

Stichworte: Kohlenhydrataminosäuren · Normuraminsäure · Oligosaccharidmimetica · Verbindungsbibliotheken

Ein Schritt auf dem Weg zu molekularen Drähten: Elektronenlokalisierung, -austausch und -transfer in vielkernigen Komplexen mit Alkinbrücken**

Vincent Grossshenny, Anthony Harriman* und Raymond Ziessel*

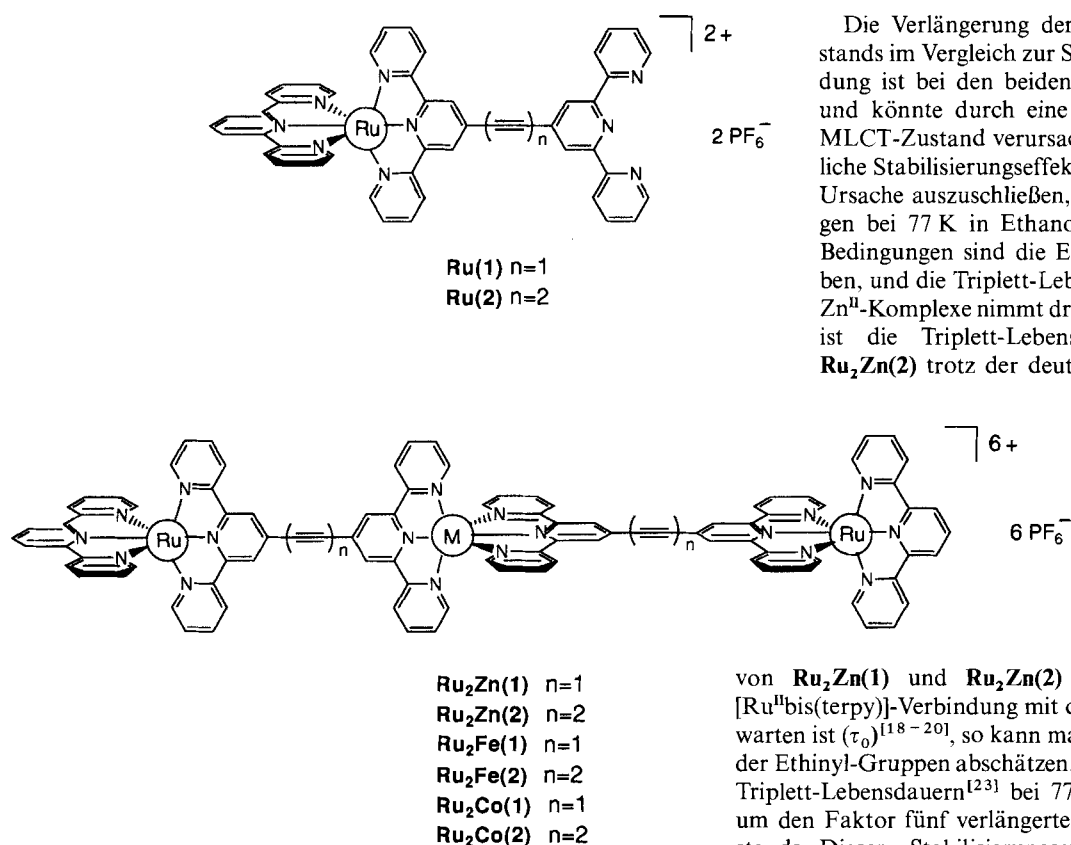
Der schrittweise Zusammenbau von vorgefertigten molekularen Modulen um ein Metallzentrum ist eine reizvolle Methode zur Herstellung von Vielkomponenten-Verbindungen, die sich zur Speicherung und zum Transport von Informationen eignen^[1]. Für einen schnellen und vollständigen Informationsaustausch zwischen den Komponenten muß die Brücke eine starke elektronische Kopplung der Komponenten gewährleisten. Eine solche Situation liegt, zumindest wenn die Elektronenübertragung über die Bindungen erfolgt, dann vor, wenn das Energieniveau der Brücke etwas über dem der Reaktanten liegt^[2]. Somit sind Alkene^[3–5] und Alkine^[6–9] offensichtlich vielversprechende Komponenten zum Aufbau der Brücken, wobei sich Alkine besonders für die Herstellung starrer, stabförmiger Anordnungen eignen^[10,11]. Die Eignung von Alkinen, weitreichende elektronische Kopplungen zu gewährleisten, wurde noch nicht richtig erforscht, wenn auch einige Systeme wegen ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften untersucht wurden^[12–15]. Wir beschreiben nun die Vorgänge nach der elektronischen Anregung von vielkernigen Komplexen, die aus einem Komplex aus Ruthenium(II)-bis(terpyridyl)-Untereinheiten, die über Ethindiy- oder Butindiybrücken kovalent mit einem nicht metallkoordinierenden Terpyridyl-Liganden verknüpft sind, erhalten wurden^[9]. Baut man in diesen Komplex ein weiteres Metallkation ein^[16,17], so erhält man eine lineare, photoaktive Struktur mit endständigen Ruthenium(II)-Einheiten (Schema 1), wobei das zentrale Kation M die photochemischen Eigenschaften bestimmt.

