

gelber Feststoff; die Ausbeute ist quantitativ. Raman-Spektrum: (krist., -130°C): 631 (23), 620 (73), 487 (100), 427 (14), 328 (15), 211 (45) cm^{-1} , siehe auch Lit. [6]. Nach Abpumpen des Lösungsmittels wird wasserfreies HF aufkondensiert und durch Öffnen der Apparatur bei -50°C solange Zutritt für eine kleine Menge Wasser geschaffen, bis sich das IF_3 unter Umschütteln fast oder ganz gelöst hat und das HF eine gelbbraune Farbe angenommen hat. Erwärmen auf -30°C und langsames Abkühlen auf -78°C liefert IF_3 in Form hellgelber Plättchen. – Röntgenstrukturanalyse: Mit einer Spezialapparatur^[16] wird ein geeigneter Kristall auf einem Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer montiert und vermessen. Orthorhombisch, Raumgruppe $Pcmn$, $a = 465.0(1)$, $b = 665.5(1)$, $c = 875.5(1)$ pm, $V = 270.9 \times 10^6$ pm 3 , $T = -135^{\circ}\text{C}$, $Z = 4$, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Scanbreite $0-3\omega$, Belichtungszeit 10 s pro Aufnahme, 3279 gemessene, 465 unabhängige Reflexe, 23 Parameter, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.031$, $wR_2 = 0.058$. Nach semiempirischer Absorptionskorrektur (SADABS) wurden Strukturlösung und Verfeinerung mit den SHELX-Programmen^[17] durchgeführt.

$\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$:^[18] In einem Quarzgefäß werden auf 635 mg (2.5 mmol) Iod bei -196°C 20 mL CFCl_3 , 1.65 g (7.5 mmol) IF_5 und 9.13 g (12.5 mmol) $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ kondensiert. Nach 2 h Röhren bei Raumtemperatur werden langsam alle flüchtigen Bestandteile abgepumpt. Es bleibt eine orangefarbene Flüssigkeit zurück, die langsam kristallisiert; die Ausbeute ist fast quantitativ. ^{19}F -NMR ($n\text{-C}_6\text{F}_{14}$): AB_4 -Spektrum, $\delta_{\text{A}} = -48.21$, $\delta_{\text{B}} = -45.55$, $J(\text{AB}) = 175$ Hz, $J(^{125}\text{Te-F}) = 3699$ Hz; Raman-Spektrum (krist., -150°C): 807 (20), 760 (16), 750 (8), 738 (15, sh), 730 (22), 719 (57), 713 (32, sh), 700 (62), 689 (60), 666 (97), 642 (15, sh), 635 (35), 596 (42), 492 (60), 470 (100), 449 (65), 390 (12), 346 (15), 326 (32), 314 (22, sh), 298 (25), 254 (37), 235 (59), 228 (31, sh), 215 (11), 201 (12), 177 (49), 162 (22), 130 (85), 109 (16), siehe auch Lit. [18]. – Röntgenstrukturanalyse: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1447.8(1)$, $b = 973.4(1)$, $c = 1027.4(1)$ pm, $\beta = 91.42(1)^{\circ}$, $V = 1447.4 \times 10^6$ pm 3 , $T = -128^{\circ}\text{C}$, $Z = 4$, 14936 gemessene, 1485 unabhängige Reflexe, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.049$, $wR_2 = 0.128$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411036 (IF_3) und -411037 ($\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$) angefordert werden.

Eingegangen am 9. Dezember 1999 [Z14377]

- [1] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1520–1526; T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Solid State Chem.* **1993**, *103*, 275–279; R. Marx, A. R. Mahjoub, K. Seppelt, R. M. Ibberson, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 585–593.
- [2] A. G. Robiette, R. H. Bradley, P. N. Brier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1567–1568.
- [3] R. D. Burbank, G. R. Jones, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1071–1074.
- [4] M. Schmeißer, P. Sartori, D. Naumann, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 590–593.
- [5] M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4214–4220.
- [6] D. Naumann, E. Renk, E. Lehmann, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 395–403.
- [7] A. M. Ellern, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, V. F. Sukhoverkhov, *Zh. Neorg. Khim.* **1991**, *36*, 1393–1396; R. D. Burbank, F. N. Bensey, Jr., *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 982–983.
- [8] R. D. Burbank, F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 602–608.
- [9] K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Boatz, R. Z. Gnann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4711–4716.
- [10] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351–3361.
- [11] K. O. Christe, D. Naumann, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 59–62; X. Zhang, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 491–500.
- [12] R. Minkwitz, M. Berkel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5041–5044.
- [13] D. Dakternicks, R. Di Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6762–6768, siehe auch: S. Husebye, S. Esperas, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3293–3304.
- [14] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 890–901, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 877–888.

