

[13] Für eine Übersicht zu den Reaktionen von $[WTp'(CO)(RC\equiv CR')]^+$ -Ionen siehe: a) J. L. Caldarelli, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10097; b) D. M. Schuster, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 5467; c) M. B. Wells, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 1857; d) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 3794; e) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6916; f) S. G. Feng, C. C. Philipp, A. S. Gamble, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 3504; g) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, L. Casarrubios, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3171.

[14] J. L. Caldarelli, L. E. Wagner, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2878.

[15] Siehe z. B.: a) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6916; b) L. W. Francisco, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 5127.

[16] Zur Synthese von $[WTp'(CO)(N\equiv CMe)(PhC\equiv CMe)]^+[BF_4^-]$ siehe: a) S. G. Feng, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6477; b) S. G. Feng, J. L. Templeton, *Organometallics* **1992**, *11*, 1295.

[17] S. N. Brown, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12119.

[18] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.

[19] Siehe z. B.: a) S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 2131; b) S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2951.

[20] Siehe z. B.: a) R. R. Schrock, R. M. Kolodziej, A. H. Liu, W. M. Davis, M. G. Vale, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4338; b) M. B. O'Regan, A. H. Liu, W. C. Finch, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4331; c) R. R. Schrock, T. E. Glassman, M. G. Vale, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1760; d) A. H. Liu, R. C. Murray, J. C. Dewan, B. D. Santarsiero, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4282.

[21] a) M. Etienne, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 4010; b) M. D. Curtis, J. Real, W. Hirpo, W. M. Butler, *Organometallics* **1990**, *9*, 66; c) M. Etienne, F. Biasotto, R. Mathieu, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 1106; d) W. Hirpo, M. D. Curtis, *Organometallics* **1994**, *13*, 2706.

[22] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 9, S. 459–520, zit. Lit.

[23] Siehe z. B.: a) M. D. Curtis, K. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1550; b) M. D. Curtis, K. Shiu, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1213; c) M. D. Curtis, K. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.

[24] a) S. E. Bromberg, H. Yang, M. C. Asplund, T. Lian, B. K. McNamara, K. T. Kotz, J. S. Yeston, M. Wilkens, H. Frei, R. G. Bergman, C. B. Harris, *Science* **1997**, *278*, 260; b) für verwandte Reaktionen siehe: D. D. Wick, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10235.

[25] a) C. A. Rusik, M. A. Collins, A. S. Gamble, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2550; b) L. W. Francisco, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 2547.

[26] a) H. G. Alt, H. E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 165; b) P. L. Watson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2055.

[27] Kristallstrukturanalysen: a) **1**: $C_{61}H_{52}B_2F_{24}O_2N_6W$, $M_r = 1562.54$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.735(3)$, $b = 13.356(4)$, $c = 20.296(7)$ Å, $\alpha = 73.19(3)$, $\beta = 76.68(3)$, $\gamma = 82.63(2)$ °, $Z = 2$, $V = 3208.7(17)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.617$ g cm⁻³, blaue Plättchen, Kristallabmessungen: $0.45 \times 0.40 \times 0.06$ mm³, Rigaku-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 173$ K, $5.00^\circ < 2\theta < 46.00^\circ$. Von den gemessenen 8884 unabhängigen Reflexen wurden 7060 mit $I > 2.5\sigma(I)$ in der Verfeinerung verwendet, $R_1 = 0.045$, $R_2 = 0.041$. b) **2**: $C_{58}H_{44}B_2Cl_2F_{24}ON_6W$, $M_r = 1573.35$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 38.016(7)$, $b = 13.562(2)$, $c = 26.329(4)$ Å, $Z = 8$, $V = 12856(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.626$ g cm⁻³, blaue Plättchen, Kristallabmessungen: $0.25 \times 0.20 \times 0.20$ mm³, Rigaku-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 295$ K, $5.00^\circ < 2\theta < 45.00^\circ$. Von den gemessenen 8396 unabhängigen Reflexen wurden 4661 mit $I > 2.5\sigma(I)$ in der Verfeinerung verwendet, $R_1 = 0.048$, $R_2 = 0.052$. c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101794 and CCDC-101793“ (**1** bzw. **2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Photolumineszente, starre Molekülstäbe mit C_n -Cumulenspacern ($n = 3, 4$): Modulierung der elektronischen Wechselwirkung**

Bo Hong* und Jeffrey V. Ortega

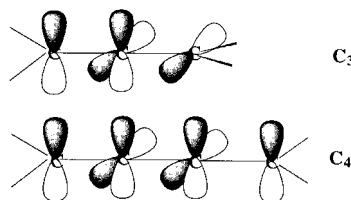
Starre, lineare Molekülstäbe („molekulare Drähte“) werden derzeit als wichtige Komponenten für die Synthese von photonischen und elektronischen Geräten im Nanomaßstab untersucht.^[1, 2] In Kombination mit photoaktiven und/oder redoxaktiven Metallzentren ergeben sich Molekülānordnungen, die interessante Eigenschaften für einen weitreichenden Elektronen/Energietransfer sowie für die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei entfernt liegenden „Drahtenden“ haben.^[2–5] Für die Richtungseigenschaften in diesen Systemen und für den Aufbau supramolekularer Mehrkomponentensysteme mit definierten Strukturen müssen starre Spacer verwendet werden, die eine eingeschränkte konformative Beweglichkeit und einen kontrollierbaren Abstand zwischen den Struktureinheiten gewährleisten. Spacer wie Polyphenyl-,^[6] Alken-,^[7] oder Alkineinheiten^[5, 8] können als leitfähigkeitsfördernde Komponenten eingesetzt werden, die die elektronische Kopplung über große Entfernung zwischen endständigen Untereinheiten fördern; Spacer wie gesättigte Kohlenwasserstoffeinheiten können als passive Verbindungskomponenten dienen.^[9]

