

Experimentelles

Mangannitrat-tetrahydrat (2.1 g, 8.4 mmol) wurde in einer heißen, mit HN_3 gesättigten wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumazid (45 cm³, 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. Uriaga, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723–2728; e) R. Cortés, M. K. Uriaga, 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. Uriaga, 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 MoK_α -Strahlung (0.71069 Å) und ω -Scan-Abtastmodus ($\Delta\omega = 1.00$) gemessen. Lorentz-Polarisations- und Extinktionskorrekturen wurden durchgeführt. Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung: ω -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, $\beta = 90.00(6)^\circ$, $V = 525.1(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.614 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 12.5 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 262$, 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 ΔF -Synthese betrug 0.22 und -0.41 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^[1]. Um die Faktoren zu verstehen, die die Elektronentransfer(ET)-Reaktionen in diesen hochkomplexen Systemen steuern, wurden zahlreiche Modellverbindungen hergestellt^[2, 3]. Hierbei wurde während der letzten zehn Jahre der Vorteil mehrstufiger Elektronentransfers ausführlich demonstriert^[4, 5]. Dennoch ist die erfolgreiche Modellierung eines RC-ähnlichen sequentiellen Elektronentransfers, besonders im Hinblick auf das oben skizzierte ET-Reaktionsschema, nach wie vor sehr schwierig^[6]. 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^[7]. 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 μs 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

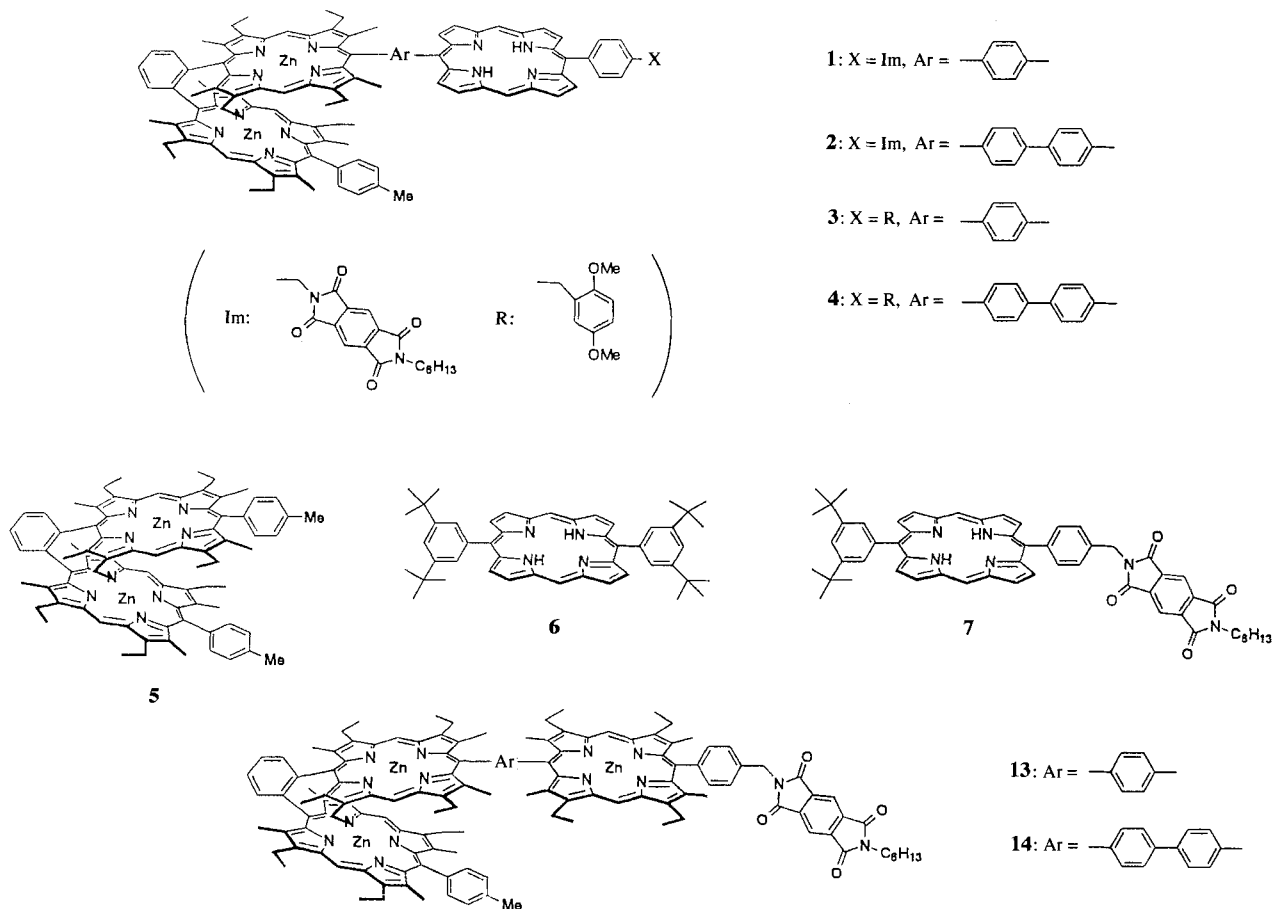
Prof. T. Okada, S. Taniguchi
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science
Osaka University, Toyonaka 560 (Japan)

