

weitete, vollständig verbrückte (Si,Al)-Gerüst weist der Zeolith Faujasit^[12] mit 12.5 (Si,Al)-Atomen pro 1000 Å³ auf, das damit dichter ist als die Gerüste von **1** und **3**.

Ein hypothetisches Beispiel für ein Vanadiumphosphatnetz, das auf dem Netz des Zeoliths Merlinoit (Zeolith W^[13]) basiert, ist in Abbildung 4 gezeigt und in Tabelle 1 charakterisiert. Weitere hypothetische Netze von Vanadiumphosphaten erhält man durch Ersetzen der aus Tetraedern bestehenden S4R in den entsprechenden Gerüsten durch die quadratischen Vanadiumphosphatgruppen.

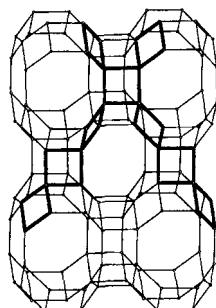


Abb. 4. Zeolith-W-Netzstruktur basierend auf der α -MER-Topologie (Blickrichtung parallel zu [001]); zwei der ts-Ketten sind hervorgehoben.

Ein faszinierender Aspekt des Vergleichs der α -SOD-Gerüste ist die Tatsache, daß die Netze von Nb_3O_3 , Sodalith und **1** die gleiche Topologie aufweisen, aber aus Einheiten völlig unterschiedlicher Geometrie, Größe und Chemie aufgebaut sind. Gemeinsam ist diesen Einheiten nur die vierfache Verknüpfung (unter Rotation um ca. 90° an den Knotenpunkten) und die quadratisch-planare Form. In der Geometrie der unmittelbaren Umgebung der einzelnen Koordinationspolyeder unterscheiden sie sich ebenfalls, weshalb die Koordinationssequenzen, anhand derer man tetraedrische Gerüste unterscheiden kann,^[1] für Nb_3O_3 , Sodalith und **1** verschieden sind.

Die Analogie zwischen den komplexeren α -Netzen und den Zeolithgerüsten erkennt man am einfachsten daran, daß beide zwar vom AB₂-Typ sind, beim Zeolith aber A vierfach und B zweifach koordinierte Atome sind, während beim α -Netz A und B jeweils Gruppen von Atomen repräsentieren (**1**: A = V₅O₉, B = PO₄). Dies eröffnet die Möglichkeit, auch Gerüststrukturen, die keine quadratische Einheiten aufweisen, – wie die der kürzlich beschriebenen Sulfide von Sn, Ge und Sb^[14] – analog zu interpretieren. Ein Beispiel für eine aus tetraedrischen Einheiten aufgebaute Struktur ist das Ge₄MnS₁₀-Gerüst in [(CH₃)₄N]₂Ge₄MnS₁₀,^[15] das dem Gerüst des Cristobalits^[16] entspricht, wenn man die SiO₄-Gruppen jeweils zur Hälfte durch MnS₄- und adamantanähnliche Ge₄S₁₀-Gruppen ersetzt. Weiterhin können wir vom ReO₃-Typ^[17] (AB₃) ausgehend die Gerüste des Pharmacosiderits KFe₄(OH)₄(AsO₄)₃·6H₂O und seiner vielen isotypen Verbindungen als Beispiele für eine aus oktaedrischen Einheiten aufgebaute Struktur ansehen. Sie besteht aus A-Gruppen [M(O,OH)]₄ (mit M = Fe, Al, Ge, Mo und anderen Kationen in oktaedrischer Koordination), die aus vier tetraedrisch angeordneten kondensierten Oktaedern aufgebaut sind, und aus 6/2 oktaedrisch umgebenen, tetraedrischen B-Gruppen TO₄ (T = As, P, Ge und andere).^[18] Sogar Na₃Zn₄O(PO₄)₃·6H₂O^[19] gehört in diese Reihe, ersetzt man die vier kondensierten Zn-Koordinationstetraeder um ein zentrales O-Atom durch die vier Oktaeder des Pharmacosideritgerüsts.

