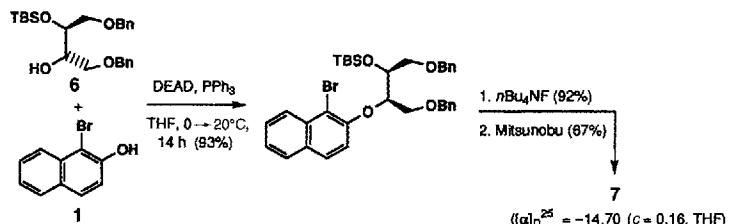


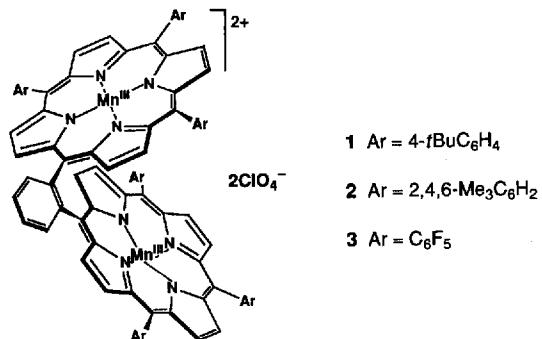
[12] Die Anknüpfung der Brücke erfolgt folgendermaßen (TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, Bn = Benzyl, DEAD = Azodicarbonyl-*tert*-butylether):



- [13] Das isolierte **9** lieferte einen $[\alpha]_D^{25}$ -Wert von -31 ($c = 0.0125$, THF); dies sollte nur die Richtung der chiralen Induktion bei der Cyclisierung, d. h. die Bildung des (*S*)-Isomers, bestätigen. Eine Ansatzvergrößerung wurde bisher noch nicht durchgeführt.
- [14] Das Diol **14a** ist käuflich zu erwerben, und **14b** kann man durch eine asymmetrische Sharpless-Dihydroxylierung erhalten; siehe G. A. Crispino, K.-S. Jeong, H. C. Kolb, Z.-M. Wang, D. Xu, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3785.
- [15] Die Richtung der asymmetrischen Induktion bei der Synthese von **16** ist umgekehrt zu der bei der Synthese von **8**. Dies ist in Einklang mit den konformativen Anforderungen, die an einen zehn- bzw. einen achtgliedrigen Ring gestellt werden [11].
- [16] a) Gemessen: $[\alpha]_{D46}^{23} = +82$ ($c = 0.056$, THF); Lit. [16b]: $[\alpha]_{D46}^{23} = +86$ ($c = 1.0$, Aceton); b) S. Miyano, M. Tobita, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3522.
- [17] a) D. A. Evans, C. J. Dinsonore, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6029; J. Zhu, R. Beugelmans, A. Bigot, G. P. Singh, M. Bois-Choussy, *ibid.* **1993**, *34*, 7401; b) G. Bringmann, R. Zagst, M. Schäffer, Y. F. Hallock, J. H. Cardellina, M. R. Boyd, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1190; c) D. E. Berry, L. MacKenzie, E. A. Shultz, J. A. Chan, S. M. Hecht, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 420.
- [18] K. S. Feldman, S. M. Ensel, R. D. Minard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1742; T. D. Nelson, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2577.
- [19] B. H. Lipshutz, Z. Liu, F. Kayser, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5567.
- [20] B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, F. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276.

von Sauerstoff durch katalytische Wasseroxidation erreicht^[17]. Wir berichten nun über die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff mit einem starr verbrückten, dimeren Mangan-Porphyrinkomplex.

Wir verwendeten als funktionelle Modellkomplexe die Dimangankomplexe **1–3** dreier von Triphenylporphyrin (TPP) abgeleiteten, durch eine *o*-Phenyleneinheit verbrückten Porphyrindimere^[18]. Cyclovoltammetrische Untersuchungen der dime-