Systeme mit ungesättigten Ketten aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen (C_n) zwischen zwei Metallzentren sind eine der wichtigsten Klassen eindimensionaler molekularer Stäbe, wobei die Systeme mit Acetylen- oder anderen Alkinbrücken bislang am intensivsten untersucht worden sind.^[2, 5, 8] Wir berichten hier über photolumineszente und redoxaktive Systeme mit Ruthenium- und Osmiumzentren, die über Allen- (C_3) oder Cumulenbrücken (C_4) verknüpft sind, und über erste Daten zu ihren photophysikalischen und Redoxeigenschaften. Die einzigartigen Strukturen der Allen- und Cumulenbrücken ermöglichen eine Feinabstimmung der elektronischen Wechselwirkung zwischen den endständigen Untereinheiten. Bei den C_3 -Ketten stehen die beiden π -Orbitale orthogonal zueinander, während bei den C_4 -Ketten Konjugation zwischen den endständigen π -Orbitalen besteht (Abb. 1). Folglich kann die elektronische Kopplung über die sp-Kohlenstoffkette leicht dadurch gesteuert werden, daß man die Zahl der Kohlenstoffatome variiert.

Die C_n -verbrückten tetratopen Spacer, 1,1',3,3'-Tetrakis(diphenylphosphanyl)allen („ C_3P_4 “), 1,1',4,4'-Tetrakis(diphenylphosphanyl)cumulen („ C_4P_4 “) und 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ethen („ C_2P_2e “), wurden nach literaturbekannten Metho-

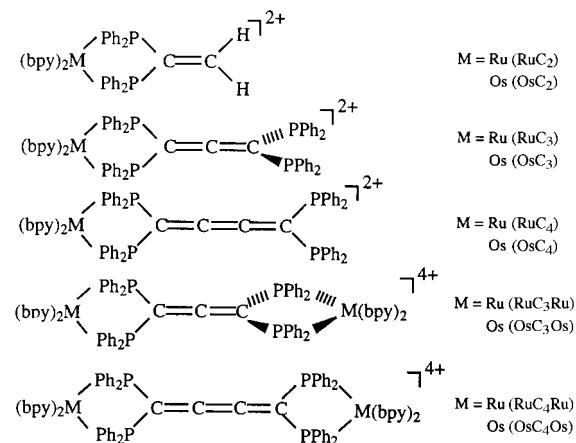
[*] Prof. B. Hong, J. V. Ortega
Department of Chemistry
University of California, Irvine
Irvine, CA 92697-2025 (USA)
Fax: (+1) 714-824-3168
E-mail: BHONG@UCI.EDU

[**] Diese Arbeit wurde von der University of California, Irvine (UCI), dem UCI Physical Sciences Committee on Research und einen CAREER Award der National Science Foundation (CHE-9733546) gefördert. J.V.O. dankt für die Unterstützung im Rahmen des Graduate and Professional Opportunity Program vom US Department of Education.

Abb. 1. Vergleich der π -Orbitale in C_3 - und C_4 -Brücken.

den hergestellt.^[10-12] Die Phosphanylgruppen im Spacer sind hier in zweierlei Hinsicht vorteilhaft: Erstens dienen sie als Bindeglied zwischen der C_n -Brücke und der Metallkomplexeinheit ($\{M(bpy)_3\}$, $M = Ru, Os$; bpy = 2,2'-Bipyridin). Zweitens wurde berichtet,^[13-15] daß der Einbau von Phosphanliganden in Polypyridin-Os^{II}-Komplexe die Lebensdauer des Metal-to-ligand-charge-transfer-Triplett(³MLCT)-Zustandes erhöhen kann, weil der Ersatz eines Polypyridinliganden als σ -Donor durch ein Phosphan die Anregungsenergie des ³MLCT-Zustandes erhöhen und die Geschwindigkeit des strahlunglosen Zerfalls verringern kann.

Die PF_6^- -Salze der C_n -verbrückten Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Komplexe wurden durch die Reaktion von C_nP_4



($n = 3, 4$) mit $[M(bpy)_3Cl_2]$ ($M = Ru, Os$) in einer siedenden Mischung aus Tetrahydrofuran und Ethylenglykol synthetisiert (Tabelle 1). Die Ein- und Zweikernkomplexe MC_2P_2e , MC_nP_4 ($n = 3, 4$) und MC_nP_4M ($n = 3, 4$) wurden bei entsprechenden Metall:Ligand-Verhältnissen erhalten. Alle neuen Komplexe wurden durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie (FAB-MS) und Elementaranalyse charakterisiert. Viele der im FAB-MS-Spektrum detektierten Fragment-Ionen resultieren aus der aufeinanderfolgenden Abspaltung der PF_6^- -Gegenionen und PPh_2 -Einheiten unter Erhaltung der Inner-sphere-Koordination. Die Peaks waren daher einfach zu identifizieren.

