

# Absorption/Elektronentransfer/Absorption – ein effizienter Weg zu hydratisierten Elektronen bei der Laserblitzlichtphotolyse\*\*

Valentin Zubarev und Martin Goez\*

Das solvatisierte (hydratisierte) Elektron ist ein Schlüsselintermediat bei der Pulsradiolyse.<sup>[1]</sup> Durch die Absorption eines einzelnen Photons<sup>[2]</sup> oder, häufiger, die sukzessive Absorption zweier Photonen<sup>[3]</sup> kann es auch bei der Laserblitzlichtphotolyse entstehen. Bei allen bisher beschriebenen Beispielen für den letzteren Weg war das Intermediat, das durch das zweite Photon ionisiert wird, ein durch die Absorption des ersten Photons gebildeter angeregter Zustand. In dieser Arbeit stellen wir die ersten Photoionisationen über die Abfolge Absorption/Elektronentransfer/Absorption vor, bei der also das zweite Photon von einem Radikalion absorbiert wird. Wie wir zeigen werden, ist dieser Weg zu hydratisierten Elektronen recht effizient; er könnte darüber hinaus ziemlich häufig bei Laserblitzlichtphotolysen beschritten werden und deshalb Konsequenzen für mechanistische Interpretationen haben.

Als Detektionsmethode setzten wir die Fourier-Transformations(FT)-ESR-Spektroskopie ein.<sup>[4]</sup> Der größte Teil der Untersuchungen wurde am System Anthrachinon-1,5-disulfonat/Methionin (AS/Met) vorgenommen. Die Experimente wurden in wässriger Lösung bei pH  $\approx$  11 durchgeführt, das heißt deutlich oberhalb vom  $pK_{a2}$ -Wert der Aminosäure.<sup>[5]</sup>

Intersystem Crossing (Interkombination) von photoangeregtem  $^1AS$  führt zur Bildung eines spinpolarisierten Triplettzustandes  $^3AS$ ,<sup>[6a]</sup> der durch eine Elektronenspinrelaxationszeit von 1 ns gekennzeichnet ist.<sup>[6b]</sup> Aus Experimenten mit verschiedenen Aminosäurekonzentrationen wurde abgeschätzt, daß die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer von Met auf  $^3AS$  größer als  $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ist. Unter unseren experimentellen Bedingungen (typischerweise  $[Met] = 0.1 \text{ M}$ ) verringert sich die Lebensdauer von  $^3AS$  daher auf deutlich weniger als 1 ns, und wenigstens 30% seiner Spinpolarisation werden in die Radikationen  $AS^{\cdot-}$  und  $Met^{\cdot+}$  übertragen, die Primärprodukte der Löschung durch Elektronentransfer. Chinonkonzentrationen unter  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  wurden gewählt, um Selbstlöschung von  $^3AS$  und ESR-Linienverbreiterung durch Spinaustausch zu vermeiden, wie auch, um eine homogene Erzeugung der Radikale zu gewährleisten (optische Dichte der Proben bei der Anregungswellenlänge 308 nm:  $< 0.1$ ). Es wurde sichergestellt, daß trotz der ungleich höheren Konzentration des Löschers das Licht nur vom Chinon absorbiert wird.

Abbildung 1 zeigt die FT-ESR-Spektren dieses Systems für zwei verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Laserblitz und Akquisitionspuls. Das leicht identifizierbare Emissionssignal des Semichinonradikalanions  $AS^{\cdot-}$ <sup>[6a]</sup> wird bei allen diesen Messungen gefunden, während keine Signale für von Met abgeleitete Radikale sichtbar sind.<sup>[7]</sup> Besonders bemerkenswert an den Spektren in Abbildung 1 ist das Auftreten eines emissiv polarisierten Singulets, das nur bei niedrigen

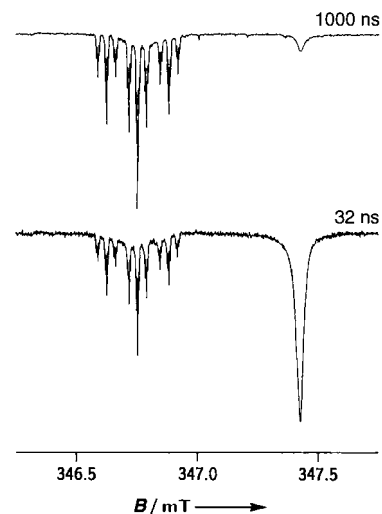


Abb. 1. Spinpolarisierte FT-ESR-Signale ( $\nu = 9.728 \text{ GHz}$ ) bei der Photoreaktion von  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  Anthrachinon-1,5-disulfonat AS mit  $0.1 \text{ M}$  Methionin Met in  $\text{H}_2\text{O}$  bei pH 11. Unten: Beginn des Akquisitionspulses 32 ns nach dem Laserblitz, 100 Transienten; oben: Beginn 1000 ns nach dem Laserblitz, 1000 Transienten. Die Intensitäten in beiden Spektren sind direkt vergleichbar. Das Multiplett stammt vom Semichinonradikalanion  $AS^{\cdot-}$ , das Singulett vom hydratisierten Elektron  $e_{aq}^{\cdot-}$ .

Chinonkonzentrationen ( $\leq 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) beobachtet wird und relativ zum Signal von  $AS^{\cdot-}$  mit abnehmender Chinonkonzentration an Intensität zunimmt. Der zugehörige g-Wert von 2.00055 deutet auf ein hydratisiertes Elektron hin.<sup>[3]</sup> Gesichert wurde diese Zuordnung durch Experimente mit den Elektronenfängern  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ , die weder mit  $^3AS$  noch mit  $AS^{\cdot-}$  Elektronentransferreaktionen eingehen. Bei einer Sättigung der Lösung mit  $\text{N}_2\text{O}$  wurde das Singulettsignal vollständig unterdrückt. Das Hydroxylradikal, das bei diesem Abfangprozeß (im System  $\text{N}_2\text{O}/e_{aq}^{\cdot-}/\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht, ist wegen seiner schnellen Reaktion mit Met<sup>[9]</sup> nicht beobachtbar. Beim Durchführen der Photoreaktion in Gegenwart von  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$  verringerte sich die Intensität des emissiven Singulets stark, und zugleich erschien das Triplett des Radikals  $\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,<sup>[10]</sup> ebenfalls in Emission. Diese Experimente belegen eindeutig die Bildung des hydratisierten Elektrons  $e_{aq}^{\cdot-}$  als Intermediat bei der Photoreaktion von  $^3AS$  mit Met.

Die FT-ESR-Signale von  $AS^{\cdot-}$  und  $e_{aq}^{\cdot-}$  zeigen ein entgegengesetztes Zeitverhalten (Abb. 1). Ab 32 ns nach dem Blitz (der beim verwendeten Spektrometer kürzestmöglichen Verzögerungszeit zwischen dem Ende des Laserblitzes und dem Beginn des Akquisitionspulses) geht die Polarisation von  $e_{aq}^{\cdot-}$  monoton gegen null, während die von  $AS^{\cdot-}$  in vergleichbarem Maße zunimmt. Durch Variation der Reaktantenkonzentrationen wurde geklärt, daß dies auf die Reaktion von  $e_{aq}^{\cdot-}$  mit AS im Grundzustand ( $k \approx 2.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> zurückzuführen ist, durch welche emissive Polarisation von  $e_{aq}^{\cdot-}$  auf  $AS^{\cdot-}$  übertragen wird; Abfangen von  $e_{aq}^{\cdot-}$  durch Met ( $k < 1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[12]</sup> und Relaxation von  $e_{aq}^{\cdot-}$  ( $T_1(e_{aq}^{\cdot-}) = 8 \mu\text{s}$ )<sup>[3a]</sup> spielen unter unseren experimentellen Bedingungen nur eine sekundäre Rolle.

Die Reaktion zwischen  $e_{aq}^{\cdot-}$  und AS liefert die Erklärung, warum  $e_{aq}^{\cdot-}$  bei höheren Chinonkonzentrationen als etwa  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  nicht beobachtet wird. Erstens ist bei unseren Experimenten die Linienbreite des  $e_{aq}^{\cdot-}$ -Singulets durch die chemische Lebensdauer dieser Spezies bestimmt. Erhöhung der Konzentration von AS erhöht daher die Linienbreite des  $e_{aq}^{\cdot-}$ -Signals und verringert seine Höhe im gleichen Verhältnis. Zweitens ist der Akquisitionspuls (Dauer 48 ns) kein Delta-

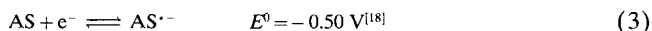
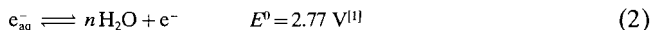
[\*] Prof. Dr. M. Goez, Dr. V. Zubarev  
Fachbereich Chemie der Universität Halle-Wittenberg  
Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle/Saale  
Telefax: Int. + 345/5527229  
E-mail: goez@chemie.uni-halle.de

[\*\*] Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. D. Beckert, Universität Leipzig, der uns großzügigerweise Meßzeit an seinem ESR-Spektrometer zur Verfügung stellte und die Verwendung seiner Software zur Bearbeitung der ESR-Spektren gestattete. V. Z. dankt Frau J. Geimer für die Einarbeitung am Spektrometer.

puls (d.h. nicht unendlich kurz) auf der Zeitskala der chemischen Abreaktion. Das Abtasten einer exponentiell abnehmenden Magnetisierung mit einem solchen langen Puls zu einer bestimmten Zeit nach dem Laserblitz entspricht einem Abtasten mit einem Deltapuls, der um eine zusätzliche Zeit  $\tau$  verzögert ist;<sup>[14]</sup> unter unseren experimentellen Bedingungen beläuft sich  $\tau$  auf einen konstanten Wert von 30 ns. Drittens wirkt die Anstiegszeit des Pulses (33 ns bei einer Resonatorfrequenz von 9.73 MHz und einer Güte  $Q$  von 1000) wie eine weitere Verschiebung von der gleichen Größe.<sup>[14b]</sup> Es ist offensichtlich, daß diese Verzögerungen eine viel stärkere Verringerung des  $e_{aq}^-$ -Signals mit zunehmender Chinonkonzentration bewirken, als man am Beginn des Beobachtungspulses 32 ns nach dem Blitz erwarten würde.

Das Polarisationsverhältnis  $P(e_{aq}^-)/P(AS^{\cdot-})$  hängt von der Intensität  $I_{exc}$  des Anregungslichtes ab, wobei eine Verringerung von  $I_{exc}$  zu einer Verkleinerung des Verhältnisses führt. Nach einer Korrektur für den erwähnten Polarisationstransfer durch die Reaktion des spin-polarisierten  $e_{aq}^-$  mit AS im Grundzustand ist die Beziehung zwischen  $I_{exc}$  und  $P(e_{aq}^-)/P(AS^{\cdot-})$  annähernd linear. Das zeigt klar, daß ein zweites Photon an der Bildung von  $e_{aq}^-$  beteiligt ist. Da in Abwesenheit eines Löschers so gut wie keine ESR-Signale beobachtet werden,<sup>[15]</sup> muß das hydratisierte Elektron durch zwei aufeinanderfolgende monophotonische Schritte gebildet werden, zuerst Anregung von AS und danach Photoionisation eines bereits spinpolarisierten Intermediats.

$AS^{\cdot-}$  ist der wahrscheinlichste Kandidat für dieses Intermediat, nachdem die Photoionisation von Radikalanionen ein wohlbekannter Prozeß ist.<sup>[2a, 2b, 16]</sup> Es absorbiert stark bei 308 nm ( $\epsilon \approx 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[17]</sup> Das Standardredoxpotential  $E^0$  für die Reaktion (1) errechnet sich aus den  $E^0$ -Werten der Halbzellenreaktionen (2) und (3) zu 2.27 V.