- [15] I. Hwang, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.-B. Hossein, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *28*, 2561–2567.
- [17] G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1986**; SHELXS-93, Göttingen, **1993**.
- [18] K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1920–1926.

σ -Homokonjugation in cyclisch präorientierten N4-(Radikal-)Kationen – N...N-Bindungslängen $> 2 \text{ \AA}^{**}$

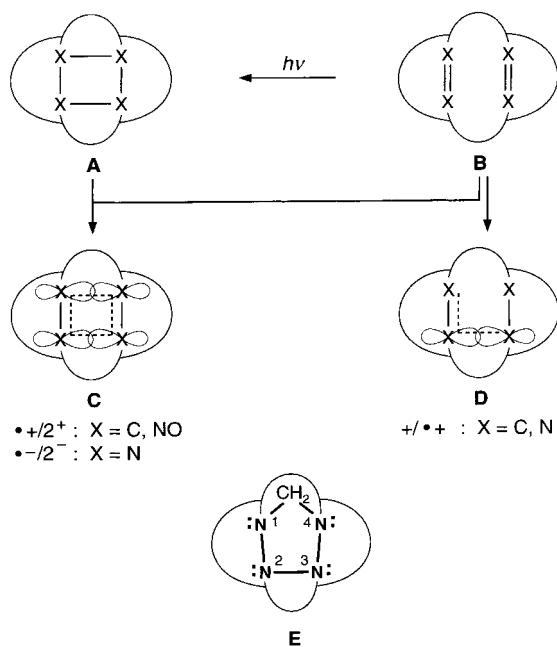
Kai Exner,* Birgit Großmann, Georg Gescheidt, Jürgen Heinze, Manfred Keller, Thomas Bally, Pavel Bednarek und Horst Prinzbach*

(pp) σ -Konjugation, Elektronendelokalisierung zwischen kollinearen p-Orbitalen, ist ein Grenzfall in der Theorie der chemischen Bindung.^[1] Ihr effizientes Auftreten ist an sehr strikte, präparativ nur schwer erreichbare strukturelle Voraussetzungen geknüpft. Ausgehend von Käfig-fixierten Cyclobutanen **A** ($\text{X} = \text{C}$, (Iso-)Pagodane), entsprechend präorientierten Dienen **B** ($\text{X} = \text{C}$, (Iso-)Pagodadiene/(Seco-)Dodecahedradiene) oder Bisdiazinen/Bisdiazentetroxiden **B** ($\text{X} = \text{N}$, NO) konnte wirksame σ -Homokonjugation oder σ -Bishomoaromatizität in 3C/3(2)e-Kationen **D** ($\text{X} = \text{C}$),^[2] in 4C(N)/3(2)e-Kationen **C** ($\text{X} = \text{C}$, NO)^[3, 4] und 4N/5(6)e-Anionen **C** ($\text{X} = \text{N}$)^[5] beobachtet werden. Hier berichten wir über σ -Homokonjugation in Tetraaza-Ionen des Typs **D** ($\text{X} = \text{N}$), erzeugt durch Protonierung oder durch Einelektronen-oxidation von Tetrazolidinen des Typs **E**.^[6] Diese – die ersten ihrer Art^[7] – sind all-cis-alkyliert und weisen vier n-Elektronenpaare ekleptisch auf der gleichen Molekülseite platziert auf; sie sind aus Bisdiazinen des Typs **B** zugänglich geworden.^[8]

[*] Dr. K. Exner, Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Keller
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-5987
E-mail: horst.prinzbach@organik.chemie.uni-freiburg.de
Dr. B. Großmann, Prof. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Priv.-Doz. Dr. G. Gescheidt
Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel (Schweiz)
Prof. Dr. T. Bally, Dipl.-Chem. P. Bednarek
Institut für Physikalische Chemie, Universität Fribourg
Perolles, 1700 Fribourg (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG. Dank gilt Dipl.-Chem. V. Peron und B. Geiser für technische Assistenz.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Das persistente, farblose Tetrazolidin **2** (Abbildung 1; λ_{\max} (rel. ϵ) = 364 nm (13), 212 (100))^[9] wurde quantitativ erhalten über die Reaktion des Bisdiazens **1** mit CH_3I ($t_{1/2} = 3.5$ d) und Umsetzung des gelben, thermisch recht stabilen

