

- Nikolaeva, E. I. Grigoriev, S. A. Zavjalov, L. I. Trakhtenberg, *Chem. Vap. Deposition* **1997**, 3, 197–200; d) G. N. Gerasimov, E. L. Popova, E. V. Nikolaeva, S. N. Chvalun, E. I. Grigoriev, L. I. Trakhtenberg, V. I. Rozenberg, H. Hopf, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2179–2184; e) E. Popova, D. Antonov, E. Sergeeva, E. Vorontsov, A. Stash, V. Rozenberg, H. Hopf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1733–1737.
- [5] a) J. Lahann, D. Klee, H. Höcker, *Materialwiss. Werkstofftech.* **1999**, 30, 763–766; b) J. Lahann, D. Klee, H. Thelen, H. Bienert, D. Vorwerk, H. Höcker, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1999**, 10, 443–448.
- [6] a) R. Langer, *Pharm. Res.* **1997**, 14, 840–841; b) N. A. Pappas, R. Langer, *Science* **1994**, 263, 5154; c) J. P. Vacanti, R. Langer, *Lancet* **1999**, 354, 32–34, Suppl. 1.
- [7] J. Lahann, D. Klee, H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 441–444.
- [8] J. F. Waters, J. K. Sutter, M. A. B. Meador, L. J. Baldwin, M. A. Meador, *J. Polym. Sci. Part A* **1991**, 29, 1917–1924.
- [9] A. Cipiciani, F. Fringuelli, V. Mancini, O. Piermatti, F. Pizzo, R. Ruzziconi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3744–3747.
- [10] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3527–3533.
- [11] G. A. Olah, S. C. Narang, *Synthesis* **1978**, 9, 690–691.
- [12] F. A. Neugebauer, H. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 896–900.
- [13] F. Ragaini, *Organometallics* **1996**, 15, 3572–3578.
- [14] J. M. Landesberg, L. Katz, C. Olsen, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 930–936.
- [15] a) H. Des Abbayes, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 98–101; b) H. Alper, D. Des Roches, H. des Abbayes, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 41.
- [16] H. Allgeier, G. M. Siegel, R. C. Helgeson, E. Schmidt, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3782–3789.
- [17] Berechnet nach den Ergebnissen aus Lit. [10, 16].
- [18] J. Lahann, W. Plüster, D. Klee, H. Höcker, *Biomaterials*, im Druck.

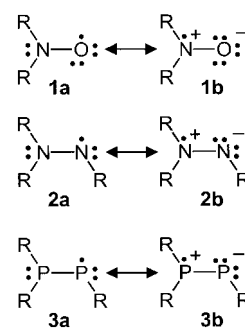
Die Isolierung eines langlebigen Diphosphanylradikals: das Phosphoranalagon eines Hydrazyls**

Sandra Loss, Alessandra Magistrato, Laurent Cataldo, Stefan Hoffmann, Michel Geoffroy,*
Ursula Röthlisberger und Hansjörg Grützmacher*

Trotz der enormen Bedeutung, die Radikale in chemischen Reaktionen und biologischen Prozessen spielen, konnten bisher nur wenige freie Radikale isoliert werden.^[1, 2] Bemerkenswerte Ausnahmen sind Nitroxide **1** und Hydrazyle **2**, in denen das ungepaarte Elektron an einem Stickstoffzentrum

lokalisiert ist.^[3] Diese stabilen Radikale, umschrieben durch die jeweiligen Resonanzstrukturen **a** und **b** (Schema 1), finden vielfältige Anwendungen als Kontrastmittel, als molekulare Indikatoren und als Reportermoleküle für dynamische Phänomene (Spin Labels).^[4] Bei der Herstellung von Radikalen, in denen das Elektron an einem Phosphorzentrum lokalisiert ist, wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen.^[5–9] Das ausschließlich vorkommende Isotop ³¹P dieses Elements mit einem Kernspin von 1/2 verursacht wesentlich größere Hyperfeinkopplungen als das häufigste Stickstoffisotop ¹⁴N. Diese Eigenschaft ist für Spin-Labeling-Experimente besonders interessant, da die Orientierungsabhängigkeit (Anisotropie) der ³¹P-Hyperfeinkopplung das Studium schnellerer Molekülbewegungen zulassen sollte, als dieses mit Nitroxiden **1** oder Hydrazylen **2** möglich wäre. Wir berichten hier über die Synthese und die Isolierung eines Phosphoranalogs **3** von Hydrazylen **2** und zeigen, dass die Anisotropie der Hyperfeinkopplung in der Tat sehr groß ist.