ren Komplexe in **1** und **2** in wasserfreiem Acetonitril ergaben einen Kurvenverlauf für reversiblen Ladungstransfer^[10]. In einer wässrigen (5 Vol.-% H_2O in CH_3CN), $n\text{Bu}_4\text{NOH}$ -haltigen Lösung zeigten alle diese Mn-Komplexe einen irreversiblen Entladungsstrom bei >1.2 V (gegen Ag/Ag^+)^[11]. Die anodische Oxidation einer wässrigen Acetonitrillösung ohne die dimeren Mangan-Porphyrinkomplexe ergab in einem Potentialbereich bis $+2.3$ V (gegen Ag/Ag^+) keine Sauerstoffentwicklung. Dagegen bildete sich Sauerstoff bei der elektrochemischen Oxidation einer Lösung von **2** (1.0 mM) in einem Potentialbereich von $+1.2-2.0$ V in einer Stromausbeute von 5–17% (Abb. 1). Die anderen Dimangankomplexe in **1** und **3** bildeten bei ähnlichen Potentialen ebenfalls Sauerstoff, während bei den entsprechenden monomeren Mangan-Porphyrinkomplexen^[9] (2.0 mM) keine Sauerstoffbildung auftrat. Von den drei Dimeren zeigte das

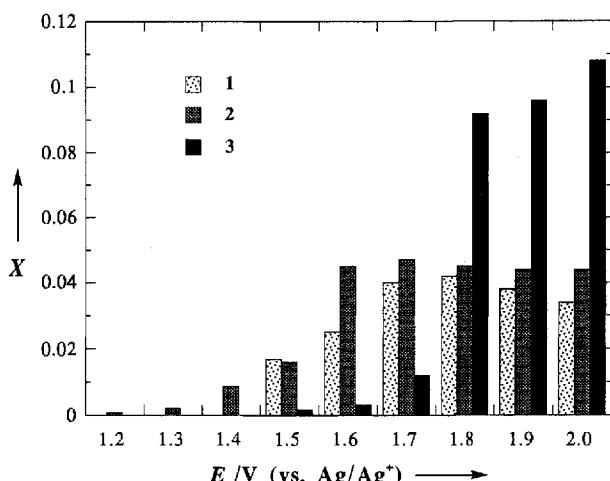


Abb. 1. Bildung von Sauerstoff durch katalytische Wasseroxidation bei mehreren Anodenpotentialen [11]. Katalytische Umsatzzahl $X = \text{mol O}_2$ pro mol Katalysator und Minute.

Bildung von Sauerstoff durch Oxidation von Wasser mit zweikernigen Mangankomplexen von Porphyrindimeren**

Yoshinori Naruta*, Masa-aki Sasayama und Takao Sasaki

Im Photosystem II (PS II) von höheren Pflanzen und von Cyanobakterien katalysiert ein vierkerniger Mangancluster die Bildung von Sauerstoff durch die Vierelektronenoxidation von Wasser^[1, 2]. Wegen der Instabilität von PS-II-Präparationen gibt es nur wenig Informationen über diesen Cluster^[2, 3]. Mehrfach wurde versucht, Strukturmodelle des Wasser-oxidierenden Komplexes (WOC), der den Mn_4 -Cluster enthält, herzustellen^[1a, 4-6], allerdings wurde mit diesen niemals eine Bildung

[*] Dr. Y. Naruta
Institut for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)
Telefax: Int. + 564/54-2254

M. Sasayama, T. Sasaki
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Grant in Aid for Scientific Research No. 05209214, 05453030 und 05235225).

Dikation in **3** die höchste Aktivität in einem relativ hohen Potentialbereich; die höchste Umsatzzahl (mol O₂/mol Katalysator), 9.2, wurde in Gegenwart von *n*Bu₄NOH im Überschluß erzielt. Die beobachtete Sauerstoffbildungsgeschwindigkeit war proportional zur Konzentration des eingesetzten Komplexes. Diese Ergebnisse stützen ebenfalls die Annahme, daß die dimeren Mangan-Porphyrinkomplexe am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der O₂-Bildung beteiligt sind.

Der gebildete Sauerstoff wurde im Verlauf der Reaktion über einen direkten Gascinlaß durch eine Teflonmembran einem Massenspektrometer zugeführt und dort nachgewiesen^[12]. Enthielt die Lösung H₂¹⁶O und H₂¹⁸O (1:1) sowie den Katalysator **3** und wurde bei einem Anodenpotential von +1.8 V (gegen Ag/Ag⁺) umgesetzt, so wurde für den gebildeten Sauerstoff ein Isomerengemisch ¹⁶O₂:¹⁶O₂¹⁸O:¹⁸O₂ = 1:2:1 entsprechend einer statistischen Verteilung gefunden^[13].

