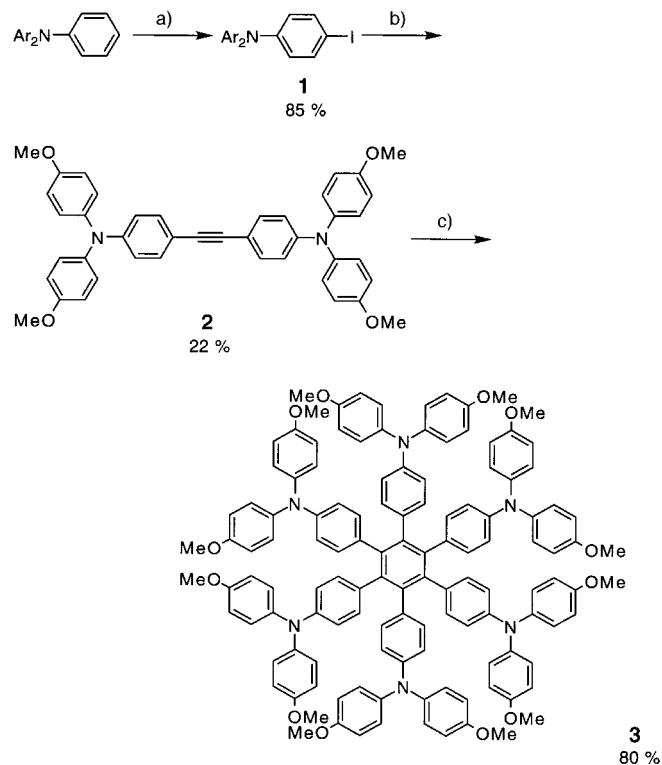
Intramolekulare Elektronentransfer-Prozesse (ET) wurden intensiv an zweikernigen Übergangsmetallkomplexen untersucht;^[1] organische Systeme, bei denen Donoren und Aczeptoren durch σ -Bindungsgerüste überbrückt sind, wurden

[*] 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.

ebenfalls studiert, um biologische ET-Prozesse zu simulieren.^[2] Weit weniger ist hingegen über rein organische Robin/Day-Klasse-II-Verbindungen^[3] mit π -Bindungen enthaltenen Brücken sowie die damit verbundenen ET-Prozesse bekannt: So untersuchten Nelsen et al.^[4] eine Reihe von Bis(hydrazin)phenylen-Radikalkationen und verwandte Systeme; Bonvoisin et al.^[5] studierten *m*-Phenylen-überbrückte Triarylamine. Für diese Radikalkationen sind Intervalenz-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 π -konjugierte Brücken von großer Bedeutung für das Design neuer optoelektronischer Materialien ist,^[6] war es unser Ziel, grundlegende Elektronentransfer-Prozesse in einfachen symmetrischen π -Elektronensystemen zu untersuchen. Wir wählten π -Elektronensystem-überbrückte Triarylaminderivate aus, da Triarylamine wichtige Löchertransportkomponenten sind, die in organischen optoelektronischen Funktionseinheiten breite Anwendung finden.^[7]

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).^[8] Bei diesen Verbindungen sollte ein entarteter Elek-



Schema 1. Synthese von **2** und von **3**. Ar = 4-Methoxyphenyl. a) $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{IPh}/\text{I}_2$. b) 1. $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$, 5 Mol-% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, 2.5 Mol-% $\text{CuI}/\text{Et}_2\text{NH}$; 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-% $\text{CuI}/\text{Et}_2\text{NH}$. 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 CH_2Cl_2 -Lösungen enthalten starke Absorptionsbanden bei 373 (**2**) und 308 nm (**3**), mit einer Schulter

bei 330 nm). Das Cyclovoltammogramm (CV)^[9] von **2** in CH_2Cl_2 enthält zwei Wellen bei 200 und 340 mV (relativ zu Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+); Abb. 1), die zwei reversiblen

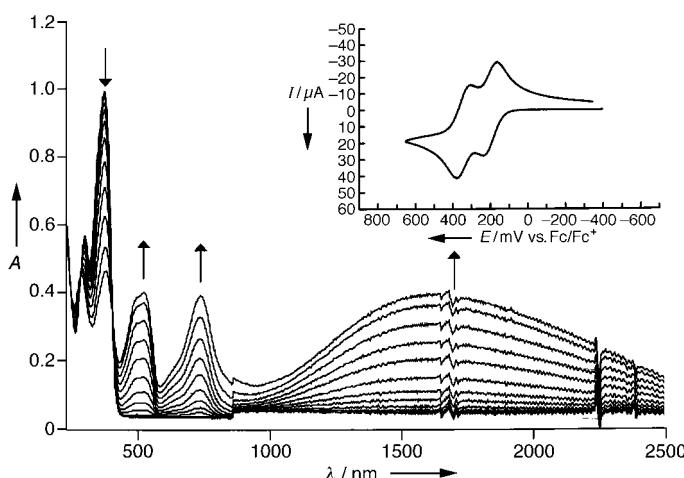


Abb. 1. Spektroelektrochemische Untersuchungen zur Oxidation von **2** zu **2⁺**. Einschub: Cyclovoltammogramm von **2**.

