

Orbitale als auch mit den Elektronenkonzentrationsregeln von Brewer und Engel^[33] erklärt werden. Nach Brewer und Engel bestimmen die s- und p-Elektronen des Leitungsbandes die Struktur, und in innenzentrierten Strukturen neigen Zr und Hf zur $d^{2-7}sp^{0-3}$ -bzw. $d^{2-5}sp^{0-5}$ -Konfiguration. Die höhere Zahl an s- und p-Elektronen ermöglicht es Hafnium, stärkere Metall-Metall-Bindungen zu bilden.

Zugleich führen die stärkeren Metall-Metall-Bindungen zu einer energetischen Erniedrigung der Hf-zentrierten Bindungsorbitale, was einen höheren „rückbindenden“ kovalenten Charakter der Hf-P-Bindungen bedingt, der einer höheren Überlappungspopulation entspricht. Anders ausgedrückt: Hf ist elektronegativer als Zr und bildet daher die kovalenteren M-P-Wechselwirkungen.

Im allgemeinen führen relativistische Effekte zu einer radialen Kontraktion der s- und p-Orbitale sowie zu einer Expansion der d-Orbitale^[34]; dies trifft hier besonders auf Hf zu, weil die Bedeutung relativistischer Effekte mit Z^2 zunimmt^[35]. Die Folge ist eine relative Volumenkontraktion des Hf-Phosphids wegen der kleineren s- und p-Orbitale, die strukturbestimmend sind. Da allerdings die für die Berechnung der Bindungsordnung verwendeten Radien aus experimentellen Daten abgeleitet wurden und Experimente notwendigerweise relativistische Effekte erfassen, sind diese bei Vergleichen, die von den Radien ausgehen, bereits berücksichtigt. Deshalb ist das Vorliegen signifikant höherer Bindungsordnungen bei Hf_7P_4 ein Anzeichen dafür, daß die relativistischen Effekte nicht allein für die beobachtete Kontraktion der Elementarzelle verantwortlich sein können.

Alle Gesichtspunkte ergänzen sich und führen zu dem Schluß, daß Hf, verglichen mit Zr, in metallreichen Verbindungen stets stärker an seinesgleichen und kovalenter an das Nichtmetall gebunden ist. Im allgemeinen sollten analoge Argumente auch die strukturellen Unterschiede in den metallreichen Verbindungen von Nb und Ta erklären können. Zusammengefaßt ist festzustellen, daß der allgemeine Trend in den Unterschieden des Bindungsverhaltens von Zr und Hf, der in vielen Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Kristallstrukturen beobachtet wurde, auch anhand isostruktureller Verbindungen wie Zr_7P_4 und Hf_7P_4 untersucht werden kann.

Eingegangen am 14. März 1996 [Z8927]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Hafniumverbindungen · Orbitalpopulationen · Phosphorverbindungen

- [1] P.-J. Ahlén, S. Rundqvist, *Z. Kristallogr.* **1989**, *189*, 117–124.
- [2] H. Kleinke, W. Tremel, *25. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker* (Münster) **1995**, Abstr. Pap. S. 240.
- [3] I. M. Schewe-Miller, V. G. Young, Jr., *J. Alloys Compd.* **1994**, *216*, 113–115.
- [4] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2414–2416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2328–2330.
- [5] H. Wada, M. Onada, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 191–196; S.-J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 159–164.
- [6] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1696–1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1660–1662.
- [7] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1992**, *187*, 181–192.
- [8] M. Conrad, B. Harbrecht, *IVth Eur. Conf. Solid State Chem.* (Dresden) **1992**, Abstr. Pap. S. 324.
- [9] T. Lundström, N.-O. Ersson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1801–1808.
- [10] Y. B. Kuzma, S. V. Orishchin, Y. F. Lomnitskaya, T. Golv'jak, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. B: Geol. Khim. Biol. Nauki* **1988**, *2*, 47–49.
- [11] A. Nylund, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 2393–2401.
- [12] B. R. Conrad, H. F. Franzen, *High Temp. Sci.* **1971**, *3*, 49–55.
- [13] H. F. Franzen, J. Graham, *Z. Kristallogr.* **1966**, *123*, 133–138.
- [14] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 88–93; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1426–1427; *J. Alloys Compd.* **1992**, *182*, 299–312; X. Yao, G. J. Miller, H. F. Franzen, *ibid.* **1992**, *183*, 7–17; K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1992**, *98*, 278–290.