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.



möglich, und 2) die entsprechenden oxidierten und reduzierten Chromophore charakteristische Absorptionen aufweisen, die die Analyse der ET-Dynamik sehr leicht machen^[7]. Wie Abbildung 1 zeigt, ist die erste Bedingung bei **1** erfüllt; dafür wurden die Energien der Ionenpaar-Zustände mit den durch die Born-Gleichung mit Hilfe der Einelektronenoxidations- und -reduktionspotentiale berechneten, korrigierten Solvatationsenergien geschätzt^[8].

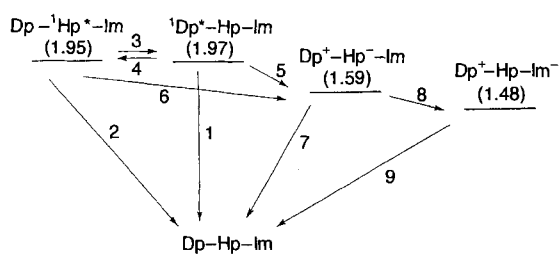


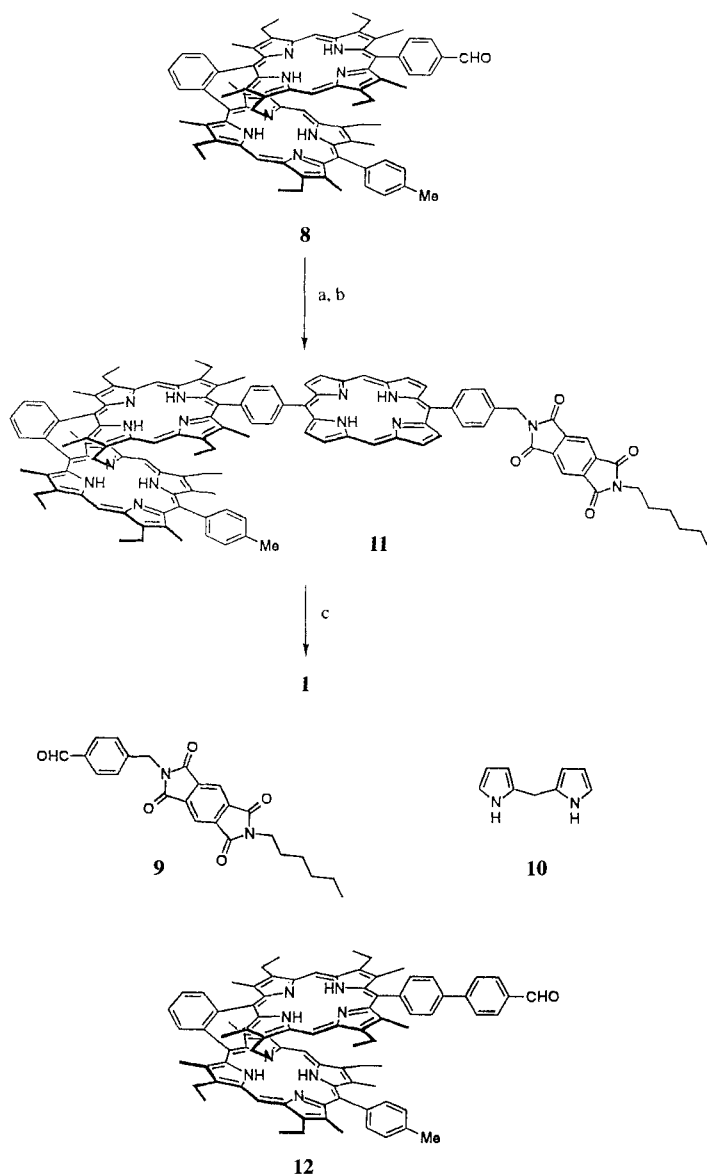
Abb. 1. Reaktionsschema und Energiediagramm für **1** in THF. Die Zahlen in Klammern geben ungefähre Energien in eV an [8].

