

- [9] Unter dem Einfluß von zwei Ylidgruppierungen am Phosphor werden P^{III} -Halogen-Bindungen ionisch [2, 15].
 - [10] Vergleiche dazu die Verlängerung von C-Halogen-Bindungen in cyclischen α -Halogenethern im Zusammenhang mit dem anomeren Effekt: A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, 1983, S. 37, 52.
 - [11] M. Yoshifuji in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 321–337.
 - [12] Während 1,3-Diphosphole bereits als eine gut untersuchte Verbindungsklasse gelten können, sind die Verbindungen **6** die ersten Beispiele für ein freies 1,2-Diphosphol; bislang ist dieses Ringsystem nur in der Koordinationsphäre von Fe synthetisiert worden und in Form von 1,2-Diphosphaferrocenen bekannt: L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, H.-G. Stammert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1293–1295; E. Niecke, D. Schmidt, *ibid.* 1991, 1659–1660.
 - [13] G. Jochum, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1117–1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1089–1091. Die Bildung von **6** wird hier noch nicht beschrieben.
 - [14] M. R. Mazières, K. Rauzy, J. Bellan, M. Sanchez, G. Pfister-Guillouzo, A. Senio, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1993, 76, 45–48.
 - [15] A. Schmidpeter, M. Thiele, *Angew. Chem.* 1991, 103, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 308–310.
 - [16] Vor kurzem wurde die Verknüpfung zweier Moleküle **7** unter formaler Hydridabspaltung in *para*-Stellung beobachtet: D. Hesse, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* 1992, 125, 833–834.

Synthese und nichtlineare optische Eigenschaften dritter Ordnung eines konjugierten Porphyrinpolymers**

Harry L. Anderson*, Simon J. Martin und
Donal D. C. Bradley*

Materialien mit großer optischer Nichtlinearität dritter Ordnung sind möglicherweise für die Herstellung schneller optischer Schalter nützlich, jedoch weisen sehr wenige Materialien eine ausreichend hohe Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ auf. Es besteht ein spezieller Bedarf an Materialien mit hohem $\chi^{(3)}$ ($> 10^{-8}$ esu) im nahen Infrarotbereich (ca. 1 μm Wellenlänge) für Telekommunikationsschalter. Die molekularen Merkmale eines Materials mit hohem $\chi^{(3)}$ werden wenig verstanden; sowohl lange Konjugationslängen als auch kleine HOMO-LUMO-Abstände scheinen wichtig zu sein^[11]. Porphyrine sind aufgrund ihres großen polarisierbaren π -Elektronensystems vielversprechende Bausteine für Materialien mit hohem $\chi^{(3)}$. Wir berichten hier über die Synthese eines konjugierten Porphyrinpolymers **1**, das eine ungewöhnlich hohe Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ aufweist. Das Elektroabsorptionsspektrum (Stark-Effekt) von **1** ist sehr viel intensiver als das der niedermolekularen Modellverbindungen **2** (Dimer) und **3** (Monomer).

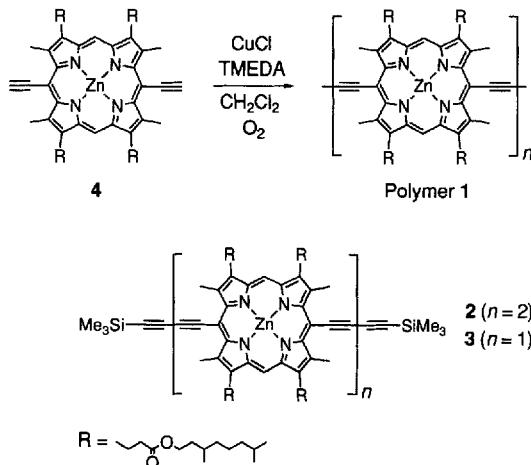
[*] Dr. H. L. Anderson [+]
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Dr. D. D. C. Bradley [+], S. J. Martin
Cavendish Laboratory
Madingley Road, GB-Cambridge CB3 0HE (Großbritannien)

[+] Gegenwärtige Adresse:
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

[+] Gegenwärtige Adresse:
Department of Physics, University of Sheffield, Hicks Building
Hounsfield Road, GB-Sheffield S3 7RH (Großbritannien)
Telefax: Int. + 742/728079

[**] Diese Arbeit wurde vom Magdalene College, Cambridge, der Firma Toshiba und dem European Office of Aerospace Research and Development (EOARD) gefördert. Wir danken Dr. J. K. M. Sanders für Unterstützung.

1 ist das erste lösliche konjugierte Porphyrinpolymer. Kan-tenverknüpfte konjugierte Porphyrinoligomere und ein unlösliches Polymer wurden bereits früher synthetisiert^[2]. Koordinationspolymere, in denen die Metallocporphyrine face-to-face angeordnet sind, wurden ebenfalls erforscht^[3]; diese weisen eine erheblich geringere intermakrocyclische elektronische Kopplung auf als das Polymer **1** mit den π -Systemen edge-to-edge. **1** wurde durch eine Glaser-Hay-Kupplung des *meso*-Diethylzinkporphyrins **4** synthetisiert^[4]. Hays Kupplungsbedingungen



wurden ursprünglich für die Polymersynthese^[5] entwickelt und früher benutzt, um aus einfachen Heterocyclen konjugierte Polymere hoher Molekülmasse herzustellen^[6]. Polymer **1** ist in chlorierten Lösungsmitteln in Gegenwart eines Liganden wie Pyridin, der an Zink koordinieren kann, außerordentlich gut löslich. Lösungen des Polymers sind viskos, weshalb seine NMR-Signale verbreitert werden; bei 100 °C betragen die ¹H-NMR-Linienbreiten (in C₂D₂Cl₄/C₅D₅N) ca. 65 Hz, jedoch sind die erwarteten Merkmale charakteristisch, einschließlich des Signals für *meso*-Protonen bei δ = 10.1. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt scharfe Signale für die beweglichen Seitenkettenkohlenstoffatome (ca. 3 Hz Linienbreite) und breitere Signale für die Pyrrolringe, die Ringmethyl- und die Propanoatmethylengruppen (ca. 30 Hz); die Acetylen- und die *meso*-Kohlenstoffatome des Polymerrückgrats sind noch breiter (ca. 50 Hz) und schwierig zuzuordnen. Die Ähnlichkeiten zwischen chemischen Verschiebungen des Polymers und denen der Modellverbindungen **2** und **3** stützen die vorgeschlagene Struktur. Die NMR-Linienbreiten und die hohe intrinsische Viskosität ([η] = 180 ± 10 mL g⁻¹)^[7] stimmen mit einer polymeren Struktur überein. Die Butadiingruppe gibt im IR-Spektrum eine Bande bei 2120 cm⁻¹. Weder im IR- noch im NMR-Spektrum sind Signale von Acetylenendgruppen zu finden, was auf einen Polymerisationsgrad von größer als 10 hinweist^[8].

Einfache Porphyrine wie Zinkoktaethylporphyrin (ZnOEP) zeigen zwei $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbanden: eine Soret- oder B-Bande bei ca. 400 nm und eine schwächere Q-Bande bei ca. 600 nm^[91]. Das Absorptionsspektrum von Polymer 1 in Lösung wird in Abbildung 1 mit dem des Dimers 2 und dem des Monomers 4 verglichen. Nimmt die Konjugationslänge zu, führt dies zu einer starken Rotverschiebung und zur Verstärkung der Q-Bande; im Polymer ist dies der intensivste Peak, und er erscheint im Infraroten. Auch die Q-Bande des bisacetylenischen Monomers 4 ist im Vergleich zu der von ZnOEP rotverschoben und intensiviert. Dies geht aus den Dipolstärken^[10] pro Porphyrineinheit und den Energien der Banden aus Tabelle 1 hervor. Die Soret-Dipol-

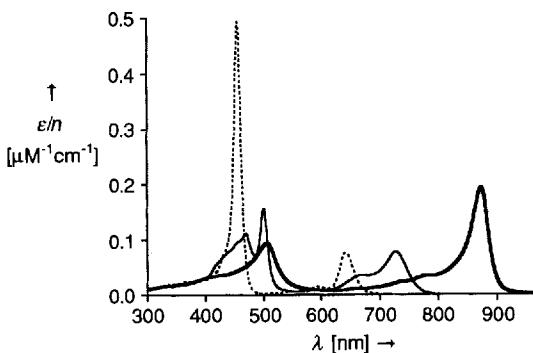


Abb. 1. Absorptionsspektren von **1** (fett), **2** (mager) und **4** (gestrichelt) in 1% Pyridin/Dichlormethan (Extinktionskoeffizient pro Porphyrineinheit).

stärken μ_b^2 sind nahezu konstant, obwohl sie mit der Konjugationslänge pro Porphyrin in der Reihe ZnOEP < **4** ≈ **1** < **2** < **3** zunehmen. Hingegen nimmt die Q-Dipolstärke μ_Q^2 mit der Gesamtkonjugationslänge des Moleküls in der Reihenfolge ZnOEP < **4** < **3** < **2** < **1** zu. Die Energie der Q-Bande, und in geringerem Maße die der B-Bande, nimmt mit steigender Gesamtkonjugationslänge ab. Die geringe Q-Bandenintensität einfacher Porphyrine ist eine Folge zufälliger Entartung zwischen den beiden höchsten besetzten π -Orbitalen $3a_{2u}$ und $1a_{1u}$ ^[19]. In **1** weisen die Q- und B-Banden ähnliche Dipolstärken auf, so daß diese Entartung abgenommen haben muß, was nicht überrascht, da die $3a_{2u}$ -Orbitale große Koeffizienten an den *meso*-Kohlenstoffatomen haben, wohingegen die $1a_{1u}$ -Orbitale an diesen Positionen Knoten aufweisen. Jedoch ist die Gesamtdipolstärke von **1** pro Porphyrin ($\mu_B^2 + \mu_Q^2$) mehr als doppelt so groß wie die von ZnOEP, was zeigt, daß sich die elektronische Struktur von **1** zu stark von einem einfachen Porphyrin unterscheidet als daß es als leichte Störung des „Vier-Orbital“-Modells behandelt werden könnte.

Tabelle 1. Übergangsdipolstärken und Energien für Porphyrin-B- und Q-Banden [a].

Porphyrin	μ_B^2 [D ²]	μ_Q^2 [D ²]	E_B [eV]	E_Q [eV]
ZnOEP	83	10	3.0	2.3, 2.1
4	106	14	2.9	2.1, 2.0
3	142	32	2.7	2.2, 1.9
2	123	58	2.6, 2.5	1.7
1	102	100	2.5	1.4

[a] Alle Spektren wurden in 1% Pyridin/Dichlormethan bei 25°C aufgenommen.

Die elektronische Struktur von **1** wurde auch mit Elektroabsorptionsspektroskopie untersucht. Dies ist eine nützliche Technik, um Einzelheiten von elektronischen Übergängen zu untersuchen und die spektrale Abhängigkeit der quadratischen elektrooptischen Suszeptibilität $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ ^[11–13] zu bestimmen; diese kann auf den nichtlinearen Brechungsindex n_2 bezogen werden, der ein wichtiger Faktor bei optischem Schalten ist. Bei Untersuchungen von Elektronenspektren ermöglicht diese Technik die Zuordnung von Charge-Transfer-Banden^[14, 15], die Unterscheidung zwischen Exciton- und Band-Band-Übergängen sowie, durch ihren symmetrievermindernden Effekt, die Beobachtung dipolverbotener Übergänge zu Zuständen gleicher Parität wie der Grundzustand. Elektroabsorptionsspektren zeigen die Absorbanzänderung einer Probe als Antwort auf ein sinusförmiges elektrisches Feld der Frequenz f (in dieser Arbeit 5 kHz, 10–100 kVcm⁻¹). Zentrosymmetrische Materialien lie-

fern keine lineare Antwort bei der Anregungsfrequenz f , sondern nur eine quadratische Antwort entsprechend dem zweiten harmonischen Term $2f$.

Die Elektroabsorptionsspektren des Polymers **1**, des Dimers **2** und des Monomers **3** werden mit den ersten Ableitungen ihrer Absorptionsspektren $\delta\alpha/\delta E$ in Abbildung 2 (Δα feldinduzierte Absorptionsänderung, d ist die Filmdicke) verglichen. Diese

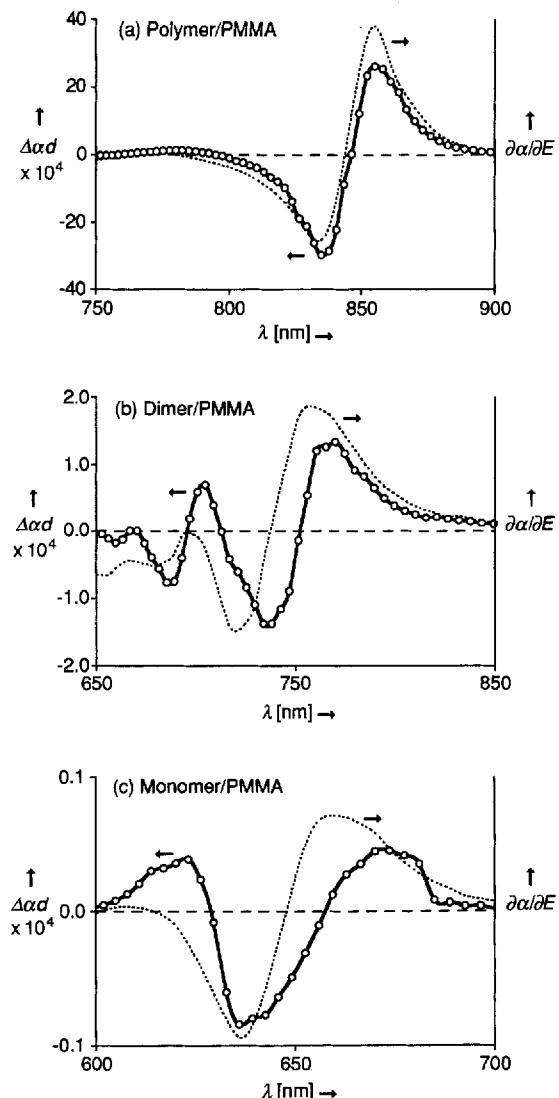


Abb. 2. Elektroabsorptionsspektren ($\Delta\alpha_d$, fett) und die erste Ableitung des Absorptionsspektrums ($\delta\alpha/\delta E$) von (a) **1**, (b) **2** und (c) **3** als dünne Filme von 10% Porphyrin/PMMA (alle skaliert auf 35 kVcm⁻¹ Feldstärke; **1** und **2** bei 77 K, **3** bei 300 K).

Spektren wurden von Lösungen von Porphyrinen in Polymethylmethacrylat aufgenommen (10% Porphyrin/PMMA, aufgebracht aus Lösung in 10% C₅H₅N/CHCl₃). Alle Filme ergaben 2f-Antworten proportional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke, jedoch war die Form der Spektren feldunabhängig. Polymer **1** lieferte eine starke Antwort sehr ähnlich $\delta\alpha/\delta E$, die zeigt, daß die Absorption neutralen, lokalisierten Excitonen zuordnen ist, wohingegen Monomer **3** eine wesentlich schwächere Antwort, ähnlich der zweiten Ableitung seines Absorptionsspektrums $\delta^2\alpha/\delta E^2$, zeigte, was aussagt, daß dessen Übergänge mehr Charge-Transfer-Charakter haben.^[14] Die Größe der elektrooptischen Antwort sinkt mit abnehmender Konjugationslänge in der Reihenfolge **1** > **2** > **3**.

Qualitativ hochwertige dünne Filme des reinen Polymeres **1** können leicht aus der Lösung gewonnen werden. Die Elektroabsorptionsspektren dieser Filme sind denen von **1** in PMMA ähnlich, aber sie sind leichter in quadratische elektrooptische Suszeptibilitäten umzuwandeln^[16]. Die aus diesen Spektren berechneten Real- und Imaginärteile^[11] von $\chi^{(3)}$ ($-\omega; 0, 0, \omega$) sind in Abbildung 3 dargestellt. Der Peak resonant zu $\chi^{(3)}$ ($-\omega; 0, 0, \omega$)

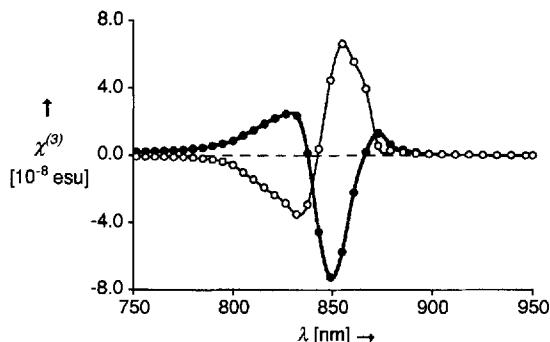


Abb. 3. Reale (fett) und imaginäre $\chi^{(3)}$ ($-\omega; 0, 0, \omega$)-Spektren von reinem **1**, berechnet aus den Absorptionsspektren (35 kVcm⁻¹, 77 K, 800 Å Dicke, aufgebracht auf Spectrosil aus einer 1proz. Lösung in 10% C₅H₅N/CHCl₃).

von **1** (7.3×10^{-8} esu) lässt sich mit denen anderer Polymere wie Polyacetylen (2.5×10^{-8} esu)^[12], Polydiacetylen (2×10^{-8} esu)^[13] und Polythienylvinylen (7×10^{-9} esu)^[11, 17] gut vergleichen. Das hohe $\chi^{(3)}$ dieser neuartigen konjugierten Polymere im nahen IR-Bereich eröffnet den Weg für die Entwicklung einer neuen Klasse von Materialien für nichtlineare optische Anwendungen.

Experimentelles

1: Eine Lösung von **4** (400 mg, 0.3 mmol) in 400 mL Dichlormethan wurde mit CuCl (2.4 g, 24 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (3.4 mL, 22 mmol) unter trockener Luft intensiv verrührt. Die grüne Lösung wurde braun und viskos und nach 5 min konnte dünnenschichtchromatographisch kein unumgesetztes **4** mehr nachgewiesen werden. Nach 30 min wurde die Mischung mit Wasser gewaschen (3 × 500 mL), über eine Silicagel-Flashsäule geschickt und mit 1% Pyridin/Dichlormethan eluiert um „Basislinienverunreinigungen“ zu entfernen. Das Eluat wurde zentrifugiert (2.2 kG, 2 × 20 min), um kolloidale Kupfersalze zu entfernen und dann mit Methanol (20 mL) versetzt um das Polymer auszufällen. Das Produkt wurde durch Zentrifugieren (2.2 kG, 20 min) isoliert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 230 mg (58%) eines zähen, glänzenden, grünen Feststoffs. Schmp. > 300 °C; ¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄/C₅D₅N, 100 °C): δ = 0.8–1.5 (7H, 3.3 (8H), 4.1–4.5 (28H), 10.1 (2H); ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄/C₅D₅N, 100 °C): δ = 16.6, 19.3, 21.9, 22.2, 24.2, 27.5, 30.0, 35.6, 37.0, 37.2, 39.0, 63.1, 81.2 (sehr br), 92.8, (sehr br) 99.5 (sehr br), 138.0, 141.3, 145.5, 151.1, 172.6; IR (1% C₅H₅N/CCl₄): ν [cm⁻¹] = 2120 (C≡C), 1730 (C=O); UV/VIS (1% C₅H₅N/CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (log ε) = 505 (4.97), 873 (5.29); korrekte C, H, N-Analyse für C₈₀H₁₁₄N₄O₈Zn. – Die Elektroabsorptionspektren wurden, wie früher beschrieben [11], in $\chi^{(3)}$ -Spektren umgewandelt.

Eingegangen am 30. September 1993 [Z 6381]

- [1] H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 341–357.
- [2] Crossley und Burn berichteten über die Herstellung eines unlöslichen Porphyrinpolymers und einiger löslicher konjugierter Oligomere: M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 39–40; *ibid.* **1991**, 1569–1571.
- [3] Übersichtsartikel zu koordinationsverknüpften Porphyrin- und Phthalocyaninoligomeren: E. Kellogg, J. G. Gaudioso in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, S. 353–396; M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 115–136.
- [4] Die Synthesen von **2**, **3** und **4** werden an erster Stelle veröffentlicht: H. L. Anderson, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 982–993.
- [5] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1275–1276.
- [6] M. R. Callstrom, T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3528–3530; D. R. Rutherford, J. K. Stille, C. M. Elliott, V. R. Reichert, *ibid.* **1992**, *25*, 2294–2306.

- [7] Die intrinsische Viskosität wurde bei 25.0 °C in 20% Pyridin/1,2,4-Trichlorbenzol (Konzentration 1–6 mgmL⁻¹) durch Extrapolation von sowohl der Viskositätszahl als auch der logarithmischen Viskositätszahl auf unendliche Verdünnung bestimmt.
- [8] Vorläufige Neutronen-Kleinwinkelstreumessungen an Lösungen von **1** in CHCl₃/C₅H₅N ergaben einen Polymerisationsgrad von $n = 7$ –15. Wir danken Dr. A. R. Rennie, Cavendish Laboratory, Cambridge, für die Messungen.
- [9] M. Gouterman in *The Porphyrins Vol. 3* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1–166.
- [10] Übergangsdipolstärken wurden durch Integration des Extinktionskoeffizienten geteilt durch die Wellenzahl $\epsilon(\tilde{\nu})/\tilde{\nu}$ gegen $\tilde{\nu}$ berechnet, mit der Gleichung $\mu^2 = (9.188 \times 10^{-3}/n_0) \int \{ \epsilon(\tilde{\nu})/\tilde{\nu} \} d\tilde{\nu}$, wobei n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels (1.42 für CH₂Cl₂) und μ^2 die Dipolstärke in D² (D = Debye) ist.
- [11] O. M. Gelsen, D. D. C. Bradley, H. Murata, N. Takada, T. Tsutsui, S. Saito, *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 1064–1066.
- [12] S. D. Phillips, R. Wormald, G. Yu, T. Hagler, R. Freedman, Y. Cao, V. Yoon, J. Chiang, W. C. Walker, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1989**, *40*, 9751–9759.
- [13] T. Hasegawa, K. Ishikawa, T. Koda, K. Takeda, H. Kobayashi, K. Kubodera, *Synth. Met.* **1991**, *43*, 3151–3156.
- [14] L. Sebastian, G. Weiser, H. Bässler, *Chem. Phys.* **1981**, *61*, 125–135.
- [15] D. J. Lockhart, S. G. Boxer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 107–111.
- [16] Wir haben bis jetzt $\chi^{(3)}$ ($-\omega; 0, 0, \omega$) für die Porphyrin/PMMA-Filme nicht berechnet, da der von uns verwendete Algorithmus zur Berechnung linearer optischer Konstanten durch iterative Kramers-Kronig-Analyse der Transmissionsdaten nicht gut konvergiert, wenn die Absorption pro Einheit der Filmdicke gering ist.
- [17] Die veröffentlichten $\chi^{(3)}$ -Werte sind für die meisten Porphyrine niedriger als 10^{-10} esu; wenige liefern $\chi^{(3)}$ ($-\omega; \omega, \omega, \omega$) bis zu 10^{-7} esu, (A. Grund, A. Kaltbeitz, A. Matthy, R. Schwarz, C. Bubeck, P. Vermeiren, M. Hanack, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7450–7454), jedoch sind für ein gegebenes Material wesentlich größere Drei-Photonen-Resonanzwerte $\chi^{(3)}$ ($-\omega; \omega, \omega, \omega$) als für Ein-Protonen-Resonanzwerte $\chi^{(3)}$ ($-\omega; 0, 0, \omega$) zu erwarten (A. Willctts, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590–7599).

Diskrete M₆N-Octaeder in den Subnitriden Na₁₆Ba₆N und Ag₁₆Ca₆N – eine Überprüfung des Ag₈Ca₃-Typs**

G. Jeffrey Snyder und Arndt Simon*

Die Suboxide schwerer Alkalimetalle^[1] sind wegen des Auftretens metallisch aneinander gebundener Ionencluster und der resultierenden physikalischen Eigenschaften bemerkenswert. Kürzlich wurde dieses Prinzip mit der Entdeckung der Kettenverbindung NaBa₃N erweitert^[2]. Hier berichten wir über die Struktur von Na₁₆Ba₆N, die diskrete Ba₆N-Octaeder enthält. Die Existenz des isotopen Ag₁₆Ca₆N, das bisher als binäre Verbindung Ag₈Ca₃ angesehen wurde^[3], deutet auf eine umfangreichere Subnitrid-Chemie hin als bisher angenommen.

Na₁₆Ba₆N wurde in einer Kapillarprobe gefunden, die wie bei der Untersuchung von Na₂Ba^[4] präpariert war. Eine Spur Stickstoff wurde über Argon eingebracht, das nur von Wasser (Molekularsieb) und Sauerstoff (Oxisorb-Katalysator^[5]) befreit war. Ein Na₁₆Ba₆N-Einkristall^[6] befand sich neben Natrium, polykristallinem NaBa^[7] und Na₂Ba nahe dem Kapillarend. Na₁₆Ba₆N hat die Metallatomstruktur wie sie für Ag₈Ca₃ beschrieben wird. Der Ba-Ba-Abstand von 3.99 Å ist kurz im Vergleich zu den Abständen 4.54 und 4.52 Å in den binären Verbindungen NaBa und Na₂Ba, dagegen ähnlich dem in NaBa₃N.

[*] Prof. Dr. A. Simon, G. J. Snyder
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689-1642

[**] Wir danken Dr. H. Borrmann und Dr. K. Peters für die Messung von Einkristalldaten, Dr. P. Rauch und T. Gulden für Ausgangsverbindungen und wertvolle Ratschläge sowie der Hertz Foundation für finanzielle Unterstützung.