- [15] H. Kleinke, W. Tremel, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1992**, *7*, 139.
- [16] Kristallstrukturanalyse von Hf_7P_4 : Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $C2/m$) aus Guinier-Pulveraufnahmen im Vakuum waren (50 Reflexe, $Cu_K\alpha$) $a = 15.488(5)$, $b = 3.526(1)$, $c = 14.553(5)$ Å, $\beta = 104.83(3)^\circ$, $V = 768.3(8)$ Å³ und aus der Verfeinerung von 14 zentrierten Reflexen, die mit einem AFC6R-Diffraktometer erhalten wurden (RIGAKU, 23 °C, $Mo_K\alpha$), $a = 15.654(6)$, $b = 3.5209(9)$, $c = 14.596(7)$ Å, $\beta = 104.43(3)^\circ$, $V = 779(1)$ Å³. Experimentelle Details der Datensammlung: $Z = 4$, $\rho = 11.872$ g cm⁻³, $\mu = 940.89$ cm⁻¹, $2\theta_{\max} = 70^\circ$, min./max. Transmission: 0.61/1.37; Verfeinerung und Absorptionskorrektur (Ψ -Scan, gefolgt von DIFABS[17]) mit dem TEXSAN-Programmpaket[18]; endgültige R -Werte: $R(F) = 0.058$, $Rw = 0.056$, GOF = 1.386 für 669 unabhängige, als beobachtet eingestufte Reflexe ($I < 3\sigma(I)$) und 57 Variable. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggental-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405208 angefordert werden.
- [17] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 159–166.
- [18] TEXSAN: *Single Crystal Structure Analysis Software*, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, **1989**.
- [19] P.-J. Ahlén, S. Rundqvist, *Z. Kristallogr.* **1989**, *189*, 149–153.
- [20] H. Kleinke, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, im Druck.
- [21] T. Lundström, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2191–2199.
- [22] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1948**.
- [23] C. E. Curtis, L. M. Doney, J. R. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1954**, *37*, 458–465.
- [24] T. Lundström, P. Tansuriwongs, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 704–705.
- [25] G. J. Miller, J. Cheng, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2962–2968; J. Cheng, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 362–371.
- [26] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1988**, *142*, L27–L29.
- [27] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1–22.
- [28] H. F. Franzen, M. Köckerling, *Prog. Solid State Chem.* **1995**, *23*, 265–289.
- [29] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093–6098; R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846–878.
- [30] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 177–478.
- [31] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 329–372.
- [32] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240–7255.
- [33] L. Brewer in *Alloying* (Hrsg.: J. L. Walter, M. R. Jackson, C. T. Sims), ASM International, Metal Park, OH, **1988**, Kap. 1.
- [34] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [35] P. Pykkö, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 432–436.

