

tallzentrum als das Alkyldinkohlenstoffatom durch Electrophile angegriffen wird. Tatsächlich könnten alle Berichte über electrophile Angriffe an derartigen Komplexen<sup>[4, 6]</sup> in diesem Sinne neu interpretiert werden, auch wenn das Electrophil schließlich an das Alkyldinkohlenstoffatom gebunden ist.

Die Addition von Mehrfachbindungen an Alkyldinkomplexe der Metalle der 5., 6. und 7. Nebengruppe wurde bislang ausgiebig untersucht. Da sich das Reaktivitätsprofil der Alkyldinkomplexe der späten Übergangsmetalle jedoch – wie hier illustriert – von dem der frühen Übergangsmetalle unterscheidet, verdient es weitere Untersuchungen.

### Experimentelles

**2a:** Eine Lösung von 0.100 g (1.30 mmol) **1** in 10 mL Dichlormethan wurde mit einem Überschuß (0.5 mL) Kohlenstoffdisulfid versetzt, 2 h gerührt und dann von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde bei 25 °C chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan). Man erhält 0.061 g (61 %) **2a**.

**2b:** Eine Lösung von 0.50 g (0.50 mmol)  $[\text{RuHCl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_3]$  **[10]** und 0.20 g (0.56 mmol)  $[\text{HgPh}_2]$  in 45 mL Toluol wurde 30 min bis auf Rückfluß erhitzt, anschließend gekühlt und über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird mit Ethanol versetzt und bei reduziertem Druck aufkonzentriert. Man erhält 0.31 g (80 %)  $[\text{Ru}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]$ . In eine Lösung von 0.20 g (0.27 mmol)  $[\text{Ru}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]$  in 20 mL Dichlormethan wird 5 min Kohlenmonoxid eingeleitet. Dann werden flüchtige Bestandteile entfernt und der Rückstand bei 25 °C chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan). Man erhält 0.14 g (67 %) **2b**.

Eingegangen am 17. August 1995 [Z 8319]

**Stichworte:** Cycloadditionen · Metathese · Rutheniumverbindungen · Schwefelverbindungen

- [1] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, New York, 1986.
- [2] Cycloadditionen von Heteroallen und Heteroalkenen mit Alkyldinkomplexen von Metallen der 6. Nebengruppe wurden durchgeführt mit a) Carbodiimiden, Isocyanaten und Isothiocyanaten, b) Aziden, c) Phosphaalkinen und d)  $\text{CO}_2$ : a) R. Goller, U. Schubert, K. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 229; K. Weiss, R. Goller, M. Denzner, G. Loßel, J. Kodel, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1992**, 392, 55; K. Weiss, U. Schubert, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, 5, 397; b) C. M. Stegmair, W. Ullrich, W. Schütt, P. Kiprof, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1571; C. M. Stegmair, W. Schütt, W. Ullrich, P. Kiprof, J. Ostermeier, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 251; W. Schütt, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *ibid.* **1993**, 456, C15; J. Ostermeier, C. Ogric, W. Hiller, F. R. Kreißl, *ibid.* **1994**, 472, C8; c) A. F. Hill, J. A. K. Howard, T. P. Spaniol, F. G. A. Stone, J. Szameitat, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 210; d) E. O. Fischer, A. C. Fillipou, H. G. Alt, U. Thewalt, *ibid.* **1985**, 97, 215; bzw. **1985**, 24, 203.
- [3] A. Mayr, T. Y. Lee, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1726; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10300.
- [4] Neuere Übersichten zur Chemie der Alkyldin- und Thiocarbonylkomplexe der Metalle der 8. Nebengruppe siehe: A. F. Hill in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995.
- [5] A. F. Hill, *J. Mol. Cat.* **1991**, 65, 85.
- [6] W. R. Roper, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1993**, 392, 155; W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 167; M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 121.
- [7] G. R. Clark, T. J. Collins, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, C23; G. R. Clark, T. J. Collins, K. Marsden, W. R. Roper, *ibid.* **1983**, 259, 215; C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. A. Salter, L. J. Wright, *Organometallics* **1992**, 11, 3931.
- [8] Strukturdaten für **2a** ·  $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 11.811(2)$ ,  $b = 16.481(4)$ ,  $c = 12.519(2)$  Å,  $\beta = 101.16(1)^\circ$ ,  $V = 2391(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.384$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.92$  cm<sup>-1</sup>, 4311 unabhängige Reflexe, davon 3243 mit  $|I_F| > 4\sigma(I_F)$ ,  $2\theta \leq 50^\circ$ . Siemens-P4/PC-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scans). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Alle Positionen der Nichtwasserstoffatome des Komplexes und die der Chloratome der Lösungsmittelmoleküle wurden auf der höher besetzten Lage mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert. Man erhält  $R_1 = 0.066$  und  $wR_2 = 0.159$ . Die Berechnungen wurden mit dem SHELXTL(PC)-5.0-Programm ausgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Die kristallographisch bestimmte Geometrie am Ruthenium in **2a** zeigt das thermodynamische Produkt, in dem der dative ( $\sigma + \pi$ ) Schwefel des Thions *trans* zu dem ausgesprochen  $\pi$ -aciden Thiocarbonylliganden koordiniert ist, obwohl auch ein Isomer mit *cis*-Koordination vermutlich als Intermediat auftritt.
- [10] P. J. Brothers, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 73.