Die Stammverbindung [Ru^{II}bis(terpy)] wirkt bei Raumtemperatur nur schwach photosensibilisierend. Ein Grund hierfür ist, daß ein relativ energiearmer, am Metall zentrierter angeregter Zustand (MC) die strahlungslose Desaktivierung des energieärmsten angeregten Triplettzustands, der einen Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Charakter hat, zum Grundzustand induziert. Wird jedoch eine Alkin-Gruppierung in einen der Terpyridyl-Liganden eingebaut, so sinkt die Energie des MLCT-Triplettzustands, so daß auch dessen Mischen mit dem erwähnten MC-Orbital minimal wird^[9]. Somit führt die Anregung des MLCT-Übergangs in den [Ru^{II}bis(terpy)]-Untereinheiten der Zn^{II}-haltigen Komplexe **Ru₂Zn(1)** und **Ru₂Zn(2)** bei 20 °C in Acetonitril zu Lumineszenz. Die Emissionsmaxima λ_p dieser Verbindungen zeigen Rotverschiebung relativ zu dem der Stammverbindung, und die Quantenausbeuten der Lumineszenz (Φ_L) sind deutlich höher (Tabelle 1). Die Lebensdauer τ_T der Triplettzustände der dreikernigen Komplexe, gemessen in sauerstofffreiem Acetonitril, ist deutlich länger als die von [Ru^{II}bis(terpy)] (Tabelle 1) oder anderen einkernigen Komplexen mit einem energetisch ähnlich liegenden Triplett-Ni-

[*] Dr. R. Ziessel, V. Grossshenny
Laboratoire de Chimie, d'Electronique et de Photonique Moléculaires
Ecole Européenne Chimie, Polymère, Matériaux IPCMS, UMR 46
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88416825
Prof. A. Harriman
Center for Fast Kinetics Research, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/4716095

[**] Diese Arbeit wurde von den NIH und vom CNRS unterstützt.

- [1] a) E. Truscheit, W. Frommer, B. Junge, L. Müller, D. D. Schmidt, W. Wingen-der, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 744; b) L. E. Fellows, *Chem. Br.* **1987**, 23, 847; c) N. M. Carpenter, G. W. Fleet, I. Cenci di Bello, B. Winchester, L. E. Fellows, R. J. Nash, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7261; d) M. L. Sinott, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1171; e) G. Legler, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1990**, 48, 319; f) H. Paulsen, M. Matzke, B. Orthen, R. Nuck, W. Reutter, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 953; g) G. Papandrou, M. K. Tong, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11682.
- [2] a) D. Rouzard, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1353; b) B. Giese, T. Witzel, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 540; c) O. R. Martin, F. Xie, R. Kakarla, R. Benhamza, *Synlett* **1993**, 165; d) B. Vauzeilles, D. Cravo, J.-M. Mallet, P. Sinaÿ, *ibid.* **1993**, 522; e) A. Wei, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 88; f) L. Lay, F. Nicotra, C. Pangrazio, L. Panza, G. Russo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 333; g) H. Dietrich, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 975; h) R. Ferritto, P. Vogel, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, 5, 2077.
- [3] T. Haneda, P. G. Goekjian, S. H. Kim, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 490.
- [4] a) R. J. Ferrier, N. Prasad, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 581; b) J. Jurczak, T. Bauer, S. Jarosz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4809; c) B. Giese, B. Rückert, K. S. Gröniger, R. Muhn, H. J. Lindner, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 997; d) R. W. Armstrong, B. R. Teegarden, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 915; e) H. P. Wessel, G. Englert, *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, 14, 179.
- [5] a) B. Aebischer, J. H. Bieri, R. Prewé, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 2251; b) J. M. Beau, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6189, 6193; c) S. J. Danishefsky, W. H. Pearson, F. D. Harvey, C. J. Maring, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1256; d) I. M. Dawson, T. Johnson, R. M. Paton, R. A. C. Rennie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1339; e) W. B. Motherwell, B. K. Ross, M. J. Tozer, *Synlett* **1989**, 68; f) A. de Raadt, A. E. Stütz, *Carbohydr. Res.* **1991**, 220, 101; g) R. R. Schmidt, A. Beyerbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 983; h) H. M. Binch, A. M. Griffin, S. Schmidetzki, M. V. J. Ramsey, T. Gallagher, F. W. Lichtenthaler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 967.
- [6] a) S. Jarosz, D. Mootoo, B. Fraser-Reid, *Carbohydr. Res.* **1986**, 147, 59; b) S. M. Daly, R. W. Armstrong, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5713; c) J. Alzeer, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 177.
- [7] Muraminsäure = (R)-2-Amino-3-O-(1-carboxyethyl)-2-desoxy-D-glucose ist Bestandteil der Zellwand von Bakterien.
- [8] E. Graf von Roedern, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 687.
- [9] a) R. Gigg, P. M. Carroll, *Nature (London)* **1961**, 191, 495; b) T. Miyazaki, Y. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 2723.
- [10] Ein ähnlicher Ansatz ist kürzlich im Zusammenhang mit der Synthese von Nucleotidmimetica erwähnt worden: K. C. Nicolaou, H. Flörke, M. G. Egan, T. Barth, V. A. Estevez, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1775.
- [11] Dissoziationskonstanten von Kohlenhydrat-Protein-Komplexen liegen allgemein nur im oberen mikromolaren Bereich, da Wasserstoffbrückenbindungen dominieren und starke hydrophobe Wechselwirkungen fehlen, vgl. C.-H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 521.
- [12] P. C. Wyss, J. Kiss, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 58, 1833.
- [13] W. Meyer zu Reckendorf, B. Radatus, E. Bischof, R. Weber, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 869. Wir haben 7 aus dem N-Z-geschützten Vorläufer hergestellt (H. P. Wessel, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, 7, 263).
- [14] Z. J. Kaminski, *Synthesis* **1987**, 419.
- [15] Physikalische Daten von **10**: $[\alpha]_D^{20} = +125$ ($c = 0.2$ in Methanol); MS (Laser-desorption): m/z : 1353 (90%, $[M + Na]^+$); 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]DMSO$, TMS): δ : 8.20 (d, 1 H, $J = 8.7$ Hz, NH), 8.15 (d, 1 H, $J = 8.6$ Hz, NH), 7.94 (d, 1 H, $J = 8.6$ Hz, NH), 7.76 (br.d, 1 H, $J \approx 7.2$ Hz, NH).