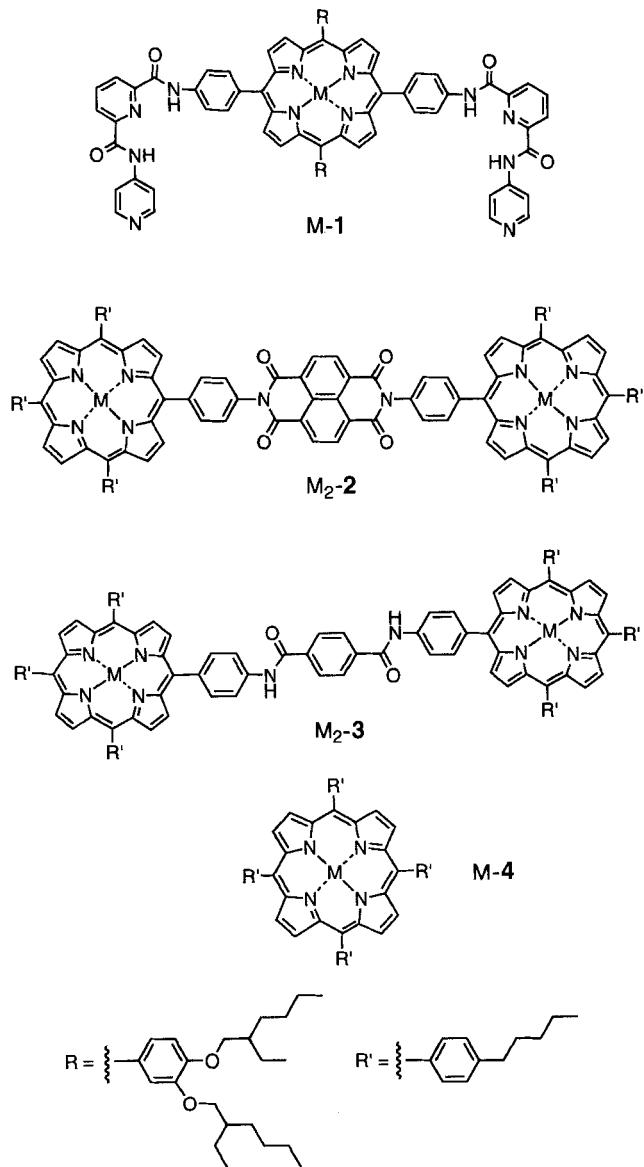
Photoinduzierter Energie- und Elektronentransfer in supramolekularen Porphyrinsystemen

Christopher A. Hunter* und Robert K. Hyde

Die Natur verwendet komplexe Chromophoranordnungen, um Sonnenenergie einzufangen und in ein chemisches Potential umzuwandeln, das seinerseits die Chemie von photosynthetisierenden Organismen antreibt^[1]. Alle diese Chromophore sind nichtkovalent an ein Proteingerüst gebunden, das sie für schnelle Energie- und gerichtete Elektronentransfers im richtigen Abstand und in der richtigen räumlichen Anordnung hält. Dadurch gelingt die Umwandlung der Sonnenenergie mit einer hohen Quantenausbeute. Wollen wir die funktionellen Eigenschaften dieser Systeme nachahmen, müssen wir wahrscheinlich Strategien zur Konstruktion von ähnlich großen und dabei strukturell gut definierten Anordnungen vieler Chromophore entwickeln^[2–4]. Wasserstoffbrückenbindungen sind erfolgreich

- [*] Dr. C. A. Hunter, R. K. Hyde
Krebs Institute for Biomolecular Science, Department of Chemistry
University of Sheffield
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)
- [**] Wir danken dem Lister Institute (CAH) sowie der University of Sheffield und Zeneca Specialities (RKH) für die finanzielle Unterstützung.

zum Aufbau von photoaktiven supramolekularen Aggregaten eingesetzt worden. Diese Komplexe sind aber mit Assoziationskonstanten im Bereich von 10^3 M^{-1} relativ instabil. Dies begrenzt den Konzentrationsbereich, in dem sie untersucht werden können, und auch ihre Verwendbarkeit^[13]. Das gleiche Problem besteht bei Komplexen, die mit Hilfe der Porphyrin-Koordinationschemie aufgebaut wurden. Ihre geringe Stabilität behinderte bisher eine genaue Untersuchung ihrer photochemischen Eigenschaften^[14]. Wir beschreiben nun einen neuen Weg, der dieses Problem löst: das Nutzen von kooperativen Koordinationswechselwirkungen, um sehr stabile, selbstorganisierte Chromophoranordnungen zu erzeugen^[15]. Die verwendeten Komplexbausteine sind in Schema 1 zusammengefaßt.