## $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ : mit Azidoliganden zu einer verzerrten Perowskit-Struktur\*\*

Franz A. Mautner, Roberto Cortés, Luis Lezama und Teófilo Rojo\*

In den letzten Jahren wurde gezeigt, daß das Azid-Ion auf vielfältige Weise als Brückenligand zwischen Übergangsmetallzentren fungieren kann. Unter Ausnutzung seiner beiden Verbrückungsarten, „end-on“ (EO) und „end-to-end“ (EE), wurden mit dem Azidoliganden zweikernige<sup>[1–3]</sup>, vierkernige<sup>[4]</sup>, eindimensional (1-D)<sup>[2b, 5]</sup> und zweidimensional (2-D) verbrückte polymere Komplexe<sup>[6]</sup> hergestellt. EE-Verbrückung führt zu antiferromagnetischer Wechselwirkung<sup>[5a–c]</sup>, EO-Verbrückung<sup>[1, 3]</sup> zu ferromagnetischer Kopplung, auch beim Mangan(II)-Ion mit  $S = 5/2$ <sup>[7]</sup>. Alternierend ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen treten in einer 1-D-Verbindung auf, die beide Arten von Brückenliganden enthält<sup>[5d]</sup>.

Dreidimensional (3-D) vernetzte Verbindungen sind auf dem Gebiet der molekularen Magnete in zweifacher Hinsicht von Interesse: Sie helfen einerseits bei der Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Magnetismus und Struktur, und andererseits sind 3-D-Antiferro- oder Ferromagnete für technische Anwendungen attraktiv. Es sind nur wenige molekulare Magnete auf der Basis von 3-D-Systemen bekannt. Mit den vielseitigen Koordinationsmöglichkeiten der Azidoliganden sollten sich derartige Systeme maßschneidern lassen.

Wir entwickelten eine Synthesemethode, bei der die sechs freien Koordinationsstellen um das Metall-Ion herum mit Azidoliganden besetzt werden können. Um die gewünschte Konformation eines 3-D-Systems zu erhalten, wurde als positives Gegen-Ion geeigneter Größe das Tetramethylammonium-Ion gewählt. Mit dieser Methode erhielten wir eine 3-D-Mn<sup>II</sup>-Verbindung der Formel  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ . Soweit uns bekannt, ist dies das erste dreidimensional vernetzte Azid.