Nach dem Mechanismus für diese Sauerstoffbildung kann man zwei denkbare elektrochemische Reaktionspfade in Betracht ziehen. Verläuft die Reaktion trotz des höheren Oxidationspotentials ($E^\circ(H_2O/H_2O_2) = 1.78$ gegen Normalwasserstoffelektrode) über eine Zweielektronenoxidation ($E^\circ(H_2O/H_2O_2 = 1.23)$ ^[14], so erhält man H₂O₂. Sauerstoff könnte sich, wegen der hohen Katalase-Aktivität der Mn-Dimere^[15, 16] selbst über diese Zweielektronenoxidation bilden. Um zwischen den beiden Reaktionsmöglichkeiten unterscheiden zu können, wurde das Lösungsmittel zunächst ohne Mangankomplex bei 1.8 V 8 min anodisch oxidiert und dann das dimere Dikation in **3** zugegeben. Eine Bildung von Sauerstoff konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Das gebildete O₂ stammt also nicht aus H₂O₂. Unabhängig davon wurde die Abwesenheit von H₂O₂ in der Reaktionsmischung nach der anodischen Oxidation des Lösungsmittels mit einer H₂O₂-sensitiven Elektrode bestätigt.

Die Zahl *n* der an dieser Reaktion beteiligten Elektronen wurde mit einer rotierenden Scheibenelektrode bestimmt. Aus der Levich-Auftragung für das Dimer **3** erhielten wir *n* = 3.7^[17], gerade zweimal so viel, wie für das entsprechende Monomer [MnPFPP]^[18]. Wir können also annehmen, daß der Bildung von O₂ in diesem Fall eine Vierelektronenoxidation zugrunde liegt. Momentan versuchen wir, den genauen Reaktionsmechanismus aufzuklären. Der folgende Ablauf ist denkbar, ergibt doch die Zweielektronenoxidation eines Mn^{III}(OH)-Komplexes den entsprechenden Mn^V(=O)-Komplex^[19]. Im hier diskutierten Fall könnten OH⁻-Ionen an die beiden Mn-Ionen im Inneren des Hohlraums des Dimers koordinieren, und das resultierende Mn^V(=O)-Dimer wegen der räumlichen Nähe der beiden Mn-Ionen einen Mn^{IV}-O-O-Mn^{IV}-Komplex^[20] bilden. Die entstandene Peroxobrücke könnte durch OH⁻-Ionen substituiert werden, und die gleichzeitige Zersetzung würde O₂ und den Mn^{III}-Komplex ergeben.

Dies ist das erste Beispiel für die Bildung von Sauerstoff durch eine Vierelektronen-Wasseroxidation mit strukturell gut charakterisierten zweikernigen Mangankomplexen. Diese Ergebnisse sind auch im Lichte theoretischer Vorhersagen von besonderem Interesse^[21].

Eingegangen am 2. Juni 1994 [Z 6988]

- [1] a) G. Renger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 643; b) R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1102*, 269; c) G. Renger, *Photosynth. Res.* **1993**, *38*, 229–247. Siehe auch das Highlight: K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 725.
- [2] K. Sauer, V. K. Yachandra, R. David Britt, M. P. Klein, *Manganese Redox Enzymes* (Hrsg.: V. L. Pecoraro), VCH, New York, **1992**, S. 141.
- [3] G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science* **1989**, *243*, 789.
- [4] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.
- [5] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 328.
- [6] D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Baskin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streb, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2445.
- [7] Es wurde bereits über Sauerstoffbildung mit einem zweikernigen Mangankomplex im Festkörper [7a] und mit dispergiertem Manganoxid [7b] berichtet. Allerdings wurde in diesen Fällen weder der Reaktionsmechanismus noch der reaktive Komplex aufgeklärt. a) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 825; b) N. P. Luneva, E. I. Knerelman, V. Ya. Shafirovich, A. E. Shilov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1504.
- [8] Die *o*-Phenyl-verbrückten Porphyrindimere **1–3** wurden, nach Verbesserung des bekannten Synthesewegs, durch schrittweise Makrocycluskondensation unter Lindsey-Bedingungen hergestellt. Vgl. J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828; H. Meier, Y. Kobuke, S. Kugimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 923.
- [9] Die verwendeten Porphyrinmonomere, welche den Dimeren **1–3** entsprechen, sind die Mangankomplexe von 5,10,15,20-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)-21*H*,23*H*-porphin (*tBuPP*), 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimethyl)-21*H*,23*H*-porphin (TMP), und 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphin (PFPP).
- [10] Alle Mn-Komplexe ergaben ähnliche Cyclovoltammogramme in wasserfreiem Acetonitril (Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs⁻¹, Leitelektrolyt 0.1 M *n*Bu₄NCIO₄): $E_{1/2}$ [V], gegen Ag/Ag⁺: [Mn/*tBuPP*], 0.89, 1.20; [MnTMP], 0.75, 0.94; 1, 0.81, 0.97, 1.30, 2, 0.86, 1.00. Sowohl MnPFPP als auch **3** ergaben keine eindeutigen Kurven für reversiblen Ladungstransfer.
- [11] Die anodische Oxidation wurde unter den folgenden Bedingungen potentiostatisch durchgeführt: In einer auf 10.0 ± 0.2 °C thermostatierten Zelle mit Platinnetzelektroden als Arbeits- und Gegenelektroden befanden sich in Acetonitril eine 1.0×10^{-4} M Lösung Dimanganporphyrindimer (oder 2.0×10^{-4} M Monomer), 0.1 M *n*Bu₄NCIO₄, 5.0×10^{-6} M *n*Bu₄NOH als 40proz. wäßrige Lösung, 20 Vol.-% Sulforan und 2 Vol.-% H₂O. Der entstandene Sauerstoff wurde mit einer Clark-Sauerstoffelektrode (YSI-5531) gemessen.
- [12] G. Hoch, B. Kok, *Arch. Biochem. Biophys.* **1963**, *101*, 160.
- [13] Bei Verwendung von H₂¹⁸O konnte unter den gleichen Bedingungen ohne **3** für die anodische Oxidation im Massenspektrometer kein ¹⁸O₂ nachgewiesen werden.
- [14] D. T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [15] Y. Naruta, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3595.
- [16] Y. Naruta, M. Sasayama, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1992**, 1267.
- [17] In der Levich-Gleichung, $i_t = F n \omega^{1/2}$, $\Gamma = 0.62 F A D^{2/3} v^{-1/2} C^*$ bezeichnen i_t den Grenzstrom und ω die Winkelgeschwindigkeit. Γ ist unter gleichbleibenden Bedingungen ein konstanter Term: F ist die Faraday-Konstante, A die Oberfläche der Elektrode (0.0314 cm²), D die Diffusionskonstante, v ist die kinematische Viskosität, und C^* ist die Katalysatorkonzentration (1.0×10^{-3} M). Aus der Steigung der Levich-Auftragung wurde n aus $F n = 1.7 \times 10^{-5}$ A, einer kinematischen Viskosität $v = 4.8 \times 10^{-3}$ cm²s⁻¹ und einer Diffusionskonstante $D = 2.4 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹ für das untersuchte Lösungsmittelsystem mit Ferrocen als Vergleichssubstanz bestimmt. Unter Berücksichtigung des höheren Molekulargewichts von **3** sollten v und D für **3** kleiner sein als die Werte für Ferrocen, und der tatsächliche Wert von n sollte größer sein als der abgeschätzte Wert.
- [18] Unter den gleichen Bedingungen wurde aus der Levich-Auftragung für das entsprechende Monomer $n = 1.8$ erhalten.
- [19] Eine ähnliche Oxidation eines Manganporphyrins in einem Elektronenprozeß ergab den entsprechenden stabilen Mn^{IV}(=O)-Komplex, siehe J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3812. R. S. Czernusewicz, Y. Oliver Su, M. K. Stern, K. A. Macor, D. Kim, J. T. Groves, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 415.
- [20] U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6387.
- [21] D. M. Proserpio, R. Hoffmann, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4374.

[1] a) G. Renger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 643; b) R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1102*, 269; c) G. Renger, *Photosynth. Res.* **1993**, *38*, 229–247. Siehe auch das Highlight: K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 725.

[2] K. Sauer, V. K. Yachandra, R. David Britt, M. P. Klein, *Manganese Redox Enzymes* (Hrsg.: V. L. Pecoraro), VCH, New York, **1992**, S. 141.

[3] G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science* **1989**, *243*, 789.

[4] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.