Die Redoxeigenschaften der Komplexe mit C_2 -, C_3 - und C_4 -Ketten wurden cyclovoltammetrisch untersucht (Tabelle 2). Einige Besonderheiten zeigen sich hier beim Vergleich der den Metallzentren zuzuordnenden Redoxwellen:

- Bei jedem der Einkernkomplexe gibt es einzelne reversible Einelektronenübergänge mit einem i_p^+/i_p^- -Wert von ca. 1, entsprechend einem M^{II}/M^{III} -Redoxpaar ($M = Ru, Os$).
- Die C_n -Spacer haben einen starken Einfluß auf die Oxidationen am Metallzentrum in allen Ein- und Zwei-

Tabelle 1. Ausgewählte analytische Daten der Komplexe.^[a]

RuC_2P_2e : Ausbeute 95 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 18.21$. FAB-MS: m/z (%): 955 (100) [$M^{II} - PF_6^-$], 809 (11) [$M^{II} - 2PF_6^-$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{46}H_{38}N_4P_2Ru(PF_6)_2$: C 50.24, N 5.10, H 3.48; gef.: C 50.05, N 4.50, H 5.03

OsC_2P_2e : Ausbeute 63 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -23.32$. FAB-MS: m/z (%): 1045 (100) [$M^{II} - PF_6^-$], 900 (50) [$M^{II} - 2PF_6^-$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{46}H_{38}N_4P_2Os(PF_6)_2$: C 46.47, N 4.71, H 3.22; gef.: C 47.41, N 5.06, H 3.85

RuC_3P_4 : Ausbeute 80 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 2.34, -30.22$. FAB-MS: m/z (%): 1167 (22) [$M^{II} - PF_6^- - PPh_2 + O$], 1151 (17) [$M^{II} - PF_6^- - PPh_2$], 1021 (100) [$M^{II} - 2PF_6^- - PPh_2 + O$], 1005 (27) [$M^{II} - 2PF_6^- - PPh_2$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{51}H_{56}N_4P_2Ru(PF_6)_2 \cdot 2H_2O$: C 56.25, N 3.70, H 3.99; gef.: C 56.00, N 4.10, H 4.52

OsC_3P_4 : Ausbeute 89 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -30.49, -37.37$. FAB-MS: m/z (%): 1425 (44) [$M^{II} - PF_6^-$], 1280 (26) [$M^{II} - 2PF_6^-$], 1241 (81) [$M^{II} - PF_6^- - PPh_2$], 1095 (100) [$M^{II} - 2PF_6^- - PPh_2$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{51}H_{56}N_4P_2Os(PF_6)_2 \cdot 2H_2O$: C 53.12, N 3.49, H 3.77; gef.: C 52.80, N 3.97, H 3.94

RuC_4P_4 : Ausbeute 48 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 13.91, 5.95$. FAB-MS: m/z (%): 1512 (10) [M^{II}], 1381 (100) [$M^{II} - PF_6^- + 2O$], 1365 (30) [$M^{II} - PF_6^- + O$], 1349 (45) [$M^{II} - PF_6^-$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{52}H_{56}N_4P_2Ru(PF_6)_2$: C 57.95, N 3.75, H 3.78; gef.: C 57.75, N 3.78, H 3.76

OsC_4P_4 : Ausbeute 56 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -26.99, -30.74$. FAB-MS: m/z (%): 1618 (100) [$M^{II} + 2O$], 1601 (55) [$M^{II} + O$], 1585 (75) [M^{II}], 1471 (55) [$M^{II} - PF_6^- + 2O$], 1455 (75) [$M^{II} - PF_6^- + O$], 1437 (15) [$M^{II} - PF_6^-$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{52}H_{56}N_4P_2Os(PF_6)_2$: C 54.69, N 3.54, H 3.57; gef.: C 54.74, N 3.85, H 3.91

RuC_3P_4Ru : Ausbeute 61 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 140.87$. FAB-MS: m/z (%): 1765 (100) [$M^{II} - 3PF_6^- + O$], 1620 (17) [$M^{II} - 4PF_6^- + O$], 1435 (10) [$M^{II} - 4PF_6^- - PPh_2 + O$], 1417 (15) [$M^{II} - 4PF_6^- - PPh_2$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{71}H_{72}N_8P_4Ru_2(PF_6)_4$: C 50.06, N 5.13, H 3.32; gef.: C 50.69, N 5.60, H 3.72

OsC_3P_4Os : Ausbeute 85 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 83.64$. FAB-MS: m/z (%): 2088 (6) [$M^{II} - 2PF_6^- + O$], 1943 (100) [$M^{II} - 3PF_6^- + O$], 1797 (39) [$M^{II} - 4PF_6^- + O$], 1280 (67) [$M^{II} - 4PF_6^-$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{71}H_{72}N_8P_4Os_2(PF_6)_4$: C 46.28, N 4.75, H 3.07; gef.: C 46.45, N 4.98, H 3.55

RuC_4P_4Ru : Ausbeute 57 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -2.24$. FAB-MS: m/z (%): 1936 (45) [$M^{II} - 2PF_6^- + O$], 1920 (20) [$M^{II} - 2PF_6^- + O$], 1904 (10) [$M^{II} - 2PF_6^-$], 1775 (20) [$M^{II} - 3PF_6^- + O$], 1759 (30) [$M^{II} - 3PF_6^-$], 1630 (35) [$M^{II} - 4PF_6^- + O$], 1614 (25) [$M^{II} - 4PF_6^-$], 1427 (100) [$M^{II} - 4PF_6^- - PPh_2$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{72}H_{72}N_8P_4Ru_2(PF_6)_4$: C 50.33, N 5.10, H 3.30; gef.: C 50.56, N 5.25, H 3.26

OsC_4P_4Os : Ausbeute 27 %. ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -5.11$. FAB-MS: m/z (%): 2101 (15) [$M^{II} - 2PF_6^- + O$], 1997 (75) [$M^{II} - 3PF_6^- + 3F$], 1937 (40) [$M^{II} - 3PF_6^-$], 1856 (100) [$M^{II} - 4PF_6^- + 4O$], 1808 (45) [$M^{II} - 4PF_6^- + O$], 1792 (20) [$M^{II} - 4PF_6^-$]. Elementaranalyse: ber. für $C_{72}H_{72}N_8P_4Os_2(PF_6)_4$: C 46.55, N 4.72, H 3.05; gef.: C 46.70, N 4.92, H 3.01

[a] ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (202 MHz) wurden in $[D_3]MeCN$ bei 22 °C aufgenommen. Für die FAB-Massenspektren wurde *m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix verwendet.

Tabelle 2. Elektrochemische und photophysikalische Daten der Komplexe.^[a]

Komplex	$E_{1/2}(M^{II}/M^{III})$ (ΔE_p) ^[b]	λ_{EM} , nm	τ_{EM} , ns (+15 %)
RuC_2P_2e	+ 1.70 (1 e^- , 80)	530	25
RuC_3P_4	+ 1.55 (1 e^- , 70)	535	40
RuC_4P_4	+ 1.07 (1 e^- , 82)	540	15
OsC_2P_2e	+ 1.35 (1 e^- , 76)	600	190
OsC_3P_4	+ 1.12 (1 e^- , 74)	570	350
OsC_4P_4	+ 0.80 (1 e^- , 62)	590	410
RuC_3P_4Ru	+ 1.07 (2 e^- , 96)	560	45
RuC_4P_4Ru	+ 1.01 (1 e^- , 69), + 1.43 (1 e^- , 63)	595	820
OsC_3P_4Os	+ 0.77 (2 e^- , 100)	575	520
OsC_4P_4Os	+ 0.72 (1 e^- , 78), + 1.35 (1 e^- , 76)	660	480

[a] Gemessen in sauerstofffreiem Acetonitril bei 25 °C. [b] Gegen SCE.

kernkomplexen. Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette verschiebt sich das M^{II}/M^{III} -Redoxpotential deutlich und kontinuierlich zu weniger positiven Werten (Tabelle 2). Mit anderen Worten, die Oxidation der M^{II} -Zentren ($M = Ru, Os$) findet mit zunehmender Kettenlänge der starren Spacer thermodynamisch bevorzugt statt. Dies läßt vermuten, daß die π -Acidität der Polyphosphanspacer mit zunehmender Länge der cumulenischen Kohlenstoffketten deutlich schwächer wird. Folglich sind die $E_{1/2}(M^{II}/M^{III})$ -Werte für MC_2P_2e ($M = Ru: +1.70$, $M = Os: +1.35$ V) und MC_3P_4 ($M = Ru: +1.55$, $M = Os: +1.12$ V) deutlich höher als bei $[M(bpy)_3](PF_6)_2$ ($M = Ru: +1.29$,^[4] $M = Os: +0.81$ V^[13b, 15]), während die Peaks von MC_4P_4 ($M = Ru: +1.07$, $M = Os: +0.80$ V) zu niedrigeren Werten verschoben sind oder nahezu denselben Wert haben. Elektrochemische Untersuchungen von Os^{II} -Komplexen mit ein- und zweizähnigen Phosphanliganden wie dppm ($E_{1/2} = +1.27$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) bei $[Os(bpy)_2(dppm)]^{2+}$; dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$)^[13b] haben ergeben, daß der Wechsel von Liganden des Polypyridintyps zu stärker π -elektronenziehenden Phosphanen zu einem Anstieg von $E_{1/2}(Os^{II}/Os^{III})$ führt. Diese Verschiebung wurde hauptsächlich der Stabilisierung der $d\pi$ -Niveaus aufgrund der erhöhten Rückbindung der Phosphane zugeschrieben.^[13b, 15]

3) Während bei den Zweikernkomplexen MC_3P_4M ($M = Ru, Os$) zwei sich überlagernde Einelektronenprozesse auftreten, gibt es bei den entsprechenden MC_4P_4M -Komplexen zwei aufeinanderfolgende Einelektronenprozesse (Abb. 2). Dieser Unterschied in der elektronischen Wechselwirkung zwischen zwei endständigen Untereinheiten wird auf die verschiedenen Spacer zurückgeführt.

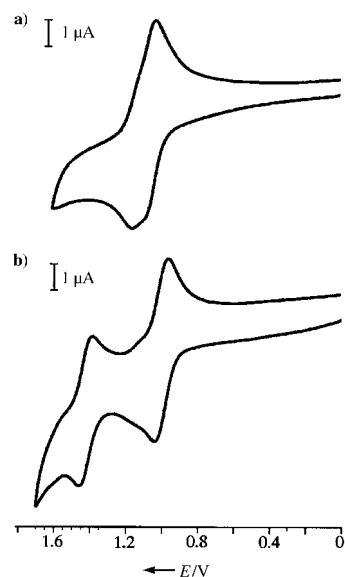
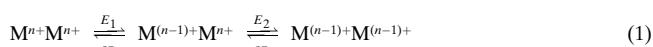


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von RuC_3P_4Ru (a) und RuC_4P_4Ru (b). Elektrolyt: $0.1M$ $NtBu_4PF_6$, Pt-Scheibenelektrode (1.0 mm), $Ag/AgCl$ als Bezugselektrode, Pt-Draht-Gegenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} .

Für die Zweikernkomplexe, bei denen Charge-transfer-Übergänge in mehreren Schritten auftreten [Gl. (1)], ist die



Gleichgewichtskonstante K_c für die Komproportionierungsreaktion durch Gleichung (2) definiert, wobei die Potentiale in mV und angegeben sind und $T = 298\text{ K}$ beträgt.^[16] $M^{n+}M^{n+}$

$$K_c = \frac{[M^{(n-1)+}M^{n+}]^2}{[M^{n+}M^{n+}][M^{(n-1)+}M^{(n-1)+}]} = \exp[(E_1 - E_2)/25.69] \quad (2)$$

usw. sind die diskreten Zweikernkomplexe. ΔE° wurde aus $\Delta E_{1/2}$, das durch stationäre Cyclovoltammetrie ermittelt wurde, abgeschätzt.^[16a] Aus $\Delta E_{1/2}$ kann ein quantitatives Maß der Energien für die Komproportionierungsreaktionen abgeleitet werden; die K_c -Werte betragen zwischen 4 in ungekoppelten Robin-Day-I-Systemen und 10^{13} in stark gekoppelten Robin-Day-III-Systemen.^[14b, 17] Für unsere Einkernkomplexe MC_4P_4M ($M = Ru, Os$) liegen die berechneten K_c -Werte bei 1.3×10^7 für $M = Ru$ ($\Delta E_{1/2} = 420\text{ mV}$) und 4.5×10^{10} für $M = Os$ ($\Delta E_{1/2} = 630\text{ mV}$). Diese K_c -Werte sind ähnlich groß wie oder größer als diejenigen, die für Spezies mit starker elektronischer Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxzentren ermittelt wurden, die über starre Spacer wie Pyrazine verbrückt sind.^[14b, 16b, 17] Darüber hinaus ist der K_c -Wert des OsC_4P_4Os -Komplexes viel größer als der des entsprechenden RuC_4P_4Ru -Komplexes.

Kürzlich hat Creutz^[17a] berichtet, daß eine bemerkenswerte Änderung der elektronischen Kopplung durch eine Brücke dadurch erreicht werden kann, daß man das Metallzentrum in den M^{II} - und M^{III} -Oxidationsstufen verändert. Eine erhöhte M-M-Wechselwirkung spiegelt sich dann in einer zunehmenden Fähigkeit von M^{II} wider, mit den Brückenliganden (Spacern) in Wechselwirkung zu treten. Auf unsere Untersuchungen übertragen bedeutet dies: Die zunehmende M-M-Wechselwirkung der Ru^{II} - und Os^{II} -Reihen kann auf die zunehmenden M-L-Wechselwirkungen durch das Mischen von $d\pi$ -L π^* -Orbital-Wechselwirkungen zurückgeführt werden ($L = \text{Spacer}$). Ein anderer repräsentativen Fall ist die Wechselwirkung zwischen einer $\{Ru(NH_3)_5\}$ -Einheit ($\Delta E_{1/2} = 390\text{ mV}$) und einer $\{Os(NH_3)_5\}$ -Einheit ($\Delta E_{1/2} = 760\text{ mV}$), die über ein Pyrazinmolekül verbunden sind.^[17]

Wenn ein Molekül zwei nicht miteinander wechselwirkende Metallzentren enthält, sollte die Strom-Spannungs-Kurve bei der stationären Cyclovoltammetrie dieselbe sein wie bei einem einfachen Charge-Transfer-Schritt eines einzelnen Zentrums.^[14b, 16, 18] Die Oxidationen an den Metallzentren von MC_3P_4M ($M = Ru, Os$) entsprechen zwei sich überlagernden Einelektronenprozessen. Dies spricht dafür, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden über C_3P_4 -Spacer verbrückten Metallzentren ziemlich schwach ist, was anscheinend zu simultanen Einelektronenoxidationen von zwei Metallzentren führt. Somit kann man durch die Änderung der Zahl der Kohlenstoffatome in den starren stabförmigen C_n -Ketten die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei endständigen Redoxzentren steuern.

Wie in Tabelle 2 gezeigt, haben die Einkernkomplexe RuC_2P_2e ($\tau_{EM} = 25\text{ ns}$) und RuC_nP_4 ($\tau_{EM} = 40$ und 15 ns für $n = 3$ bzw. 4) relativ zu $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ ($\lambda_{EM} = 582\text{ nm}$, $\tau = 960\text{ ns}$)^[14] kurzlebige angeregte Triplettzustände, was vermutlich auf das Mischen zwischen dem Charge-Transfer-Zustand und höherenergetischen angeregten Zuständen der Metallzentren zurückzuführen ist.^[19] Im Unterschied dazu haben OsC_2P_2e ($\tau = 190\text{ ns}$) und OsC_nP_4 ($\tau = 350$ und 410 ns für $n = 3$

bzw. 4) deutlich längerlebige angeregte $^3\text{MLCT}$ -Zustände als $[\text{Os}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ($\lambda_{\text{EM}} = 746 \text{ nm}$, $\tau = 60 \text{ ns}$). Dieser Wechsel bei den angeregten Os-Zuständen entspricht dem durch das Energielückengesetz vorhergesagten.^[13b] Der Ersatz eines der Polypyridyl- σ -Donorliganden durch ein Phosphan kann zu einem Abfall der Geschwindigkeit des strahlunglosen Zerfalls führen entsprechend der vergrößerten Energielücke zwischen dem emittierenden angeregten MLCT-Zustand, der hauptsächlich Triplettcharakter hat, und dem Singulettgrundzustand. Dementsprechend verschiebt sich die Emission der einkernigen Phospankomplexe deutlich zu höherer Energie. Eine solche Blauverschiebung ist in der Regel zu erwarten, wenn ein stärkerer Ligand (wie ein Polyphosphan) einen schwächeren (wie bpy) ersetzt.

Die Emissionsspektren der Zweikernkomplexe $\text{MC}_n\text{P}_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ru, Os}$) haben im Vergleich zu denen der einkernigen Spezies MC_nP_4 rotverschobene Maxima (Tabelle 2), was auf eine niedrigere Energie des Triplettzustands hinweist. Senkt man die Energie des Triplettzustands, so kann man das Mischen zwischen dem MLCT-Triplettzustand und den höherenergetischen angeregten Zuständen der Metall- oder Ligandenzentren unterdrücken. Solche Entkopplungen von Zuständen führen auch zu einer Verlängerung der Lebensdauern der Triplettzustände und sind in der Hauptsache für die bei homobimetalischen Spezies festgestellten längeren Lebensdauern verantwortlich. Was die Absorption im sichtbaren Bereich betrifft, so treten bei Ru^{II} -Komplexen mit Polyphosphanen üblicherweise Absorptionsbanden bei λ_{max} um 380–450 nm auf, während die Os^{II} -Komplexe um $\lambda_{\text{max}} = 450$ –500 nm absorbieren. Diese Absorptionen werden den durch die endständigen $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{II}}$ -Polypyridyleinheiten bedingten MLCT-Banden zugeschrieben. Ein Vergleich zwischen den Absorptions- und Emissionsspektren ist in Abbildung 3 dargestellt; hierbei wurden die Daten von $\text{RuC}_4\text{P}_4\text{Ru}$ zugrundegelegt.

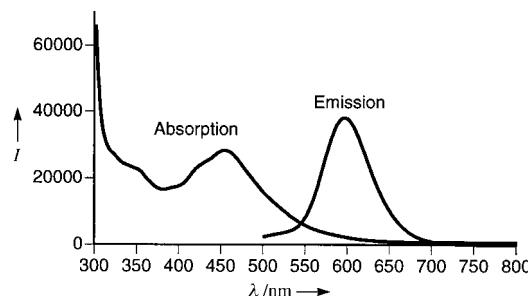


Abb. 3. Absorptions- und Emissionsspektren von $\text{RuC}_4\text{P}_4\text{Ru}$ in sauerstofffreiem Acetonitril bei 25°C . Anregungswellenlänge 480 nm zur Messung der Steady-state-Emission. Intensität I in willkürlichen Einheiten.

Wir haben also gezeigt, daß starre Spacer mit ungesättigten Ketten aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen geeignete neuartige Bausteine für die Herstellung von molekularen Stäben sind. Verbindungen, die diese Art von Spacer enthalten, weisen interessante photophysikalische Eigenschaften auf, wobei eine Feinabstimmung der elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen über die Länge der Kohlenstoffkette möglich ist. Gegenwärtig untersuchen wir die Anwendung dieser Spacer und solcher mit längeren

Ketten für die Herstellung von funktionellen supramolekularen Systemen, die z. B. zu einem gerichteten intramolekularen Elektronen/Energietransfer in der Lage sind.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Stickstoff durchgeführt.