Bei 308 nm ( $\approx 4.0 \text{ eV}$ ) ist die Photoionisation von  $AS^{\cdot-}$  daher thermodynamisch möglich.

Ein genäherter Ausdruck für  $P(e_{aq}^-)/P(AS^{\cdot-})$  am Ende des Laserblitzes (Dauer  $\tau_L = 20 \text{ ns}$ ) kann hergeleitet werden, indem man die sekundäre Reaktion von  $e_{aq}^-$  mit AS vernachlässigt. Unter der Annahme eines rechteckförmigen Laserpulses wird die Photoionisation von  $AS^{\cdot-}$  als Prozeß erster Ordnung beschrieben. Das setzt optisch dünne Proben voraus, was in unserem Fall erfüllt ist. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante  $k_{ion}$  ist direkt proportional zu  $I_{exc}$ . Des weiteren kann die Bildungsgeschwindigkeit von  $AS^{\cdot-}$  als konstant angenommen werden, weil  $\tau_L$  viel größer als die spinpolarisierte Lebensdauer des angeregten  $^3AS$  ist. Für  $P(e_{aq}^-)/P(AS^{\cdot-})$  erhält man Gleichung (4) (vgl. Lit.<sup>[19]</sup>), deren rechte Seite näherungsweise gleich  $k_{ion}\tau_L/2$  ist, da bei unseren Experimenten  $k_{ion}\tau_L \lesssim 1$  gilt. Dies ist in Einklang mit der experimentell beobachteten Abhängigkeit der Größe  $P(e_{aq}^-)/P(AS^{\cdot-})$  von  $I_{exc}$ .

$$\frac{P(e_{aq}^-)}{P(AS^{\cdot-})} = \frac{k_{ion}\tau_L}{1 - \exp(-k_{ion}\tau_L)} - 1 \quad (4)$$

Hydratisierte Elektronen wurden auch in ähnlichen chemischen Systemen gefunden. Bei der Löschung von  $^3AS$  durch

Triethylamin TEA ( $[TEA] = 0.03 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 9$ ) anstelle von Met war das Verhältnis  $P(e_{aq}^-)/P(AS^{\cdot-})$  32 ns nach dem Laserblitz im wesentlichen das gleiche. Bei diesem System wurden auch für die vom Löscher abgeleiteten Radikale  $TEA^{\cdot+}$  (emissive) Polarisationen beobachtet. In entsprechender Weise wurden mit  $SO_3^{2-}$  als Löscher ( $[SO_3^{2-}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 11$ ) die drei Intermediate  $AS^{\cdot-}$ ,  $SO_3^{\cdot-}$  und  $e_{aq}^-$  nachgewiesen, die alle emissiv polarisiert waren. Zwar lagen in diesem Fall die Ausbeuten an  $e_{aq}^-$  ziemlich niedrig, was wir dem Abfangen durch eine Verunreinigung zuschreiben, vermutlich Wasserstoffperoxid, das bei der Herstellung der Lösungen gebildet wird. Das intermediäre Auftreten wesentlich größerer Mengen  $e_{aq}^-$  konnte aber durch Zugabe des Fängers  $ClCH_2COO^-$  bestätigt werden, die zu einem starken Signal von  $^{\cdot}CH_2COO^-$  führte.

Die ausschließlich emissiven Polarisationen in den Systemen AS/TEA und AS/ $SO_3^{2-}$  zeigen, daß der Triplettmechanismus ihre einzige Quelle ist. Da auf der Stufe der Radikalpaare keine neuen Polarisationen gebildet werden, müssen die Polarisationen von  $e_{aq}^-$  und  $AS^{\cdot-}$  den jeweiligen Konzentrationen proportional sein, und die Proportionalitätskonstanten müssen identisch sein. Daher läßt sich aus einer Integration der Signale in Abbildung 1 schließen, daß unter den experimentellen Bedingungen (maximale Lichtintensität etwa  $5 \times 10^{16}$  Photonen pro  $\text{cm}^2$ , was auch für andere Laserblitzlichtphotolyseexperimente typisch sein dürfte)  $e_{aq}^-$  und  $AS^{\cdot-}$  zu ungefähr gleichen Teilen gebildet werden. Der Weg zu  $e_{aq}^-$  durch Absorption/Elektronentransfer/Absorption ist also ziemlich effizient. Trotz dieser Tatsache scheint er bisher bei Laserblitzlichtphotolysen noch nicht nachgewiesen worden zu sein, obwohl beschriebene Routen zu solvatisierten Elektronen, wie etwa über Pulsradiolyse und Absorption<sup>[2a]</sup> oder über chemische Reduktion und Absorption,<sup>[2b]</sup> Ähnlichkeiten mit ihm aufweisen.<sup>[19]</sup> Die Gründe, warum wir die solvatisierten Elektronen bei den hier beschriebenen Untersuchungen beobachten konnten, sind erstens, daß ihre Lebensdauer durch die Verwendung kleiner Sensibilisatorkonzentrationen verlängert wurde, und zweitens, daß eine sehr spezifische Detektionsmethode, die ESR-Spektroskopie, in ihrer wesentlich empfindlichen Puls- und FT-Variante eingesetzt wurde.

Es ist zu erwarten, daß der beschriebene Weg zu solvatisierten (hydratisierten) Elektronen durch Zweiphotonenionisation über Radikalanionen nicht auf diese wenigen Beispiele beschränkt, sondern generell bei Laserblitzlichtphotolyseuntersuchungen photoinduzierter Elektronentransferreaktionen mechanistisch möglich ist, insbesondere in stark gelöschten Proben. Während solvatisierte Elektronen unter normalen experimentellen Bedingungen – d.h. höheren Sensibilisatorkonzentrationen als in dieser Arbeit – unbeobachtbar sein mögen, weil sie sofort abgefangen werden, würde ihr intermediäres Auftreten nichtsdestoweniger einen Einfluß auf die Quantenausbeuten haben, und wegen der hohen Reaktivität dieser Teilchen sehr wahrscheinlich auch auf Produktverteilungen und Geschwindigkeitskonstanten.

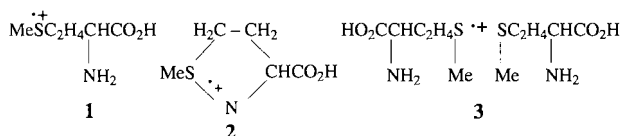
Eingegangen am 23. Mai 1997 [Z10468]

**Stichwörter:** ESR-Spektroskopie • Blitzlichtphotolyse • Photochemie • Radikalanionen • Solvatisierte Elektronen

[1] J. W. T. Spinks, R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1976.

[2] Siehe zum Beispiel: a) R. A. Holroyd, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3541–3547; b) V. Rozenshtein, G. Zilber, H. Levanon, *ibid.* **1994**, 98, 4236–4242; c) N. J. Turro, I. V. Khudyakov, H. van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117,

- 12273–12280; d) K. Nakagawa, A. Katsuki, S. Tero-Kubota, N. Tsuchihashi, T. Fujita, *ibid.* **1996**, *118*, 5778–5782.
- [3] Siehe zum Beispiel: a) A. S. Jeevarajan, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *96*, 1520–1523; b) N. Ishiwata, H. Murai, K. Kuwata, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7129–7131; c) J. Säuberlich, D. Beckert, *ibid.* **1995**, *99*, 12520–12524; d) N. I. Avdievich, A. S. Jeevarajan, M. D. E. Forbes, *ibid.* **1996**, *100*, 5334–5342.
- [4] Die Messungen wurden an der in Lit. [3c] beschriebenen Laserblitzlicht-photolyse-/FT-ESR-Anlage durchgeführt.
- [5] Die Lösungen wurden mit Argon sauerstofffrei gemacht, hochgereinigtes Millipor-Wasser ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ) verwendet und der pH-Wert mit KOH eingestellt.
- [6] a) D. Beckert, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1622–1629; b) D. Beckert, G. Schneider, *Chem. Phys.* **1987**, *116*, 421–428.
- [7] Dafür, daß diese Intermediate nicht detektiert werden konnten, gibt es wahrscheinlich zwei Gründe. Zum einen verteilen sich ihre Polarisationen auf mehrere Spezies: Wie bekannt ist, stabilisieren sich die primär entstehenden, offenkettigen, schwefelzentrierten Radikalkationen **1** innerhalb von Nanosekunden oder schneller durch Bildung cyclischer Strukturen **2** mit einer intramolekularen Zwei-Zentren-drei-Elektronen-Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff wie auch intermolekularer Addukte **3** mit Met-Molekülen [8, 9]; außerdem führen die schnelle Deprotonierung und Decarboxylierung von **2** (Lebensdauer 220 ns) zu  $\alpha$ -Thioalkyl- und  $\alpha$ -Aminoalkylradikalen [9]. Zum anderen sind für diese Intermediate viel größere Linienbreiten als für  $\text{AS}^{\cdot+}$  ( $3\text{--}5 \text{ }\mu\text{T}$ ) zu erwarten, wodurch sich die Signalhöhen im selben Maß verringern.



- [8] K. Bobrowski, G. L. Hug, B. Marciniak, H. Kozubek, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 537–544.
- [9] K.-D. Asmus, M. Göbl, K.-O. Hiller, S. Mahling, J. Mönig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 641–646.
- [10] A. D. Trifunac, D. J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5244–5246.
- [11] Pulsradiolyse ergab für diese Reaktion  $k = 1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (H. Pal, D. K. Palit, T. Mulherjee, J. P. Mittal, *Radiat. Phys. Chem.* **1991**, *37*, 227–235). Wir erklären die Diskrepanz mit der höheren Ionenstärke bei unseren Messungen.
- [12] Die gegenüber dem Literaturwert ( $k = 3.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei pH 6.0 [13]) geringere Geschwindigkeitskonstante resultiert daraus, daß bei unseren Experimenten Met in seiner deprotonierten, d.h. anionischen Form vorliegt. Für andere Aminosäuren wurde gefunden, daß die Deprotonierung die Reaktion mit  $e_{aq}^-$  um bis zu eine Größenordnung verlangsamt [13].
- [13] R. Braams, *Radiat. Res.* **1966**, *27*, 319–329.
- [14] a) M. Goetz, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 11–14; b) *J. Magn. Reson. A* **1996**, *123*, 161–167.
- [15] Einzeln ergaben Met und AS nur winzige ESR-Signale von  $e_{aq}^-$ . Die Intensitäten betrugen weniger als 2% derer im System AS/Met.
- [16] M. A. Fox, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 253–273, zit. Lit.
- [17] Wert für Anthrachinon (S. A. Carlson, D. M. Hercules, *Photochem. Photobiol.* **1973**, *17*, 123–131); das publizierte Spektrum von  $\text{AS}^{\cdot+}$  im Bereich 360–490 nm [6a] ist nahezu identisch.
- [18] N. H. Furman, K. G. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3055–3061.
- [19] Ebenfalls verwandt damit sind Zweiphotonenprozesse in der Photochemie von Ketonen (Absorption/Fragmentierung/Absorption durch die resultierenden Radikale, die zu sekundärer Fragmentierung führt) unter Laserblitzlichtphotolysebedingungen; siehe zum Beispiel: F. Jent, H. Paul, H. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 315–319.

## Organische Chemie von Koordinationsverbindungen: beispiellose Substitutionsreaktionen funktionalisierter Polypyridinkomplexe

Dimitrios Tzalis und Yitzhak Tor\*

Die Reaktivität organischer Liganden in Koordinationsverbindungen ist weitgehend unerforscht.<sup>[1]</sup> Ungeachtet des großen Interesses an der Verwendung von Koordinationsverbindungen mit Polypyridinliganden zur Untersuchung von Energieübertragung und Elektronentransfer, dem Aufbau nanostrukturierter Materialien und der Herstellung molekularer Funktionseinheiten<sup>[2]</sup> wird ihr Potential als Synthesebaustein nicht vollständig genutzt. Ein besseres Verständnis für den Einfluß des koordinierten Metall-Ions auf die Reaktivität und die Reaktionswege der Liganden wird zu einer zielgerichteten Verwendung von Koordinationsverbindungen für synthetische Umwandlungen führen.<sup>[3]</sup>

Die Koordination an ein Metall-Ion kann elektrophile aromatische Substitutionen an Phenanthrolinliganden wesentlich beeinflussen.<sup>[1,4]</sup> Über die nucleophile Substitution an Polypyridinliganden ist jedoch wesentlich weniger bekannt.<sup>[5,6]</sup> Nucleophile Substitutionen an 4-Halogenpyridinen werden durch Koordination eines Metall-Ions beschleunigt.<sup>[1]</sup> Dies gilt auch für  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -4,4'-Dichlor-2,2'-bipyridine<sup>[7]</sup> und 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridine.<sup>[8]</sup> Während die 4-Position eines nicht koordinierten Pyridinrings von sich aus elektrophil ist, trifft dies für die 3-Position nicht zu.<sup>[9]</sup> Man hätte erwarten können, daß 3-Halogenpyridine durch Koordination an ein Metall-Ion ausreichend aktiviert werden, um nucleophile Substitutionen zu ermöglichen. Aber  $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{3-Chlorpyridin})_2]^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) reagiert nicht mit einem starken Nucleophil wie Methylmercaptid.<sup>[1]</sup>

Wir berichten über effiziente nucleophile Substitutionsreaktionen an  $\text{Ru}^{\text{II}}$ - und  $\text{Os}^{\text{II}}$ -Komplexen von 3-Brom-1,10-phenanthrolin. Reaktionen mit typischen Nucleophilen wie Fluorid-, Methoxid- und Methylmercaptid-Ionen liefern neue Koordinationsverbindungen bislang unbekannter Phenanthrolinerivate. Der freie Ligand, 3-Brom-1,10-phenanthrolin, reagiert unter identischen Reaktionsbedingungen überhaupt nicht. Unsere Ergebnisse belegen die beispiellose Reaktivität dieser Polypyridylkomplexe und die aktivierende Rolle des koordinierten Metall-Ions. Wir zeigen, daß diese Reaktionen unter Retention der Konfiguration am Metallzentrum verlaufen und diskutieren die mechanistischen Konsequenzen.

Die Edukte  $[(\text{bpy})_2\text{M}(\text{3-Brom-1,10-phenanthrolin})][\text{PF}_6]_2$  (**1a**,  $\text{M} = \text{Ru}$ ; **1b**,  $\text{M} = \text{Os}$ ), werden zweckmäßig aus  $[(\text{bpy})_2\text{MCl}_2]$  und 3-Brom-1,10-phenanthrolin hergestellt.<sup>[10]</sup> Die Umsetzung dieser Metallkomplexe mit Natriummethylmercaptid in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder Methanol bei Raumtemperatur, mit Natriummethoxid in Methanol bei  $50^\circ\text{C}$  und mit wasserfreiem Kaliumfluorid in DMF bei  $130^\circ\text{C}$  führte in glatter Reaktion zur Bildung der Substitutionsprodukte **2a, b**, **3a, b** bzw. **4a, b** (Schema 1).<sup>[11]</sup> Das freie 3-Brom-1,10-phenanthrolin reagiert selbst unter drastischen Bedingungen nicht mit diesen Nucleophilen.

[\*] Prof. Dr. Y. Tor, D. Tzalis  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California at San Diego  
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)  
Telefax: Int. +619/534-5383  
E-mail: ytor@ucsd.edu