Die beiden Komplexe in Abbildung 1 wurden ausgehend von der Struktur eines selbstorganisierten Porphyrin-„dimers“, über das wir kürzlich berichtet haben^[6, 7], konzipiert. Die Naphthalindiimidineinheit in Zn₂-2 kann bei photoinduzierten Elektronentransferreaktionen mit Porphyrinen als Elektronenacceptor fungieren^[8]. Zn₂-3 ist so groß wie Zn₂-2, enthält aber anstelle der Naphthalindiimid- eine Terephthalamideinheit. Diese

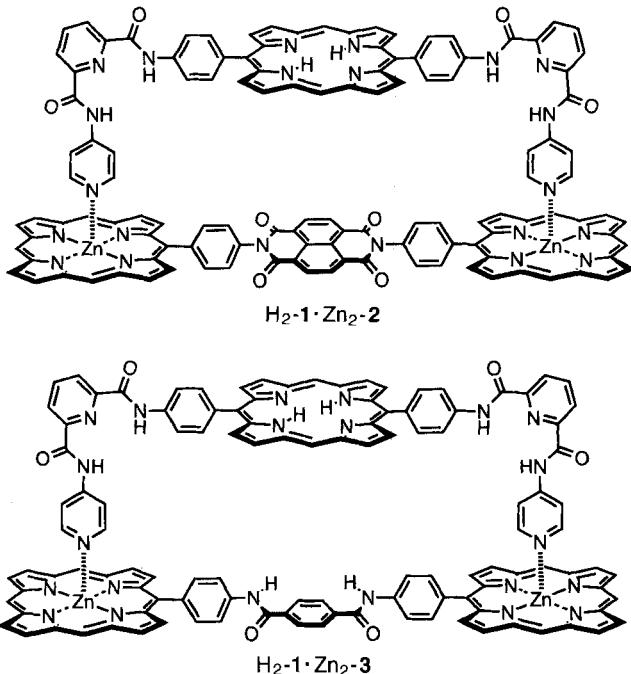


Abb. 1. Formeln der Komplexe H₂-1·Zn₂-2 und H₂-1·Zn₂-3. Die *meso*-Substituenten sind zur Vereinfachung weggelassen.

Gruppe hat ein viel höheres Reduktionspotential und ist deshalb kein Elektronenacceptor, sondern dient als inerter Abstandshalter. H₂-1 ist ein starrer, difunktioneller Ligand mit den richtigen Abmessungen, um die beiden Zink-Zentralatome in den Porphyrin-„dimers“ zu verbrücken, wie in Abbildung 1 gezeigt ist.

Beim Mischen von H₂-1 mit Zn₂-2 oder Zn₂-3 in organischen Lösungsmitteln bildeten sich außergewöhnlich stabile 1:1-Komplexe, wofür folgende Daten sprechen, die alle in Chloroform ermittelt wurden:

- 1) Gasphasen-Osmometrie (VPO): Die effektiven relativen Molmassen der reinen Verbindungen und ihrer äquimolaren Mischungen in Lösung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie belegen sowohl für H₂-1·Zn₂-2 als auch für H₂-1·Zn₂-3 eindeutig diskrete 1:1-Komplexe.

Tabelle 1. Relative Molmassen in Chloroform, bestimmt durch Gasphasen-Osmometrie.

Verbindung(en)	Konzentration [mM]	experimentell	berechnet
H ₂ -1	1.50	1570 ± 150	1606
Zn ₂ -2	1.50	1900 ± 190	2038
Zn ₂ -3	1.50	1880 ± 190	1934
H ₂ -1 + Zn ₂ -3 (1:1)	0.75	3500 ± 350	3644
H ₂ -1 + Zn ₂ -3 (1:1)	0.75	3460 ± 350	3540

- 2) ¹H-NMR-Spektren: Bei der Zugabe von einem Äquivalent H₂-1 zu Zn₂-2 oder Zn₂-3 traten bei mehreren Signalen deutliche Verschiebungen auf. Die Pyridin- α - und - β -Protonensignale von H₂-1 wurden 6.0 bzw. 2.5 ppm hochfeldverschoben. Dies weist darauf hin, daß sie im Komplex über dem Ringstrom eines Porphyrin- π -Systems liegen. Die Verschiebungen sind für eine Pyridin-Zinkporphyrin-Koordinationswechselwirkung charakteristisch. Ihre Größe zeigt, daß jeder Pyridinrest vollständig an eine Zinkporphyrineinheit gebunden ist^[6].