Unser Syntheseweg beginnt bei dem Phosphoniumsalz [Mes*MeP=PMes*]⁺(O₃SCF₃)[–] **4** (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂), das eine starke P-P-Doppelbindung enthält.^[10] Ein Cyclovoltammogramm (Abbildung 1) zeigt, dass **4** in zwei aufeinander folgenden Einelektronenschritten bei Potentialen ($E_{1/2}^1 = -0.37$ V, $E_{1/2}^2 = -1.23$ V vs. Ag/AgCl) reduziert werden kann, die etwa 1 V niedriger sind als die gewöhnlicher Phosphoniumsalze.^[11] Der erste Schritt entspricht der Reduktion zum Diphosphanylradikal [Mes*MeP–PMes*]• **7** und der zweite der Bildung des Phosphanylphosphids [Mes*MeP–PMes*][–] **8**.



Schema 1. Resonanzstrukturen **a** und **b** von Nitroxiden **1**, Hydrazylen **2** und Diphosphanylen **3**.

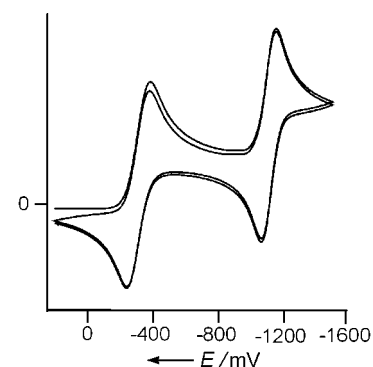


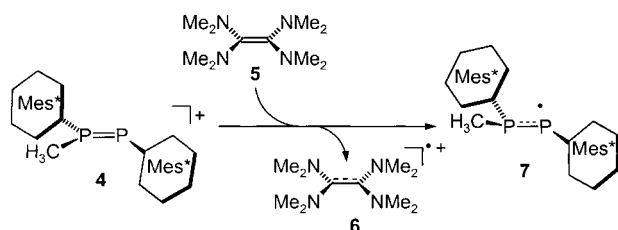
Abbildung 1. Cyclovoltammogramm einer ca. 10^{–4} M Lösung von **4** in Acetonitril mit 0.1 mol L^{–1} nBu₄NPF₆ als Elektrolyten. Potentiale vs. Ag/AgCl, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{–1}.

Die Leichtigkeit, mit der **4** reduziert werden kann, legte die chemische Synthese des Radikals **7** durch eine einfache Elektronentransferreaktion mit Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDE) **5** als Elektronendonator ($E_{1/2}(\text{TDE}^{+}/\text{TDE}) \approx -0.55$ V vs. Ag/AgCl)^[12] nahe (Schema 2). An der Phasengrenze zwischen der gelben Acetonitrillösung von **4** und der

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, S. Loss, A. Magistrato, S. Hoffmann, Prof. Dr. U. Röthlisberger
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-10-90
E-mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

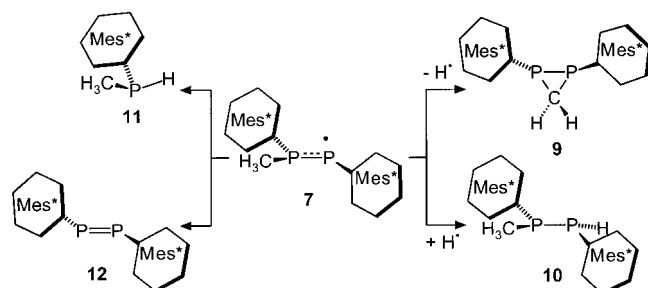
Prof. Dr. M. Geoffroy, L. Cataldo
Département de Chimie Physique
Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-329-6102
E-mail: geoffroy@sc2a.unige.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.



Schema 2. Synthese des Radikals 7.

farblosen, darüber geschichteten Lösung von **5** entsteht sofort eine grüne Zone. Gleichzeitig tritt die charakteristische rote Farbe des stabilen Radikalkations TDE⁺⁺ **6** auf. Zusätzlich scheiden sich orangefarbene Kristalle an der Gefäßwand ab, die nach dreiminütiger Reaktionszeit abfiltriert wurden. Das Radikal **7** löst sich in *n*-Hexan mit intensiv grüner Farbe (UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 668 \text{ nm}$). Das ESR-Spektrum dieser Lösung zeigt ein einfaches Vierlinienmuster, das durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden nichtäquivalenten ³¹P-Kernen hervorgerufen wird und **7** als ein Diphosphanylradikal ausweist.^[6, 7] Eine magnetische Messung an Kristallen von **7** ergab, dass das Radikal zu ca. 90 % monomer vorliegt und die Kristalle durch eingelagertes Lösungsmittel (MeCN) verunreinigt sind. Kristalle von **7** sind unterhalb von -30°C mindestens einige Wochen stabil. Bei Raumtemperatur zerfällt sich **7** sowohl im festen Zustand als auch in *n*-Hexan ($t_{1/2} \approx 90 \text{ min}$ bei $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), was anhand des Verblasens der grünen Farbe verfolgt werden kann. Die Zersetzungsprodukte sind in Schema 3 aufgeführt. Das Diphosphi-



Schema 3. Zersetzung des Radikals 7.

ran **9**^[10] (ca. 30 %) und das Diphosphan **10**^[13] (ca. 43 %) entstehen formal durch Disproportionierung, das Phosphan **11**^[14] (ca. 17 %) und das Diphosphan **12**^[15] (ca. 10 %) durch Spaltung der P-P-Bindung und anschließende Dimerisierung (**12**).