Oxidationen zuzuordnen sind. Dies entspricht einer Komproportionierungskonstante ($K_{\text{co}} = 10^{(\Delta E/0.059)}$), wobei ΔE die Differenz der beiden Oxidationspotentiale ist) von 236 und legt nahe, daß **2** eine Klasse-II-Verbindung ist.^[1, 3] 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 **3⁶⁺** führt.

Die UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchung^[10] von **2** ergab, daß bei der Oxidation zum Monokation **2⁺** neben einer Bande bei 734 nm, die charakteristisch für Triphenylamin-Radikalkationen ist,^[11] eine zweite, sehr intensive Bande ($\epsilon_{\text{max}} = 22\,300\,\text{M}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$) 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⁺** weiter zu **2²⁺** oxidiert, während die Radikalbande bei 734 nm kontinuierlich größer wird.^[11] Abbildung 2 zeigt eine Auftragung der Extinktionen der Radikalbande und der IV-CT-Bande gegen das angelegte

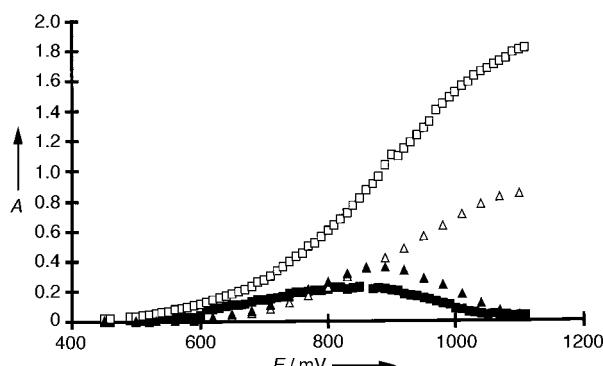
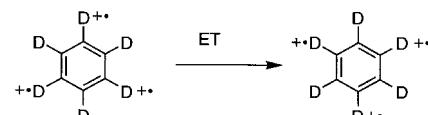


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion der Radikalbanden (**2**: △, **3**: □) und der IV-CT-Banden (**2**: ▲, **3**: ■) während der Oxidation vom Potential (relativ zu Ag/AgCl). Extinktion der IV-CT-Bande von 3×10 .

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 **2²⁺**. Die IV-CT-Bande ist also ausschließlich **2²⁺** zuzuordnen.

Die spektroelektrochemischen Messungen an **3** ergaben neben der Radikalbande bei 748 nm ($7200\,\text{cm}^{-1}$) eine IV-CT-Bande bei ca. 1390 nm ($5000\,\text{M}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$), 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⁺** und **3⁵⁺** IV-CT-Banden haben sollten, schreiben wir die beobachtete Bande hauptsächlich dem IV-CT im Trikation **3³⁺** zu, da dieser der intensivste sein sollte. AM1-CI-Rechnungen^[12] zufolge ist der Grundzustand von **3³⁺** ein ${}^4\text{A}$ -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. Konzenterter zweidimensionaler Elektronentransfer in **3³⁺**. $\text{D} = 4\text{-[N,N-Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}$.

und entspricht einem klassischen konzentrierten Elektronentransfer. Nur 0.0008 eV über dem Quartett-Grundzustand befindet sich ein Dublett-E-Zustand. Dies bedeutet, daß bei Raumtemperatur sowohl der ${}^4\text{A}$ - als auch der ${}^2\text{E}$ -Zustand thermisch populiert sein kann. Der ${}^2\text{E}$ -Zustand ist mit vier angeregten ${}^2\text{E}$ - und vier ${}^2\text{A}$ -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 ${}^4\text{E}$ -Zuständen ist ($f = 0.27$). All diese Übergänge können zur beobachteten IV-CT-Bande von **3³⁺** beitragen.

Um die Linienformanalyse unter Annahme adiabatischer Bedingungen nach Hush^[1, 13, 14] auf die beobachtete IV-CT-Bande von **2²⁺** anzuwenden, wurden UV/Vis/NIR-Spektren von chemisch oxidiertem **2** (mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in MeCN und SbCl_5 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.^[15] Hush zufolge kann die theoretische Halbwertsbreite einer Gauß-Glockenkurven-förmigen IV-CT-Bande aus $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ bei der Hochtemperaturgrenze (high-temperature limit, HTL) gemäß Gleichung (1) berechnet werden.^[13] Wie für

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

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_2Cl_2 sogar ein kleinerer Wert als

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von $\mathbf{2}^+$ in verschiedenen Lösungsmitteln.^[a]

	E_T^N	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm $^{-1}$]	λ/λ_v [kcal mol $^{-1}$]	ε_{\max} [M $^{-1}$ cm $^{-1}$]	V [kcal mol $^{-1}$]	$\tilde{\nu}_{1/2}$ [cm $^{-1}$]	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ [cm $^{-1}$]	$g(\nu_v, T)$
$\mathbf{2}^+/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.309	5710	16.3/4.5	22 300	3.1	3400	3620	0.94
$\mathbf{2}^+/\text{PhCN}$	0.333	6490	18.5/4.5	—	—	4420	3860	1.15
$\mathbf{2}^+/\text{EtCN}$	0.401	7370	21.1/4.5	—	—	5020	4120	1.22
$\mathbf{2}^+/\text{DMF}$	0.404	7620	21.8/4.5	—	—	5140	4180	1.23
$\mathbf{2}^+/\text{DMSO}$	0.444	7740	22.1/4.5	—	—	—	4220	—
$\mathbf{2}^+/\text{MeCN}$	0.460	7990	22.8/4.5	14 100	3.4	4640	4290	1.08
[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. λ/λ_v : Gesamt-/innere Reorganisationsenergie. ε_{\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.^[23]

$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ erreicht wird. Die Energie der elektronischen Kopplung wurde in CH_2Cl_2 und MeCN nach Gleichung (2)^[1, 13, 14]

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

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

Die Kopplungsenergie V beträgt in CH_2Cl_2 3.1 kcal mol $^{-1}$ und in MeCN 3.4 kcal mol $^{-1}$ (Tabelle 1), die Reaktion ist also stark adiabatisch. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der mit AM1 berechneten Differenz^[5a] der Energien des HOMO und des HOMO – 1 ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{HOMO}-1} = 2 V$; $V_{\text{AM1}} = 3.8$ kcal mol $^{-1}$) von **2**, die in erster Näherung der Kopplung in $\mathbf{2}^+$ entspricht. Der Koeffizient für die elektronische Mischung α dient als Abschätzung für die Elektronendelokalisierung: $\alpha = V/\tilde{\nu}_{\max}$.^[18] Mit $\alpha = 0.19$ in CH_2Cl_2 und 0.15 in MeCN ist die Delokalisierung in $\mathbf{2}^+$ sehr viel stärker als in Diferrocenylethin ($\alpha = 0.05$).^[18] Die Reorganisationsenergie λ wurde näherungsweise in einen äußeren (solvationsabhängigen, λ_s) und einen inneren (vibronischen, λ_v) Beitrag aufgeteilt, in dem die IV-CT-Energien in unterschiedlichen Lösungsmitteln gegen die normalisierten E_T^N -Parameter aufgetragen wurden (Tabelle 1).^[19] Der Achsenabschnitt der linearen Regressionsanalyse ist 1600 cm $^{-1}$ (4.6 kcal mol $^{-1}$), in guter Übereinstimmung mit der mit AM1 berechneten^[20] inneren Reorganisationsenergie λ_v von 4.5 kcal mol $^{-1}$. Für $\mathbf{3}^{3+}$ wurde eine ähnliche interne Reorganisationsenergie pro positiver Ladung (4.8 kcal mol $^{-1}$) zu einem Drittel der gesamten inneren Reorganisationsenergie berechnet.^[20]

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

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

Der Kernfrequenzfaktor ν_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 CH_2Cl_2 als Lösungsmittel der Durchschnitt von 1.17 der in Tabelle 1

angegebenen Werte verwendet).^[22] Wir erhielten einen Wert von 450 cm $^{-1}$, der denen ähnlich ist, die für zweikernige Übergangsmetallverbindungen beschrieben wurden.^[1]