Der Syntheseweg zu **1** ist in Schema 1 gezeigt. Die säurekatalysierte Kondensation des Formyl-substituierten Diporphyrins **8**^[7] und des Pyromellitimid-substituierten Benzaldehyds **9**^[9] mit Dipyrrolylmethan **10**^[10] unter den in Lit.^[11] beschriebenen Bedingungen ergab das Triporphyrin **11** in 30 % Ausbeute bezogen auf **8**. Selektive Zink-Metallierung wurde durch vorsichtige Behandlung von **11** mit exakt 2 Äquiv. Zn(OAc)₂ erreicht, was **1** in 60 % Ausbeute lieferte. Die acht β -Alkylsubstituenten scheinen

durch ihre elektronenschiebende Eigenschaft die Basizität der sie tragenden Porphyrine zu erhöhen, was zu einer bevorzugten Bindung der Zink(II)-Ionen durch diese Einheiten führte. Das ¹H-NMR-Spektrum von **11** enthält ein breites Signal bei $\delta = -6$ von den vier inneren NH-Protonen des Diporphyrinteils und ein weiteres bei $\delta = -3$, was auf die beiden inneren NH-Protonen des Monoporphyrinteils zurückzuführen ist. Das erste Signal ist typisch für 1,2-Phenylen-verbrückte Diporphyrine. Dagegen zeigt das Spektrum von **1** lediglich für zwei innere NH-Protonen ein Signal bei $\delta \approx -3$. Eine andere Triade, **2**, mit einem 4,4'-Biphenyldiyl-Spacer zwischen Dp und Hp wurde aus **12**^[7] – weitgehend analog zu **1** aus **8** – gewonnen. Die Pyromellitimid-freien Verbindungen **3** und **4** sowie die Verbindungen **5–7** wurden für Vergleichszwecke ebenfalls hergestellt.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **1–4** sind mit der Summe der entsprechenden Chromophore **5** und **6** nahezu identisch, was eine nur schwache elektronische Wechselwirkung in den Grundzuständen von **1–4** andeutet. Für das Verständnis der Dynamik der photoangeregten Zustände der Triaden ist es angebracht, zunächst einige einfachere Vergleichsmoleküle zu betrachten. Die Fluoreszenzintensität von **7** ist mit der von **6** in einer großen Zahl von Lösungsmitteln (z.B. Benzol, THF und DMF) identisch, was auf das Fehlen eines CS in der ¹Hp*-Im-Untereinheit hindeutet. Dies wurde sowohl durch Messungen der Fluoreszenzlebensdauer als auch durch Transienten-Absorptionsspektroskopie bestätigt.

