

auch nach 100 Tagen noch fast keinen Gewichtsverlust ($< 1\%$). Die oxidierte Oberfläche bildet vermutlich eine dichte Schicht, die das weitere Eindringen von Sauerstoff behindert und deshalb das tieferliegende Material vor weiterer Oxidation schützt. Oberflächenrauheits- und Mikrohärtmessungen bei Proben, die während 360 h im „Weather-o-meter“ gealtert wurden, zeigten eine Dicke dieser harten und dichten Oberflächenschicht von ca. 4 μm .

Mit Hilfe des sehr toleranten Aren(phosphan)ruthenium-Katalysators **7** in Kombination mit den interessanten Eigenschaften von Poly(DCPD) können gefüllte oder ungefüllte Duomere hergestellt werden, die in naher Zukunft neuartige Anwendungen in den Bereichen Elektrogießharze, Isolatoren oder Gießharze für Prototypen (und anderes mehr) erschließen. Arbeiten in Richtung Verbesserung der Katalysatoren und Polymersysteme sind im Gange.

Experimentelles

Die Ruthenium- und Osmiumkomplexe wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert [11]. NBE von Fluka und DCPD (technische Qualität, 94%) von Shell wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die viskosimetrischen Messungen wurden auf einem selbst gebauten Echtzeitviskosimeter, Gelierungszeiten auf einem Brookfield-Viskosimeter, DSCs auf einem Mettler DSC30 mit Mettler-TC11-Kontrollern, TGAs auf einem Mettler TG50 mit Mettler-TC10A-Kontrollern, Oberflächenrauigkeit auf einem Form-Talysurf-S3C-50 und die Mikrohärtbestimmungen auf einem Fischerscope H100 durchgeführt. Die Festkörper- ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren einer Poly(DCPD)-Probe, die exakt in den Spinner eingepaßt wurde, wurden auf einem 400-MHz-NMR-Spektrometer von Bruker mit einer MAS-Frequenz von 11 kHz und 5 s Wartezeit zwischen den Pulsen aufgenommen (60 s „pulse-delay“ gab identische Resultate).

Eingegangen am 17. März 1997 [Z 10252]

Stichworte: Metathese • Osmium • Polymere • Ringöffnungs-Polymerisation • Ruthenium