Die Kristallstruktur (Abb. 1)<sup>[8]</sup> der Raumtemperaturphase kann als eine verzerrte Perowskit-Struktur beschrieben werden; das Mn<sup>II</sup>-Ion ist um etwa 0.25 Å in Richtung der *b*-Achse vom Ursprung der Elementarzelle weg verschoben. Die Azid-Ionen fungieren als EE-Brückenliganden zwischen den Metallzentren und bauen so das dreidimensionale Netzwerk auf. Jedes Mangan-Ion hat eine nur wenig verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre. Die  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Ionen befinden sich in den Hohlräumen des Mangan(II)-Azid-Untergitters (Abb. 1). Die EE-Azidliganden verbrücken die Metallzentren asymmetrisch: Die Winkel Mn–N–N und N–N–Mn' betragen ca. 165 bzw. 135°, die Mn···Mn-Abstände ca. 6.4 Å. Die Verbindung durchläuft eine reversible Phasenumwandlung bei ca. 303 K. Die Elementarzelle der pseudokubischen Hochtemperatur(HT)-Phase ist bei

[\*] Prof. T. Rojo, Dr. L. Lezama  
Departamento de Química Inorgánica  
Universidad del País Vasco  
Aptdo. 644, E-48080 Bilbao (Spanien)  
Telefax: Int. +/4-4648500  
E-mail: QIPROAPT@lg.ehu.es  
Dr. R. Cortés  
Departamento de Química Inorgánica  
Facultad de Farmacia (U.P.V.)  
Aptdo. 450, E-01080 Vitoria-Gasteiz (Spanien)  
Dr. F. A. Mautner  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Technische Universität Graz  
A-8010 Graz (Österreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (D.G.I.C.Y.T.) (Projekt PB90-0549) und der Universität des Baskenlandes (UPV 130.310-EB017/92). F. A. M. dankt Prof. C. Kratky für die Benützung experimenteller Einrichtungen.

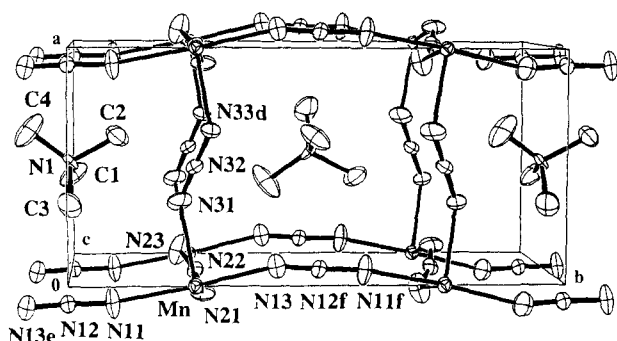


Abb. 1. Kristallstruktur von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ . H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°], Standardabweichungen in Klammern: Mn(1)-N(11) 2.21(1), Mn(1)-N(13) 2.22(2), Mn(1)-N(21) 2.20(1), Mn(1)-N(31) 2.24(1), Mn(1)-N(33) 2.21(1), Mn(1)-N(23b) 2.26(1), N(11)-N(12) 1.19(2), N(12)-N(13e) 1.10(2), N(21)-N(22) 1.17(2), N(22)-N(23) 1.16(2), N(31)-N(32) 1.16(2), N(32)-N(33d) 1.17(2); N(11)-Mn(1)-N(13) 175.4(9), N(11)-Mn(1)-N(21) 85.6(6), N(11)-Mn(1)-N(31) 90.8(7), N(11)-Mn(1)-N(33) 89.5(6), N(11)-Mn(1)-N(23b) 90.4(6), N(13)-Mn(1)-N(21) 90.3(7), Mn(1)-N(11)-N(12) 162(1), N(11)-N(12)-N(13e) 176(1), Mn(1)-N(13)-N(12e) 163(1), Mn(1)-N(21)-N(22) 144(1), N(21)-N(22)-N(23) 164(2), N(22)-N(23)-Mn(1e) 132(1), Mn(1)-N(31)-N(32) 134(1), N(31)-N(32)-N(33d) 177(3), Mn(1)-N(33)-N(32a) 131(1); Symmetriecode: (a)  $x-1, y, z$ ; (b)  $x, y, z-1$ ; (c)  $x, y, z+1$ ; (d)  $x+1, y, z$ ; (e)  $-x, y-1/2, -z$ ; (f)  $-x, y+1/2, -z$ .