Im Hinblick auf neue mikroporöse Materialien ist es wichtig, noch stärker aufgeweitete Gerüste zu erhalten. Dazu müssen Netze aus quadratisch-planaren vierfach verknüpften Gruppen, analog den V₅O₉(PO₄)₂- und Mo₄O₈(PO₄)₂-Baueinheiten, sowie möglicherweise auch solche aus größeren als diesen konzipiert werden und nach den hier gezeigten Prinzipien die gewünschten Gerüste synthetisiert werden. Solche Verbindungen wären besonders nützlich, wenn sie reaktive Übergangselemente enthielten, wie das Paar V⁴⁺/V⁵⁺.^[20] Entscheidend ist aber das neue Bauprinzip: Die inerten Phosphattetraeder verknüpfen po-

tentiell reaktive quadratisch-planare Baugruppen. Statt der Phosphatgruppen könnten auch andere tetraedrische Anionen diese Rolle spielen, und die zentralen ebenen Mo₄O₈- und V₅O₉-Einheiten könnten durch andere reaktive Gruppen ersetzt werden. Die vorgestellten Netze aus quadratisch-planaren Baueinheiten sind somit mögliche Träger für beliebige funktionelle Gruppen.

Eingegangen am 1. August 1996 [Z 9406]

Stichworte:

Mikroporosität · Vanadium · Zeolithe

- [1] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4. Aufl., Elsevier, London, 1996.
- [2] M. Schindler, W. Joswig, W. H. Baur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, im Druck.
- [3] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubietta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 43.
- [4] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328; M. Pope, A. Müller, *ibid.* **1991**, 103, 56 bzw. **1991**, 30, 34.
- [5] A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 251.
- [6] A. F. Wells, *Further Studies of Three-dimensional Nets*, ACA Monograph No. 8, Pittsburgh, 1979.
- [7] J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1978**, 63, 960; in *Crystal Structures of Zeolites, Landolt-Börnstein Series III* (Hrsg.: W. H. Baur, R. X. Fischer), Springer, Berlin, 1997, im Druck.
- [8] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 843.
- [9] L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1930**, 74, 213.
- [10] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, 246, 1290.
- [11] W. H. Baur, A. Bieniok, R. D. Shannon, E. Prince, *Z. Kristallogr.* **1989**, 187, 253.
- [12] W. H. Baur, *Am. Mineral.* **1964**, 49, 697.
- [13] A. Bieniok, K. Bornholdt, U. Brendel, W. H. Baur, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 271.
- [14] R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 49, 375; K. Tan, Y. Ko, J. B. Parise, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 448; X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385; T. Jiang, A. J. Lough, G. A. Ozin, D. Young, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 245.
- [15] O. Achak, J. Y. Pivan, M. Maunaye, M. Louér, D. Louér, *J. Alloys Compd.* **1995**, 219, 111.
- [16] W. Nieuwenkamp, *Z. Kristallogr.* **1935**, 92, 82.
- [17] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 207, 121.
- [18] M. J. Berger, W. A. Dollase, I. Garaycochea-Wittke, *Z. Kristallogr.* **1967**, 125, 92; H. E. King, L. A. Mundi, K. G. Strohmaier, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 154; J. Zemann, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 252.
- [19] W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 691.
- [20] G. Canti, F. Trifirò, J. B. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 55.

Bildung supramolekularer Donor-Acceptor-Komplexe zwischen Bis(pyridiniomethyl)-azobenzolen und Eosin in Lösung und an festen Grenzflächen: Umwandlung von Licht in andere optische und in mikrogravimetrische Signale

Koodali T. Ranjit, Sharon Marx-Tibbon, Iddo Ben-Dov und Itamar Willner*

Molekulare elektronische und optoelektronische Bauteile sind in jüngster Zeit Gegenstand stark wachsenden Forschungsinteresses.^[1, 2] Die elektrische Anregung funktioneller Gruppen

[*] Prof. Dr. I. Willner, K. T. Ranjit, S. Marx-Tibbon, I. Ben-Dov
Institute of Chemistry and
The Farkas Center for Light-Induced Processes
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)
Telefax: Int. + 2/6527715