- [1] a) J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*, Academic Press, New York, **1979**, b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143, zit. Lit.
- [2] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, **1996**.
- [3] a) J. Kress, J. A. Osborn, V. Amir-Ebrahimi, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1164, b) J. Kress, J. A. Osborn, K. J. Ivin, *ibid.* **1989**, 1234, c) K. J. Ivin, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 351, d) R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. J. Rooney, J. Kress, J. A. Osborn, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2797, e) R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. Kress, J. A. Osborn, J. J. Rooney, *British Polymer J.* **1989**, *21*, 237.
- [4] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158, b) C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771, c) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *ibid.* **1988**, *110*, 1423, d) R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1172, e) R. R. Schrock, S. A. Krouse, K. Knoll, J. Feldman, J. S. Murdzek, D. C. Yang, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 243.
- [5] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960, b) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *ibid.* **1988**, *110*, 7542, c) W. J. Feast, D. B. Harrison, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 63.
- [6] a) A. Mühlebach, P. Bernhard, N. Bühler, T. Karlen, A. Ludi, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 143, b) A. Mühlebach, U. Schädeli, *Irradiation of Polymers* (Hrsg.: R. L. Clough, S. W. Shalaby), (ACS Symp. Ser. **1996**, 620, 364).
- [7] a) A. Mühlebach, P. Bernhard, A. Hafner, T. Karlen, A. Ludi (Ciba-Geigy AG), *WO Pat. 9507,310* **1995**; *Chem. Abstr.* **1993**, *123*, 314873, b) T. Karlen, A. Ludi, A. Mühlebach, P. Bernhard, C. Parisa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1995**, *33*, 1665.
- [8] Die zweite Generation unserer PROMP-Katalysatoren basierten auf Alkylwolfram-Komplexen mit dem Metall in hohen Oxidationsstufen: P. A. van der Schaaf, A. Hafner, A. Mühlebach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1845.
- [9] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974, b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *ibid.* **1993**, *115*, 9858.
- [10] A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127.
- [11] a) A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2321, b) A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1987**, 2723, c) F. A. Cotton, V. M. Miskowski, B. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6177, d) R. A. Zelinka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063, e) J. A. Cabeza, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 573, f) H. Werner, K. Zenkert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 151, g) W. A. Kiel, R. G. Ball, W. A. Graham, *ibid.* **1990**, *383*, 481, h) T. Arthur, T. A. Stephenson, *ibid.* **1981**, *208*, 396, i) A. Bell, W. Kozminski, A. Linden, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1996**, *15*, 3124.
- [12] 0.5 g NBE, 0.6 Gew.-% Katalysator in 3 mL CHCl_3 .
- [13] A. Demonceau, A. F. Noels, E. Saive, A. J. Hubert, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 123.
- [14] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [15] Unter der Annahme der unsymmetrischen Anordnung der Phenylringe wurde ein θ -Wert von 148° berechnet: D. White, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 15.
- [16] Kristalle von **7** · CH_3OH wurden durch Kühlung einer gesättigten Methanol-Lösung auf -30°C gezüchtet; Kristalldimensionen: $0.90 \times 0.36 \times 0.12$ mm; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 4$; $a = 20.148$, $b = 15.333$, $c = 10.337$ Å, $\alpha = 89.41$, $\beta = 102.34$, $\gamma = 107.26^\circ$; $V = 3046.2$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.336$ g cm⁻³; $2\theta = 6-44^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.70926$ Å, Graphit-Monochromator, 2θ -Scan, $T = 298$ K); 8003 Reflexe gemessen, 5879 beobachtet [$F > 3\sigma > (F)$]. Kristalle von **9** wurden durch Kühlung einer gesättigten Methanol-Lösung auf -30°C gezüchtet; Kristalldimensionen: $0.8 \times 0.3 \times 0.1$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $Z = 8$; $a = 17.632$, $b = 18.450$, $c = 17.872$ Å, $\beta = 96.60^\circ$; $V = 5775.4$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.402$ g cm⁻³; $2\theta = 6-46^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.70926$ Å, Graphit-Monochromator, 2θ -Scan, $T = 298$ K); 8677 Reflexe gemessen, 6158 beobachtet [$F > 3\sigma > (F)$]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100452“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [17] C. Tanielian, A. Kienemann, T. Osparpucu, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2022.
- [18] Beachte: 0.5 g NBE mit 5 ppm (!) **10** ergab bei 50°C nach 48 h Poly(NBE) in quantitativer Ausbeute.
- [19] Physikalische Eigenschaften von mit 60% Quarzmehl gefüllten Formkörpern aus Poly(DCPD) verglichen mit ungefülltem Poly(DCPD) (letzte Werte in Klammern). Dichte: 1.64 (1.04) g cm⁻³; Glasübergangstemperatur: 120 (120) $^\circ\text{C}$; E-Modul: 6200 (2020) MPa; Bruchdehnung: 2.6 (14.5)%; Schlagzähigkeit („double torsion test“): K_{1C} : 3.0 (3.7) MPa m^{-1/2}, G_{1C} : 1300 (5800) J m⁻²; linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient: $56-59$ ($109-115$) ppm K⁻¹; Wasserabsorption (10 Tage Lagerung in Wasser bei 23°C): 0.06 (0.13)%; Dielektrizitätskonstante (ϵ , 50 Hz, RT): 3.3 (2.4).
- [20] A. Mühlebach, P. A. van der Schaaf, A. Hafner, unveröffentlicht.
- [21] a) A. Bell, *The Role of Catalysts in Polymer Synthesis* (Hrsg.: E. J. Vandenberg, J. C. Salamone) (ACS Symp. Ser. **1992**, 469, 21), b) R. A. Fischer, R. H. Grubbs, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *63*, 271.
- [22] T. A. Davidson, K. B. Wagener, D. B. Priddy, *Macromolecules* **1996**, *29*, 786.