310 K 6.446(4) Å lang; pro Elementarzelle ist eine Formel-einheit vorhanden. Die Kristallstruktur der HT-Phase wird derzeit untersucht.

EPR-Messungen von dieser Verbindung wurden sowohl bei tiefer Temperatur (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) als auch bei höherer Temperatur an Pulverproben mit einem Bruker-ESP-300-Spektrometer durchgeführt. Sie zeigen ein isotropes Signal an der Position des Mangan(II)-Ions,  $g = 2.00$ . Das Signal ist sehr scharf und intensitätsstark. Es verändert sich kaum bei Temperaturvariation, was zeigt, daß sich die oktaedrische Umgebung des  $\text{Mn}^{II}$ -Ions nur geringfügig ändert.

Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurden an Pulverproben im Bereich von 350 bis 2 K mit einem SQUID-Quantum-Design-MPMS-2-Magnetometer durchgeführt. Wie in Abbildung 2 und 3 zu erkennen, ergeben die magnetischen Messungen ein globales antiferromagnetisches Verhalten. Der  $\chi_m$ -Wert steigt mit sinkender Temperatur (Abb. 2), erreicht ein scharfes Maximum bei ca. 70 K und fällt wiederum beim Abkühlen auf 2 K. Der extrapolierte

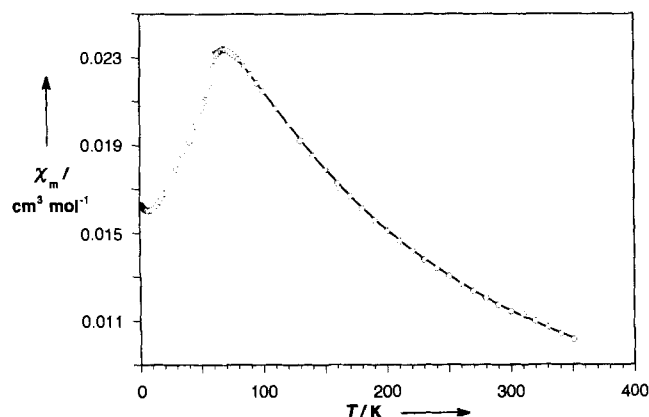


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von  $\chi_m$  (○). Durchgezogene Linie: Beste Anpassung an Suszeptibilitätswerte, berechnet für ein einfaches kubisches Heisenbergsches antiferromagnetisches System mit  $S = 5/2$  unter Verwendung des HTS-Modells von Rushbrook und Wood [9].

Suszeptibilitätswert für 0 K beträgt etwa 2/3 des Suszeptibilitätsmaximums. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache sowie des scharfen Maximums im Kurvenverlauf kann aus den Suszeptibilitätsmessungen auf ein dreidimensional antiferromagnetisches Verhalten geschlossen werden. Untersuchungen an Einkristallen, AC-Wechselfeld-Suszeptibilitätsmessungen und Neutronenbeugung wären die Mittel der Wahl, um eine 3-D-Ordnung zu bestätigen. Bei Raumtemperatur beträgt der  $\chi_m T$ -Wert  $3.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  (Abb. 3); er ist kleiner als für ein ungekoppeltes  $\text{Mn}^{II}$ -Ion erwartet. Dieser Wert geht mit sinkender Temperatur gegen Null. Die reversible Phasenumwandlung (305 K) konnte auch bei diesen Messungen detektiert werden (Einschub im  $\chi_m T$ -gegen-T-Diagramm). Dies könnte ein Hinweis auf Änderungen der Mn-Azid-Mn-Winkel in der Hochtemperaturphase sein, die zu Veränderung der Stärke von  $J$  und damit zu einer Modifizierung des magnetischen Verhaltens führen.

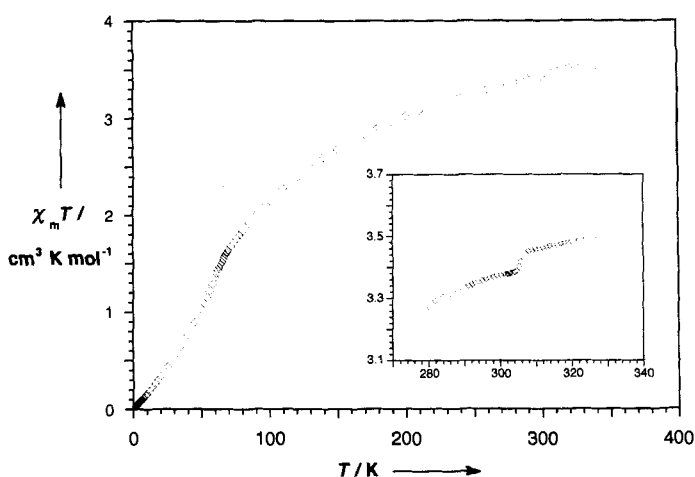


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von  $\chi_m T$  (○). Einschub: Phasenumwandlung.

Wie die Kristallstrukturuntersuchung zeigt, muß das magnetische Verhalten dieser Verbindung unter Annahme eines regulären dreidimensionalen Netzwerkes beschrieben werden. Der Ansatz für ein einfaches kubisches Heisenbergsches antiferromagnetisches System wurde unter Verwendung des von Rushbrook und Wood<sup>[9]</sup> entwickelten HTS-Modells (HTS = High Temperature Series Expansion) abgeleitet. Bei Berücksichtigung des Austausch-Operators  $\mathcal{H} = -2J \sum_{i \neq j} S_i S_j$  wurde als Ausdruck für die Suszeptibilität Gleichung (a) erhalten. Dabei ist

$$\chi = \left( \frac{35Ng^2\beta^2}{12kT} \right) (1 + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 + C_4x^4 + C_5x^5 + C_6x^6) \quad (a)$$

$x = Jk^{-1}T^{-1}$ ;  $C_1 = 35$ ,  $C_2 = 221.67$ ,  $C_3 = 608.22$ ,  $C_4 = 26049.66$ ,  $C_5 = 210986$  und  $C_6 = 8014980$ . Gleichung (a) ist nur im Bereich des Maximums streng gültig (paramagnetische Region). Die durchgezogene Linie in Abbildung 2 zeigt die beste „Kleinste-Fehlerquadrate“-Anpassung an die Suszeptibilitätsdaten von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  unter Verwendung von Gleichung (a). Die erhaltenen Parameter  $J^{-1}k = -2.5 \text{ K}$  und  $g = 2.01$  stimmen mit den Ergebnissen der EPR-Messungen gut überein.

## Experimentelles

Mangannitrat-tetrahydrat (2.1 g, 8.4 mmol) wurde in einer heißen, mit  $\text{HN}_3$  gesättigten wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumazid (45 cm<sup>3</sup>, 48 mmol,  $T = 340 \text{ K}$ ), gelöst. Nach langsamen Abkühlen der klaren Lösung wurden farblos transparente, prismenförmige Kristalle erhalten. Elementaranalyse: ber. (gef.): Mn 21.5 (21.4), N 54.9 (54.8), C 18.8 (18.9), H 4.7 (4.7) %.

Eingegangen am 30. Juni 1995 [Z 8154]

**Stichworte:** Azide · Festkörperstrukturen · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen · Perowskite

- [1] a) J. Commarmond, P. Plumeré, J. M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330–6340; b) P. Chaudhuri, M. Guttman, D. Ventur, K. Weighardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1618–1620; c) T. Rojo, L. Lezama, R. Cortés, J. L. Mesa, M. I. Arriortua, G. Villeneuve, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *83*, 519–521; d) R. Cortés, J. I. R. Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723–2728; e) R. Cortés, M. K. Urriaga, L. Lezama, J. I. R. de Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *ibid.* **1993**, 3685–3694, zit. Lit.
- [2] a) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920–1924; b) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *ibid.* **1994**, *33*, 484–489.
- [3] J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3557–3561.
- [4] J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 695–699.
- [5] a) C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, D. M. Duggan, F. Wagner, E. K. Barefield, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 604–610; b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *ibid.* **1993**, *32*, 3727–3732; c) R. Cortés, M. K. Urriaga, L. Lezama, J. L. Pizarro, A. Goñi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *ibid.* **1994**, *33*, 4009–4015; d) R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, X. Solans, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2520–2521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2488–2489.
- [6] a) J. Ribas, M. Monfort, X. Solans, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 742–745; b) M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Croat. Chem. Acta* **1990**, *63*, 559–564.
- [7] R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2697–2700.
- [8] Kristallstrukturbestimmung: STOE-Vierkreisdiffraktometer. Gitterkonstanten wurden durch „Kleinste-Fehlerquadrate“-Anpassung der Einstellwinkel von 32 sorgfältig zentrierten Reflexen ( $11 < 2\theta < 23$ ) bestimmt. Die Intensitäten wurden mit Graphit-monochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (0.71069 Å) und  $\omega$ -Scan-Abtastmodus ( $\Delta\omega = 1.00$ ) gemessen. Lorentz-Polarisations- und Extinktionskorrekturen wurden durchgeführt. Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung:  $\omega$ -Scan. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode mit SHELXS-86 gelöst. Für die Verfeinerung wurde die Zwillingsroutine des SHELXL-93-Programmes verwendet (Zwillingsmatrix: 1 0 0, 0 -1 0, 0 0 -1). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen fixiert und die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{Mn}$  ( $M = 255.14$ ), monoklin,  $P2_1$ ,  $a = 6.264(3)$ ,  $b = 13.150(6)$ ,  $c = 6.375(3)$  Å,  $\beta = 90.00(6)^\circ$ ,  $V = 525.1(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.614 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 12.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 262$ , 1373 Reflexe wurden im Winkelbereich  $5 < 2\theta < 65$  gemessen. Davon wurden 891 mit der Bedingung  $I > 4\sigma(I)$  als beobachtet gewertet, 142 Parameter verfeinert,  $R1(F_o) = 0.0296$ ,  $wR2(F_o^2) = 0.0694$  und  $S = 1.106$ . Mittlere Verschiebung/Standardabweichung = 0.055. Die Wellen der letzten  $\Delta F$ -Synthese betrug 0.22 und  $-0.41 \text{ e Å}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [9] G. S. Rushbrook, P. J. Wood, *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 257–283.

## Ein sequentieller Elektronentransfer analog dem im photosynthetischen Reaktionszentrum in Diporphyrin-Porphyrin-Pyromellitimid-Triaden\*\*

Atsuhiko Osuka\*, Satoshi Nakajima, Tadashi Okada\*, Seiji Taniguchi, Koichi Nozaki, Takeshi Ohno, Iwao Yamazaki, Yoshinobu Nishimura und Noboru Mataga\*

