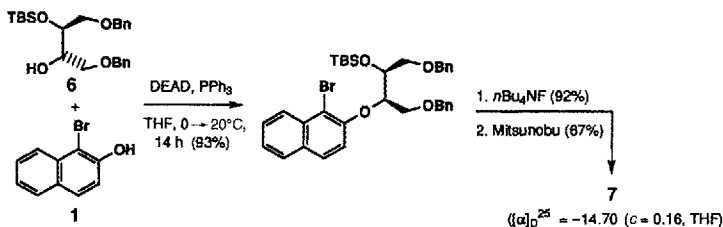


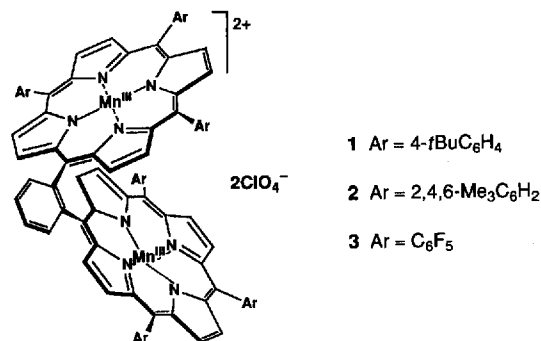
[12] Die Anknüpfung der Brücke erfolgt folgendermaßen (TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, Bn = Benzyl, DEAD = Azodicarbonsäurediethylether):



- [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 achtegliedrigen Ring gestellt werden [11].
- [16] a) Gemessen: $[\alpha]_{546}^{23} = +82$ ($c = 0.056$, THF); Lit. [16b]: $[\alpha]_{546}^{23} = +86$ ($c = 1.0$, 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. Shultis, 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. Lipschutz, Z. Liu, F. Kayser, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5567.
- [20] B. H. Lipschutz, 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.-% H₂O in CH₃CN), *n*Bu₄NOH-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

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 Mn₄-Cluster enthält, herzustellen^[1a,4–6], allerdings wurde mit diesen niemals eine Bildung

[*] Dr. Y. Naruta
Institut für Molekulare 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 (Grand in Aid for Scientific Research No. 05209214, 05453030 und 05235225).

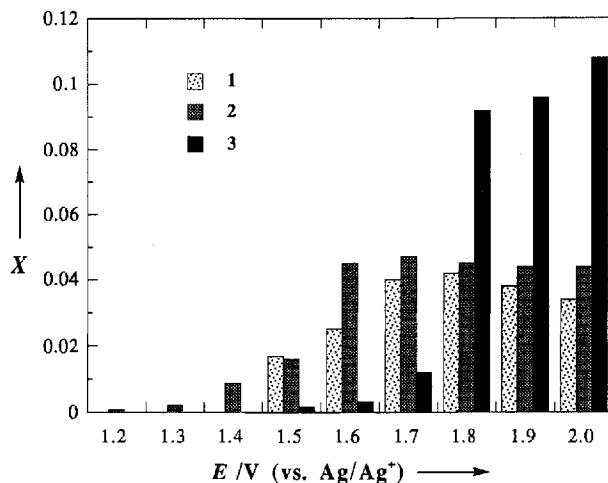


Abb. 1. Bildung von Sauerstoff durch katalytische Wasseroxidation bei mehreren Anodenpotentialen [11]. Katalytische Umsatzzahl $X = \text{mol O}_2$ pro mol Katalysator und Minute.

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 Überschuß 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 Gaseinlaß 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 ¹⁶O₂:¹⁶O-¹⁸O: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 ($E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2) = 1.78$ gegen Normalwasserstoffelektrode) über eine Zweielektronen- statt über eine Vierelektronenoxidation ($E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2) = 1.23$)^[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 Hohlrums 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. Streib, *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*-Phenylen-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. Kugimiya, *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*-porphyrin (*t*BuPP), 5,10,15,20-Tetrakis(2,4,6-trimethyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (TMP), und 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorphenyl)-21*H*,23*H*-porphyrin (PFPP).
[10] Alle Mn-Komplexe ergaben ähnliche Cyclovoltammogramme in wasserfreiem Acetonitril (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Leitelektrolyt 0,1 M *n*Bu₄NClO₄): *E*_{1/2} [V], gegen Ag/Ag⁺: [Mn/*t*BuPP], 0,89, 1,20; [Mn/TMP], 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 thermostatisierten Zelle mit Platin-netzelektroden 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*Bu₄NClO₄, 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, $i_L = \Gamma n \omega^{1/2}$, $\Gamma = 0.62 F A D^{2/3} \nu^{-1/2} C^*$ bezeichnen *i*_L 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, ν ist die kinematische Viskosität, und *C*^{*} ist die Katalysatorkonzentration (1,0 × 10⁻³ M). Aus der Steigung der Levich-Auftragung wurde *n* aus $\Gamma n = 1,7 \times 10^{-5}$ A, einer kinematischen Viskosität $\nu = 4,8 \times 10^{-3}$ cm² s⁻¹ und einer Diffusionskonstante $D = 2,4 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ für das untersuchte Lösungsmittelsystem mit Ferrocen als Vergleichssubstanz bestimmt. Unter Berücksichtigung des höheren Molekulargewichts von **3** sollten ν 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 Einelektronenprozeß ergab den entsprechenden stabilen Mn^{IV}(=O)-Komplex, siehe J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3812. R. S. Czernusiewicz, 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.