Allgemeines Verfahren zur Synthese von $\text{MC}_2\text{P}_2\text{e}$ und MC_nP_4 ($\text{M} = \text{Ru, Os}; n = 3, 4$): Eine Lösung von $[\text{M}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2]$ (1.0 Äquiv.) in Ethylenglykol (20 mL) wurde tropfenweise zu einer siedenden Lösung von C_3P_4 , C_4P_4 oder $\text{C}_2\text{P}_2\text{e}$ (2.2–3.0 Äquiv.) in THF gegeben. Die Mischung wurde 15 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde ein Überschuß an NH_4PF_6 zugegeben und die Mischung weitere 60 h unter Rückfluß erhitzt, um die vollständige Umsetzung der Reaktanten zu gewährleisten. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und das THF am Rotationsverdampfer entfernt. Die so erhaltene Ethylenglykollösung wurde tropfenweise zu einer gesättigten Lösung von KPF_6 in H_2O gegeben. Der Niederschlag wurde durch Vakuumfiltration abfiltriert, mit Wasser ($3 \times 20 \text{ mL}$) und Diethylether ($3 \times 20 \text{ mL}$) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (basisches Aluminiumoxid, Acetonitril/Toluol 60/40).

Allgemeines Verfahren zur Synthese von $\text{MC}_n\text{P}_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ru, Os}; n = 3, 4$): Eine heiße Lösung von C_nP_4 (1.0 Äquiv.) in THF wurde tropfenweise zu einer heißen Lösung (ca. 120°C) von $[\text{M}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2]$ (2.2 Äquiv.) in Ethylenglykol (20 mL) gegeben. Die Reaktion und Aufarbeitung wurden wie für $\text{MC}_2\text{P}_2\text{e}$ und MC_nP_4 beschrieben durchgeführt. Die Zweikernkomplexe wurden bei der Chromatographie (basisches Aluminiumoxid, Acetonitril) als zweite Fraktion nach den Einkernkomplexen isoliert.

Eingegangen am 2. Februar,
veränderte Fassung am 19. März 1998 [Z 11424]

Stichwörter: Cumulene • Cyclovoltammetrie • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Photolumineszenz • P-Liganden

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] Wichtige Beiträge auf diesem Gebiet: a) M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775; b) K. Wärnmark, J. A. Thomas, O. Heyke, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 701; c) R. W. Lass, P. Steinert, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 19; d) N. L. Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129; e) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121; f) R. J. Lagow, J. J. Kampa, H.-C. Wei, S. L. Battle, J. W. Laude, C. J. Harper, R. Bau, R. C. Stevens, J. F. Haw, E. Munson, *Science* **1995**, *267*, 362.
- [3] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Harwood, Chichester, 1991.
- [4] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- [5] a) A. Harriman, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **1996**, 1707; b) V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1100; c) V. Grosshenny, A. Harriman, F. M. Remero, R. Ziessel, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17472.
- [6] a) F. Barigelli, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7692; b) F. Barigelli, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 942.
- [7] A. C. Benniston, V. Gouille, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7798.
- [8] V. S.-Y. Lin, S. G. DiMagno, M. J. Therien, *Science* **1994**, *264*, 1105.
- [9] a) A. D. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 18; b) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440; c) T. A. Perkins, B. T. Hauser, J. R. Eyler, K. S. Schanze, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8745; d) A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6090.

[10] H. Schmidbaur, S. Manhart, A. Schier, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2389.

[11] H. Schmidbaur, T. Pollock, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 348.

[12] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1915.

[13] a) E. M. Kober, J. V. Caspar, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4587; b) S. R. Johnson, T. D. Westmoreland, J. V. Caspar, K. R. Barqawi, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3195.

[14] a) R. G. Brewer, G. E. Jensen, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 124; b) M. M. Richter, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2827.

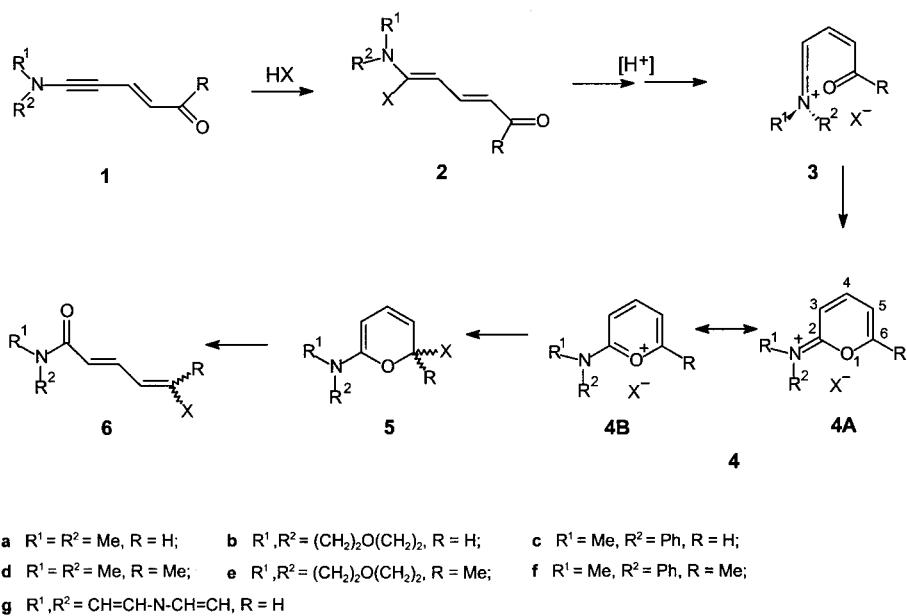
[15] P.-W. Wang, M. A. Fox, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 36.