Dagegen trat in der Dp-Hp-Untereinheit von **1–4** in THF ein starkes Fluoreszenz-Quenching auf. Da die Anregungsenergien für ¹Dp* (1.97 eV) und ¹Hp* (1.95 eV) nahezu gleich sind, ist es sehr schwierig, ein Chromophor selektiv anzuregen. Wir nahmen hier die Transienten-Absorptionsspektren nach Anregung



Schema 1. Synthese von 1. a) 9, 10, TFA, CH_2Cl_2 , ca. 20°C , 10 h; b) DDQ, ca. 20°C , 10 h, 30%; c) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (2 Äquiv.), $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, ca. 20°C , 20 min, 60%.

bei 618 nm auf; Licht dieser Wellenlänge wird durch Dp und Hp im Verhältnis 3:1 absorbiert. Das Transienten-Absorptionsspektrum von 3 in THF nach 20 ps (die gestrichelte Linie in Abb. 2 oben) zeigt das sofortige Anwachsen der Absorptionsbanden bei 670 und 870 nm, die für Dp^+ bzw. Hp^- charakteristisch sind^[12]. Abbildung 2 zeigt außerdem die Transienten-Absorptionsspektren der Triade 1 nach 20 ps bis 5 ns. Das Spektrum nach 20 ps ist nahezu das gleiche wie das von 3 nach 20 ps mit Ausnahme einer schwachen Absorption durch Im^- bei 715 nm. Diese beiden Spektren belegen deutlich die Bildung von $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ und $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-$ aus 1 bzw. 3 in hoher Ausbeute innerhalb von 20 ps. Daher sind die Bildungsgeschwindigkeiten von $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ und $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-$ größer als $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, und die CS-Reaktionen (Schritte 5 und 6 in Abb. 1) sind bei beiden Modellsystemen nahezu quantitativ, wenn man die Lebensdauern von $^1\text{Dp}^*$ (900 ps) und $^1\text{Hp}^*$ (12 ns) berücksichtigt, was zu Werten von $1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ für k_1 und $8.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ für k_2 führt. Aus dem zeitlichen Verlauf der Absorption bei 870 nm ließ sich ableiten, daß der $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-$ -Zustand von 3 durch Ladungsrekombination (CR) mit einer Zeitkonstanten von 1.2 ns

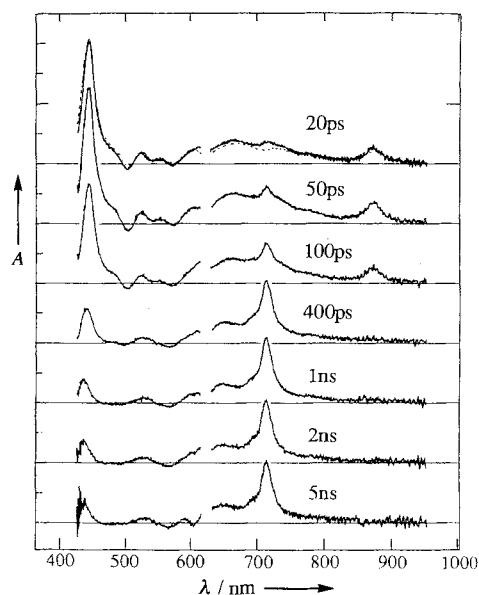


Abb. 2. Transienten-Absorptionsspektren im Pikosekundenbereich von einer $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Lösung von 1 in THF nach 8 ps langen 818-nm-Pulsen. Die gestrichelte Linie im Spektrum nach 20 ps stammt von 3. Die Details des Meßverfahrens wurden bereits beschrieben [13]. A = Absorbanz in 0.2 Einheiten pro Teilungsstrich.