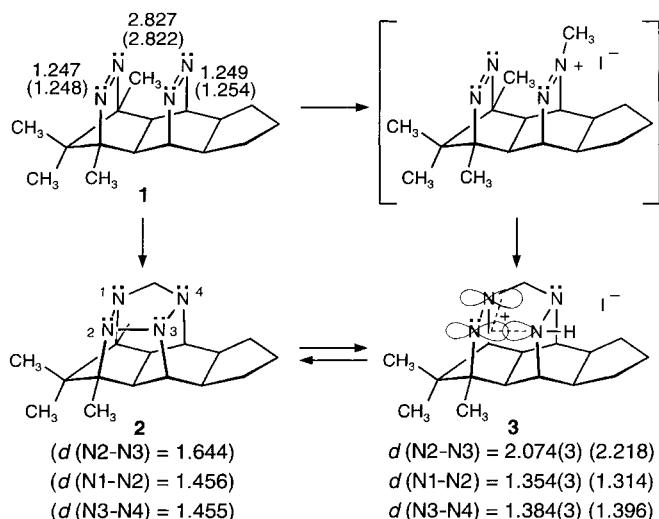


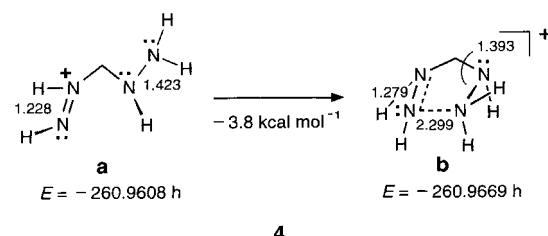
Abbildung 1. Ausgewählte experimentell ermittelte und (in Klammern) berechnete (B3LYP/6-31G*) Abstände [Å] für **1–3**.

Salzes **3** (Zers. > 100 °C; $\lambda_{\max}(\varepsilon)$ in $\text{CH}_3\text{CN} = 350 \text{ nm}$ (3070), in $\text{CH}_3\text{OH} = 344 \text{ nm}$, in $\text{CHCl}_3 = 335 \text{ nm}$) mit wässriger K_2CO_3 -Lösung. Reprotonierung von **2** führt zurück zu **3**; nach Rechnungen (B3LYP/6-31G*) ist die Protonierung an N3 (Numerierung von **E**) energetisch bevorzugt.

Für das Salz **3** ergaben die Röntgenstrukturanalyse^[10] und die im Trend zuverlässigen B3LYP/6-3IG*-Rechnungen^[11] ungewöhnliche Bindungsverhältnisse (Abbildung 1). In der Tetrazankette von **2** ist als Folge der massiven elektronischen Abstoßung die N2-N3-Bindung, bei eher normalen N1-N2- und N3-N4-Abständen, schon recht lang ($d=1.644 \text{ \AA}$). Dem-

gegenüber ist im Salz **3** die N2-N3-Bindung um 0.430 Å länger und sind die N1-N2- und N3-N4-Bindungen um 0.102 bzw. 0.071 Å verkürzt. Letztlich repräsentiert das Salz **3** ein Diazenium-Ion ($R_2N^+=N^=2R$), das durch σ -Homokonjugation mit dem n-Elektronenpaar an N3 der Hydrazineinheit (N3-N4) stabilisiert ist. Laut NBO-Analyse ist das π^* -Orbital der N1=N2-Bindung mit 0.56 Elektronen besetzt, das n-Elektronenpaar von N3 ist Hauptdonor mit einer Wechselwirkungsenergie von 26.96 kcal mol⁻¹; das n-Elektronenpaar an N4 bleibt weitgehend unbeteiligt.

Eine signifikante Through-Space-Wechselwirkung zwischen N1 und N4 im Sinne einer cyclischen Delokalisierung (C) wird durch eine Bader-Analyse^[12] ausgeschlossen. Danach existiert nur für die N2-N3-Bindung ein kritischer Punkt, wenn auch mit geringer Elektronendichte von $\rho = 0.0537 \text{ e } a_0^{-3}$. Der zugehörige Laplacian, $\nabla^2(\rho) = +0.1488$, charakterisiert eine Bindung vom Donor-Acceptor Typ;^[13] die Farbigkeit resultiert aus einem Charge-Transfer-Übergang. Der thermodynamische Wert der N2 \cdots N3- σ -Homokonjugation über 2 Å hinweg wurde rechnerisch am Modell 4 abgeschätzt: Von den zwei Konformeren **a** und **b** ist das σ -homokonjugierte **b** laut B3LYP/6-31G*-Rechnungen um 3.8 kcal mol⁻¹ stabiler.