Bisher erhielten wir keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle von **7**. Jedoch ließ die Kombination von Festkörper-ESR-Experimenten mit theoretischen Methoden eine eindeutige Strukturbestimmung zu. Das Diphosphanyl **7** kann in das Gitter von Einkristallen des Diphosphans Mes*MeP–PMes*Me **13**^[10] eingelagert werden. Während Kristalle aus reinem **13** gelb sind, nehmen sie nach Einlagerung von **7** eine tiefgrüne Farbe an. Diese Kristalle können bei Raumtemperatur aufbewahrt und auch an Luft gehandhabt werden. Die Winkelabhängigkeit der ESR-Signale eines solchen Kristalls zeigt, dass die paramagnetische

Spezies **7** wirklich eingelagert wurde ($g_{\text{gemittelt}} = 2.008$). Aufgrund der Symmetrie des Gastgitters liegt **7** in zwei magnetisch unterschiedlichen Orientierungen vor, von denen jede ein Signalmuster aus vier Linien gibt (Abbildung 2). Die aus

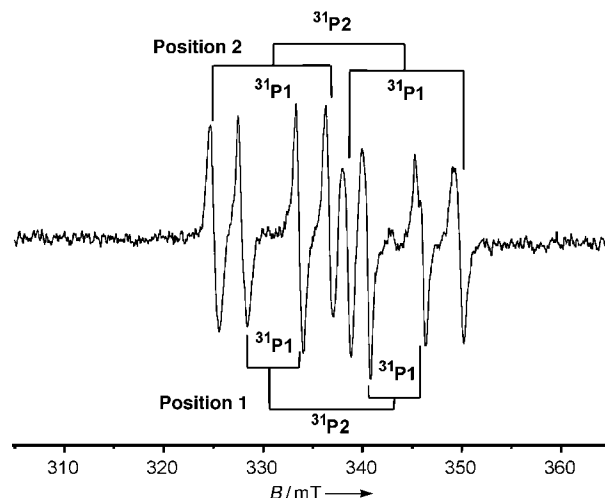


Abbildung 2. ESR-Spektrum eines Einkristalls von Mes*MeP–PMes*Me **13**, in den Mes*MeP–PMes*Me **7** eingelagert wurde. Wegen der Kristallsymmetrie liegt das Radikal in zwei magnetisch nichtäquivalenten Orientierungen vor (Positionen 1 und 2).

dem Spektrum ermittelten anisotropen ³¹P-Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Ein Vergleich mit den atomaren Konstanten^[16] zeigt, dass das ungepaarte Elektron im Wesentlichen in p-Orbitalen der Phosphorzentren lokalisiert

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete anisotrope Hyperfeinkopplungskonstanten τ_1 – τ_3 [MHz] sowie die Spindichte ρ_p . Der Mittelwert des g -Tensors beträgt 2.008.

Atom	ρ_p [%]	τ_1	τ_2	τ_3
P1 in 7	62 ^[a]	–243	–214	457
P2 in 7	15 ^[a]	–64	–48	113
P1 (ber.)	74	–233	–222	456
P2 (ber.)	15	–73	–60	133

[a] Ermittelt durch Vergleich mit atomaren Kopplungskonstanten.

siert ist, wobei an P1 eine größere Spindichte als an P2 auftritt. Die isotropen Kopplungen ($A_{\text{iso}}(\text{P1}) = 250 \text{ MHz}$, $A_{\text{iso}}(\text{P2}) = 390 \text{ MHz}$) deuten darauf hin, dass der s-Charakter des spintragenden Orbitals klein ist: $\rho_s(\text{P1}) = 0.019$, $\rho_s(\text{P2}) = 0.029$. Das vollständige Molekül **7** wurde mit dem Amsterdam-Dichtefunktional-Programmpaket (ADF 2.3) geometrieoptimiert,^[17, 18] die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. In Abbildung 3 ist die berechnete Struktur gezeigt, über die eine graphische Darstellung der Spindichte gelegt wurde. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten anisotropen Kopplungskonstanten ist exzellent. Insbesondere der experimentell bestimmte Winkel ($\xi_{\text{exp}} = 25^\circ$) zwischen den beiden „parallelen“ ³¹P-Eigenvektoren ist nahe dem berechneten ($\xi_{\text{ber.}} = 22.4^\circ$).