und die Umwandlung der Anregung in physikalische Signale sind die grundlegenden Merkmale molekularelektronischer Funktionseinheiten. Beispielsweise könnte die elektrisch induzierte Translokation eines Bipyridincyclophan-Elektronenacceptors zwischen den Benzidin- und Bisphenol-Seiten eines Elektronendonors innerhalb eines supramolekularen Systems für eine molekulare Elektronik genutzt werden.^[3] Die optische Anregung von molekularen Funktionseinheiten und die Umwandlung dieser Photoaktivierung in physikalische Signale sind dagegen die Grundlage molekularer Optoelektronik.^[4, 5] Hierbei ermöglicht die reversible photochemische Isomerisierung in redoxaktiven Zuständen die Umwandlung optischer in elektrochemische Signale.^[6, 7] Eine solche reversible Photoisomerisierung ist mit Ethylen-bis(hydroxythiophen) möglich: Durch lichtinduzierte Elektrocyclisierung wird ein redoxaktiver hydrochinoider Zustand gebildet, der ein elektrochemisches Ablesen des optisch gespeicherten Signals ermöglicht.^[8] Supramolekulare Donor-Acceptor-Komplexe zwischen Xanthinfarbstoffen und *N,N*-Dialkyl-4,4'-bipyridiniumsalzen sind gut charakterisiert.^[9] Wir konnten zeigen, daß die Bildung solcher supramolekularen Komplexe in Gegenwart einer photoisomerisierbaren Bipyridiniomethylazobenzol-Diade lichtgesteuert ist und durch den Isomerisierungszustand des Elektronenacceptors bestimmt wird.^[10] Zum Design molekulärer elektronischer oder optoelektronischer Bauteile ist die Integration einer durch elektronische oder optische Signale stimulierbaren Funktionseinheit mit einem Umwandlerelement essentiell.^[11] So erlaubt eine photoisomerisierbare Phenoxy-naphthacencinon-Monoschicht, die an eine Elektrode gebunden ist, eine Umwandlung von optischen in amperometrische Signale.^[11b] Ist die Oberfläche einer Au-Elektrode mit einer Eosin-Monoschicht belegt, kann die photochemisch stimulierte Bildung eines Donor-Acceptor-Komplexes aus Eosin und einer Bipyridiniomethylazobenzol-Diade in elektrochemische Signale umgewandelt werden.^[12] Hier berichten wir über die lichtgesteuerte Bildung supramolekularer Komplexe zwischen Eosin **1a** und 3,3'-Bis(pyridiniomethyl)azobenzol **2** oder 4,4'-Bis(pyridiniomethyl)azobenzol **3**. Die photostimulierte Bildung und Dissoziation der Komplexe

in Lösung kann in optische Signale umgewandelt werden. Weiterhin wird durch die Bildung einer Eosin-Monoschicht auf einem piezoelektrischen Kristall die Umwandlung der lichtstimulierten Komplexbildung und -dissoziation in mikrogravimetrische Signale einer Quarzmikrowaage erreicht.

Die Bis(pyridiniomethyl)azobenzol-Diaden **2** und **3** bilden 1:1-Donor-Acceptor-Komplexe mit Eosin **1a**. Abbildung 1 zeigt

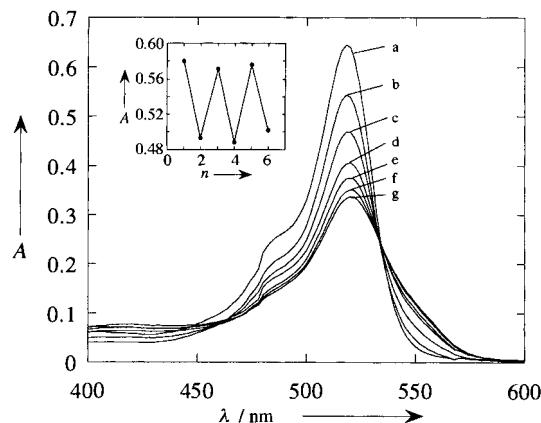


Abb. 1. Änderung der Absorbanz A von Eosin **1a**, (1×10^{-5} M) bei unterschiedlichen (E) -**2**-Konzentrationen, entsprechend: a) 0 M; b) 6.6×10^{-6} M; c) 1.32×10^{-5} M; d) 1.96×10^{-5} M; e) 2.6×10^{-5} M; f) 3.2×10^{-5} M; g) 3.85×10^{-5} M. Einschub: Periodisch lichtstimulierte Dissoziation und Komplexbildung von (Z) -**2** bzw. (E) -**2** mit **1a**; $[1a] = 1 \times 10^{-5}$ M; $[(E)$ -**2**] = 8×10^{-5} M. Der (Z) -**2** Zustand wurde durch Bestrahlung des Systems bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ generiert, (E) -**2** bei $\lambda > 420 \text{ nm}$. Die Änderungen in der Absorbanz des Chromophors als Folge der Bildung und Dissoziation des Komplexes wurden bei $\lambda = 520 \text{ nm}$ verfolgt.