Wie reagiert das Tetrazolidin **2** auf die Entfernung eines Elektrons?^[14] B3LYP/6-31G*-Optimierung ausgehend von der Struktur des neutralen **2** führt – in Übereinstimmung mit den Knotenverhältnissen im HOMO von **2** – unter Verringerung aller N-N-Abstände zum Radikalkation **5** (Abbildung 2).^[15] Die für **5** berechneten isotropen Hyperfein-

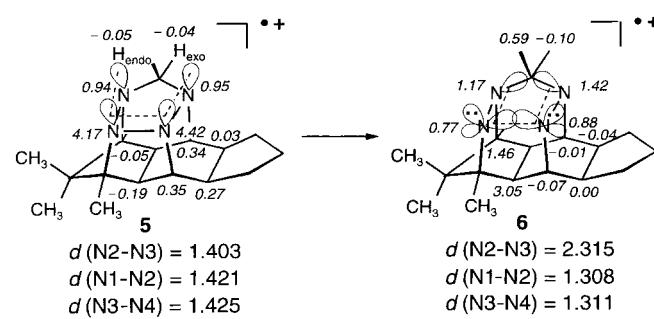


Abbildung 2. Berechnete (B3LYP/6-31G*) Hyperfeinkopplungskonstanten [mT] (kursiv) und Abstände [Å] für die Radikalkationen **5** und **6**.

kopplungskonstanten (hfcs) zeigen dominierende Werte für die vier Stickstoffatome: 4.42 und 4.17 mT für N2 und N3, ca. 0.95 mT für N1 und N4; die hfcs der zentralen Protonen, platziert in der Knotenebene des SOMOs, sind sehr klein.

Im cyclovoltammetrischen Experiment wurde für **2** eine reversible Einelektronenoxidation mit einem überraschend

hohen Oxidationspotential gemessen ($E_{1/2} = 0.56$ V gegen Ag/AgCl, 0.5 Vs $^{-1}$, 281 K). Die Temperaturabhängigkeit der Potentialdifferenz von $\Delta E_{\text{Ep}} = 0.15$ V (0.079 V/298 K) weist auf erhebliche strukturelle Änderungen während des Ladungstransfers hin. Chemische Oxidation von **2** mit diversen Reagentien führte zu moosgrünen Lösungen ($\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 751$ nm); dieses Radikal gehört jedoch eindeutig nicht zur $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4^{+}$ -Hyperfläche.^[6, 16] Dagegen entstand bei der Ionisierung von **2** mit γ -Strahlen (^{60}Co) bei 77 K in Matrix ($\text{CCl}_3\text{F}/\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br} = 1:1$) ein tief violettes Radikalkation ($\lambda_{\text{max}} = 560$ nm). Dessen ESR-Spektrum (Abbildung 3) war nicht

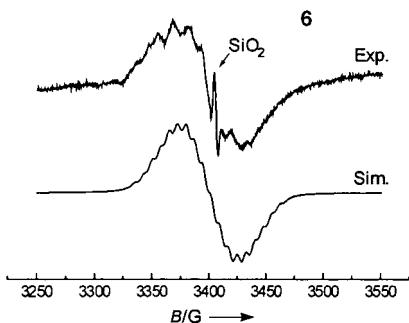


Abbildung 3. ESR-Spektrum einer bei 77 K mit γ -Strahlen in Matrix ionisierten Probe von **2** ($\text{CCl}_3\text{F}/\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br} = 1:1$; 111 K, Modulation 0.3 mT) und Simulation nach den B3LYP/6-31G*-Daten.

kompatibel (siehe Hintergrundinformationen) mit den berechneten Spektren (B3LYP/6-31G*) für **5** und dessen Retro-[3+2] $^{+}$ -Cycloaddukt, jedoch in guter Übereinstimmung mit der Rechnung für das N2-N3- σ -homokonjugierte **6**. Letzteres entsteht formal durch Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO-1 von **2** (mit dem HOMO energetisch nahezu entartet).^[15]