Schema 1. Molekülstrukturen der in dieser Arbeit diskutierten Metallkomplexe.

veau^[18–20]. Dagegen sind die Halbwellenpotentiale der Ein-Elektronen-Oxidation der Ru^{II}-Zentren ($E_{1/2}^{\text{ox}}$) in der gleichen Größenordnung wie die der Stammverbindung^[21], wie es für einen schwach elektronenziehenden Substituenten auch zu erwarten ist^[19]. Die Redoxpotentiale für die Ein-Elektronen-Reduktion des Terpyridyl-Liganden ($E_{1/2}^{\text{red}}$) sind bei den alkin-substituierten Liganden etwas weniger negativ als bei der Stammverbindung (Tabelle 1). Die niedrigere Energie des Triplettzustands bei **Ru₂Zn(1)** und **Ru₂Zn(2)** könnte also teilweise auf einem elektronischen Effekt beruhen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, daß die Oxidation eines Ru^{II}-Zentrums beim zweiten Zn-Komplex bei deutlich niedrigerem Potential erfolgt als bei den analogen Fe^{II}- und Co^{II}-Komplexen, deren Zentralmetall ein relativ niedriges Oxidationspotential aufweist (Tabelle 1). Ein solches Verhalten deutet auf eine elektronische Kopplung zwischen den Metallzentren hin.

Die Verlängerung der Lebensdauer des Triplettzustands im Vergleich zur Situation bei der Stammverbindung ist bei den beiden Zn-Komplexen ähnlich groß und könnte durch eine Entkopplung von MC- und MLCT-Zustand verursacht sein. Um denkbare zusätzliche Stabilisierungseffekte durch die Alkin-Gruppe als Ursache auszuschließen, wurden Lumineszenzmessungen bei 77 K in Ethanol durchgeführt. Unter diesen Bedingungen sind die Emissionsmaxima blauverschoben, und die Triplett-Lebensdauer des Stamm- und der Zn^{II}-Komplexe nimmt drastisch zu (Tabelle 1). Bei 77 K ist die Triplett-Lebensdauer von **Ru₂Zn(1)** und **Ru₂Zn(2)** trotz der deutlich niedrigeren Energie ihrer Triplettzustände ähnlich wie die der Stammverbindung; das „Energielücken-Gesetz“ verlangt, daß die Geschwindigkeit strahlungsloser Übergänge mit abnehmender Energie des Triplettzustands zunimmt^[22]. Vergleicht man die Triplett-Lebensdauer

von **Ru₂Zn(1)** und **Ru₂Zn(2)** (τ_T) mit der, die für eine [Ru^{II}bis(terpy)]-Verbindung mit derselben Triplettenergie zu erwarten ist (τ_0)^[18–20], so kann man den stabilisierenden Einfluß der Ethinyl-Gruppen abschätzen. Er zeigt sich im Verhältnis der Triplett-Lebensdauern^[23] bei 77 K und entspricht einer etwa um den Faktor fünf verlängerten Lebensdauer des Triplettzustands. Dieser „Stabilisierungseffekt“ kann vibronische und/oder elektronische Ursachen haben; es gibt jedoch noch keine vollständige quantenmechanische Erklärung für ihn.

Regt man den MLCT-Übergang dieser asymmetrischen [Ru^{II}bis(terpy)]-Komplexe an, so wird ein d-Elektron vom Ru^{II}-Zentrum zum alkinsubstituierten Terpyridyl-Liganden übertragen. Das Elektron ist an diesem Liganden lokalisiert, hält sich aber wegen der stärkeren Konjugation in einem ausgedehnten π^* -Orbital auf, das sich über die Alkin-Brücke und die verbrückenden Terpyridyl-Liganden erstreckt^[9]. Laser-Blitzlichtphoto-lyse-Untersuchungen in sauerstofffreiem Acetonitril bei 20 °C zeigen, daß neben der Abnahme der MLCT-Bande ($\lambda = 497$ nm) das Auftreten einer weiteren intensiven Absorption bei größeren Wellenlängen ($\lambda \approx 640$ nm) zu beobachten ist, die bei der Stammverbindung nicht existiert (Abb. 1 a). Ähnliche Banden findet man bei den alkinsubstituierten einkernigen [Ru^{II}bis(terpy)]-Komplexen **Ru(1)** und **Ru(2)**, die in ihren photophysikalischen Eigenschaften den Verbindungen **Ru₂Zn(1)** und **Ru₂Zn(2)** ähneln (Tabelle 1). Diese Banden mit Maxima bei etwa 600 nm (**Ru₂Zn(1)**) bzw. 640 nm (**Ru₂Zn(2)**) sind wahr-

Tabelle 1. Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der Ruthenium(II)-bis(terpyridyl)-Untereinheiten der hier untersuchten ein- und dreikernigen Komplexe in Acetonitril bei 273 K oder in Ethanolmatrix bei 77 K [a].

Verbindung	Acetonitril bei 273 K					Ethanol bei 77 K		
	λ_p /nm[b]	τ_T /ns[c]	Φ_L [d]	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [e]	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [e]	λ_p /nm[b]	τ_T /μs[c]	τ_T/τ_0 [f]
[Ru ^{II} bis(terpy)]	640	0.62	<0.0002	1.34	–1.21	610	11.0	1.0
Ru(1)	690	50	0.0003	1.37	–1.11	675	14.0	4.5
Ru(2)	710	165	0.0006	1.36	–0.98	685	13.6	5.2
Ru₂Zn(1)	700	180	0.0008	1.41	–1.04	680	12.8	4.6
Ru₂Zn(2)	715	190	0.0008	1.32	–1.00	690	12.7	5.3
Ru₂Fe(1)	nn	0.012	nn	1.46[g]	–1.10	nn	–	nz
Ru₂Fe(2)	nn	0.016	nn	1.47[g]	–1.05	nn	–	nz
Ru₂Co(1)	nn	0.006	nn	1.47[g]	–1.00	nn	–	nz
Ru₂Co(2)	nn	0.008	nn	1.49[g]	–0.95	nn	–	nz

[a] nn: nicht nachweisbar; nz: nicht zutreffend. [b] ± 5 nm. [c] $\pm 10\%$. [d] $\pm 30\%$. [e] ± 20 mV. [f] Siehe Lit. [23]. [g] Wellen bei niedrigerem Potential werden der Oxidation des Zentralmetalls M zugeordnet.

