

gewünschten Temperatur (Standard ist  $-75^{\circ}\text{C}$ ) gelöst. Anschließend werden 2.5 g Molekularsieb (Porenweite 4 Å) und 11 mmol des Metallkatalysators (Standard ist  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) zugegeben.

Man läßt mehrere Stunden röhren, bis die Iminbildung abgeschlossen ist. Dann werden 10.4 mmol des Isocyanids, gelöst in 5 mL vorgekühltem Lösungsmittel, und anschließend 10.4 mmol der betreffenden Säure, gelöst oder suspendiert in 5 mL vorgekühltem Lösungsmittel, zugefügt. Danach wird bei konstanter Temperatur so lange gerührt, bis das Amin dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachzuweisen ist. Das Reaktionsgemisch wird rasch durch eine Schicht Celite (1 cm) gezogen und diese mit etwa 20 mL Dichlormethan nachgewaschen. Danach fügt man unter kräftigem Röhren ein Gemisch aus 15 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 65 mL Methanol hinzu und läßt weitere 5 min röhren. Nachfolgend wird die Suspension von Ungleistem abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Der ölige, oft zur Schaumbildung neigende Rückstand wird in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und überschüssiges Isocyanid durch Extraktion mit wäßriger Weinsäurelösung (bei *tert*-Butylisocyanid) oder durch mehrständiges Behandeln mit Essigsäure (bei schwerflüchtigen Isocyaniden) beseitigt. Anschließend wird mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen (jeweils 250 mL), über Natriumsulfat getrocknet und das Solvens entfernt. Nach mehrständigem Trocknen im Hochvakuum entsteht in fast allen Fällen ein kristalliner Schaum, der oft bereits analysenrein ist. Andernfalls wird das Produkt durch Chromatographie und Umkristallisation gereinigt.

Eingegangen am 14. Dezember 1994,  
gekürzte Fassung am 15. Februar 1995 [Z 7551]

**Stichworte:** Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Peptidsynthesen · Vierkomponentenreaktionen

- [1] A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, 75, 27.
- [2] H. Bergs, *Chem. Zentralbl.* **1993**, 27, 1001; H. T. Bucherer, W. Steiner, *Z. Prakt. Chem.* **1934**, 140, 291.
- [3] H. Hellmann, G. Opitz,  $\alpha$ -Aminoalkylierung, VCH, Weinheim, 1960.
- [4] M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 51 II, 126, 181; *ibid.* **1926**, 56, 826; M. Passerini, G. Ragni, *ibid.* **1931**, 61, 964.
- [5] I. Ugi, *Isonitrile Chemistry*, Vol. 20, Academic Press, New York, 1971; I. Ugi, S. Lohberger, R. Karl in *Comprehensive Organic Chemistry: Selectivity for Synthesis Efficiency*, Vol. 20 (Hrsg.: B. M. Trost, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, 1991, Kap. 46.
- [6] A. Gautier, *Ann. Chem. Pharm.* **1867**, 142, 289; *ibid.* **1867**, 144, 114; *Ann. Chim. Phys.* **1869**, 17, 103, 203.
- [7] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 267; *ibid.* **1962**, 74, 9; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 6.
- [8] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2802.
- [9] C. Steinbrückner, Dissertation, Universität München, 1961.
- [10] I. Ugi, R. Meyer, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 386.
- [11] C. Steinbrückner, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2814.
- [12] I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, *GIT Fachz. Lab.* **1994**, 38, 340; *Endeavour* **1994**, 18, 115.
- [13] M. Bodanszky, M. A. Ondetti in *Peptide Synthesis* (Hrsg.: G. A. Olah, Wiley Interscience, New York, 1966, S. 127).
- [14] G. Neyer, J. Achatz, B. Danzer, I. Ugi, *Heterocycles* **1990**, 20, 863.
- [15] I. Ugi, G. Kaufhold, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 709, 11.
- [16] F. Siglmüller, R. Herrmann, I. Ugi, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5931.
- [17] R. Herrmann, G. Hübener, F. Siglmüller, I. Ugi, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 251.
- [18] R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Aminoacids*, Vol. 7, Pergamon, Oxford, 1989; J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, 1991; D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber, *Mod. Synth. Methods* **1986**, 4; U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1799–1806;  $\alpha$ -Amino Acid Synthesis (Hrsg.: M. J. O'Donnell); *Tetrahedron* **1988**, 44, 5253–5614.
- [19] H. Kunz, W. Sager, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 557.
- [20] H. Kunz, W. Pfengle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 651; *Tetrahedron* **1988**, 44, 5487.
- [21] M. Goebel, I. Ugi, *Synthesis* **1991**, 1095.
- [22] S. Lehnhoff, Dissertation, Technische Universität München, 1994.
- [23] F. Micheel, A. Klemer, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1961**, 16, 95.
- [24] W. Pfleiderer, E. Bühler, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3022.