(Schritt 7 in Abb. 1, $k_7 = 8.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) in den Grundzustand übergeht. Im Fall des $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ -Zustands von 1 ist die Abnahme der Hp^- -Absorption mit einer Zeitkonstanten von 200 ps viel schneller. Parallel dazu nimmt die Absorption bei 715 nm durch Im^- mit exakt der gleichen Zeitkonstanten von 200 ps zu. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ in Konkurrenz zum CR-Übergang in den Grundzustand durch CSH $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ (Schritt 8, Abb. 1) ergibt. Deshalb kann das Verhalten von 1 nach Photoanregung, wie in Abbildung 1 gezeigt, zusammengefaßt werden. Basierend auf diesem Schema wurde die Geschwindigkeitskonstante der CSH-Reaktion (k_8) durch folgende Gleichung zu $4.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ bestimmt: $k_8 = 1/\tau_2 - 1/\tau_1$, wobei τ_1 und τ_2 die Lebensdauern von $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-$ bzw. $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ sind. Damit ist k_8 etwa fünfmal so groß wie k_7 . Deshalb ist die Bildung von $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ aus $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-$ Im bevorzugt, und die Gesamtquantenausbeute ist größer als 0.8. Schließlich wurde die Lebensdauer des sekundären Ionenpaars $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ zu 280 ns bestimmt.

Aus den Transienten-Absorptionsspektren der 4,4'-Biphenyldiyl-verbrückten Verbindungen 2 und 4 folgte im wesentlichen die gleiche Art der Elektronenübertragung. Das erste Ionenpaar, $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$, das mit einer Zeitkonstanten von 120 ps gebildet wird, geht eine produktive CSH-Reaktion zu $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ mit $k_8 = 4.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ in Konkurrenz zum CR-Übergang in den Grundzustand mit $k_7 = 4.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ein. Die Quantenausbeute der Bildung von $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ ist daher immer noch 0.79, die Lebensdauer von $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-\text{-Im}$ jedoch ist viel größer (2.1 μs), was den größeren Abstand der beiden Ladungen widerspiegelt. Der Vergleich der k_8 -Werte von 1 und 2 ist interessant, da er Schlüsse über den Einfluß des elektrischen Feldes von Dp^+ auf die CSH-Reaktion ermöglicht, der von der Spacerlänge abhängen muß und in unpolaren Medien wesentlich sein sollte. Der nur geringe Unterschied in den k_{CSH} -Werten (k_8) spricht für eine erhebliche dielektrische Abschirmung in THF. Nach der Born-Gleichung beträgt die Differenz zwischen den Gibbs-Energien der CSH-Reaktionen von 1 und 2 nur 0.02 eV.

Im polareren DMF führt die Anregung von 3 innerhalb von 10 ps zur Bildung von $\text{Dp}^+\text{-Hp}^-$, das durch CR mit $k_7 = 1.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ schnell wieder in den Grundzustand übergeht.

Die Erhöhung von k_7 im polaren DMF ist bemerkenswert. Da die geringe Löslichkeit von **1** in DMF die Messung der Transientspektren verhinderte, untersuchten wir die Dynamik der photoangeregten Zustände von **2** und **4** in DMF. Die Energieniveaus der Ionenpaare wurden zu 1.41 eV für $\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^-$ und 1.19 eV für $\text{Dp}^+ \cdot \text{Im}^-$ berechnet. Die Analyse der Transienten-Absorptionsspektren von **2** und **4** ergab, daß sich $\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^-$ innerhalb von 30 ps bildet. Die Werte von k_7 und k_8 wurden zu 1.0×10^{10} bzw. $1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Wiederum ist der Anstieg von k_7 in DMF groß, während k_8 etwas kleiner wird. Als Folge davon geht die Quantenausbeute auf ca. 0.1 zurück. Die polare Umgebung ist natürlich für die Erniedrigung der Energieniveaus von Zuständen mit Ladungstrennung und damit für ET-Prozesse vorteilhaft. Sie beschleunigt aber oft auch die energieaufwendige CR-Reaktion, die – wie hier beobachtet – von einer Abnahme der Gesamtquantenausbeute der Ladungstrennung begleitet wird. Dieser kinetische Aspekt könnte sehr allgemeingültig sein und sollte künftig beim Design ausgefeilterer Modellsysteme für die Photosynthese berücksichtigt werden.