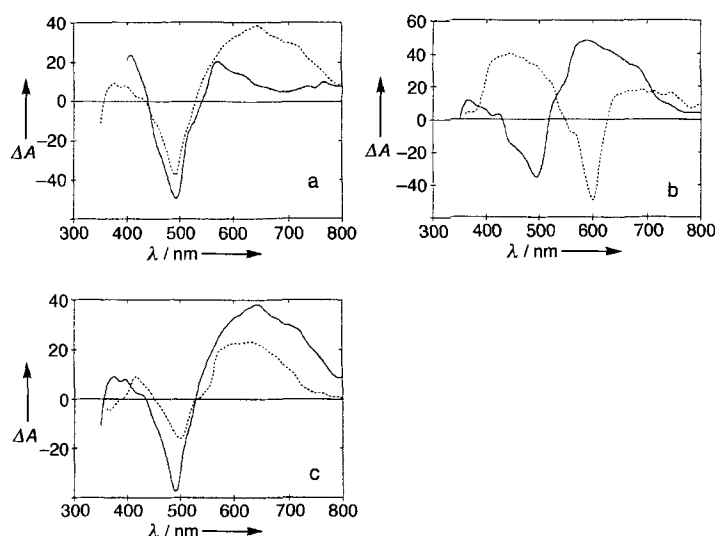
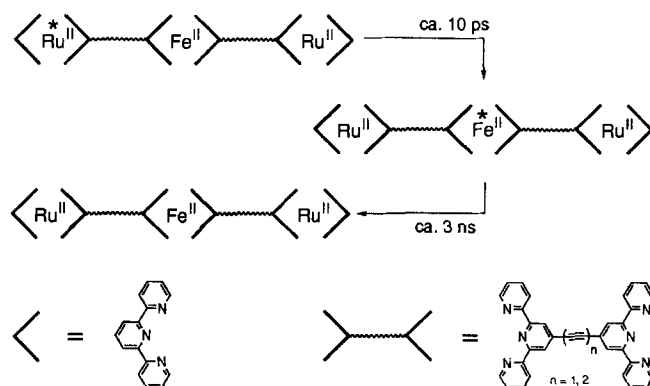


Abb. 1. Transientendifferenzspektren (Absorption) a) von $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ (—) und $\text{Ru}_2\text{Zn(2)}$ (····) in sauerstofffreiem Acetonitril bei 20 °C unmittelbar nach Anregung mit Licht der Wellenlänge 532 nm (30-ps-Laserpuls), b) von $\text{Ru}_2\text{Fe(1)}$ 1 ps (—) und 100 ps (····) nach Anregung mit einem Sub-Pikosekunden-Puls bei 440 nm, c) von $\text{Ru}_2\text{Co(2)}$ 1 ps (—) und 30 ps (····) nach Anregung bei 440 nm. Die Einheit an der Absorptionsachse (ΔA) ist gegeben als optische Dichte/1000.

scheinlich dem π -Radikalanion der alkinsubstituierten Terpyridyl-Liganden zuzuordnen, obwohl sie viel intensiver sind als bei einkernigen $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Komplexen^[20].

Die Eisen(II)-Komplexe $\text{Ru}_2\text{Fe(1)}$ und $\text{Ru}_2\text{Fe(2)}$ zeigen keine Emission; die MLCT-Banden der $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ - ($\lambda_{\text{max}} \approx 500$ nm) und der $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Untereinheiten ($\lambda_{\text{max}} \approx 595$ nm) sind jedoch gut aufgelöst. Strahlt man in Acetonitril in die $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Absorptionsbande ein, so entsteht der Triplettzustand an der Fe^{II} -Einheit, der eine Lebensdauer von 2.6 ± 0.4 ($\text{Ru}_2\text{Fe(1)}$) bzw. 3.9 ± 0.5 ns ($\text{Ru}_2\text{Fe(2)}$) hat. In ähnlicher Weise erhält man durch Einstrahlen in die Bande der $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Untereinheit den Triplettzustand dieses Chromophors mit einer Lebensdauer von 12 ± 2 ($\text{Ru}_2\text{Fe(1)}$) bzw. 16 ± 3 ps ($\text{Ru}_2\text{Fe(2)}$). Die Desaktivierung ging einher mit einer Abnahme der MLCT-Bande der $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Gruppierung (Abb. 1b), deren Geschwindigkeit der entsprach, mit der der $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Chromophor wieder in den Grundzustand überging. Dies führt man auf eine intramolekulare Energieübertragung zwischen den Triplettzuständen zurück^[10,18], die höchstwahrscheinlich durch Elektronenübertragung vermittelt wird, da das Überlappungsintegral für eine Dipol-Dipol-Übertragung recht klein ist. Die Elektronenübertragung entspricht dem konzertierten Transfer eines Elektrons und eines positiven Loches über Orbitale der Alkin-Brücke. Durch selektive Besetzung der Orbitale des Brückenliganden und anschließende Delokalisierung über ein ausgedehntes π^* -Orbital, das den Terpyridyl-Liganden und einen Teil der Alkin-Brücke umfaßt, wird diese Elektronenübertragung vermutlich erleichtert. Umgekehrt sind bei der Lochübertragung d-Orbitale an den Metallzentren beteiligt. Die schnelle Energieübertragung über eine Entfernung von 15.2 ($\text{Ru}_2\text{Fe(1)}$) bzw. 17.7 Å ($\text{Ru}_2\text{Fe(2)}$) zeigt, wie gut die elektronische Kommunikation zwischen den Untereinheiten funktioniert. Schema 2 gibt einen Überblick über den Gesamtvorgang.

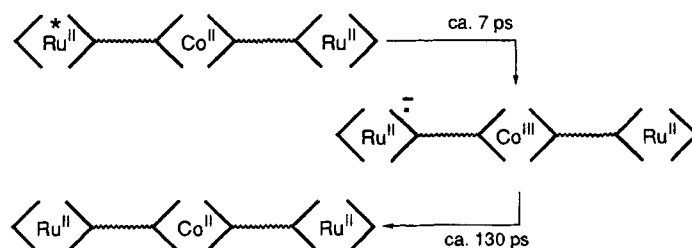
Bei den dreikernigen Komplexen mit Co^{II} ($\text{Ru}_2\text{Co(1)}$ und $\text{Ru}_2\text{Co(2)}$) fand man keine Lumineszenz. Durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 440 nm erhielt man jedoch den Triplettzustand des $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Chromophors mit einer Lebensdauer von 6 ± 2 bzw. 8 ± 2 ps. Bei der Desaktivierung des Triplettzu-



Schema 2. Aktivierung und Desaktivierung in den Komplexen $\text{Ru}_2\text{Fe(1)}$ und $\text{Ru}_2\text{Fe(2)}$.

stands trat eine längerlebige Zwischenverbindung auf (Abb. 1c), in der eine $[\text{Co}^{\text{III}}\text{bis(terpy)}]$ -Einheit und die durch Ein-Elektronen-Reduktion entstandene reduzierte Form des $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Komplexes vorlagen^[24]. Diese Spezies bildete sich durch intramolekularen Elektronentransfer ($\Delta G^0 \approx -0.37$ eV) und hatte eine Lebensdauer von 125 ± 25 ps bei $\text{Ru}_2\text{Co(1)}$ und 140 ± 20 ps bei $\text{Ru}_2\text{Co(2)}$, bevor sie durch Ladungsrekombination in den Grundzustand überging ($\Delta G^0 \approx -1.75$ eV). Beim lichtinduzierten ersten Schritt erfolgt über HOMOs am Brückenliganden eine Lochübertragung von Ru^{III} zu Co^{II} über eine Strecke von 15–18 Å. Der Grundzustand wird dann durch eine Elektronenübertragung vom alkinsubstituierten Terpyridyl- π -Radikalanion auf das Co^{III} -Zentrum wieder erreicht. Die Geschwindigkeit von Hin- und Rückübertragung verändert sich nur wenig mit der Länge der Brücke, aber die Hinreaktion ist mindestens zehnmal so schnell wie die Rückreaktion. Dies liegt möglicherweise an dem großen Betrag an Schwingungsenergie, der bei der Rekombination der Ladungen frei wird und abgegeben werden muß. Unsere Ergebnisse sind in der Tat damit in Einklang, daß die Hinreaktion nahe am Scheitelpunkt einer Glockenkurve vom Marcus-Typ (bei der die Geschwindigkeit des Übergangs gegen den energetischen Abstand aufgetragen ist) eintritt, während die Rekombination der Ladungen deutlich im inversen Bereich der Kurve abläuft. Daraus folgt nun umgekehrt, daß die gesamte Reorganisationsenergie bei dieser Elektronenübertragung etwa 0.5 eV beträgt. Schema 3 zeigt einen Überblick über den Gesamtvorgang.

Welche Anforderungen muß nun der Spacer in solchen Vielkomponentensystemen erfüllen und wie schneidet die Alkin-Gruppe dabei ab? Erstens muß er als starres Gerüst dienen und eine Struktur aufrechterhalten, bei der eine inkohärente Bewegung von Untereinheiten ausgeschlossen ist. Die Alkin-Brücke, vor allem in Verbindung mit Terpyridyl-Liganden, fungiert als starrer Träger und bewirkt definierte Abstände zwischen den Metallzentren; dabei verlängert jede photochemisch inaktive



Schema 3. Aktivierung und Desaktivierung in den Komplexen $\text{Ru}_2\text{Co(1)}$ und $\text{Ru}_2\text{Co(2)}$.

Ethynyl-Einheit den Abstand um 2.5 Å. Zweitens muß er eine Richtung definieren und so eine vektorielle Informationsübertragung ermöglichen. Baut man die Alkin-Gruppe in einen der Terpyridyl-Liganden ein, so reicht die so entstandene Asymmetrie aus, das Elektron im MLCT-Triplettzustand vollständig am alkinhaltigen Liganden zu lokalisieren. Diese Neigung zum Einfangen eines Elektrons und die anschließende Delokalisierung des Elektrons in einem ausgedehnten π^* -Orbital liefern die Richtungsvorgabe für den Energie- oder Elektronentransport entlang der Brücke. Drittens muß er diesen Transport nicht nur vermitteln, sondern aktiv unterstützen und dabei Rückreaktionen zum Grundzustand verhindern. Besonders wichtig ist auch, daß der erste Schritt quantitativ verläuft und so unerwünschte Nebenreaktionen verhindert werden. Die Alkin-Gruppe verlängert die Lebensdauer des Triplettzustands von $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis}(\text{terpy})]$ bei Raumtemperatur und erleichtert so Reaktionen, die sonst nicht mit der strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Zustands konkurrieren könnten. Der intramolekulare Elektronenaustausch (bei $\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{1})$ und $\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{2})$) oder -transfer (bei $\text{Ru}_2\text{Co}(\text{1})$ und $\text{Ru}_2\text{Co}(\text{2})$) verläuft schnell, quantitativ und gerichtet, wobei die Produkte trotzdem eine vernünftige Lebensdauer haben.

Die schnelle Energie- und Elektronenübertragung bei diesen Systemen sowie die Elektronendelokalisierung bei den Zn^{II} -haltigen dreikernigen Komplexen zeigen, daß zwischen der terminalen $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis}(\text{terpy})]$ -Untereinheit und der Alkin-Brücke eine wirksame elektronische Kopplung besteht. Die Elektronen- oder Lochübertragung über die Bindungen wird nur geringfügig abgeschwächt. Ergebnisse von Kinetikstudien an den Co^{II} -haltigen dreikernigen Komplexen ermöglichen eine grobe Abschätzung^[10] der Abschwächungsfaktoren β beim Loch-Tunneln ($\beta \approx 0.12 \pm 0.06 \text{ \AA}^{-1}$) und beim Elektronen-Tunneln ($\beta \approx 0.04 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$). Trotz der großen Ergebnisunsicherheit kann man wohl feststellen, daß die Lochübertragung stärker geschwächt zu werden scheint als die Elektronenübertragung, wobei der Abschwächungsfaktor für die Triplett-Energieübertragung^[10] ($\beta \approx 0.17 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) der Summe der Abschwächungsfaktoren für die Loch- und die Elektronenübertragung entspricht^[123]. Die Energie der Brücke nimmt wahrscheinlich aufgrund der Konjugation mit zunehmender Länge ab, was den Effekt der größeren Länge vermutlich aufhebt. Somit üben Ethynyl-Gruppen einen positiven kooperativen Effekt bei der Elektronen- und/oder Lochübertragung entlang von Bindungen aus und bilden Brücken, die sich hervorragend als molekulare Drähte eignen könnten.

Experimentelles

Die photophysikalischen Messungen wurden mit mehreren Laser-Anregungsquellen durchgeführt. In den meisten Fällen erfolgte die Anregung der Verbindungen bei 532 nm mit einem 30-ps-Laserpuls. Die $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{bis}(\text{terpy})]$ -Untereinheit in $\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{1})$ und $\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{2})$ wurde bei 595 nm mit einem 0.3-ps-Laserpuls angeregt, während die $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis}(\text{terpy})]$ -Chromophore in diesen Verbindungen sowie in den entsprechenden Komplexen mit Co^{II} bei 440 nm angeregt wurden. Redoxpotentiale wurden cyclovoltammetrisch mit einer Silber-Referenzelektrode und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitelektrolyt bestimmt. Alle photophysikalischen und elektrochemischen Untersuchungen wurden in Acetonitril, das durch Durchblasen von Stickstoff von Sauerstoff befreit worden war, durchgeführt.

Synthese: Zu einer mit Argon von Sauerstoff befreiten Lösung der Komplexe $\text{Ru}(\text{1})$ oder $\text{Ru}(\text{2})$ (10 mg) in 7 mL $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1) (bei Fe), 7 mL $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ (1/1) (bei Co) oder 7 mL CH_3OH (bei Zn) wurde festes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, festes $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. festes $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jeweils in dreifachem Überschuß gegeben. Zehnminütige Behandlung mit Ultraschall (35 kHz, 800 W, Raumtemperatur) führte zu einer ausgeprägten und charakteristischen Farbänderung. Nach ca. 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 5 Äquivalente NH_4PF_6 in 10 mL Wasser zugegeben. Bei langsamem Abdampfen des organischen Lösungsmittels bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Dieser wurde unter Zentrifugieren mit Wasser ($3 \times 10 \text{ mL}$) und Diethylether ($3 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und durch langsames Abdampfen von Aceton aus einer Aceton/Hexan-Lösung zu den analytisch reinen Komplexen umkristallisiert.

Charakterisierung der Komplexe:

$\text{Ru}_2\text{Zn}(\text{1})$: Ausbeute 87%; $R_f = 0.81$ (Aluminiumoxid, Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (8/2)); Elektrospray-MS (in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1/1, Grammicidin als interner Standard): m/z : 285.5 $[(M-6\text{PF}_6)/6]$, ber. 285.2], 500.6 $[(M-4\text{PF}_6)/4]$, ber. 500.3], 715.5 $[(M-3\text{PF}_6)/3]$, ber. 715.3], 1145.8 $[(M-2\text{PF}_6)/2]$, ber. 1145.5]; UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 498.2 nm (45000); Elementaranalyse von $\text{C}_{94}\text{H}_{62}\text{F}_{36}\text{N}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Zn}$ ($M_r = 2580.968$): ber.: C 43.75, H 2.42, N 9.77; gef.: C 43.53, H 2.28, N 9.49. – **$\text{Ru}_2\text{Zn}(\text{2})$:** Ausbeute 77%; $R_f = 0.79$; Elektrospray-MS: m/z : 293.8 $[(M-6\text{PF}_6)/6]$, ber. 293.2], 512.9 $[(M-4\text{PF}_6)/4]$, ber. 512.3], 731.9 $[(M-3\text{PF}_6)/3]$, ber. 731.4], 1170.1 $[(M-2\text{PF}_6)/2]$, ber. 1169.5]; UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 496.6 nm (34300); Elementaranalyse von $\text{C}_{94}\text{H}_{62}\text{F}_{36}\text{N}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Zn}$ ($M_r = 2629.012$): ber.: C 44.77, H 2.38, N 9.59; gef.: C 44.49, H 2.17, N 9.36.

$\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{1})$: Ausbeute 91%; $R_f = 0.32$; Elektrospray-MS: m/z : 284.5 $[(M-6\text{PF}_6)/6]$, ber. 283.6], 498.3 $[(M-4\text{PF}_6)/4]$, ber. 497.9], 712.0 $[(M-3\text{PF}_6)/3]$, ber. 712.2], 1140.2 $[(M-2\text{PF}_6)/2]$, ber. 1140.7]; UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 596 (57500), 497 nm (43200); Elementaranalyse von $\text{C}_{94}\text{H}_{62}\text{F}_{36}\text{N}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Fe}$ + CH_3COCH_3 ($M_r = 2571.434 + 58.081$): ber.: C 44.31, H 2.61, N 9.59; gef.: C 43.95, H 2.54, N 9.23. – **$\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{2})$:** Ausbeute 90%; $R_f = 0.10$; Elektrospray-MS: m/z : 292.4 $[(M-6\text{PF}_6)/6]$, ber. 291.6], 510.5 $[(M-4\text{PF}_6)/4]$, ber. 509.9], UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 596 (59300), 499 nm (48600); Elementaranalyse von $\text{C}_{94}\text{H}_{62}\text{F}_{36}\text{N}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Fe}$ + CH_3COCH_3 ($M_r = 2619.479 + 58.081$): ber.: C 45.31, H 2.56, N 9.42; gef.: C 44.98, H 2.41, N 9.09.

$\text{Ru}_2\text{Co}(\text{1})$: Ausbeute 94%; $R_f = 0.66$; Elektrospray-MS: m/z : 284.6 $[(M-6\text{PF}_6)/6]$, ber. 284.1], 499.1 $[(M-4\text{PF}_6)/4]$, ber. 498.6], 713.7 $[(M-3\text{PF}_6)/3]$, ber. 713.2], 1142.8 $[(M-2\text{PF}_6)/2]$, ber. 1142.3]; UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 503.4 nm (55600); Elementaranalyse von $\text{C}_{94}\text{H}_{62}\text{F}_{36}\text{N}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Co}$ ($M_r = 2574.21$): ber.: C 43.85, H 2.43, N 9.79; gef.: C 43.39, H 2.18, N 9.43. – **$\text{Ru}_2\text{Co}(\text{2})$:** Ausbeute 94%; $R_f = 0.72$; Elektrospray-MS: m/z : 292.7 $[(M-6\text{PF}_6)/6]$, ber. 292.1], 511.3 $[(M-4\text{PF}_6)/4]$, ber. 510.7], 729.8 $[(M-3\text{PF}_6)/3]$, ber. 729.2]; UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 501.2 nm (51300); Elementaranalyse von $\text{C}_{94}\text{H}_{62}\text{F}_{36}\text{N}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Co}$ ($M_r = 2622.565$): ber.: C 44.88, H 2.38, N 9.61; gef.: C 44.42, H 2.07, N 9.29.

Eingegangen am 13. Juli 1995 [Z8206]

Stichworte: Elektronentransfer · Molekulare Drähte · Organische Leiter · Rutheniumverbindungen

- [1] F. Odobel, J. P. Sauvage, *New J. Chem.* **1994**, 18, 1139.
- [2] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 508.
- [3] M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, W. A. Svec, K. M. Kersey, D. E. Cragg, D. W. Minsek in *Photochemical Energy Conversion* (Hrsg.: J. R. Norris, D. Meisel) Elsevier, New York, **1989**, S. 135.
- [4] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J. M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3894.
- [5] A. C. Benniston, V. Goulle, A. Harriman, J. M. Lehn, B. Marcinke, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7798.
- [6] A. E. Stiegman, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5884.
- [7] L. R. Khundkar, A. E. Stiegman, J. W. Perry, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1224.
- [8] 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.
- [9] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1884.
- [10] V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1100.
- [11] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9759.
- [12] A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L. T. Cheng, J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7658.
- [13] F. Meyers, J. L. Brédas, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2914.
- [14] C. Dehu, F. Meyers, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6198.
- [15] H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 655.
- [16] V. Grosshenny, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C19.
- [17] E. C. Constable, A. M. W. Cargill-Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1615.
- [18] J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guilleret, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993.
- [19] E. C. Constable, A. M. W. Cargill-Thompson, N. Armaroli, V. Balzani, M. Maestri, *Polyhedron* **1992**, 11, 2707.
- [20] E. Amouyal, M. Mouallem-Bahout, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7641.
- [21] D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 149, 115.

- [22] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145.
 [23] Das Auftragen des Logarithmus des Kehrwerts der Triplettzustand-Lebensdauer gegen die Triplettenergie liefert bei nicht alkinsubstituierten $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Komplexen in Übereinstimmung mit dem Energielücken-Gesetz eine vernünftige Gerade. Aus ihrer Steigung ließ sich die für eine nicht alkinsubstituierte Verbindung mit bekannter Triplettenergie erwartete Lebensdauer τ_0 des Triplettzustands abschätzen. Anschließend wurde die Größe des Stabilisierungseffekts (τ/τ_0) ermittelt, indem man diese extrapolierte Lebensdauer mit der Lebensdauer τ eines alkinsubstituierten Komplexes mit gleicher Triplettenergie verglich.
 [24] Die spektroskopische Charakterisierung erfolgte bei $[(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}})\text{bis(terpy)}]$ spektroelektrochemisch und bei **Ru(1)** und **Ru(2)** durch pulsradiolytische Elektronen-Reduktion.

Lumineszenz durch Elektronentransfer-aktivierung: fluoreszente Donor/Acceptor-substituierte stilbenoide Verbindungen mit pyrenoiden und heteroaromatischen Teilstrukturen**

Andreas Knorr und Jörg Daub*

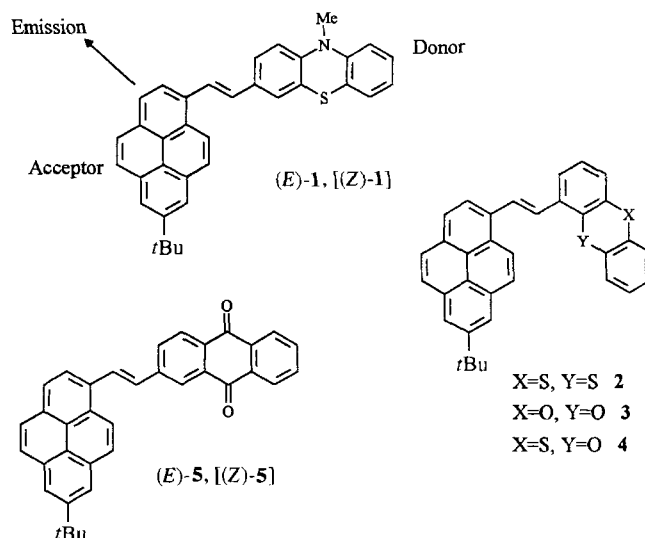
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Donor/Acceptor-Prinzip erlangte grundlegende Bedeutung für die Chemie und Physik chromogener Verbindungen, denn es beschreibt sowohl das Absorptionsverhalten von Verbindungen mit auxochromen und antiauxochromen Gruppen als auch das Entstehen nichtlinear-optischer (NLO) Effekte (molekulare Hyperpolarisierbarkeit)^[1]. Donor- und Acceptorgruppen führen jedoch nicht nur zur Polarisierung konjugierter π -Elektronensysteme, sie können auch zur Abgabe oder Aufnahme von Elektronen unter Bildung von Radikalkationen bzw. Radikalanionen beitragen. Im weitesten Sinne ist der Basisprozeß der artifiziellen und natürlichen Photosynthese (photochemisch induzierte Ladungstrennung) auf dieses Strukturprinzip zurückzuführen^[2], und es dient auch als Grundlage für die Entwicklung von Modellsystemen^[3]. Die im Radikalanionen/Radikalkationen-Paar gespeicherte Energie kann auch die Emission von elektromagnetischer Strahlung bewirken, ein Vorgang, der in Lösung als elektrochemisch induzierte Lumineszenz (ECL)^[4] vorkommt und derzeit intensiv für die Anwendung polymerer und oligomerer Verbindungen in lichtemittierenden Bauteilen untersucht wird^[5]. Der folgende Beitrag berichtet über neue maßgeschneiderte Donor/Acceptor-substituierte stilbenoide Verbindungen, deren „optoelektronische“ Multifunktionalität durch die elektronentransferaktiven Donor- und Acceptor-teilstrukturen und durch die lumineszente Substruktur geprägt wird. Diese Verbindungen wurden mit elektrochemischen und optoelektrochemischen Methoden untersucht, um damit die Zusammenhänge zwischen Elektronenübertragung, Elektronenstruktur und Molekülstruktur aufzuklären mit dem Ziel, Verbindungen und Materialien für die Umwandlung elektrochemischer Energie in photonische Energie zu entwickeln^[6].

[*] Prof. Dr. J. Daub, Dr. A. Knorr
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
 Telefax: Int. + 941/943-4984
 E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

[**] A. K. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie, Frankfurt, für ein Doktorandenstipendium. Diese Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 03N1004C6) und von der Bayerischen Staatsregierung (Sonderprogramm für Infrastrukturmaßnahmen) gefördert.

Die Stilbenoide **1–4** enthalten jeweils den Pyrenchromophor als Acceptor und Phenothiazin-, Thianthren-, Dibenzodioxin- oder Phenoxathiin-Teilstrukturen als Donoren. Diese kombinierten Einheiten lassen gutes Emissionsverhalten erwarten^[7].



Pyrenylvinylanthrachinon **5** ist zum Vergleich in die Untersuchungen miteinbezogen worden. Die Verbindungen **1–5** wurden durch Wittig-Reaktionen aus geeigneten Vorstufen synthetisiert. Die Trennung der (E)/(Z)-Isomere erfolgte über konventionelle Säulenchromatographie an Kieselgel^[8].

Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen, daß die Bildung der Radikalkationen von **2–4** nicht aus der Oxidation des heterocyclischen Strukturteils resultiert, sondern aus der der Pyren-teilstuktur: Die Radikalkationen entstehen bei einem für Pyrenverbindungen typischen Potential, und der Prozeß ist irreversibel. Auch die Oxidation der Anthrachinonderivate (Z)-**5** und (E)-**5** ist irreversibel. Im Falle der Phenothiazinderivate **1** beobachtet man die für das heterocyclische Grundgerüst typischen reversiblen Oxidationsstufen. Der Elektronentransfer im Reduktionsbereich wird erwartungsgemäß bei **1–4** durch die Pyren-teilstuktur bestimmt. Bei den Anthrachinonderivaten (Z)-**5** und (E)-**5** hingegen erhält man drei reversible Reduktionswellen im Cyclovoltammogramm, wobei die ersten beiden Elektronenübertragungen auf die Anthrachinon-, die dritte Elektronenübertragung jedoch auf die Pyreneinheit zurückgeführt werden kann (Tabelle 1).

Generell findet man bei allen elektrochemischen Prozessen von **1–5** eine Verschiebung der Elektronenübertragungsprozesse zu niedrigeren Potentialen gegenüber den Werten der unsubstituierten Elektrophoren, ein Hinweis für die Anhebung der höchsten besetzten Orbitale und/oder eine Absenkung der tiefsten unbesetzten Orbitale im Vergleich zu denen der Stammverbindungen (Tabelle 1).

Diese Beobachtung wird durch spektroelektrochemische Untersuchungen weiter bestätigt. Reversible Prozesse auf der Zeitskala der Spektroelektrochemie werden für die Oxidation von (E)-**1** zum Radikalkation sowie für die Reduktion von **2–5** zum Radikalanion gefunden. Die spektralen Daten zeigen in allen Fällen außer bei (Z)-**5** sowohl im Hinblick auf die Lage der Banden als auch die Struktur der Spektren beachtliche Unterschiede gegenüber denen der unsubstituierten Elektrophoren (Tabelle 2). Insbesondere die langwelligsten Absorptionsbanden von **1–5** sind im Vergleich zu denen der unsubstituierten