## Übertragung elektronischer Anregungsenergie in Ethinyl-verbrückten Terpyridin-Ru<sup>II</sup>-Os<sup>II</sup>-Komplexen\*\*

Vincent Grosshenny, Anthony Harriman\* und Raymond Ziessel\*

Ein Teil des gegenwärtigen Interesses an Materialien für die molekulare Elektronik richtet sich auf Moleküle, die über räumlich getrennte, redoxaktive Komponenten verfügen, die in elektronischer Wechselwirkung miteinander stehen<sup>[1, 2]</sup>. Dazu müssen molekulare Multikomponenten-Systeme dargestellt werden, deren Konformationen genau festgelegt sind und deren wohldefinierte Untereinheiten auf die richtige Weise angeordnet sind. Für den Aufbau linearer Moleküle mit großer räumlicher Trennung zwischen den redoxaktiven terminalen Komponenten bieten sich Alkene<sup>[3]</sup>, Alkine<sup>[4–6]</sup> und Polyphenyl-Derivate<sup>[7]</sup> als Abstandhalter (Spacer) an. Diese Brücken erleichtern die elektronische Fernkopplung zwischen den terminalen Untereinheiten, und zumindest im Falle von Alkinen und Polyphenyl-Derivaten treten keine Probleme durch die Bildung von Stereoisomeren auf. Tatsächlich wurden kürzlich Verbindungen hergestellt, in denen Alkene<sup>[8]</sup> und Polyphenyl-Derivate<sup>[7]</sup> photoinduzierte „Through-bond“-Energie- oder Elektronenübertragungen über erhebliche Entfernung (20 Å) ermöglichten.

Es wurde auch vorgeschlagen, Alkine als effiziente Brücken in Elektronendonator-/acceptor-Systemen<sup>[9]</sup> und in der Entwicklung neuartiger Chromophore<sup>[10]</sup> einzusetzen. Der Einbau von Alkineinheiten ist außerdem ein einfaches Mittel, die Triplettlebensdauer von Bis(terpy)-Metallkomplexen (terpy = 2,2':6,2"-Terpyridin) zu verlängern und, im Fall von Bis(terpy)ruthenium(II) **1** (siehe Abb. 1) als Komponente molekularer Systeme, einen schlechten Photosensibilisator entscheidend zu verbessern<sup>[10]</sup>. Wir berichten hier, daß Alkinbrücken sowohl bei 295 als auch bei 77 K eine schnelle intramolekulare Triplettenergieübertragung von der Bis(terpy)ruthenium(II)- zur Bis(terpy)osmium(II)-Einheit ermöglichen, wie auch schon für molekulare Systeme berichtet wurde, die einen oder zwei Phenylringe<sup>[7]</sup>, eine 1,4-Bis(ethinyl)bicyclo[2.2.2]octan-Einheit<sup>[11a]</sup> oder eine 1,4-Bis(ethenyl)bicyclo[2.2.2]octan-Einheit<sup>[11b]</sup> als Abstandhalter aufweisen.

Die PF<sub>6</sub>-Salze der Ethinyl-verbrückten Monoruthenium(II)-Komplexe **3** und **4** (Abb. 1) wurden durch Reaktion des ditopischen Bis(terpy)-Liganden mit [Ru<sup>II</sup>(terpy)(dmso)Cl<sub>2</sub>], (dmso = Dimethylsulfoxid) und Anionenaustausch mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> dargestellt<sup>[5, 12]</sup>. Die PF<sub>6</sub>-Salze der zweikernigen Ru<sup>II</sup>/Os<sup>II</sup>-Komplexe **5** und **6** wurden durch Reaktion von [Os(terpy)(O)<sub>2</sub>(OH)]-(NO<sub>3</sub>) · 2H<sub>2</sub>O mit 3-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> bzw. 4-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in einem THF/H<sub>2</sub>O-Gemisch mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel dargestellt<sup>[13]</sup>. Die Verbindungen wurden chromatographisch (Aluminimumoxid) und durch Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (53 % Ausbeute für **5**-(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> und 23 % Ausbeute für **6**-(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>) gereinigt. Alle neuen Verbindungen wurden mit UV/VIS-, Emissions- und FT-IR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

[\*] Prof. A. Harriman  
Center for Fast Kinetics Research  
The University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)

Telefax: Int. + 512/471-6095

Dr. R. Ziessel, V. Grosshenny

Laboratoire de Chimie, d'Électronique et de Photonique Moléculaires  
Ecole Européenne de Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg  
IPCMS, URM 46

1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

Telefax: Int. + 8841 6825

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.

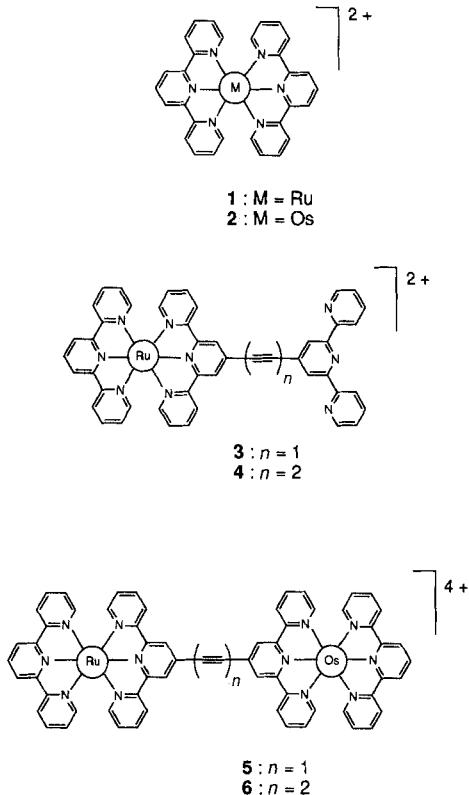


Abb. 1. Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Ethinyl-substituierten ein- und zweikernigen Komplexe und ihrer einkernigen Vergleichsverbindungen. Gegenion ist in allen Fällen  $\text{PF}_6^-$ .

Die Absorptionsspektren von **5** und **6** in Acetonitril-Lösung weisen weiterhin die typischen Merkmale der entsprechenden Komponenten auf (d. h. von **2 + 3** oder von **2 + 4**), obwohl sich die Absorptionsbanden der einzelnen Komponenten im Bereich von 400 bis 500 nm beträchtlich überlappen. Die Anregung bei 600 nm, wo Bis(terpy)Os<sup>II</sup> der dominierende, wenn nicht sogar der einzige Chromophor ist, führt zu einer Lumineszenz bei etwa 750 nm, die für den Bis(terpy)Os<sup>II</sup>-Chromophor charakteristisch ist<sup>[14]</sup>. Die Quantenausbeute  $\Phi_L$  der Lumineszenz und die Lumineszenzlebensdauer  $\tau_L$  in Acetonitril-Lösung bei 295 K und in glasartig erstarrtem Ethanol bei 77 K ähneln den Werten, die unter den gleichen Bedingungen für Bis(terpy)Os<sup>II</sup> **2** erhalten werden (Tabelle 1). Geringfügige Abweichungen dieser Parameter und der Maxima der Lumineszenz ( $\lambda_{\text{em}}$ ) können, wie im Falle der Ru<sup>II</sup>-Analoga<sup>[10]</sup>, auf die Ethinyl-Substituenten in **5** und **6** zurückgeführt werden. Energie und Lebensdauer des Tripletztzustandes nehmen mit steigender Zahl von Alkin-Substituenten ab. Zudem zeigen die Verbindungen, verglichen mit Bis(terpy)Os<sup>II</sup>-Komplexen mit ähnlicher Triplettenenergie, sowohl bei 295 als auch bei 77 K eine geringfügige, aber signifikante Verlängerung der Triplettelebensdauer<sup>[15]</sup>. Diese Befunde sprechen für eine selektive Besetzung von Zuständen des substituierten Terpyridin-Liganden und eine der Anregung bei 600 nm folgenden Delokalisierung des Elektrons über ein ausgedehntes  $\pi^*$ -Orbital<sup>[10, 16]</sup>.

Bei Anregung von **5** und **6** in Acetonitril bei 295 K oder in glasartig erstarrtem Ethanol bei 77 K mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm war es sehr schwierig, die charakteristische Lumineszenz der Bis(terpy)Ru<sup>II</sup>-Einheit zu finden. Das Ruthenium(II)-Zentrum absorbiert bei Anregung mit dieser Wellenlänge etwa 60 % des einfallenden Lichts, wie aus Untersuchungen an Referenzverbindungen hervorgeht. Der Vergleich mit den entsprechenden einkernigen Bis(terpy)Ru<sup>II</sup>-Komplexen **3** und **4**

Tabelle 1. Photophysikalische Eigenschaften der verschiedenen Komplexe, gemessen in sauerstofffreiem Acetonitril bei 295 K und in Ethanol bei 77 K [a].

Verb.	„Os <sup>II</sup> -Zentrum“			„Ru <sup>II</sup> -Zentrum“		
	$\Phi_L$	$\tau_L$	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Phi_L$	$\tau_L$	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]
295 K						
<b>1</b>	–	–	–	<0.0002 [b]	0.56 ns	640
<b>2</b>	0.014 [b]	270 ns	718	–	–	–
<b>3</b>	–	–	–	0.0003	55 ns	690
<b>4</b>	–	–	–	0.0006	170 ns	710
<b>5</b>	0.016	225 ns	746	<0.0001	0.020 ns [c] 0.014 ns [d]	–
<b>6</b>	0.013	200 ns	760	<0.0001	0.027 ns [c] 0.020 ns [d]	–
77 K						
<b>1</b>	–	–	–	0.48 [b]	11.0 $\mu$ s	600
<b>2</b>	0.12 [b]	3.9 $\mu$ s	690	–	–	–
<b>3</b>	–	–	–	0.55	14.0 $\mu$ s	635
<b>4</b>	–	–	–	0.52	13.6 $\mu$ s	645
<b>5</b>	0.10	2.4 $\mu$ s	730	0.0005	0.72 ns	640
<b>6</b>	0.09	2.2 $\mu$ s	745	0.0003	1.07 ns	650

[a]  $\Phi_L$  = Lumineszenzquantenausbeute,  $\pm 15\%$ ;  $\tau_L$  = Lumineszenzlebensdauer;  $\lambda_{\text{em}}$  = Lumineszenzmaximum,  $\pm 20\%$ . [b] Aus Lit. [2]. [c] Zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie,  $\pm 10\%$ . [d] Laser-Flashphotolyse,  $\pm 20\%$ .

weist darauf hin, daß für die Bis(terpy)Ru<sup>II</sup>-Einheiten in **5** und **6**  $\Phi_L$  kleiner 0.0001 ist (Tabelle 1). Aus Untersuchungen mit dem hochempfindlichen Einzelphotonenzählverfahren (single-photon counting) geht hervor, daß die Lumineszenzlebensdauern der Bis(terpy)Ru<sup>II</sup>-Einheiten in **5** und **6** ungefähr um den Faktor 10<sup>4</sup> kürzer sind als die Lebensdauern der vergleichbaren einkernigen Komplexe **3** und **4** (Tabelle 1). Die Triplettlebensdauern wurden zudem durch Transientenabsorptionsspektroskopie bestimmt. Nach Anregung der in Acetonitril gelösten Verbindungen **5** und **6** bei 295 K durch einen Laserpuls von 1 ps Dauer und einer Wellenlänge von 295 nm wurde die Rückbildung des Grundzustandes mit der Absorption bei 450 nm verfolgt (Tabelle 1). Es ist ersichtlich, daß die Triplettlebensdauern, die mit den beiden Methoden bestimmt wurden, sehr ähnlich sind (Tabelle 1), dennoch halten wir wegen der unterschiedlichen zeitlichen Auflösung der Geräte die Ergebnisse der Transientenabsorptionsspektroskopie für zuverlässiger.

Im Gegensatz dazu war nach Anregung der Bis(terpy)Ru<sup>II</sup>-Einheiten in **5** und **6** bei 440 nm eine Emission durch die Bis(terpy)Os<sup>II</sup>-Einheiten deutlich zu erkennen. Der Vergleich mit den entsprechenden Referenzverbindungen führt zu dem Schluß, daß die Übertragung der Triplettenergie von der Bis(terpy)Ru<sup>II</sup>- zu der mit ihr verknüpften Bis(terpy)Os<sup>II</sup>-Gruppe für beide Verbindungen bei 295 und 77 K quantitativ ist. Die photophysikalischen Eigenschaften der Bis(terpy)Os<sup>II</sup>-Einheiten sind nicht von der eingestrahlten Wellenlänge abhängig, während die korrigierten Emissionsspektren gut mit den Profilen der Absorptionspektren im Bereich des sichtbaren Lichts übereinstimmen. Die spektroskopisch bestimmten Energiedifferenzen  $\Delta E$ , gemessen in Lösung und in glasartig erstarrtem Lösungsmittel, lassen sich ebenfalls durch die vorgeschlagene Übertragung der Triplettenergie erklären (Tabelle 2). Auch in zahlreichen anderen Fällen ist eine effiziente intramolekulare Triplettenergieübertragung innerhalb zweikerniger Metallkomplexe beobachtet worden<sup>[12, 11, 17]</sup>, dennoch sind kinetische Daten für kurze Übertragungswege selten. Die in Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten<sup>[18]</sup> für die Triplettenergieübertragung über eine und zwei Ethinylbindungen wurden aus den Daten der Transientenabsorptionsspektroskopie und denen der zeitaufgelösten Lumineszenz-Untersuchungen bei 295 und 77 K hergeleitet. Während für beide Komplexe **5** und **6** die Geschwindigkeit bei

der tiefen Temperatur etwas abnimmt (Faktor 50), ist die Geschwindigkeit bei beiden Temperaturen für Verbindung **5** etwas größer als für Verbindung **6**. Die Veränderung der Geschwindigkeit der Energieübertragung bei Einfügen der zweiten Ethinyl-Bindung ist selbst im Vergleich mit Alken-<sup>[19]</sup> und Phenyl-<sup>[20]</sup> Spacern überraschend klein. Diese Befunde belegen die Effizienz, mit der Polyalkine elektronische Kopplungen zwischen entfernten Einheiten eines Moleküls ermöglichen. Es ist lehrreich, den Mechanismus eingehend zu betrachten, der die intramolekulare Triplettenergieübertragung in den Verbindungen ermöglicht. Untersuchungen an nahe verwandten zweikernigen Systemen haben Argumente für einen „Through-bond“-Elektronenaustausch-Mechanismus (Dexter-Typ) geliefert<sup>[2, 11]</sup>.

In Abbildung 2 ist dieser Prozeß schematisch dargestellt. In unserem Fall entspricht die 50fache Verlangsamung der Triplettenergieübertragung, die beim Übergang von flüssiger Lösung zu

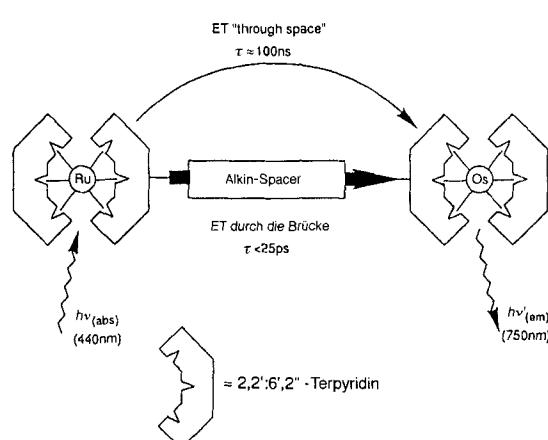


Abb. 2. Schematische Darstellung der Energieübertragung (ET) über eine ( $k = 7.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ) und zwei ( $k = 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ) Alkin-Gruppen bei Raumtemperatur. Die Geschwindigkeit der Energieübertragung „through space“ ( $k = 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) wurde mit der Förster-Formel für einen einzigen Ethinyl-Spacer berechnet.

glasartig erstarrter Lösung beobachtet wurde, mehr einem Mechanismus vom Dexter-Typ als einem Dipol-Dipol-Mechanismus (Förster-Typ)<sup>[21]</sup>. Zudem gehorcht die geringe Abnahme der gemessenen Geschwindigkeit von Verbindung **6** im Vergleich zu der von **5** ungefähr einer  $R^{-2}$ - und nicht einer  $R^{-6}$ -Abhängigkeit (wobei  $R$  der Metall-Metall-Abstand in den zweikernigen Komplexen ist), wie sie für eine Übertragung via Förster-Mechanismus zu erwarten wäre<sup>[22]</sup>. Die Geschwindigkeitskonstanten für eine Triplettenergieübertragung via Förster-Mechanismus ( $k_F$ ) können nach Gleichung (a) abgeschätzt werden.

$$k_F = 8.8 \times 10^{-25} \Phi_L J_F K^2 / n^4 \tau_L R^6 \quad (a)$$

In der Formel entsprechen  $\Phi_L$  und  $\tau_L$  den photophysikalischen Eigenschaften des entsprechenden einkernigen Bis(terpy)Ru<sup>II</sup>-Komplexes,  $n$  ist der Brechungsindex des Lösungsmittels,  $J_F$  ist das spektroskopische Überlappungsintegral ( $J_F = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-1}$ ) und  $K$  ist der Orientierungsfaktor ( $K^2 = 0.67$ ). Bei 77 K ergeben sich für die Verbindungen **5** und **6**  $1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $4.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Innerhalb der Fehlergrenzen der Meßgrößen ist offensichtlich, daß ein Dipol-Dipol-Mechanismus die beobachteten Geschwindigkeiten für die Triplettenergieübertragung nicht erklärt.

Für eine Energieübertragung vom Dexter-Typ kann die Geschwindigkeitskonstante ( $k_D$ ) mit Gleichung (b) und (c) bestimmt werden.

$$k_D = (2 V^2/h) (\pi^3 / \lambda k_B T)^{1/2} \exp[-\Delta G^*/k_B T] \quad (b)$$

$$\Delta G^* = [(\lambda - \Delta E)^2 / 4 \lambda] \quad (c)$$

$V$  steht für das elektronische Matrixelement,  $\lambda$  ist die Reorganisationsenergie, die bei der Energieübertragung auftritt, und  $\Delta E$  ist die Energiedifferenz zwischen Donor und Acceptor. Die  $\Delta E$ -Werte wurden mit Hilfe der Lumineszenzspektren abgeschätzt (Tabelle 2) und  $\lambda$  anhand der entsprechenden Stokes-Verschiebung auf 0.15 eV gesetzt<sup>[23]</sup>. Mit diesen Werten und

Tabelle 2. Parameter der Triplettenergieübertragung für die Mono- und Diethinyl-verbrückten zweikernigen Ru/Os-Komplexe [a].

Verb.	$T$ [K]	$\Delta E$ [b] [eV]	$k/10^{10}$ [s <sup>-1</sup> ]
<b>5</b>	295	0.13	7.1 [c]
	77	0.25	0.14 [d]
<b>6</b>	295	0.11	5.0 [c]
	77	0.26	0.09 [d]

[a]  $\Delta E$  = Triplettenergiendifferenz,  $\pm 15\%$ ;  $k$  = Geschwindigkeitskonstante für die Triplettenergieübertragung. [b] Berechnet unter Verwendung von **3** und **4**, um die Triplettenergie von Bis(terpy)Ru<sup>II</sup> abzuschätzen. [c] Transientenabsorptionsspektroskopie,  $\pm 20\%$ . [d] Zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie,  $\pm 10\%$ .

unter der Annahme, daß die Energieübertragung ausschließlich über einen Elektronenaustausch-Mechanismus abläuft, wurde für  $V$  ein Wert von etwa  $7 \text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur ermittelt. Die Annahme, daß die Geschwindigkeit der Energieübertragung exponentiell mit Zunahme des Metall-Metall-Abstandes ( $R$ ) abnimmt, führt zu Gleichung (d)<sup>[24]</sup>.

$$k_D = A \exp[-\beta R] \quad (d)$$

In dieser Form entspricht die Verringerung der Geschwindigkeit der Energieübertragung von **6** zu **5** einem Dämpfungsfaktor ( $\beta$ ) von  $0.17 \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Vergleich des so erhaltenen Faktors  $\beta$  mit entsprechenden Werten, die für die Elektronenübertragung durch Alkene ( $\beta = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>, aromatische Kohlenwasserstoffe ( $\beta = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>, Prolin-Gruppen ( $\beta = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>, polycyclische Kohlenwasserstoffe ( $\beta = 0.6-1.0 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>[27]</sup>, DNA ( $\beta = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>[28]</sup> und Proteine ( $\beta = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>[29]</sup> ermittelt wurden, belegt die hohe Effizienz der elektronischen Kopplung entlang der Alkin-Spacer. Es ist dennoch beachtenswert, daß die Geschwindigkeit der intramolekularen („through bond“!) Energieübertragung, die für **6** bei 295 K gemessen wurde ( $k = 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ), geringer ist, als diejenige, die für ein entsprechendes zweikerniges System mit einem Biphenyl-Spacer bestimmt wurde ( $k > 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[2, 7]</sup>, obwohl der Abstand zwischen den Metallzentren um  $3.5 \text{ \AA}$  kürzer und der damit verbundene Wert für  $\beta$  kleiner ist. Dies legt nahe, daß, im Gegensatz zur Kopplung zwischen benachbarten Alkin-Gruppen, die elektronische Kopplung zwischen Terpyridin- und Alkin-Gruppen, vielleicht aufgrund von Symmetrieverboten, relativ ineffizient ist.

#### Experimentelles

Darstellung der Salze **5**-(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> und **6**-(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>: Zu Lösungen der Verbindungen **3** und **4** (30 mg, 0.027 mmol) in THF/H<sub>2</sub>O (1/1, 20 mL) wurden unter Rühen Lösungen von [Os(terpy)(O)<sub>2</sub>(OH)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O [13] (18 mg, 0.033 mmol) in H<sub>2</sub>O (5 mL) getropft. Nach 15 min Erhitzen auf 45 °C wurden drei Tropfen Hydrazinhypatrat

zugegeben. Nach der Komplexierung, die am Auftreten einer tiefbraunen Farbe zu erkennen war, wurde ca. 12 h stehen gelassen und danach eine wäßrige Lösung (10 mL) von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (22 mg, 0.135 mmol) zugegeben. Dabei fiel das Rohprodukt aus. Dieses wurde chromatographisch gereinigt (Aluminumoxid, 1–6%  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $R_f = 0.57$  für **5**–( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub> und  $R_f = 0.52$  für **6**–( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  9/1). Danach wurden die rotbraunen Salze aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert.

**5**–( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub>; 57% Ausbeute; UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\max}$  (ε) 266 (63 800), 302 (67 300), 476 (18 300), 536 nm (sh. 7200); FT-IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2070$  (C≡C), 1638, 1450, 1385, 1262, 1087, 1048, 844  $\text{cm}^{-1}$ ; FAB-MS (*meta*-Nitrobenzylalkohol als Matrix):  $m/z$  1536/1538 [ $M^+ - 2\text{PF}_6^-$ ], 1391/1393 [ $M^+ - 3\text{PF}_6^-$ ], 1246/1248 [ $M^+ - 4\text{PF}_6^-$ ]; Analyse für  $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{F}_{24}\text{RuOs}$  ( $M_r = 1826.233$ ): ber. C 40.78, H 2.32, N 9.20, gef. C 40.50, H 2.09, N 8.93.

**6**–( $\text{PF}_6$ )<sub>4</sub>; 23% Ausbeute; UV/Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\max}$  (ε) 266 (118 600), 301 (94 400), 478 (24 600), 539 nm (sh. 11 500); FT-IR (KBr-Preßling):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2081$  (C≡C), 1604, 1450, 1386, 1262, 1089, 1048, 844  $\text{cm}^{-1}$ ; FAB-MS (*meta*-Nitrobenzylalkohol als Matrix):  $m/z$  1560/1562 [ $M^+ - 2\text{PF}_6^-$ ], 1415/1417 [ $M^+ - 3\text{PF}_6^-$ ], 1270/1272 [ $M^+ - 4\text{PF}_6^-$ ]; Analyse für  $\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{F}_{24}\text{RuOs}$  ( $M_r = 1850.255$ ): ber. C 41.55, H 2.29, N 9.08, gef. C 41.37, H 2.03, N 8.96.

**Meßmethoden:** Die Lumineszenzlebensdauern wurden nach Anregung mit einem gepumpten „cavity-dumped“ Farbstofflaser mit zeitkorrelierten Einzelphotonenzählverfahren ermittelt. Es wurden Rhodamin 6G- (für die Anregung bei 600 nm) und frequenzverdoppelte Styryl-9-Farblaser (für die Anregung bei 440 nm) verwendet. Nach Anwendung globaler Analysetechniken auf die entrollten Abklingkurven wies das Gerät eine zeitliche Auflösung von etwa 15 ps auf. Transientenabsorptionspektroskopische Untersuchungen wurden mit einem frequenzverdoppelten „mode-locked“ Nd:YAG-Laser (Pulsweite 30 ps, Raman-verschoben auf 598 nm, 2 mJ pro Puls) oder einem frequenzverdoppelten Rhodamin-6G-Zweistrahlfarbstofflaser (Pulsweite 1 ps, 295 nm, 450  $\mu\text{J}$  pro Puls) durchgeführt. Für die kinetischen Messungen wurde die Rückbildung der Grundzustands-Absorptionsbande bei 450 nm ( $\text{Bis}(\text{terpy})\text{Ru}^{II}$ ) oder 650 nm ( $\text{Bis}(\text{terpy})\text{Os}^{II}$ ) beobachtet.

Eingegangen am 9. Dezember 1994 [Z 7535]

**Stichworte:** Energieübertragungen · Osmiumverbindungen · Photochemie · Rutheniumverbindungen

- [1] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
- [2] J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993.
- [3] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J. M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3894.
- [4] V. Grosshenny, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 817.
- [5] V. Grosshenny, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C19.
- [6] L. R. Khundkar, A. E. Steigman, J. W. Perry, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1224.
- [7] F. Barigelli, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J. P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 942; und *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692.
- [8] A. C. Benniston, V. Gouille, A. Harriman, J. M. Lehn, B. Marcinke, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7798.
- [9] A. E. Steigman, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5884.
- [10] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1884.
- [11] a) F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1643; b) L. De Cola, V. Balzani, F. Barigelli, L. Flamigni, P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, F. Vöggle, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5228.
- [12] V. Grosshenny, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8075.
- [13] D. W. Pipes, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4042.
- [14] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2841.
- [15] Am sinnvollsten ist es, **5** mit einem zweikernigen System, das eine Monophenyl-Brücke enthält, zu vergleichen: Bei identischen Triplettenergien sind die Triplettelebensdauern unterschiedlich.
- [16] S. Boyde, G. F. Stroud, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7395.
- [17] M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, A. Harriman, J. R. Schoonover, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3768.
- [18] Die Geschwindigkeitskonstanten für die Triplettenergieübertragung wurde mit der Formel  $k = (1/\tau_t) - (1/\tau_o)$  bestimmt, wobei  $\tau_t$  für die Lebensdauer der Bis(terpy) $\text{Ru}^{II}$ -Einheit in **5** oder **6** steht, bestimmt durch Transientenabsorptionspektroskopie, und  $\tau_o$  für die entsprechende Lebensdauer der Vergleichsverbindungen **4** oder **5**, die durch zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie bestimmt wurde.
- [19] J. E. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3125.
- [20] J. P. Collin, P. Lainé, J. P. Launay, J. P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434.

[21] Hauptsächlich begründet sich die Erwartung, daß eine Energieübertragung vom Förster-Typ bei 77 K im Vergleich zu 295 K langsamer sein sollte, in der Erhöhung des Brechungsindizes, die beim Gefrieren der Lösung zu beobachten ist. Mit entsprechenden Werten ergibt die Förster-Formel beim Übergang von der flüssigen Lösung zum Glas eine Verlangsamung um den Faktor 5, vorausgesetzt, daß sich die Orientierung nicht ändert.

[22] Die aus CPK-Modellen entnommenen Metall-Metall-Abstände von 13.8 und 16.2 Å für **5** und **6** ergeben mit der Geschwindigkeitsabnahme bei steigender Entfernung eine  $R^{-2.2}$ -Abhängigkeit.

[23] V. Balzani, F. Bolletta, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2152.

[24] M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 18.

[25] A. Osuka, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, N. Tamai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4958.

[26] A. Vassilian, J. F. Wishart, B. van Hemelryck, H. Schwarz, S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7278.

[27] M. N. Paddon-Row, M. J. Shephard, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1743.

[28] A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3656.

[29] D. N. Beratan, J. N. Betts, J. N. Onuchic, *Science* **1991**, *252*, 1285.

## Neue, gentechnisch hergestellte Tetracenomycine\*\*

Heinrich Decker, Sabine Haag, Györgyi Udvarnoki und Jürgen Rohr\*

Wegen der mit Arzneimitteln derzeit nicht behandelbaren Krankheiten und einer steigenden Zahl chemotherapieresistenter Bakterien<sup>[1]</sup>, Viren, Parasiten und Krebszellen sind innovative Konzepte zur Auffindung von neuartigen Verbindungen erforderlich, die als Leitstrukturen für Pharmazeutika dienen könnten. Naturstoffe haben sich als wichtigste Quelle für neuartige, biologisch aktive Moleküle bewährt. Seit den Pionierexperimenten von Hopwood et al. 1985 werden auch gentechnisch hergestellte Hybrid-Mikroorganismen<sup>[2]</sup> mit modifizierten Biosynthese-Genen als Quelle für neue Naturstoffe diskutiert<sup>[3]</sup>. Obschon diese Methode der Biotechnologie als wesentlicher Schritt vorwärts geprägt worden ist<sup>[3a]</sup>, gab es mit Ausnahme von genetisch gezielt veränderten Makrolid-Antibiotika lange keine weiteren Beispiele für gentechnisch konstruierte Hybridverbindungen<sup>[4]</sup>. Erst kürzlich konnten Khosla et al. zeigen, daß das generelle Konzept ausbaufähig ist, indem sie durch Austausch von Polyketid-Synthase-Genen aus unterschiedlichen Produzenten mehrcyclischer, aromatischer Polyketide etliche, zuvor unbekannte Metaboliten herstellten<sup>[5]</sup>. Darauf aufbauend könnten zukünftig noch weitere und auch andere Typen von Hybridprodukten zugänglich werden. Die Polyketide, die in den meisten Organismen, z. B. in Bakterien, Pilzen und Pflanzen, vorkommen, sind eine extrem reichhaltige Familie biologisch aktiver Verbindungen, darunter Antibiotica, Antitumormittel und Immunsuppressiva. Viele Polyketid-Biosynthesen wurden aufgeklärt, und an der genetischen Analyse der Polyketidproduktion wird intensiv gearbeitet<sup>[2b]</sup>. Daher scheint die gentechnische Bearbeitung dieser Naturstoffklasse mit dem Ziel, neue Hybridmoleküle zu bilden, am vielversprechendsten zu sein<sup>[2c]</sup>; dies belegen auch die gegen-

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Rohr, Dipl.-Ing. G. Udvarnoki  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-9660  
E-mail: jrohr@gwdg.de

Dr. H. Decker, Dipl.-Biol. S. Haag  
Institut für Biologie II der Universität Tübingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. R. Machinek für das H-H-NMR-Spektrum, Dr. J. Metzger (Universität Tübingen) für die Elektrospray- und Dr. G. Remberg (Universität Göttingen) für alle übrigen Massenspektren.