Das Reaktionszentrum (RC) photosynthetisierender Bakterien enthält eine Reihe von Cofaktoren, die eine Folge von schnellen Elektronentransfers vermitteln, so daß auf den entgegengesetzten Seiten einer Membran ein oxidiertes Elektronendonator und ein reduzierter Elektronenacceptor resultieren. Schlüsselschritte dieses Prozesses sind eine Ladungstrennung (charge separation, CS) innerhalb von Tetrapyrrol-Pigmenten und eine anschließende Ladungsübertragung (charge shift, CSH) zu einem Chinon-Acceptor, die zu einem stabilen, langlebigen Zustand mit Ladungstrennung führt<sup>[1]</sup>. Um die Faktoren zu verstehen, die die Elektronentransfer(ET)-Reaktionen in diesen hochkomplexen Systemen steuern, wurden zahlreiche Modellverbindungen hergestellt<sup>[2, 3]</sup>. Hierbei wurde während der letzten zehn Jahre der Vorteil mehrstufiger Elektronentransfers ausführlich demonstriert<sup>[4, 5]</sup>. Dennoch ist die erfolgreiche Modellierung eines RC-ähnlichen sequentiellen Elektronentransfers, besonders im Hinblick auf das oben skizzierte ET-Reaktionsschema, nach wie vor sehr schwierig<sup>[6]</sup>. Kürzlich berichteten wir über die intramolekulare Ladungstrennung in den Triaden **13** und **14**, die ein Zink-Diporphyrin (Dp), ein Zink-Monoporphyrin (Mp) und ein Pyromellitimid (Im) enthalten<sup>[7]</sup>. Nach Photoanregung bei 532 nm in THF ergeben diese Triaden in relativ niedriger Quantenausbeute  $\text{Dp}^+ \cdot \text{Mp} \cdot \text{Im}^-$ -Ionenpaare mit 0.25 bzw. 2.4  $\mu\text{s}$  Lebensdauer, die über den Weg  $\text{Dp} \cdot \text{Mp}^+ \cdot \text{Im} \rightarrow \text{Dp} \cdot \text{Mp}^+ \cdot \text{Im}^- \rightarrow \text{Dp}^+ \cdot \text{Mp} \cdot \text{Im}^-$  entstehen. Die niedrigen Quantenausbeuten sind hauptsächlich in den effizienten Singulett-Singulett-Energietransfers von  $^1\text{Mp}^*$  (2.13 eV) nach Dp (1.97 eV) begründet, da das dadurch gebildete  $^1\text{Dp}^+ \cdot \text{Mp} \cdot \text{Im}$  keinerlei ET-Reaktionen eingeht. Wir berichten nun über die Synthese der aus Zink-Diporphyrin, metallfreiem Porphyrin und Pyromellitimid bestehenden Triaden (Dp-Hp-Im) **1** und **2**, die funktionelle Modelle für photosynthetische RCs sind, da sie einen effizienten Elektronentransfer des Typs  $^1\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp} \cdot \text{Im} \rightarrow \text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^- \cdot \text{Im} \rightarrow \text{Dp}^+ \cdot \text{Hp} \cdot \text{Im}^-$  in einer den primären ET-Vorgängen im RC sehr ähnlichen Weise realisieren. Die Triaden **1** und **2** sind derart konstruiert, daß **1**) ein Energiegradient von  $^1\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp} \cdot \text{Im}$  oder  $\text{Dp} \cdot ^1\text{Hp}^+ \cdot \text{Im} > \text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^- \cdot \text{Im} > \text{Dp}^+ \cdot \text{Hp} \cdot \text{Im}^-$  existiert, der den oben genannten Elektronentransfer er-

[\*] Prof. A. Osuka, Dr. S. Nakajima  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Kyoto University, Kyoto 606 (Japan)  
Telefax: Int. +75/751-2085

Prof. T. Okada, S. Taniguchi  
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science  
Osaka University, Toyonaka 560 (Japan)

Dr. K. Nozaki, Prof. T. Ohno  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Osaka University, Toyonaka 560 (Japan)

Prof. I. Yamazaki, Dr. Y. Nishimura  
Department of Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering  
Hokkaido University, Sapporo 060 (Japan)

Prof. N. Mataga  
Institute for Laser Technology, Utsubo-Honmachi  
Nishiku, Osaka 550 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Grant-in-Aids des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 07228232 an A. O. und Nr. 2948 an S. N.) und von der Japanese Securities Scholarship Foundation gefördert. S. N. dankt der JSPS Foundation für ein Postdoc-Stipendium.