In welcher Beziehung steht nun die Struktur von **7** zu der des prominenten 1,2-Diphenylpicrylhydrazyls (DPPH)? In diesem Stickstoffradikal beträgt der Winkel ξ 13° , die N-N-

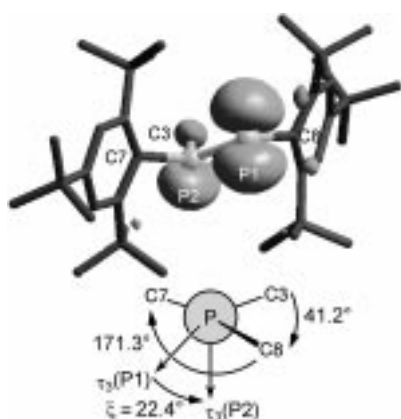


Abbildung 3. Geometrieoptimierte Struktur von **7** und graphische Darstellung der Spindichteverteilung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.18, P1-C8 1.89, P2-C3 1.88, P2-C7 1.89; P2-P1-C8 96.1, C3-P2-P1 115.3, C7-P2-P1 105.9, C3-P2-C7 116.3.

Bindungslänge liegt zwischen der einer Einfach- und der einer Doppelbindung (Bindungsordnung 1.5), und das dreifach koordinierte Stickstoffzentrum liegt in einer planaren Koordinationssphäre. Im Unterschied dazu ist die P-P-Bindung in **7** fast so lang (2.18 Å) wie eine P-P-Einfachbindung (ca. 2.22 Å), und das Phosphorzentrum P2 ist pyramidal umgeben. Bemerkenswerterweise entspricht die Summe Σ der Bindungswinkel an P2 ($\Sigma(P2) = 337.5^\circ$) recht genau der Mitte zwischen derjenigen, die für ein planares Phosphorzentrum wie das in **4** ($\Sigma(P2) = 360^\circ$) und für ein „normal“ pyramidalisiertes Phosphorzentrum in ähnlicher Umgebung wie das in **13** ($\Sigma(P) = 315.9^\circ$) bestimmt wurde. Die Winkelsumme $\Sigma(P2)$ stimmt gut mit der Winkelsumme in den Niecke-Singulett-Diradikalen 1,3-Diphosphacylobutan-2,4-diyl [RPCR¹]₂ ($\Sigma(P) = 337-341^\circ$)^[19] überein, und wie in diesen, kann ein gewisses Ausmaß an π -Donation vom Phosphorzentrum, hier P2, zum elektronenarmen Zentrum, hier P1, angenommen werden. Die Struktureigenschaften von **7** bedingen eine ausgeprägte Spinlokalisierung auf P1, während im Stickstoffanalogon DPPH das ungepaarte Elektron nahezu gleichmäßig über beide Stickstoffzentren delokalisiert ist. Wie erwartet ist die ESR-Anisotropie von **7** wesentlich stärker ausgeprägt als die der Hydrazyle. Für **7** sind die Übergänge bei niedrigem und hohem Feld 42 mT voneinander getrennt, wenn das Magnetfeld H_0 in Richtung des magnetischen $3p_z$ -Orbitals von P1 orientiert ist, und nur 13 mT, wenn H_0 senkrecht dazu steht. Die damit verbundene Anisotropie (820 MHz) – man vergleiche hiermit die viel kleineren Anisotropien von DPPH (230 MHz) oder von Nitroxiden (150 MHz) – zeigt, dass Diphosphanylradikale sehr gut für das Studium schneller Molekularbewegungen geeignet wären.

Freie Diphosphanylradikale sind viel stabiler als bisher angenommen wurde und können isoliert werden. Die Aufklärung ihrer prinzipiellen strukturellen und physikalischen Eigenschaften und ihrer Zersetzungswege wird helfen, andere Substitutionsmuster zu entwerfen, mit dem Ziel, noch stabilere Radikale des Typs [RR¹P–PR²][•] zu erhalten.

Eingegangen am 8. September 2000 [Z15781]

- [1] A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomsen, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, New York, **1968**.
- [2] „Spin Labeling“: L. J. Berliner, *Biological Magnetic Resonance*, Vol. 14, Plenum, New York, **1998**.
- [3] S. F. Nelsen in *Free Radicals*, Vol. 2 (Hrsg.: J. Kochi), Wiley, New York, **1973**.
- [4] G. Chachaty, C. Mathieu, A. Mercier, P. Tordo, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, 36, 46.
- [5] Langlebige (R₂N)₂P[•]-Radikale in Lösung: M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2428.
- [6] Nachweis von Diphosphanylen R₂PPR[•] in Lösung: a) B. