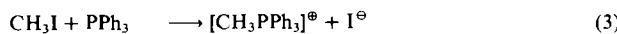
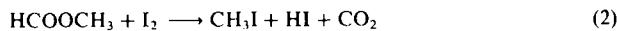


Tabelle I. Rhodium-katalysierte Bildung von Acetaldehyd aus Methylformiat.

| Nr. | Katalysator<br>[a]   | t<br>[h] | Umsatz<br>[Mol-%] | Produktselktivität [b] [Mol-%] | MeCHO | MeOH | MeCO <sub>2</sub> Me [c] |
|-----|--|----------|-------------------|--------------------------------|-------|------|--------------------------|
| 1   | RhCl <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O<br>LiI (1.86 mmol)  | 1        | 29.3              | 72.9                           | 20.0  | —    | 7.1                      |
| 2   | [Rh(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>LiI (1.86 mmol)   | 1        | 33.4              | 82.6                           | 15.6  | —    | 1.8                      |
| 3   | [RhCl(CO) <sub>2</sub> ]<br>LiI (1.86 mmol)  | 1        | 33.5              | 82.7                           | 14.0  | —    | 3.3                      |
| 4   | [Rh(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>I <sub>2</sub> (0.25 mmol)<br>PPh <sub>3</sub> (0.6 mmol)                   | 2        | 37.9              | 84.4                           | 1.6   | —    | 14.0                     |
| 5   | [Rh(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>I <sub>2</sub> (0.25 mmol)  | 15       | 26.0              | 15.4                           | 76.9  | —    | 7.7                      |
| 6   | [Rh(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>CH <sub>3</sub> I (0.3 mmol)  | 15       | 19.6              | 17.3                           | 63.8  | 11.2 | 7.7                      |
| 7   | [Rh(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>CH <sub>3</sub> I (0.5 mmol)<br>PPh <sub>3</sub> (0.6 mmol)                 | 1        | 16.5              | 66.1                           | 24.8  | —    | 9.1                      |
| 8   | [Rh(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>I <sub>2</sub> (0.25 mmol)<br>PPh <sub>3</sub> (0.6 mmol)<br>Toluol (50 mL) | 15       | 40                | 21                             | 3     | 75   | 1                        |
| 9   | [Rh(CO)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>LiI (1.86 mmol)<br>Pyrrolidon (50 mL)                                       | 2        | 75                | —                              | 100   | —    | —                        |
| 10  | RhCl <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O<br>LiI (1.86 mmol)<br>H <sub>2</sub> O (85 mmol)                                    | 2        | 49.6              | 49.6                           | 48.6  | —    | 1.8                      |

[a] Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben (Nr. 8 bis 10), mit 5 mL (81.2 mmol) Methylformiat in 50 mL N-Methylpyrrolidon in Gegenwart von 0.125 mmol Rhodium durchgeführt.  $p_{CO} = 80$  bar,  $T = 180^\circ C$ . [b] In flüssiger Phase. Die Gasphase enthielt CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>; das Stoffmengenverhältnis CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> lag typischerweise zwischen 1:10 und 1:5. [c] Ameisensäure, Methyliodid, Aceton, Ethanol, Butyraldehyd.

[CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>0</sup><sup>[7]</sup>) unabdingbar, denn ohne Iodid oder in Gegenwart von I<sub>2</sub> (Versuch Nr. 5) oder CH<sub>3</sub>I (Nr. 6) ist die Aktivität sehr gering. In diesen Fällen führt die Zugabe von Triphenylphosphan (Nr. 4 bzw. 7), das ein salzartiges Phosphoniumiodid bilden kann, zu einer solchen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, daß die Aktivitäten denen der LiI-Systeme vergleichbar werden. Auch Reaktionen in Gegenwart von HI werden durch Zusatz von PPh<sub>3</sub> beschleunigt. Die Entstehung eines salzartigen Iodids aus I<sub>2</sub> über die Zwischenstufe CH<sub>3</sub>I [Gl. (2)] ist anhand von Gleichung (3) verständlich (vgl. <sup>[8]</sup>).



Die Aktivität steigt mit der Iodidkonzentration, wobei aber die Selektivität bezüglich Acetaldehyd abnehmen kann.

Auch die Wahl des Lösungsmittels ist sehr wichtig; so beeinflußt der Einsatz von Pyrrolidon oder Toluol anstelle von N-Methylpyrrolidon sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit (sie sinkt stark) als auch die Selektivität bezüglich Acetaldehyd (Nr. 8 und 9).

Der für die Synthese von Essigsäure aus Methanol und CO angenommene Mechanismus dürfte sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf diese Reaktion übertragen lassen. Der erste Schritt besteht in der Spaltung von Methylformiat durch LiI<sup>[9]</sup> zur gleichen Zwischenstufe CH<sub>3</sub>I:



Die Beobachtung bei Nr. 10, daß die Reaktion in Gegenwart von Wasser keine Essigsäure liefert, schließt

CH<sub>3</sub>COI als Zwischenstufe aus. Weitere Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus sind im Gange.

Eingegangen am 20. November 1987 [Z 2506]

#### CAS-Registry-Nummern:

RhCl<sub>3</sub>: 10049-07-7 / [Rh(CO)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 13938-94-8 / [RhCl(CO)<sub>2</sub>]: 14523-22-9.

- [1] M. Röper, H. Loevenich, J. Korff, *J. Mol. Catal.* 17 (1982) 315; G. R. Steinmetz, T. H. Larkins, *Organometallics* 2 (1983) 1879.
- [2] J. Gauthier-Lafaye, R. Perron: *Methanol et Carbonylation*, Rhône-Poulenc Recherches, Paris 1986, S. 39.
- [3] M. Schrod, G. Luft, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 649.
- [4] R. Wegman, D. Busby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 332; *J. Mol. Catal.* 39 (1987) 261.
- [5] N. Isogai, DBP 2026031 (1971), Japan Gas Chemical Co.; F. P. Antoniades, US-Pat. 4 196 056 (1980), Chevron Research Co.
- [6] Jap. Pat. 59 104 329 (1982), Mitsubishi Gas Chemical Co.; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 191 141 h.
- [7] Die Aktivität nimmt in folgender Reihenfolge ab:  
[CH<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>]<sup>0</sup> > Li<sup>+</sup> ≈ Na<sup>+</sup> ≈ K<sup>+</sup>.
- [8] R. Solly, S. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* 1 (1969) 427.
- [9] M. Shiina, T. Hashimoto, *Yukagaku* 29 (1980) 901.

### Photochemie und Photophysik von Verbindungen mit zweiter Ligandsphäre: Die Lumineszenz des Addukts aus [Pt(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und Dibenzo[30]kron-10\*\*

Von Roberto Ballardini\*, Maria Teresa Gandolfi, Vincenzo Balzani\*, Franz H. Kohnke und J. Fraser Stoddart

Das rasch wachsende Angebot an synthetischen molekularen Rezeptoren<sup>[1]</sup> bildet die Grundlage für die Weiterentwicklung der supramolekularen Chemie<sup>[2]</sup>, d. h. der Chemie von Einheiten, die durch Assoziation von mindestens zwei einfachen Komponenten gebildet werden. Ein Trend zur Erforschung komplizierter chemischer Systeme zeigt sich nun auch auf photochemischem Gebiet; Fernziel der supramolekularen Photochemie<sup>[3]</sup> ist die Entwicklung molekularer Bausteine mit nutzbaren lichtinduzierten Funktionen. Mit Übergangsmetallkomplexen lassen sich supramolekulare Verbindungen z. B. durch Koordination in zweiter Sphäre erzeugen, d. h. man umschließt den Komplex mit einem entsprechenden Wirtmolekül<sup>[4]</sup>. Bis jetzt wurden allerdings nur wenige Untersuchungen zur Photochemie und Photophysik solcher Spezies veröffentlicht<sup>[5]</sup>. Wir berichten nun über die Lumineszenzeigenschaften des 1:1-Addukts aus [Pt(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und Dibenzo[30]kron-10<sup>[6a]</sup>; in diesem Addukt ist der Komplex weitgehend vom Kronenether umhüllt (Abb. 1)<sup>[4,6]</sup>.

[Pt(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> wurde als PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salz verwendet. In Acetonitril bei Raumtemperatur zeigt es eine strukturierte

[\*] Dr. R. Ballardini  
Istituto FRAE-CNR  
I-40126 Bologna (Italien)  
Prof. Dr. V. Balzani, Prof. Dr. M. T. Gandolfi  
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“  
Università degli Studi di Bologna  
I-40126 Bologna (Italien)  
Dr. F. H. Kohnke [\*], Dr. J. F. Stoddart  
Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

[+] Ständige Adresse:  
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica  
dell'Università di Messina  
I-98100 Messina (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche, Ministero della Pubblica Istruzione, Science and Engineering Research Council und durch den Nato Grant 937/86 gefördert. Wir danken Herrn G. Gubellini und Herrn L. Minghetti für technische Unterstützung.

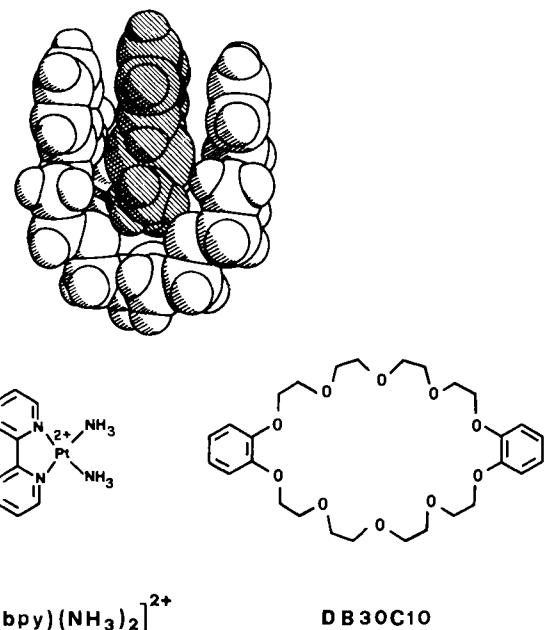


Abb. 1. Struktur des Addukts aus  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  und Dibenzo[30]kron-10 (DB30C10) im Kristall. bpy = 2,2'-Bipyridin (vgl. [6a]).

Lumineszenz ( $\lambda_{\max} = 488 \text{ nm}$ ) (Abb. 2), die einem angeregten ligandzentrierten Triplettzustand zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung basiert auf der starken Ähnlichkeit mit dem Phosphoreszenzspektrum von Bipyridin und dem Wert der Geschwindigkeitskonstante des Strahlungsübergangs bei 77 K ( $k = 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , berechnet aus der experimentell bestimmten Lebensdauer ( $25 \mu\text{s}$ ) und der Quantenausbeute der Lumineszenz (ca. 0.5 bei 77 K)).  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$ , das in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unlöslich ist, kann durch Zusatz von Dibenzo[18]kron-6 in Lösung gebracht werden. Das Lumineszenzspektrum dieser Lösung stimmt praktisch mit dem von  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  in Acetonitril überein.

In  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt Dibenzo[30]kron-10 eine Emissionsbande bei 308 nm ( $\tau < 20 \text{ ns}$ ), die der Fluoreszenz der *ortho*-Dialkoxy-Einheiten zugeordnet werden kann.

Das Addukt aus  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  und Dibenzo[30]kron-10 verwendeten wir entweder als schwachgelbe Kristal-

le<sup>[6a]</sup>, oder wir stellten es *in situ* durch Zugabe einer äquimolaren Menge von Dibenzo[30]kron-10 zu einer Suspension von  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  her. Beide Lösungen hatten die gleichen Eigenschaften. Wie schon früher berichtet<sup>[6]</sup>, stimmen die Absorptionsspektren des Addukts in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nicht ganz mit der Summe der Spektren der Einzelkomponenten überein. Insbesondere ist die Intensität der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption des bpy-Liganden bei 306 und 318 nm signifikant verringert, während die Intensität der Absorption oberhalb 325 nm verstärkt ist, was auf eine neue, breite Bande mit einem Maximum bei ca. 350 nm hindeutet.

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  weist das Addukt eine neue, breite, relativ schwache Lumineszenzbande auf ( $\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}$ , Abb. 2, Kurve a), während die Intensität der Lumineszenz bei 308 und 488 nm um mindestens 90% schwächer als die der Einzelkomponenten ist. Ein Vergleich der korrigierten Emissionsintensitäten bei 580 nm nach Anregung des Addukts bei 275 nm (Absorption von Dibenzo[30]kron-10), 318 nm (Absorption von  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ) und 350 nm (Absorption des Addukts) ergibt, daß das für die Emission maßgebliche Energieniveau in allen Fällen mit gleicher Effizienz besetzt ist (Fehlergrenze  $\pm 15\%$ ).

In  $\text{CH}_3\text{CN}$  zeigt das Emissionsspektrum des Addukts (Abb. 2, Kurve c) eine schwache Bande bei 580 nm und viel stärkere Banden bei 308 und 488 nm, d. h. das Addukt ist in  $\text{CH}_3\text{CN}$  weniger stabil als in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Diese Beobachtung ist in Einklang mit früheren Befunden, die aus Absorptionsmessungen abgeleitet wurden<sup>[6]</sup>. In  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Mischungen (1/1, v/v) sind die Banden bei 488 und 580 nm vergleichbar intensiv (Abb. 2, Kurve b).

Das Addukt aus  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  und Dibenzo[30]kron-10 hat demnach ähnliche Absorptionseigenschaften wie die Einzelkomponenten, weist jedoch völlig andere Lumineszenzeigenschaften auf, die von einem energetisch tiefliegenden „supramolekularen“ Niveau herrühren. Die Breite der Emissionslinie legt nahe, daß dieses Energieniveau durch einen Charge-Transfer-Übergang – wahrscheinlich von den  $\pi$ -elektronenreichen Dialkoxybenzol-Einheiten von Dibenzo[30]kron-10 in die leeren  $\pi^*$ -Orbitale von Bipyridin – besetzt wurde. Das bedeutet, daß die Lumineszenz von einem Triplett-Niveau ausgeht, das Gegenstück des angeregten Singulett-Zustands, der durch Charge-Transfer-Übergang (breite Absorption bei etwa 350 nm) zustandekommt. Prinzipiell sollte man die Energien dieser Niveaus, und damit die Absorptions- und Emissionseigenschaften des Addukts, durch entsprechende Substitution an den Benzol- oder an den Pyridinringen verändern können.

Eingegangen am 3. Dezember 1987 [Z 2522]

- [1] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2495, 7017; C. J. Pedersen, K. H. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84 (1972) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 16; b) J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2441; c) D. J. Cram, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1039; d) F. Vögtle, E. Weber (Hrsg.): *Host Guest Complex Chemistry/Macrocycles*, Springer, Berlin 1985.
- [2] J.-M. Lehn, *Science (Washington, D.C.)* 222 (1985) 849; *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
- [3] V. Balzani (Hrsg.): *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht 1987.
- [4] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 98 (1986) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 487.
- [5] a) V. Balzani, N. Sabbatini, F. Scandola, *Chem. Rev.* 86 (1986) 319; b) B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.* 99 (1987) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 266; B. Alpha, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *ibid.* 99 (1987) 1310 bzw. 26 (1987) 1266.
- [6] a) H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1051; b) H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *Isr. J. Chem.* 25 (1985) 15.

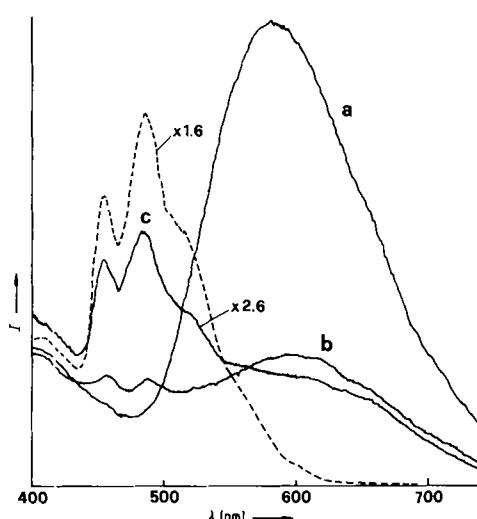


Abb. 2. Unterbrochene Linie: Emissionsspektrum von  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Durchgezogene Linien: Emissionsspektren des Addukts aus  $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  und Dibenzo[30]kron-10 in a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1, v/v) und c)  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Intensität  $I$  in willkürlichen Einheiten.