Zusammenfassend wurde hier gezeigt, daß die Dp-Hp-Im-Triaden **1** und **2** mit einer dem RC sehr ähnlichen molekularen Zusammensetzung auch einen RC-ähnlichen, sequentiellen Elektronentransfer realisieren, der schließlich zu langlebigen Zuständen mit Ladungstrennung führt. Die Polarität des Lösungsmittels ist für die erreichbare CS-Quantenausbeute wesentlich.

Eingegangen am 26. Juni 1995 [Z 8133]

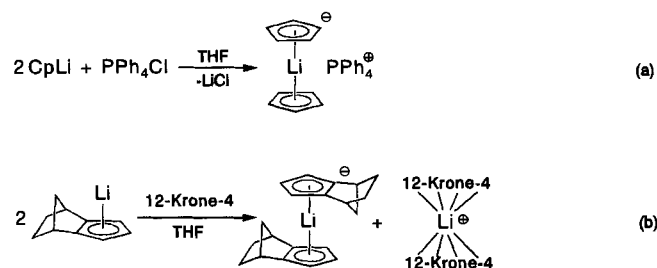
Stichworte: Elektronentransfer · Photosynthese · Porphyrinoide

- [1] D. Holten, C. Kirmaier, *Photosynth. Res.* **1987**, *13*, 225.
- [2] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [3] H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849.
- [4] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198; K. Maruyama, A. Osuka, N. Mataga, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 867.
- [5] S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, A. Karen, T. Okada, N. Mataga, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7771; J. Rodriguez, C. Kirmaier, M. R. Johnson, R. A. Friesner, D. Holten, J. L. Sessler, *ibid.* **1991**, *113*, 1652; A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Sauvage, *ibid.* **1991**, *113*, 8657; D. Heiler, G. McLendon, P. Rogalsky, *ibid.* **1987**, *109*, 604; J. L. Sessler, V. L. Capuano, A. Harriman, *ibid.* **1993**, *115*, 4618; J. Zaleski, W. Wu, C. K. Chang, G. E. Leroi, R. I. Cukier, D. G. Nocera, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 483; F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, C. Anders, M. Futscher, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 645; J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1641; S. I. van Dijk, P. G. Wiering, R. van Staveren, H. J. van Ramesdonk, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 502.
- [6] Für einen effizienten, einstufigen Elektronentransfer in einer Chlorin-Porphyrin-Chinon-Triade siehe M. R. Wasielewski, G. L. Gaines III, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10442.
- [7] A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4577; D. Gosztola, H. Yamada, M. R. Wasielewski, *ibid.* **1995**, *117*, 2041.
- [8] A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* **1982**, *93*, 5983. $E(\text{IP}) = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} + \Delta G_s$, $\Delta G_s = (e^2/2)(1/r_D - 1/r_A)(1/4\pi\epsilon_0\epsilon - 1/4\pi\epsilon_0\epsilon_s) - e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon R_{DA}$, wobei E_{ox} und E_{red} die in DMS gemessenen Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale des Donors bzw. Acceptors sind. r_D und r_A sind die effektiven Radien des Donor-Kations bzw. Acceptor-Anions, ϵ ist die Dielektrizitätskonstante von DMF und ϵ_s die von C_6H_6 oder THF. Die Einelektronenoxidationspotentiale von Dp und Hp betragen –0.05 bzw. 0.61 V gegen Ferrocen/Ferrocenium in DMF und die Einelektronenreduktionspotentiale von Hp und Im –1.61 bzw. –1.24 V. Die Radien von Dp^+ , Hp^+ , Hp^- und Im^- wurden als 5, 5, 5 bzw. 3.5 Å und der Abstand R_{DA} der Ladungen als 17.9, 29.8 oder 13.5 Å für $\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^-$, $\text{Dp}^+ \cdot \text{Im}^-$ bzw. $\text{Hp}^+ \cdot \text{Im}^-$ angenommen. Für die Ionenpaare aus **2** ergeben sich R_{DA} -Werte von 17.9 Å für $\text{Dp}^+ \cdot \text{Hp}^-$ und 29.8 Å für $\text{Dp}^+ \cdot \text{Im}^-$ sowie Energien von 1.62 bzw. 1.49 eV.
- [9] T. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3005.
- [10] T. Chong, P. S. Clezy, A. J. Liepa, A. W. Nichol, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 229.
- [11] S. G. DiMaggio, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983.
- [12] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451; P. Neta, A. Scherz, H. Levanon, *ibid.* **1989**, *101*, 3624.
- [13] Y. Hirata, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1640.