3) UV/Vis-Absorptionsspektren: Die Wellenlängen der **H₂-1**, **Zn₂-2** und **Zn₂-3**-Soret-Banden betragen 426, 424 bzw. 424 nm. Die UV/Vis-Absorptionsspektren, die von 10^{-6} M 1:1-Gemischen **H₂-1 + Zn₂-2** und **H₂-1 + Zn₂-3** aufgenommen wurden, wiesen beide eine Soret-Bande bei 430 nm auf. Diese Rotverschiebung ist für Pyridin-Zinkporphyrin-Komplexe charakteristisch. So verschiebt sich die Soret-Bande von **Zn-4** bei der Koordination durch Pyridin von 422 nach 430 nm^[6]. In einem 10^{-6} M 1:1-Gemisch aus **H₂-1** und **Zn₂-2** ist also jede Zinkporphyrineinheit durch einen Pyridinliganden koordiniert (das gleiche gilt für ein Gemisch aus **H₂-1** und **Zn₂-3**).

4) Verdünnungsstudien: Die ¹H-NMR- und UV/Vis-Spektren beider Komplexe verändern sich im zugänglichen Konzentrationsbereich (10^{-7} bis 10^{-2} M) nicht. Bei Konzentrationen bis unter 10^{-7} M bleiben die Komplexe also vollständig erhalten. Damit sind sie gegenüber Komplexen aus einfachen Zinkporphyrinen und einfachen Pyridinliganden, deren Stabilitätskonstanten im Bereich von 10^3 M⁻¹ liegen, bemerkenswert stabil, was die Annahme kooperativer Selbstorganisation stützt^[6].

Die spektroskopischen Befunde belegen, daß die Strukturen der Komplexe geschlossen sind: Alle Koordinationsstellen sind besetzt; es existieren keine freien Endgruppen. Die Komplexe müssen deshalb eine makrocyclische Form haben. Dies paßt auch zu der beobachteten Kooperativität. Die einzigen möglichen Strukturen, die mit diesen Beobachtungen und den VPO-Ergebnissen in Einklang sind, zeigt Abbildung 1.

Die Fluoreszenzspektren von 1:1-Mischungen **H₂-1 + Zn₂-2** und **H₂-1 + Zn₂-3** in Dichlormethan sind bei Konzentrationen von 10^{-7} M ebenfalls für Pyridin-Zinkporphyrin-Komplexe charakteristisch. Allerdings dissozierten beide Komplexe bei einer etwa 10^{-8} M Konzentration. **Zn₂-2** fluoresziert nicht (siehe unten). Die Stabilitätskonstante des Komplexes **H₂-1·Zn₂-2** ließ sich daher mit Fluoreszenztitrationsmethoden bestimmen (Abb. 2). Die experimentellen Daten ließen sich gut mit einer

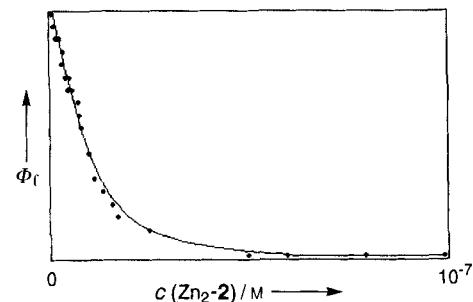
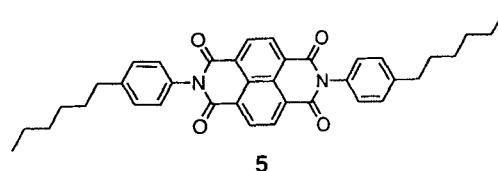


Abb. 2. Fluoreszenztitrationskurve für die Bindung von **Zn₂-2** an **H₂-1** in Dichlormethan. Für die vertikale Achse wurden willkürliche Einheiten gewählt. **H₂-1** (10^{-9} M) wurde selektiv bei 520 nm angeregt, und danach wurde die Emission bei 650 nm aufgezeichnet. Die Fluoreszenzintensität von **Zn₂-2** bei den verwendeten Konzentrationen ist bei dieser Wellenlänge vernachlässigbar. Die durchgezogene Kurve gibt die beste Anpassung einer Isotherme für eine 1:1-Bindung wieder, die zur Bestimmung der Assoziationskonstante verwendet wurde.