Die Umwandlung **5** \rightarrow **6** ist nach Rechnung mit 10.5 kcal mol $^{-1}$ exotherm und erfolgt unter starker Aufweitung (0.912 Å) der N2-N3-Bindung auf 2.315 Å und Kürzung (0.113 Å) der N1-N2- und N3-N4-Bindungen. Anders als bei **5** sind die zentralen Wasserstoffatome nicht mehr im Knoten des SOMOs platziert (Abbildung 4), was zu der drastischen Änderung der (berechneten) ^1H -Kopplungskonstanten führt. Diese Zuordnung wird gestützt durch die für die Radikalkationen **5** und **6** (und dessen Retro-[3+2] $^{+}$ -Cycloaddukt) berechneten UV/Vis-Spektren (Abbildung 5); nur für **6** wird

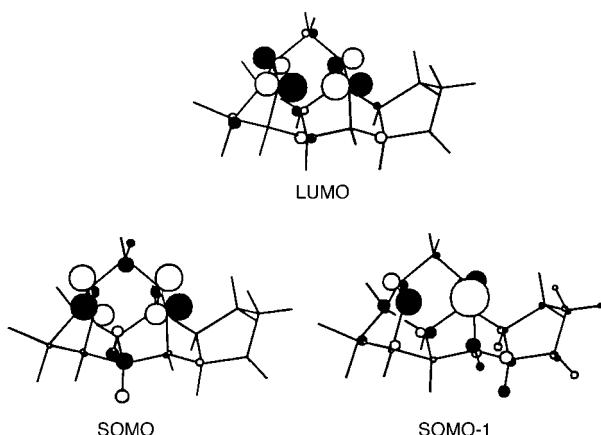


Abbildung 4. MOPlot^[17]-Darstellung der Grenzorbitale von **6**.

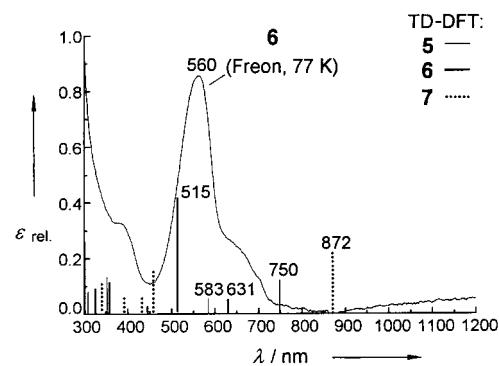


Abbildung 5. UV/Vis-Spektren einer bei 77 K mit γ -Strahlen in Matrix ionisierten Probe von **2** ($\text{CCl}_3\text{F}/\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br} = 1:1$; durchgezogene Kurve). Die Ergebnisse der TD-B3LYP/6-31G*-Rechnungen für **5** und **6** (Retro-[3+2] $^{+}$ -Cycloaddukt = **7**) sind als Balkendiagramme dargestellt.

die experimentelle Absorption gut reproduziert (λ_{max} (TD-B3LYP/6-31G*)^[18] = 515 nm ($f = 0.0041$), 631 nm ($f = 0.0005$)). Die zwei längstwelligen Banden sind negative (Schulter bei 630 nm) und positive Kombinationen (Bande bei 560 nm) der SOMO \rightarrow LUMO- und SOMO-1 \rightarrow SOMO-Übergänge. Die Umwandlung **5** \rightarrow **6** entspricht der „Tight“ \rightarrow „extended“-Isomerisierung der 4C/3e-Radikalkationen des [1.1.1.1]Pagodans, für welche mit der schnellen FDMR-Methode eine Barriere von $E_a = 2.2 \pm 0.3$ kcal mol $^{-1}$ ermittelt werden konnte.^[3b]

Eingegangen am 14. Dezember 1999 [Z 14392]