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

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

metallverbindungen^[1] eine sehr große Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{th}} = 1.2 \times 10^{11}$ s $^{-1}$ in MeCN und einen sogar noch größeren Wert in CH_2Cl_2 . Obwohl der gesamte Formalismus und die zugrundeliegenden Annahmen sehr starke Näherungen sind, legt unsere Studie nahe, daß die ET-Geschwindigkeit in $\mathbf{2}^+$ extrem hoch ist. Dies liegt an der gegenüber der Reorganisationsenergie λ 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 ($\varepsilon = \text{ca. } 10^2 - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[1] 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 $\mathbf{2}^+$ eine ziemlich niedrige interne Reorganisationsenergie aufweist. Beim Diferrocenylethin [Fc-CC-Fc] $^+$ z.B. ist $\tilde{\nu}_{\max}$ in MeCN ähnlich groß (21.4 kcal mol $^{-1}$), aber ε sehr klein (ca. 500 M $^{-1}$ cm $^{-1}$), da V relativ klein ist (ca. 1 kcal mol $^{-1}$).^[23]

Da die Kopplungsenergie V in erster Näherung unabhängig von der Lösungsmittelpolarität ist,^[24] sollte es gemäß Gleichung (5) ein Grenzverhältnis von λ/V geben, bei dem ΔG^* null wird und das System in eine Klasse-III-Verbindung mit delokalisierten Zentren übergeht. Dies ist für $\lambda = 2 V$ (= 6.8 kcal mol $^{-1}$ in MeCN) der Fall.^[25] Da die innere Reorganisationsenergie λ_v (ca. 4–5 kcal mol $^{-1}$) sogar niedriger als 2 V ist, sollte $\mathbf{2}^+$ in der Gasphase oder in unpolaren Lösungsmitteln mehr einer Klasse-III-Verbindung ähneln, da sich hier die Gesamtorganisationsenergie λ der inneren Reorganisationsenergie λ_v annähert. Die Tatsache, daß $\tilde{\nu}_{1/2}$ in CH_2Cl_2 kleiner als $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ ist, sowie die deutlichen höheren Werte für ε und α in CH_2Cl_2 ($\varepsilon = 22 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 0.19$) als in MeCN ($\varepsilon = 14 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 0.15$) stützen diese Annahme und rücken $\mathbf{2}^+$ in CH_2Cl_2 an die Grenze zwischen Klasse II und Klasse III.^[1, 26]

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,^[1] 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 λ_v und λ_s . Der Elektronentransfer ist daher extrem schnell. Ein trimeres System **3³⁺**, das **2⁺** ähnelt, wurde ebenfalls untersucht und weist einen zweidimensionalen entarteten IV-CT auf.

Eingegangen am 18. Februar 1998 [Z11490]

Stichwörter: Amine • Cyclovoltammetrie • Elektronentransfer • Gemischvalente 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 Auweraer, 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 Auweraer, 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 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Mikroanalyse (**2**) oder Hochauflösungs-Massenpektrometrie (**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/CH₂Cl₂-Lösung durchgeführt. Interner Standard: Fc/Fc⁺; Vorschubgeschwindigkeit: 250 mVs⁻¹.
- [10] Die Cyclovoltammetri-Lösungen wurden mit einer Spritze in eine spektroelektrochemische Zelle überführt; siehe J. Salbeck, I. Auerbach, J. Daub, *DECHEMA 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 **3³⁺** treten bei fast derselben Wellenlänge (ca. 740 nm) auf wie die von **2²⁺** und **3⁶⁺**.
- [12] AM1-CI-Berechnungen wurden mit dem MOPAC93-Programmpaket (Fujitsu) durchgeführt. Die Geometrie von **3³⁺** (die Methoxygruppen zur Vereinfachung nicht berücksichtigt) wurde auf dem UHF-Niveau als Quartett-Zustand optimiert, wobei die Geometrie auf *D₃*-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. Blackbourn, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1788; b) R. L. Blackbourn, J. T. Hupp, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 399.
- [16] Der Extinktionskoeffizient in CH₂Cl₂ 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 $c(2^+) = c(2)_0 \sqrt{K_{CO}} / (2 + \sqrt{K_{CO}})$ mit $K_{CO} = 236$.
- [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 $g(\nu_v, T) = 1.17$ mit
$$g(\nu_v, T) = \left[\frac{\hbar \nu_v}{2 k_B T} \coth \frac{\hbar \nu_v}{2 k_B T} \right]^{1/2}$$
 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^[1-4] sind die kooperative Bindung von Sauerstoffmolekülen an Hämoglobin,^[1] die Hexamerisierung des Arginin-Repressors^[2] und ein kooperativer Effekt, der von der Konzentration von Arachidonsäure enthaltenden Phospholipiden abhängt, bei cytosolischer Phospholipase A₂.^[3] 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).