Die Amidinium-Carboxylat-Salzbrücke als Protonenübertragungsschnittstelle für Elektronentransferpfade**

Yongqi Deng, James A. Roberts, Shie-Ming Peng, C. K. Chang und Daniel G. Nocera*

Die mit einem Elektronentransfer verbundene Bewegung von Protonen ist ein grundlegender Mechanismus der Energiewandlung. Viele Proteine und Enzyme funktionieren dadurch, daß sie mit der an einem ladungstrennenden Netz gesammelten Energie eine Protonenpumpe betreiben; dies äußert sich

[*] Prof. D. G. Nocera

Department of Chemistry, 6-335
77 Massachusetts Ave., Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139-4307 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-7670
E-mail: nocera@mit.edu

Y. Deng, J. A. Roberts, Prof. C. K. Chang
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)

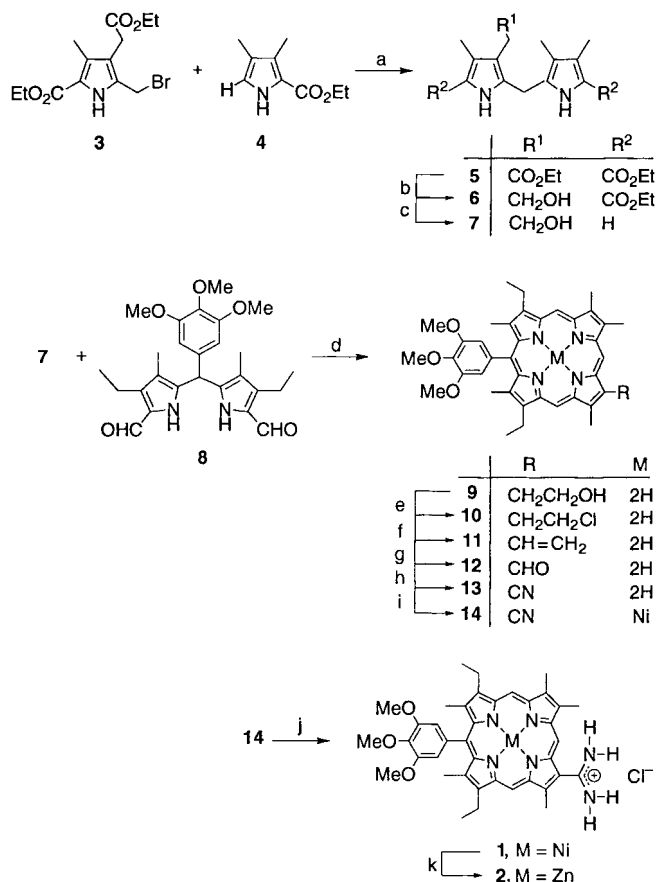
Prof. S. M. Peng
Department of Chemistry, National Taiwan University
Taipei, Taiwan

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health (GM 47274) unterstützt. J. A. R. bedankt sich für ein Stipendium der Carl H. Brubaker, Jr. Fellowship.

in einem Transmembranpotential, das wiederum die Energie für die Synthese komplexer Biomoleküle liefert.^[1] Doch auch über dreißig Jahre nach Mitchells erstem Vorschlag für eine durch Elektronenübertragung angetriebene Protonenbewegung^[2] sind die Einzelheiten des Elektronen-Protonen-Kopplungsmechanismus weiterhin unklar.^[1a, 3] Um die Beziehung zwischen dem Proton und dem Elektron zu klären, haben wir folgenden Ansatz entwickelt: Innerhalb eines durch Licht anregbaren, supramolekularen Komplexes, in dem ein Elektronendonator über eine Protonenübertragungsschnittstelle mit einem Elektronenacceptor assoziiert ist, soll ein photoinduzierter Elektronentransfer stattfinden.^[4] Wir haben uns auf asymmetrische Schnittstellen wie Salzbrücken konzentriert, weil diese ein wichtiges Modell für protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET) in der Biologie sind: Dort wird die Reaktionsdynamik durch die Kopplung der Ladungsneuverteilung, die sowohl mit der Protonen- als auch mit der Elektronenbewegung verbunden ist, an die Umgebung moduliert.^[5] Das gleiche gilt für die supramolekularen Donor-(Salzbrücke)-Acceptor-Systeme. Änderungen der Polarität, der Ladung und der Energetik, die sich aus der Übertragung eines Elektrons vom Donor auf den Acceptor ergeben, werden durch die Ladungsverschiebung verstärkt, die mit der Protonenverschiebung innerhalb der Salzbrücke verbunden ist.