[16] a) D. E. Richardson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278; b) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107; c) F. Salaymeh, S. Berhane, R. Yusof, R. de la Rosa, E. Y. Fung, R. Matamoros, K. W. Lau, Q. Zheng, E. M. Kober, J. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3895.

[17] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1; b) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.

[18] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248.

[19] P. S. Braterman, A. Harriman, G. A. Heath, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1801.



Umlagerung von 5-substituierten 5-Aminopentadienalen**

Fabian Fischer, Daniel Berger und
Markus Neuenschwander*

Professor Klaus Hafner zum 70. Geburtstag gewidmet

Dialkylaminopropinale reagieren als typische „Push-pull“(PP)-Acetylene^[1] sehr leicht mit Carbonsäuren und HCl, wobei sich die intermediär gebildeten 3-X-substituierten 3-Aminopropinale fast quantitativ zu 3-Acyloxy- und 3-Chloracrylamiden umlagern.^[2, 3] In analoger Weise sollten PP-Enine des Typs **1** Säuren addieren, wobei die dabei gebildeten 5-X-substituierten 5-Aminopenta-2,4-dien-1-ale **2** nach Austritt von X⁻ (**2** → **3**), Ringschluß (**3** → **4**) und Wiedereintritt von X⁻ (**4** → **5**) eine bisher unbekannte vinyloge Umlagerung zu 5-X-substituierten Pentadiensäureamiden **6** eingehen könnten. Nachdem einfache PP-Enine **1** lange unbekannt waren,^[4] sind vor einigen Jahren zwei Synthesen entwickelt

worden,^[5, 6] welche es ermöglichen, das reaktive Verhalten von PP-Eninen **1** mit Säuren eingehender zu untersuchen.

PP-Enine setzen sich mit hohen Ausbeuten mit Carbonsäuren (z.B. HOAc^[7]) und den Halogenwasserstoffsäuren HF, HCl,^[7] HBr und HI um. Dabei entstehen stets die *trans*-Addukte **2**,^[8] welche sich spektroskopisch nachweisen und für X = OAc, F und Cl meist auch isolieren lassen.^[9] Qualitativ steigt die Geschwindigkeit der Addition **1** + HX → **2** mit zunehmender Säurestärke an. So reagieren HF und HOAc bereits merklich langsamer als HCl, HBr und HI, während unkatalysierte Additionen von Phenol oft Halbwertszeiten von zwei bis vier Tagen aufweisen.

Meist lassen sich die Säureaddukte **2** säurekatalysiert zu 2-Aminopyryliumsalzen **4** in hohen Ausbeuten umsetzen. Dabei wird die Leichtigkeit der Umlagerung **2** → **4** durch die Nucleofugie der Abgangsgruppe X bestimmt. So lagern sich 5-X-substituierte 5-Aminopentadienale **2** mit guten Abgangsgruppen (X = Cl, Br, I) derart leicht um, daß die Isolierung der Säureaddukte **2** für X = Br, I Schwierigkeiten bereitet. Deshalb können PP-Enine **1** mit 1.05 Moläquivalenten HCl, HBr und HI in einfachem Eintopfverfahren zu den entsprechenden 2-Aminopyryliumsalzen **4** umgesetzt werden.^[9, 10] Demgegenüber reagieren Säureaddukte **2** mit vergleichsweise schlechten Abgangsgruppen (X = F, OAc) nur in Gegenwart von Säure in großem Überschuß. Diese Befunde sprechen dafür, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion **2** → **4** im (säurekatalysierten) Austritt der Abgangsgruppe X besteht (**2** → **3**).

2-Aminopyryliumhalogenide **4** ($X = F, Cl, Br, I$) sind recht unreakтив^[11] und gehen spontan keine Umlagerung zu 5-Halogenpentadiensäureamiden **6** ein. Damit unterscheiden sich z. B. 5-Amino-5-chlorpentadienale **2** ($X = Cl$) sehr stark von 3-Amino-3-chloracroleinen, welche sich säurekatalysiert bei 0° zu 3-Chloracrylamiden umlagern,^[2, 3] wobei laut mechanistischen Untersuchungen^[12] Oxetenimmoniumsalze **7** als Zwischenstufen durchlaufen werden. Wir nehmen an, daß dies mit der unterschiedlichen Energie der Zwischenstufen **7** und **4** in Zusammenhang steht: Oxetenimmoniumsalze **7** sind

[*] Prof. Dr. M. Neuenschwander, Dr. F. Fischer, Dr. D. Berger
Departement für Chemie und Biochemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3426

[**] 31. Mitteilung über Aminoacrylderivate. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 20-50331.97) unterstützt. 30. Mitteilung: [7].