Isotherme für eine 1:1-Bindung beschreiben, was die VPO-Ergebnisse bestätigt. Die Stabilitätskonstante dieses Komplexes beträgt $(3 \pm 1) \times 10^8$ M⁻¹ und ist damit sehr nahe dem Wert für das selbstorganisierte „Dimer“, auf dem das Design dieser Komplexe beruht^[6].

Die Fluoreszenzspektren lieferten außerdem Hinweise auf Elektronen- und Energietransferprozesse in den Komplexen. Verglichen mit **Zn-4** und **Zn₂-3** hat **Zn₂-2** eine sehr schwache

Fluoreszenzemission bei 600 nm. Sein UV/Vis-Absorptionsspektrum ist im wesentlichen die Summe der Absorptionsspektren der beiden Einzelchromophore, **Zn-4** und **5**. Dies beweist,



daß im Grundzustand nur eine geringe elektronische Wechselwirkung zwischen den π -Systemen stattfindet. Deshalb schreiben wir das Löschen der von **Zn-4** bekannten Porphyrinfluoreszenz in **Zn₂-2** einem wirkungsvollen intramolekularen Elektronentransfer aus dem angeregten Singulett-Zustand der Porphyrin- zur Naphthalindimid-Einheit zu^[8].

In einer 10^{-6} M Lösung von **H₂-1·Zn₂-2** ist die **H₂-1**-Fluoreszenz bei 650 nm 70% geringer als in einer von freiem **H₂-1** (vgl. Abb. 2). Die Zugabe von 10^{-6} M **5** und 10^{-6} M **Zn-4** zu **H₂-1** führte zu keiner Veränderung des Fluoreszenzspektrums. Deshalb schreiben wir die Fluoreszenzlösung in **H₂-1·Zn₂-2** einem Elektronentransfer innerhalb des Komplexes vom angeregten **H₂-1**-Singulett-Zustand zum Naphthalindimid-Elektronenacceptor zu. Entlang der Bindungen ist der kürzeste Abstand zwischen den Chromophoren 24 Bindungen oder ca. 35 Å. Dagegen beträgt ihr Abstand durch den Raum höchstens 10 Å. Es ist daher wahrscheinlich, daß der Elektronentransfer durch den Raum oder durch das Lösungsmittel, das den Raum zwischen den beiden Chromophoren ausfüllt, erfolgt. Die schwache Fluoreszenzintensität von **Zn₂-2** wird durch die Komplexierung nicht wesentlich verändert. Damit findet der schnelle Elektronentransfer von der Zinkporphyrin- zur Naphthalindimid-Einheit auch im Komplex statt. Die photoinduzierten Elektronentransferreaktionen, die in **H₂-1·Zn₂-2** ablaufen, sind in Abbildung 3a zusammengefaßt.

Der Komplex **H₂-1·Zn₂-3** wurde für Kontrollzwecke hergestellt, da er zwar durch Selbstorganisation entsteht, aber in ihm keine Elektronentransferreaktionen möglich sind. Trotzdem zeigte auch dieser Komplex eine interessante Photochemie. Die Intensität der **Zn₂-3**-Fluoreszenz ist in ihm deutlich vermindert. Dies ist in Abbildung 4 klar ersichtlich, die die Emissionsspektren einer 1:1-Mischung aus **Zn₂-3** und **H₂-1** bei höherer Konzentration (Komplexbildung) und bei niedrigerer Konzentration (Einzelkomponenten) wiedergibt. Zusätzlich nimmt die Intensität der **H₂-1**-Fluoreszenz bei Zugabe von **Zn₂-3** zu. Abbildung 5 zeigt, daß die Emission von **H₂-1** im Komplex nicht beeinflußt wird, wenn die freie Porphyrinbase selektiv bei 520 nm angeregt wird. Dagegen erhöht eine Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 593 nm, mit dem sowohl das Dizinkporphyrin als auch die freie Porphyrinbase anregt werden, die Intensität der Emission der freien Base. Eine Zugabe von **Zn-4**, das in diesem Konzentrationsbereich nicht durch **H₂-1** komplexiert wird, ändert dessen Emission nicht. Wir führen dies auf einen Energietransfer von den Zinkporphyrineinheiten in **Zn₂-3** auf die freie Porphyrinbase **H₂-1** zurück (Abb. 3b).

Wir haben hier eine wertvolle Methode zur Herstellung von stabilen Chromophoranordnungen mit definierten dreidimensionalen Strukturen beschrieben. Diese Systeme stellen gegenüber verwandten nichtkovalenten Komplexen eine deutliche Verbesserung dar, weil sie bei Konzentrationen bis zu 10^{-8} M erhalten bleiben und der Anteil an unkomplexiertem Chromophor bei höheren Konzentrationen vernachlässigbar ist. Dies wird detaillierte photophysikalische Untersuchungen ihrer Ei-

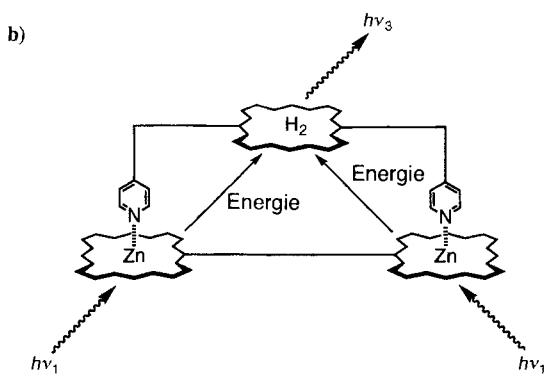
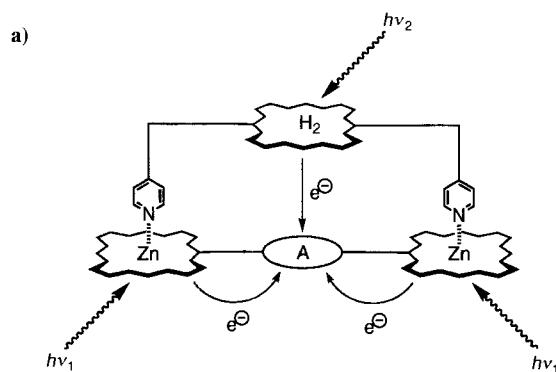


Abb. 3. a) Angenommene Elektronentransferreaktionen in $\text{H}_2\text{-1}\cdot\text{Zn}_2\text{-2}$. A = Naphthalindiimid-Acceptor, H_2 = Porphyrinbase in $\text{H}_2\text{-1}$. b) Angenommener Energietransfer in $\text{H}_2\text{-1}\cdot\text{Zn}_2\text{-3}$.

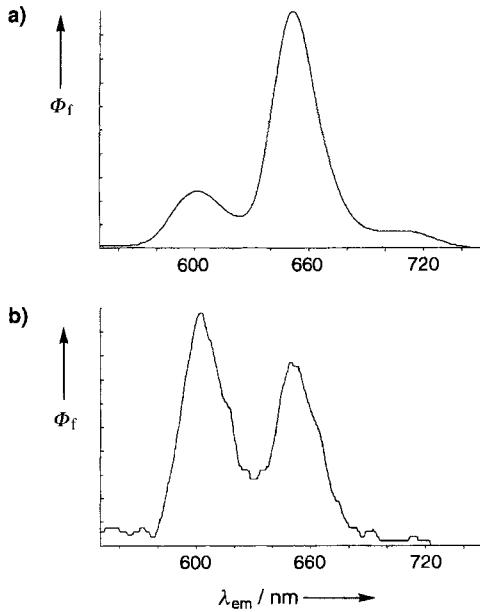


Abb. 4. Fluoreszenzspektren eines 1:1-Gemisches aus $\text{H}_2\text{-1}$ und $\text{Zn}_2\text{-3}$ in Dichlormethan bei Konzentrationen von 5×10^{-7} M (a) und 2×10^{-9} M (b). Die Anregung erfolgte bei 426 nm. $\text{H}_2\text{-1}$ fluoresziert bei 650 und $\text{Zn}_2\text{-3}$ bei 600 nm.

genschaften sehr erleichtern. Die Ergebnisse der Fluoreszenzstudien, über die wir hier berichtet haben, sprechen dafür, daß dies ein fruchtbare Gebiet für Modellstudien zu Elektronen- und Energietransferreaktionen in strukturell definierten und dabei komplexen Anordnungen sein wird.

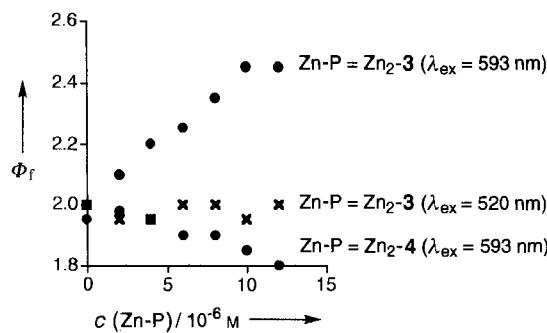


Abb. 5. Fluoreszenztitrationsdaten für die Bindung von $\text{Zn}_2\text{-3}$ und $\text{Zn}_2\text{-4}$ an $\text{H}_2\text{-1}$ (10^{-5} M) in Dichlormethan. Für die vertikale Achse wurden willkürliche Einheiten gewählt. Es wurde die Emission bei 720 nm, die ausschließlich von $\text{H}_2\text{-1}$ herrührte, gemessen. Die Anregungswellenlängen sind angegeben; $\text{H}_2\text{-1}$ absorbiert bei 520 und bei 593 nm, $\text{Zn}_2\text{-3}$ nur bei 593 nm.

Eingegangen am 22. Januar 1996 [Z 8740]

Stichworte: Elektronentransfer · Photochemie · Porphyrinoide

- [1] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornethwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517; J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *ibid.* **1985**, *318*, 618; G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees, *ibid.* **1989**, *339*, 111.
- [2] Für ein lichtsammelndes Modellsystem siehe J. Seth, V. Palaniappan, T. E. Johnson, S. Prathapan, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10578.
- [3] Für Modelle des photosynthetischen Reaktionszentrums mit kovalenten Bindungen siehe M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198; H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849; Y. Sakata, H. Tsue, M. P. O'Neil, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6904; H. Tamaki, K. Nomura, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1863; J. C. Chambron, S. Chardonnablat, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2343; J. Zaleski, W. Wu, C. K. Chang, G. E. Leroi, R. I. Cukier, D. G. Nocera, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 483; A. Osuka, S. Marumo, N. Mataga, S. Taniguchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 155.
- [4] Zu photoaktiven Chromophoranordnungen, die unter Verwendung von Wasserstoffbrückenbindungen hergestellt wurden, siehe J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10418; *ibid.* **1995**, *117*, 704; J. A. Roberts, J. P. Kirby, D. G. Nocera, *ibid.* **1995**, *117*, 8051; C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337.
- [5] Für Modelle des photosynthetischen Reaktionszentrums, die unter Verwendung von Koordinationschemie hergestellt wurden, siehe A. Harriman, F. Odobel, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9461; H. L. Anderson, C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 226; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, G. S. Beddard, S. Evans, *ibid.* **1989**, 1765; U. Rempel, B. von Maltzan, C. von Borczyskowski, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2343.
- [6] C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2313.
- [7] Die Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen wird an anderer Stelle beschrieben.
- [8] M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, *257*, 63-65.