beispielhaft die Absorptionsänderung von Eosin durch Zugabe von (E) -**2**. Mit der Benesi-Hildebrand-Beziehung^[13] wurde die Assoziationskonstante des Komplexes anhand der Änderung der Absorption Eosinchromophors bei unterschiedlichen Konzentrationen von (E) -**2** bestimmt. Analog wurden auch die Assoziationskonstanten der Komplexe von (Z) -**2**, (E) -**3** und (Z) -**3** mit **1a** ermittelt (Tabelle 1). Die Affinitäten der (E) -Isomere von **2** und **3** für **1a** sind in allen Fällen höher als die der (Z) -Isomere.^[14] Abbildung 1 zeigt auch, daß die Bildung des supramolekularen Komplexes mit einer Änderung der Chromophorabsorption einhergeht. Beispielsweise wird der Extinktionskoeffizient von **1a**, $\epsilon_{520} = 83\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nach $\epsilon_{520} = 28\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ verschoben, wenn der

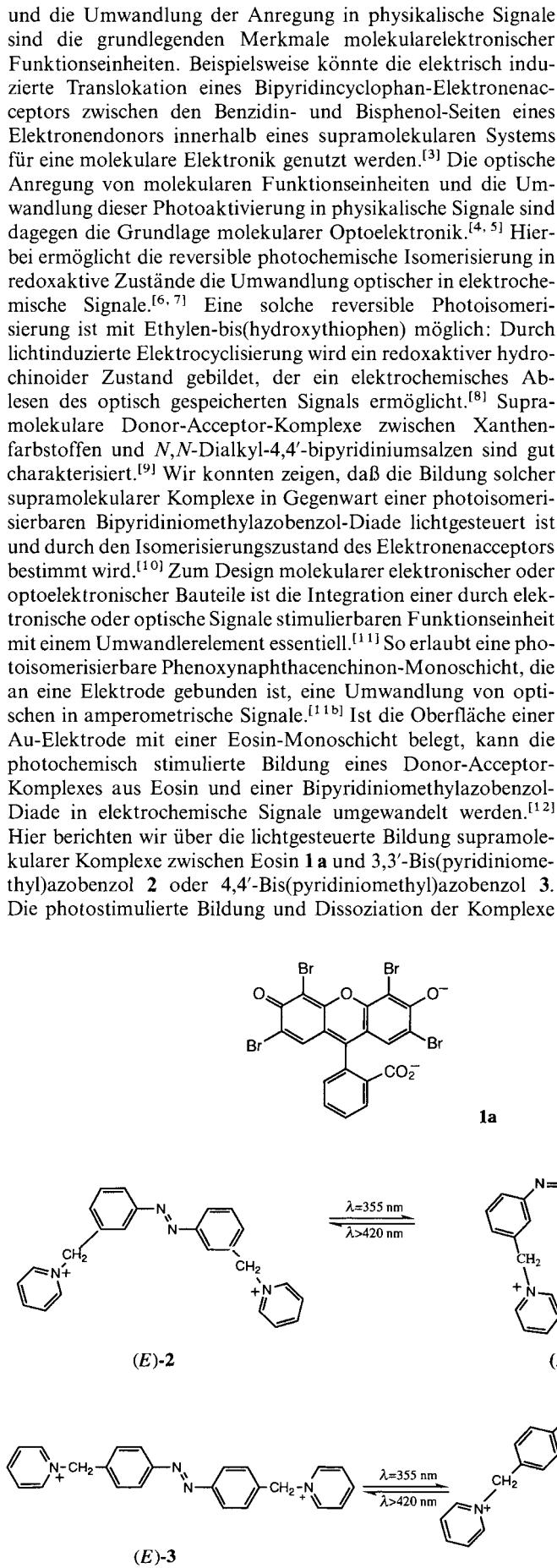
(E) -**2** mit **1a** reagiert. Analoges gilt für (E) -**3** und (Z) -**3**. Die Änderungen der Absorbanz des Chromophors als Folge der Bildung und Dissoziation des Komplexes wurden bei $\lambda = 520 \text{ nm}$ verfolgt.

Tabelle 1. Assoziationskonstanten der Komplexe aus **2** und **3** mit Eosin **1a** in Lösung und Belegung der mit einer Eosin-Monoschicht modifizierten Quarzmikrowaage mit **2** und **3**.

Verbindung	$k_a (\text{M}^{-1})$ [a]	Oberflächenbelegung [mol cm $^{-2}$] [b]
(E) - 2	78 000	1.52×10^{-9}
(Z) - 2 [c]	14 000	8.0×10^{-10}
(E) - 3	8 300	1.24×10^{-9}
(Z) - 3 [c]	3 400	5.68×10^{-10}

[a] Auswertung mit der Benesi-Hildebrand-Gleichung.

[b] Bestimmt durch Frequenzänderungen Δf des Eosin-modifizierten Kristalls, $[(E)$ -**2**] = $[(Z)$ -**2**] = 2.94×10^{-4} M; $[(E)$ -**3**] = $[(Z)$ -**3**] = 2.94×10^{-4} M. [c] Die angegebenen Werte berücksichtigen die photostationäre Zusammensetzung von (Z) -**2** und (Z) -**3**.



Komplex **1a-(E)-2** vorliegt. Dies ermöglicht die Bildung des Komplexes mit dem (*E*)-Isomer von **2** oder **3** und seine Dissoziation nach Acceptor-Photoisomerisierung in den (*Z*)-Zustand, in optische Signale umzuwandeln (Abb.1, Einschub); die spektroskopische Untersuchung wurde bei $\lambda = 520$ nm durchgeführt.

In Gegenwart von (*Z*)-**2** wird eine starke Absorbanz von **1a** beobachtet, die darauf schließen lässt, daß die beiden Komponenten nur schwache wechselseitige Erkennung zeigen und im wesentlichen separiert vorliegen. Nach Photoisomerisierung zu (*E*)-**2** bei $\lambda > 420$ nm wird eine geringere Absorbanz beobachtet, aus der sich eine Komplexbildung zwischen (*E*)-**2** und **1a** ableiten lässt. Reisomerisierung von (*E*)-**2** zu (*Z*)-**2** bei $\lambda = 355$ nm führt erneut zur hohen Absorbanz. Durch periodische Photoisomerisierung des Acceptors zwischen den Zuständen (*Z*)-**2** und (*E*)-**2** wird also reversibel hohe bzw. geringe Absorbanz des Systems beobachtet. Die photoinduzierte Bildung und Dissoziation des Komplexes zwischen **3** und **1** führen zu analogen Absorbanzänderungen.

Die lichtinduzierte Bildung und Dissoziation supramolekulärer Komplexe zwischen Eosin und den photoisomerisierbaren Elektronenacceptoren **2** und **3** wurde auch mit einer Quarzmikrowaage^[15] verfolgt. Eine mit einem Quarzkristall (9 MHz) verbundene Au-Elektrode wurde mit einer Eosin-Monoschicht belegt (Schema 1). Abbildung 2 verdeutlicht die Frequenzänderung (Δf) des durch die Monoschicht modifizierten Kristalls bei Wechselwirkung mit (*Z*)-**2** oder (*E*)-**2**. Mit (*E*)-**2** [Kurve (b)] wird eine große Frequenzerniedrigung beobachtet, die auf eine Bindung an die Monoschicht schließen lässt. Die Wechselwirkung von (*E*)-**2** mit der modifizierten Elektrode resultiert dagegen in einer deutlich geringeren Frequenzänderung [Kurve (a)], was auf eine schwächere Affinität zur Eosin-Monoschicht hindeutet. Kontrollexperimente beweisen, daß weder (*E*)- noch (*Z*)-**2** auf einer unbehandelten Au-Elektrode, die mit einem Quarzkristall verbunden ist, adsorbieren ($\Delta f = \pm 2$ Hz). Demnach sind die Frequenzänderungen des Kristalls auf die Bildung

eines starken bzw. schwachen Donor-Acceptor-Komplexes zwischen der Eosin-Monoschicht und den Isomeren von **2** zurückzuführen. Ähnliche Ergebnisse findet man für die mikrogravimetrische Analyse der Wechselwirkung von (*E*)-**3** und (*Z*)-**3** mit der Eosin-Monoschicht (Tabelle 1). Die Belegung der Monoschicht mit dem jeweiligen Elektronenacceptor wurde unter Verwendung der Sauerbrey-Beziehung [Gl.(a)] berechnet (Tabelle 1).

$$\Delta f = (-2.3 \times 10^{-6}) f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (a)$$

Durch reversible Photoisomerisierung des Elektronenacceptors zwischen (*E*)- und (*Z*)-Zustand wurde die Komplexbildung und -dissoziation in reversible mikrogravimetrische oder piezoelektrische Signale umgewandelt (Abb.2, Einschub). Mit (*Z*)-**2** wird eine geringe Frequenzänderung beobachtet, die auf eine schwache Wechselwirkung des Elektronenacceptors mit der Monoschicht hinweist. Photoisomerisierung von (*Z*)-**2** nach (*E*)-**2** ($\lambda < 420$ nm) bewirkt eine hohe Frequenzänderung des Kristalls, was für die Bildung eines supramolekularen Komplexes auf der Monoschicht spricht. Durch weitere Photoisomerisierungen des Elektronenacceptors zwischen den Zuständen (*E*)- und (*Z*)-**2** werden reversibel hohe und niedrige Frequenzen des Kristalls beobachtet. Eine ähnliche mikrogravimetrische Analyse der photostimulierten Komplexbildung wurde mit **3** erreicht.

Ein eingegangen am 11. Juli 1996 [Z 9324]

Stichworte: • Azobenzol-Derivate • Eosin • Photochemie • Quarzmikrowaage • Supramolekulare Chemie

- [1] *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation* (Hrsg.: E. Drexler), Wiley, New York, 1992.
- [2] a) P. Ball, *Nature* **1993**, *362*, 123; b) F. L. Carter, A. Schultz, D. Duckworth in *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, 1987, S. 183.
- [3] R. A. Bissel, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. E. Stoddart, *Nature* **1994**, *363*, 133.
- [4] I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 367.
- [5] a) I. Willner, R. Blonder, A. Dagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3121; b) M. Lion-Dagan, E. Katz and I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7913; c) S. Shinkai, O. Manabe, *Topics Curr. Chem.* **1984**, *121*, 67; d) S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 425.
- [6] a) J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, K. Ulrich, *Adv. Mater.* **1990**, *3*, 366; b) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1439.
- [7] a) J. Daub, J. Salbeck, T. Knochel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1494; b) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468; c) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *504*.
- [8] a) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275; b) S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *ibid.* **1995**, *1*, 285.
- [9] I. Willner, Y. Eichen, M. Rabinovitz, R. Hoffman, S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 637.
- [10] I. Willner, S. Marx, Y. Eichen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1243.

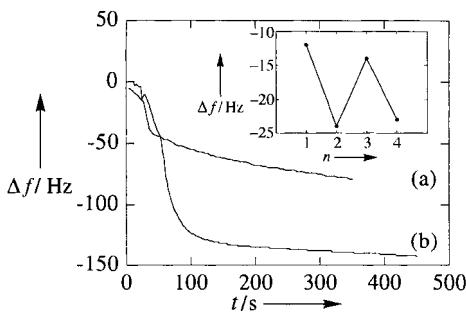
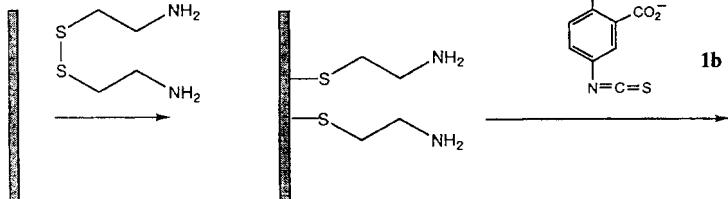
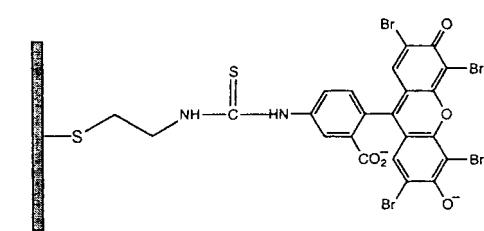


Abb. 2. Frequenzänderungen des Eosin-modifizierten Quarzkristalls in Gegenwart von: a) (*Z*)-**2** (2.94×10^{-4} M) und b) (*E*)-**2** (2.94×10^{-4} M). Einschub: Reversible Frequenzänderung des Eosin-modifizierten Quarzkristalls nach Photoisomerisierung zwischen den Zuständen (*Z*)- und (*E*)-**2**. Alle Experimente wurden in wässriger Lösung durchgeführt.



Schema 1. Aufbau einer Eosin-Monoschicht auf einer Au-Oberfläche.



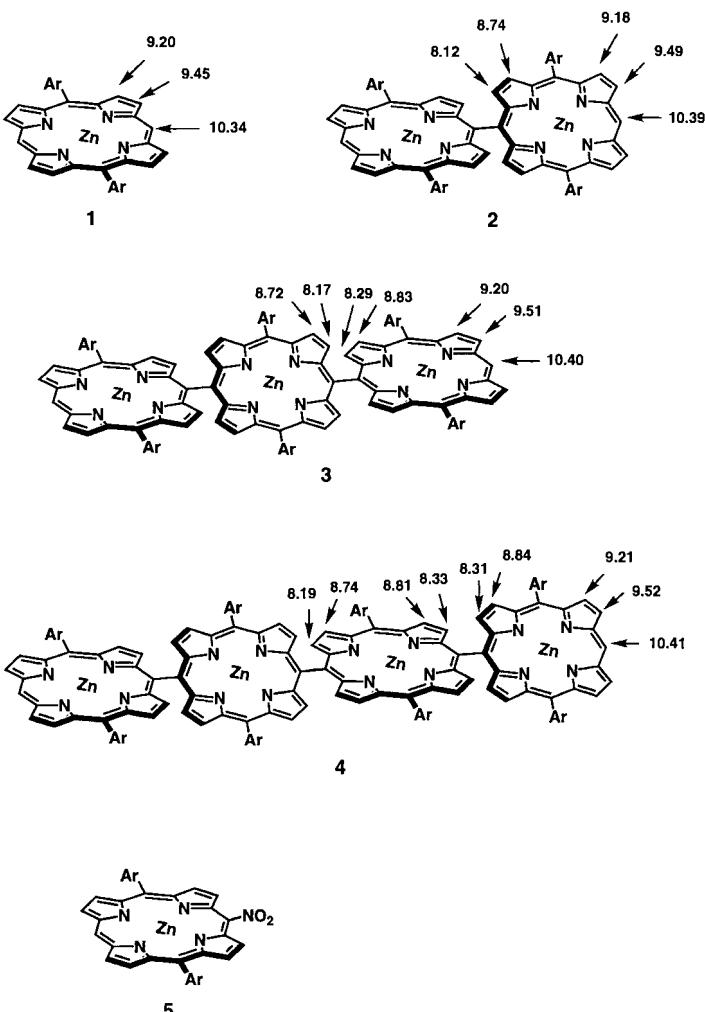
- [11] a) Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature* **1990**, *347*, 658; b) A. Doron, E. Katz, M. Portnoy, I. Willner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1535.
 [12] S. Marx-Tibbon, I. Ben-Dov, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4717.
 [13] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
 [14] Photoisomerisierung von (*E*)-**2** und (*E*)-**3** zu (*Z*)-**2** bzw. (*Z*)-**3** bis $\lambda = 355$ nm, ergibt photostationäre Zusammensetzungen, die 95 bzw. 91 % von (*Z*)-**2** und (*Z*)-**3** entsprechen (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt).
 [15] a) D. A. Buttry in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 17 (Hrsg.: A. J. Bard) Dekker, New York, **1991**, S. 1; b) R. Schumacher, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 329.

*meso-meso-verknüpfte Porphyrine***

Atsuhiro Osuka* und Hitoshi Shimidzu

Aggregate aus mehreren Porphyrinen sind von zentraler Bedeutung als Reaktionszentren der Photosynthese und als lichtabsorbierende Antennenkomplexe. Deshalb wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Synthese kovalent verknüpfter Porphyrine gerichtet, die als effiziente biomimetische Modelle dienen. Systematische Untersuchungen mit diesen Modellen werden darüber hinaus zur Entwicklung neuartiger lichtaktiver Materialien und molekularer Schalter beitragen.^[1–6] So wurde bereits eine große Zahl an Brücken, die die Porphyrin-Chromophore verknüpfen, auf ihre Fähigkeit hin untersucht, den Elektronen- und Photonentransfer zu erleichtern oder die spektroskopischen Eigenschaften der Porphyrine zu verändern, und auch nicht über Brücken, sondern direkt verknüpfte Oligoporphyrine scheinen faszinierende, außergewöhnliche Verbindungen für die Untersuchung der Auswirkungen neuartiger Porphyrinverknüpfungen zu sein.

Wir berichten hier über die neuartige, sehr einfache oxidative Kupplung von Zink(II)-5,15-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin **1** ($\text{Ar} = 3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$) zum Bisporphyrin **2** und zum Trisporphyrin **3** als ersten Beispiele für *meso-meso-verknüpfte* Oligoporphyrine. Aus **1** in Chloroform und AgPF_6 (0.5 Äquiv.) in Acetonitril wurden nach 5 h Rühren bei 53 % Umsatz **2** (27 %, NMR), **3** (4 %) und **4** (Spuren) erhalten. Die Trennung der Produkte gelang säulenchromatographisch an Kieselgel nicht, wohl aber durch Gelpermeationschromatographie,^[7] wobei die Produkte mit abnehmenden Molekülmassen eluiert wurden: höhere Oligomere **4** > **3** > **2** > **1**. Die Ausbeuten an isolierten Produkten betrugen 25 % für **2** und 4 % für **3** (bezogen auf **1**). Aus **2** wurde mit AgPF_6 (0.5 Äquiv.) unter gleichen Bedingungen das Tetrakisporphyrin **4** in 25 % Ausbeute erhalten. Die Regioselektivität der Kupplung war sehr hoch.^[8] Die Verbindungen **2**–**4** wurden ^1H -NMR-spektroskopisch (500 MHz) und FAB-massenspektrometrisch vollständig charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren deuteten auf jeweils ein *meso*-Proton sowie zwei, vier, sechs bzw. acht β -Protonen hin (Schema 1). Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** sind die beiden Signale der inneren β -Protonen verglichen mit denen der entsprechenden Protonen von **1** um $\Delta\delta = 1.33$ bzw. 0.46 hochfeldverschoben, was



Schema 1. Strukturen der Verbindungen **1**–**5** mit Angabe der Lage der NMR-Signale der *meso*- und der β -Protonen (CDCl_3). $\text{Ar} = 3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

auf den Ringstromeffekt des jeweils anderen Porphyrinrings zurückzuführen ist. Die äußeren β -Protonen weisen annähernd die gleichen chemischen Verschiebungen auf. Ähnliche Ergebnisse wurden mit **3** und **4** erhalten. Anhand dieser Befunde ist von einer nahezu senkrechten Anordnung der direkt benachbarten Porphyrinringe auszugehen. Mit AgClO_4 und AgBF_4 wurden ähnliche Kupplungsergebnisse erzielt, mit AgNO_2 entsteht dagegen die *meso*-Nitroverbindung **5** in annähernd quantitativer Ausbeute. Die Kupplung wurde durch Zugabe von I_2 beschleunigt, so daß die Reaktion nach 5 bis 10 min beendet war.^[9] In der durch I_2 beschleunigten Reaktion führten äquimolare oder größere Mengen an Ag^+ -Salz und I_2 unter ansonsten identischen Bedingungen zu niedrigeren Ausbeuten an **2** und **3**.^[10] Wahrscheinlich wird zunächst das Radikalkation **1**⁺ gebildet, das dann durch nucleophilen Angriff eines Neutralmoleküls **1** zum Bisporphyrin **2** reagiert, wie dies auch für verwandte *meso*-Substitutionen an Porphyrinen angenommen wird.^[11] Ganz ähnlich wird bei der Reaktion mit AgNO_2 das zunächst gebildete Radikalkation **1**⁺ durch das Nitrit-Ion abgefangen und zur Nitroverbindung **5** umgesetzt. Mit einem starken Oxidationsmittel (I_2/Ag^+ -Salz) im Überschuß reagiert **1** ebenfalls zum großen Teil zu **1**⁺, so daß die Bildung des Bisporphyrins **2** verhindert wird. Die gleichzeitige Bildung von **2** und **3** ist auf die sehr ähnlichen Oxidationspotentiale von **1** und **2** zurückzuführen.^[12, 13] Gestützt wird dieser Reaktionsmechanismus durch die Bildung

[*] Prof. A. Osuka, H. Shimidzu
Department of Chemistry, Graduate of Science, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. + 075/753-3970
E-mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aids for Scientific Research Nr. 07228232 („Photoreaction Dynamics“) und Nr. 07454249) sowie von der Ogasawara Foundation for the Promotion of Science and Engineering gefördert.