Eine für PCET-Studien interessante Salzbrücke ist die Amidinium-Carboxylat-Schnittstelle, die als Modell für die in vielen biologischen Strukturen wichtige Arginin-Aspartat-Salzbrücke dient.^[6] Anders als bei der Guanidinium-Carboxylat-Wechselwirkung von Arg-Asp gibt es nur eine spezifische Bindungsweise zwischen Amidinium- und Carboxylateinheit, was die PCET-Studien vereinfacht. Obwohl große Assoziationskonstanten für Übermoleküle charakteristisch sind, steht die strukturelle Charakterisierung eines solchen durch eine nichtkovalente Schnittstelle zusammengefügt Elektronendonator/acceptor-Komplexes noch aus. Wir beschreiben hier die Struktur von **1** · Benzoat im Kristall und zeigen, daß die Salzbrücke nicht nur in Lösungsmitteln mit großer Dielektrizitätskonstante erhalten bleibt, sondern auch beim Austausch des 3,4,5-Trimethoxyphenylrings gegen die elektronenziehende 3,5-Dinitrophenylgruppe (wenn auch mit kleinerer Assoziationskonstante). Nach Substitution des Ni^{II}- durch das Zn^{II}-Zentralion wird ein durch Licht anregbarer Komplex erhalten, in dem der Elektronentransfer ungewöhnlich langsam ist. Elektronenspektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Salzbrücke eng mit dem Elektronentransfer verknüpft ist und dessen Geschwindigkeit deutlich beeinflusst.

Die Synthesen der Verbindungen **1** und **2** sind in Schema 1 skizziert. Das durch die säurekatalysierte Kondensation des (Brommethyl)pyrrols **3** mit dem α -monosubstituierten Pyrrol **4** erhaltene Dipyrrylmethan **5** wurde mit Diboran (in situ durch Zugabe von BF₃ zu NaBH₄ hergestellt) zu **6** reduziert. Das Dipyrrylmethan **6** wurde anschließend durch Erwärmen in Gegenwart von Natriumhydroxid in Ethylenglykol zu Verbindung **7** hydrolysiert und decarboxyliert. Eine modifizierte MacDonald-Kondensation^[7] von **7** und **8** lieferte **9** in ca. 45% Ausbeute. Die Hydroxygruppe des Porphyrins **9** wurde gegen ein Chloratom ausgetauscht. Eliminierung nach Standardverfahren ermöglichte die Umwandlung von **10** in das Vinylporphyrin **11**.^[8] Oxidation der Vinylgruppe mit Osmiumtetroxid und Natriumperiodat führte zum Aldehyd **12**. Dessen Umsetzung mit Hydroxylammoniumchlorid in Ameisensäure unter Rückfluß lieferte das Nitril **13** (ν_{CN} bei 2250 cm⁻¹). Nach Komplexierung von Nickel wurde **14** erhalten und mit dem Weinreb-Reagens AlCl(CH₃)(NH₂) in die Zielverbindung **1**^[9] umgewandelt.^[10] Die Überführung des Ni-Komplexes **1** in den Zn-Komplex **2** wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[10]



Schema 1. a) HCl, Ethanol, 80%; b) NaBH₄, BF₃, THF, 81%; c) NaOH, Ethylenglykol, Rückfluß, 95%; d) 1. HClO₄, Methanol/THF; 2. Chloranil, 48%; e) 1. POCl₃, DMF; 2. Na₂CO₃, 88%; f) DBU, Pyridin, Rückfluß, 95%; g) 1. OsO₄, CH₂Cl₂; 2. H₂S; 3. NaIO₄ in Pyridin, 78%; h) NH₂OH · HCl, Ameisensäure, Rückfluß, 95%; i) Ni(OAc)₂, DMF; j) AlCl(CH₃)(NH₂), Toluol, 93%; k) 1. konz. H₂SO₄; 2. NaOH; 3. Zn(OAc)₂ in CH₂Cl₂, 90%.

Die Salzbrücke läßt sich anhand der Struktur von **1** · Benzoat im Kristall belegen (Abb. 1).^[11] In den relativ kleinen N-O-Abständen in der Salzbrücke (2.757(11) und 2.812(11) Å) spiegeln

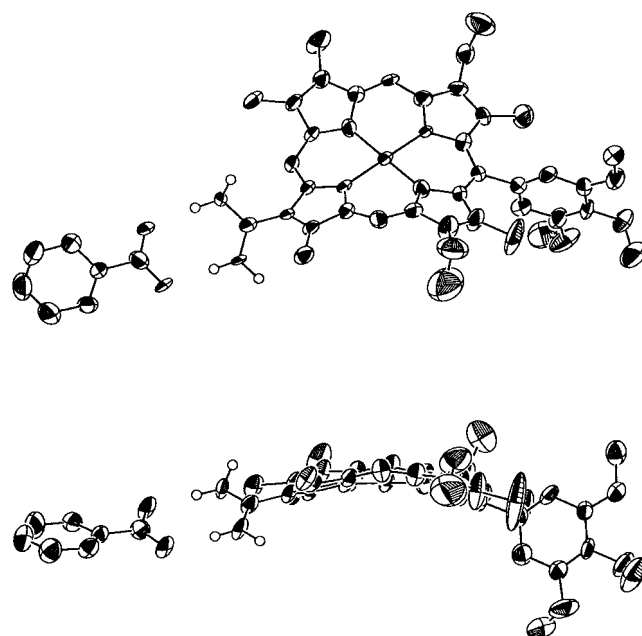


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen des Assoziats **1** · Benzoat. Oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht.

sich deren Stabilität und die verhältnismäßig starken Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{\text{ber.}}(\text{O} \cdots \text{H}) = 1.800$ und 1.874 \AA) wider. Bindungslängen in dieser Größenordnung sind für derartige Salzbrücken üblich: Nach einer Kristallstrukturanalyse beträgt der N-O-Abstand einer zweifach wasserstoffbrückengebundenen Salzbrücke zwischen einer bicyclischen Guanidiniumeinheit und einer Carboxylatgruppe $2.850(5) \text{ \AA}$, die $\text{O} \cdots \text{H}$ -Bindungslänge $1.97(4) \text{ \AA}$.^[12] Eine S_4 -Verzerrung des Porphyrinrings ist bei Porphyrinatonicell-Komplexen verbreitet; sie resultiert aus der Kontraktion der Metallkoordinationsstelle infolge der geringen Größe und der hohen Elektrophilie des Ni^{II} -Ions.^[13] Die Amidiniumgruppe ist um 42° aus der Ebene, die durch die vier Pyrrolstickstoffatome des Porphyrins (mittlere Abweichung aus der Ebene 0.016 \AA) aufgespannt wird, herausgedreht.^[14] Diese Schräglage der Amidiniumeinheit wird durch eine Gegendrehung der Carboxylatgruppe nicht vollständig ausgeglichen, so daß eine leichte Verdrillung von 5.4° innerhalb der Salzbrücke resultiert (Diederwinkel zwischen den CN_2 - und CO_2 -Ebenen).

Die Amidinium-Carboxylat-Salzbrücke ist sehr stabil; sie bleibt auch in Lösung bestehen, sogar wenn die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels groß ist. In Abbildung 2 sind die

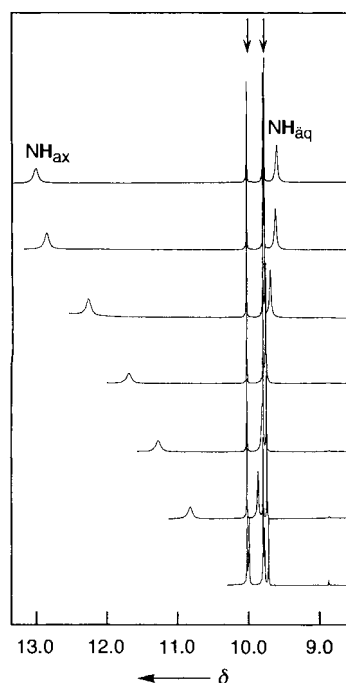


Abb. 2. Ausgewählte ^1H -NMR-Spektren von **1** (3.63 mM) in Gegenwart von 0.0, 1.39, 2.08, 2.77, 4.16, 7.62 und 13.9 mM (von unten nach oben) Tetrabutylammoniumbenzoat in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. Der abgebildete Bereich erfaßt die Signale der Amidiniumprotonen innerhalb (NH_{ax}) und außerhalb (NH_{aq}) der Salzbrücke sowie die der drei *meso*-Protonen des Porphyrins (mit Pfeilen gekennzeichnet).

Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum gezeigt, die bei einer Assoziation des Ni^{II} -Porphyrins mit Benzoat-Ionen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ auftreten. Weder die chemische Verschiebung des *meso*-Protons in Nachbarstellung zur Amidiniumgruppe ($\delta = 10.0$) noch die Lage der nahezu übereinander liegenden Singulets der beiden distalen *meso*-Protonen ($\delta = 9.8$, mit Pfeilen markiert) werden durch die Zugabe von Benzoat beeinflusst. Das weist darauf hin, daß die π -Stapelung bei der Assoziation keine Rolle spielt, denn die *meso*-Protonen sind empfindliche Sonden für die π -Stapelung in Porphyrinsystemen.^[15] Wie bei der erwähnten bicyclischen Guanidinium-Carboxylat-Salzbrücke^[12] gibt es

auch hier eindeutige Hinweise auf die Salzbrückenbildung: zum einen die konzentrationsabhängige Tieffeldverschiebung der Signale der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Amidiniumprotonen (die NH_{ax} -Signale variieren um $> 4 \text{ ppm}$); zum anderen die Unempfindlichkeit der chemischen Verschiebung der Signale der Amidiniumprotonen außerhalb der Salzbrücke (die NH_{aq} -Signale variieren um $< 0.5 \text{ ppm}$). Aus einer Auftragung von $\delta(\text{NH}_{\text{ax}})$ gegen die Carboxylatkonzentration – wie von Wilcox beschrieben^[16] – ergibt sich durch lineare Regression die Assoziationskonstante $K_{\text{ass.}} = 1550(9) \text{ M}^{-1}$ für **1** · Benzoat in DMSO. Die 1:1-Zusammensetzung des Komplexes wird durch einen Job-Plot^[17] der ^1H -NMR-Titrationsdaten bewiesen, der die maximale Bildung des **1** · Benzoat-Komplexes bei äquimolaren Amidinium- und Carboxylatkonzentrationen erkennen läßt. Die außergewöhnlich starke Assoziation in der Salzbrücke stimmt gut überein mit Jorgensens Klassifizierung^[18] für zwei günstige sekundäre Wechselwirkungen, die für die Bildung der wasserstoffbrückengebundenen Schnittstelle wichtig sind. Die Stabilisierung durch molekulare Erkennung der positiv geladenen Amidiniumgruppe und der negativ geladenen Carboxylatgruppe trägt ebenfalls dazu bei.

Ähnliches wird nach dem Austausch von Benzoat gegen den gebräuchlichen Elektronenakzeptor 3,5-Dinitrobenzoat ($3,5\text{-DNBCOO}^-$) beobachtet: Die chemischen Verschiebungen der *meso*-Protonen ($\delta = 9.72$) und der NH_{aq} -Protonen ($\delta = 9.96$) ändern sich nach Zugabe von $3,5\text{-DNBCOO}^-$ nur geringfügig ($\Delta\delta < 0.1$ über einen Bereich von 12 mM), während die Signalen der NH_{ax} -Protonen über den gleichen Konzentrationsbereich um 2 ppm variieren. $K_{\text{ass.}}$ ist mit 267 M^{-1} aber kleiner, weil die elektronenziehenden Nitrogruppen die Basizität der Carboxylatgruppe verringern und die Wasserstoffbrückenbindungen dementsprechend schwächer sind.

In weniger polaren Lösungsmitteln steigt die Assoziationskonstante stark an. In CH_2Cl_2 ist die Bindung so stark, daß die Assoziation gut absorptionsspektroskopisch verfolgt werden kann. Die Soret- und Q-Banden des Porphyrins werden bei Assoziation von **1** mit Carboxylat-Ionen blauverschoben ($\lambda_{\text{max}}(\textbf{1}) = 406, 530, 574 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}}(\textbf{1} \cdot \text{Benzoat}) = 403, 525, 570 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}}(\textbf{1} \cdot 3,5\text{-DNBCOO}^-) = 404, 526, 571 \text{ nm}$). Auftragen dieser Verschiebungen der Absorptionsmaxima gegen die Carboxylatkonzentrationen liefert in einem Benesi-Hildebrand-Plot $K_{\text{ass.}}$ von $5.7(11) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ und $7.7(11) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ für **1** · Benzoat bzw. **1** · $3,5\text{-DNBCOO}^-$. Auch in diesem Fall führen die elektronenziehenden Nitrogruppen zu einer kleineren Assoziationskonstante.

Die Störung des Absorptionsprofils bei der Salzbrückenbildung läßt vermuten, daß die Schnittstelle eng mit dem Porphyrinchromophor gekoppelt ist und dementsprechend mit dem Elektronentransferpfad. Lumineszenz des Amidinoporphyrins läßt sich nach Austausch von Ni^{II} gegen Zn^{II} beobachten, die im Falle von **2** · Benzoat in CH_2Cl_2 bei 25°C mit einer Lebensdauer von 1.5 ns exponentiell abnimmt ($\lambda_{\text{exc}} = 588 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{det}} = 620 \text{ nm}$). Der Austausch von Benzoat gegen $3,5\text{-DNBCOO}^-$ führt zur Lumineszenzlöschung, und aus der Abnahme der Lumineszenz läßt sich eine unimolekulare Geschwindigkeitskonstante von $6.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ermitteln. Diese Beobachtung ist in Einklang mit einem durch die Amidinium-Carboxylat-Salzbrücke vermittelten Elektronentransfer von **2** im angeregten Singulettzustand auf $3,5\text{-DNBCOO}^-$. Die Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung von **2** ist erheblich kleiner als die in kovalent gebundenen Zn^{II} -Porphyrindonor/Acceptorsystemen. Beispielsweise wurde aus Wasielewskis Daten von Zn^{II} -Porphyrin-L-Chinon-Systemen (**L** = starres polycyclisches Zwischenstück) bei gleich großen Triebkräften ($\Delta\delta = -0.30 \text{ eV}$) eine Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers von $k = 3 \times$

10^{10} s^{-1} interpoliert.^[19] Der längere Übertragungsweg (Ecke-zu-Ecke-Entfernung: Zn^{II} -Porphyrin-L-Chinon 10.5, 2 7.0 Å) und die damit verbundene schwächere elektronische Kopplung tragen dazu bei, daß die Elektronenübertragung im kovalent gebundenen Donor/Acceptorsystem viel schneller ist.

Die drastische Verringerung der Geschwindigkeit der Elektronenübertragung durch die Salzbrücke kann verschiedene Ursachen haben. Erstens findet die Elektronenübertragung in Richtung des permanenten Dipolmoments der Salzbrücke statt, und ein internes elektrisches Feld innerhalb des Elektronentransferpfades verändert die Reaktiontriebkraft relativ zu der der isolierten Bestandteile.^[20] Zweitens wird die mit dem Elektronentransfer verknüpfte Ladungsverschiebung durch eine gleichzeitige Protonenverschiebung innerhalb der Salzbrücke begünstigt. PCET durch eine Salzbrücke ist daher mit Franck-Condon-Faktoren verbunden, die aus der Ladungsverschiebung und der Protonenkopplung an die Polarisierung der Umgebung resultieren.^[21] Drittens äußern sich Unterschiede in den Stärken der Wasserstoffbrückenbindungen in der asymmetrischen Schnittstelle in Unterschieden in der Wirksamkeit von elektronischen Kopplungen.^[22] Unsere hier vorgestellten Untersuchungen zeigen somit, daß Salzbrücken für den Aufbau von Elektronentransfernnetzen durch Selbstorganisation verwendet werden können und daß sie als Bestandteil des Elektronenübertragungspfades die Geschwindigkeit des Elektronentransports drastisch beeinflussen können.

Eingegangen am 17. Januar,
veränderte Fassung am 9. Mai 1997 [Z 10003]

Stichworte: Elektronentransfer · Porphyrinoide · Protonentransfer · Wasserstoffbrücken

- [1] a) M. Y. Okamura, G. Feher, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 861; b) *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology* (Hrsg.: A. Müller, H. Ratajczaks, W. Junge, E. Diemann), Elsevier, Amsterdam, **1992**; c) S. Ferguson-Miller, G. T. Babcock, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2889.
- [2] P. Mitchell, *Nature* **1961**, *191*, 144.
- [3] a) M. S. Graige, M. L. Paddock, J. M. Bruce, G. Feher, M. Y. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9005; b) B. G. Malmström, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 332; c) G. T. Babcock, C. Varotsis, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, *1890*, 104.
- [4] a) C. Turró, C. K. Chang, G. E. Leroi, R. I. Cukier, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4013; b) J. A. Roberts, J. P. Kirby, D. G. Nocera, *ibid.* **1995**, *117*, 8051; c) J. P. Kirby, J. A. Roberts, D. G. Nocera, *ibid.*, im Druck.
- [5] B. Honig, A. Nicholls, *Science* **1995**, *268*, 1144.
- [6] a) J. M. Berg, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 14; b) B. R. Crane, L. M. Siegel, E. D. Getzoff, *Science* **1995**, *270*, 59; c) J. D. Puglisi, L. Chen, A. D. Frankel, J. R. Williamson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 3680; d) N. P. Pavletich, C. O. Pabo, *Science* **1991**, *252*, 809; e) E. H. Howell, J. E. Villafranca, M. S. Warren, S. J. Oatley, J. Kraut, *ibid.* **1986**, *231*, 1125.
- [7] a) C. K. Chang, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 411; b) J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10418.
- [8] C. K. Chang, H. H. Marcos, A. J. Tulinsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 371.
- [9] Analytische Daten von **1**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, TMS): $\delta = 1.58$ (t, $J = 7.5$ Hz, 3H; CH_2CH_3), 1.59 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H; CH_2CH_3), 2.45 (s, 3H; CH_3), 3.38 (s, 6H; CH_3), 3.41 (s, 3H; CH_3), 3.65 (s, 3H; CH_3), 3.80 (s, 6H; $m\text{-OCH}_3$), 3.86 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H; CH_2CH_3), 3.87 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H; CH_2CH_3), 3.94 (s, 3H; $p\text{-OCH}_3$), 7.18 (s, 2H; arom. CH), 9.71 (s, 1H; *meso*-CH), 9.77 (br. s, 2H; NH_{ax}), 9.79 (s, 1H; *meso*-CH), 9.98 (br. s, 2H; NH_{ax}), 10.01 (s, 1H; *meso*-CH). FAB-MS: ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{NiO}_3^+$ 701.26; gef.: 701.5.
- [10] J. P. Kirby, N. A. van Dantzig, C. K. Chang, D. G. Nocera, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3477.
- [11] Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{NiO}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ aus CH_3CN , $M_r = 882.11$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 15.497(3)$, $b = 16.268(3)$, $c = 19.483(7)$ Å, $\alpha = 113.598(23)^\circ$, $\beta = 109.687(22)^\circ$, $\gamma = 93.435(14)^\circ$, $V = 4128.8(18)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.323 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1732$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 5.219 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.05 \times 0.50 \times 1.50 \text{ mm}$. Insgesamt wurden 10761 unabhängige Reflexe und 5300 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ bei 25°C auf einem Nonius-Diffraktometer ($\theta/2\theta$) bei $2\theta < 45^\circ$ gesammelt. Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (NRCVAX-Programmpaket); Verfeinerung mit 1045 Parametern, $R = 0.065$ ($R_w = 0.058$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden mit festen, isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Positionen eingeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100179“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] G. Müller, J. Riede, P. Schmidtschen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1516.
- [13] C. Kratky, A. Fässler, A. Pfaltz, B. Kräutler, B. Juan, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1368.
- [14] In der Elementarzelle gibt es zwei kristallographisch unabhängige Molekülkomplexe, von denen einer in Abbildung 1 gezeigt ist. Die beiden ähneln sich in fast allen Punkten (z. B. Länge der Wasserstoffbrückenbindungen im zweiten Komplex: 1.854(6) und 1.838(6) Å), allerdings ist die Amidiniumgruppe des zweiten Komplexes um 61.8° aus der Ebene des Porphyrinsystems herausgedreht, so daß die Schnittstelle stärker verdreht ist (25.9° zwischen der CN_2 - und der CO_2 -Ebene). Solche Unterschiede im festen Zustand verdeutlichen die große Rotationsfreiheit, die die Salzbrücke mit Sicherheit in Lösung hat.
- [15] a) R. J. Abraham, F. Eivazi, H. Pearson, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 698; b) C. K. Chang, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 1285.
- [16] C. S. Wilcox, *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Durr), VCH, Weinheim, **1991**, S. 123.
- [17] J. S. Albert, M. S. Goodman, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1143.
- [18] a) J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2810; b) W. L. Jorgensen, J. Pranata, *ibid.* **1990**, *112*, 2008.
- [19] a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435; b) M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1080.
- [20] a) T. Scherer, I. M. H. van Stokkum, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10539; b) E. Galoppini, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2299.
- [21] a) R. I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16101; b) *ibid.* **1996**, *100*, 15428.
- [22] H. B. Gray, J. R. Winkler, *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 537.