- [1] Für Übersichten über Homokonjugation (Homoaromatizität) in Carbanionen siehe L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1978**, *190*, 114–125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 106–117; G. R. Stevenson in *Molecular Structure and Energetics* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, New York, **1986**, S. 57; *Aromaticity and Anti-aromaticity* (Hrsg.: V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin), Wiley, New York, **1994**, S. 243; P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218. Zur „Aromatizität“ in anorganischen Ringen siehe z.B. P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670.
- [2] G. K. S. Prakash, W.-D. Fessner, G. A. Olah, G. Lutz, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 746–748.
- [3] a) G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W. D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 836–838; b) A. Trifunac, D. Werst, R. Herges, H. Neumann, H. Prinzbach, M. Etzkorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9444–9445; c) G. Gescheidt, H. Prinzbach, A. G. Davies, R. Herges, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 174–180; d) G. K. S. Prakash, K. Weber, G. A. Olah, H. Prinzbach, M. Wollenweber, M. Etzkorn, T. Voss, R. Herges, *Chem. Commun.* **1999**, 1029–1030, zit. Lit.
- [4] K. Exner, H. Prinzbach, G. Gescheidt, B. Großmann, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1964–1965.
- [5] Kurzmitteilung: K. Exner, D. Hunkler, G. Gescheidt, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2013–2016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1910–1913.
- [6] K. Exner, Dissertation, Universität Freiburg, **1998**.
- [7] Für acylierte Derivate siehe K. Bast, M. Behrens, T. Durst, R. Grashey, R. Huisgen, R. Schiffer, R. Temme, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 379–386; N. Tokitoh, A. Itami, M. Goto, W. Ando, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1099–1102.
- [8] K. Exner, G. Fischer, N. Bahr, E. Beckmann, M. Lügan, F. Yang, G. Rihs, M. Keller, D. Hunkler, L. Knothe, H. Prinzbach, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 763–785, zit. Lit.
- [9] **2**: (\pm) -($1\text{R}^*, 2\text{S}^*, 3\text{R}^*, 4\text{S}^*, 6\text{R}^*, 11\text{S}^*, 12\text{S}^*, 16\text{R}^*$)-4,5,5,6-Tetramethyl-7,8,10,17-tetraazaheptacyclo[8.6.1.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{4,8}.0^{7,17}.0^{12,16}]heptadecan.

[10] **1** kristallisiert aus CHCl_3 unter spontaner Racematspaltung und Einschluss eines Lösungsmittelmoleküls ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 12.9$; $c = 1.4 \text{ g L}^{-1}$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137669“ 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).

[11] Zur Geometrieoptimierung wurde Gaussian 94, Revision E.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**, für die TD-DFT-Rechnungen Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998** verwendet.

[12] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Vol. 22, The International series on monographs in chemistry, Calderon Press, Oxford, **1995**. Für die Analyse wurde EXTREME aus dem AIMPAC-Programmpaket verwendet.

[13] Vgl. die ca. 2 Å lange Bindung in Silaethen-Aminaddukten: N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 67–69.

[14] Zur Oxidation von Hydrazinen in verwandten Strukturen siehe S. Nelsen in *Studies of Organic Molecules*, Vol. 3 (Hrsg.: J. F. Liebmann, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1986**, S. 1–56, zit. Lit.; S. Hünig, F. Proksch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2099–2111.

[15] SOMO und SOMO-1 des Radikalkations **5** entsprechen HOMO und HOMO-1 von **2**. Das HOMO von **2** wird beschrieben durch die antibindende Kombination der vier nichtbindenden Elektronenpaare an den Stickstoffatomen.

[16] Eine zusätzliche Welle bei ca. 0.01 V im Umkehrschub verschwindet bei größerer Vorschubgeschwindigkeiten. Über die Natur des dadurch ausgewiesenen neuartigen 4N/7e-Radikalkations wird gesondert berichtet: K. Exner, B. Grobmann, G. Gescheidt, J. Heinze, M. Keller, T. Bally, P. Bednarek, H. Prinzbach, unveröffentlichte Ergebnisse.

[17] T. Bally, B. Albrecht, S. Matzinger, M. G. Sastry; Programm erhältlich von T. Bally (Thomas.Bally@unifr.ch).

[18] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218–8224.

Extrem lange, diskrete Ketten aus *meso-meso*-verknüpften Porphyrinen**

Naoki Aratani, Atsuhiro Osuka,* Yong Hee Kim, Dae Hong Jeong und Dongho Kim

Beachtliche Aufmerksamkeit konzentrierte sich in letzter Zeit auf die Synthese von monodispersen makromolekularen Stäben definierter Länge und Konstitution im Hinblick auf Anwendungen als molekulare Bausteine für elektronische

[*] Prof. A. Osuka, N. Aratani

Department of Chemistry
Graduate School of Science
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-8502 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-3970
E-mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Y. H. Kim, D. H. Jeong, Dr. D. Kim
National Creative Research Initiatives Center for Ultrafast Optical Characteristics Control
Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS)
Taejon 305-600 (Korea)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aids for Scientific Research Nr. 11136221 und 11223205) und von der Japan Science and Technology Corporation (JST; Core Research for Evolutional Science and Technology, CREST) gefördert. Die Arbeit am KRISS wurde vom koreanischen Ministerium für Wissenschaft und Technologie gefördert.

sowie optische Funktionseinheiten und Sensoren sowie für Systeme zur Umwandlung von Sonnenenergie.^[1–3] Diskrete molekulare Stäbe bekannter Struktur werden verwendet, um zwei aktive Zentren in einem definierten Abstand voneinander zu positionieren; die resultierenden Anordnungen sind von Interesse als elektronische oder photonische molekulare Drähte. So wurden in den letzten Jahren verschiedene lineare monodisperse π -konjugierte Oligomere mit einer Länge um 10 nm hergestellt.^[1, 4] Die Erkundung weiterer diskreter funktioneller Supramoleküle endlicher Länge und definierter Struktur bleibt aber eine große präparative Herausforderung.

Zu den attraktivsten Bausteinen für supramolekulare Stäbe zählen Porphyrine, da sie viele vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, wie eine starre, planare Struktur, eine hohe Stabilität, eine intensive elektronische Absorption, eine starke Fluoreszenzemission, eine kleine HOMO-LUMO-Bandlücke und die Möglichkeit, durch Metallierung die optischen und Redoxeigenschaften flexibel einstellen zu können.^[5] In jüngsten Bemühungen zur Herstellung supramolekularer linearer Oligoporphyrine hat man sich zunehmend auf die Herstellung verschiedener molekularer Funktionseinheiten konzentriert.^[5, 6] Diese Studien werden oft durch geringe Löslichkeiten, schwierige Abtrennung und Reinigung der Produkte und ihre aufwändige Charakterisierung beeinträchtigt. Aus diesen Gründen sind hohe Löslichkeit, einfache Trennung und zuverlässige Charakterisierung der synthetisierten Oligoporphyrine von großer Wichtigkeit für den Entwurf größerer molekularer Systeme.

Die Ag^+ -vermittelte *meso-meso*-Kupplung von Zn^{II} -5,15-Diarylporphyrinen weist mehrere Vorteile auf:^[7, 8] 1) Die Regioselektivität der *meso-meso*-Kupplung ist recht hoch. 2) Die linearen Oligoporphyrine haben im Wesentlichen die gleiche, stabähnliche Form. 3) Die linearen Oligoporphyrine sind sehr gut löslich, vermutlich dank der orthogonalen Konformationen, die wegen der sterischen Hinderung bei Drehung um die *meso-meso*-Bindungen begünstigt sind. 4) Die Kupplungsprodukte können aufgrund der großen Unterschiede in ihren Molekülmassen recht einfach durch präparative Recycling-Gelpermeations(GPC)-HPLC voneinander getrennt werden. 5) Die Kupplungsprodukte haben immer noch zwei freie *meso*-Positionen, die für weitere Reaktionen verfügbar sind.

Im Folgenden berichten wir über die Synthese und die Charakterisierung von *meso-meso*-verknüpften Porphyrinoligomeren bis zum 128-mer, die nach unserer Kenntnis die längesten (ca. 106 nm) monodispersen, stabförmigen Moleküle sind, die bislang hergestellt wurden. In früheren Untersuchungen haben wir Zn^{II} -3,5-Di-*tert*-butylphenylporphyrin als Baueinheit verwendet, aber schon auf der Stufe des 8-mers traten ernste Löslichkeitsprobleme auf. Um diese zu umgehen, verwendeten wir das besser lösliche Zn^{II} -3,5-Dioctyloxyphenylporphyrin **Z1** (wir bezeichnen die *meso-meso*-verknüpften Zn^{II} -Oligoporphyrine mit **Zn**, wobei **n** die Zahl der Porphyrineinheiten angibt; Ar = 3,5-Dioctyloxyphenyl). Eine Kettenverlängerung kann durch Wiederholung der Dimerisierung (**Z1** → **Z2** → **Z4** → **Z8** → **Z16** → **Z32**) recht einfach erreicht werden. Die Ausbeuten der Dimerisierungsprodukte betrugen im Allgemeinen 20–30%, wobei 55–60% der Ausgangsverbindung zurückerhalten wurden. Die Kupplung