Das schwerste Alkalimetalloccen: Struktur eines anionischen Caesocen-Tripeldeckers**

Sjoerd Harder* und Marc Heinrich Prosenc

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese und Struktur des einfachsten Metalloccen-Sandwichkomplexes, eines Lithocen-Anions. Dieses wurde aus der Reaktion von zwei Äquivalenten CpLi mit PPh_4Cl erhalten [Gl. (a)]^[1]. Die Struktur des gestaffelten Lithocen-Anions (annähernd D_{5d} -Symmetrie) ist der durch Schrägbeziehung analogen, Erdalkalimetalloccen Cp_2Mg ^[2] auffallend ähnlich. Paquette et al. berichteten gleichzeitig über die Struktur eines substituierten Lithocen-Anions mit einem Bis([12]Krone-4)-komplexierten Li^+ -Ions als Gegenion [Gl. (b)]^[3]. Weil diese neue Klasse von anionischen Alkalimetalloccenen auch von theoretischem Interesse ist, richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die schwereren Alkalimetall-Analoga.



Cyclopentadienylcaesium wurde aus der Reaktion von Cyclopentadien mit metallischem Caesium hergestellt und anschließend in THF mit einem halben Äquivalent PPh_4Cl versetzt^[4]. Es bildete sich sofort eine rote Lösung, aus der sich schnell kleine orangerote Nadeln abschieden. Das Umkristallisieren aus warmem Pyridin ergab größere Kristalle gleicher Farbe und nadelartigem Habitus, die für die Röntgenbeugung gut geeignet waren.

Die Einkristallstrukturanalyse ergab die Produktformel $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^- [\text{PPh}_4]^+$ ^[5]. Das $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ -Anion (Abb. 1) ist ein stark gewinkelter Tripeldecker ($\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-Cs-Cp}'_{\text{Zentroid}}$ 115.6(2)°) und gleicht dem kürzlich berichteten $[\text{Cp}_3\text{Ti}_3]^-$ -Anion^[6] strukturell, dem ersten Tripeldecker eines Hauptgruppenmetalls mit einem $\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{-Ti-Cp}'_{\text{Zentroid}}$ -Winkel von 134.2°.

Der verbrückende Cp-Ring liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum; dadurch erhält man eine Fehlordnung mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50. Die Mittelpunkte der beiden fehlgeordneten Cp-Gruppen sind nur 0.01(1) Å vom

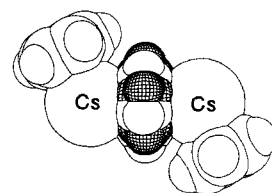


Abb. 1. Das Kalottenmodell des stark gewinkelten $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$ -Tripeldeckers. Der verbrückende Cp-Ring liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist daher über zwei Lagen zu 50% fehlgeordnet.

[*] Dr. S. Harder, Dipl.-Chem. M. H. Prosenc
Universität Konstanz
Postfach 5560-M738, D-78434 Konstanz
Telefax: Int. + 7531/88-3137

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. Dr. H.-H. Brintzinger und Prof. Dr. G. Müller für ihre freundliche Unterstützung, Prof. Dr. L. Brandsma und der Chemetall GmbH, Reuterweg 14, D-60271 Frankfurt, für ihre großzügige Caesium-Spende und ihr Interesse an unserer Arbeit.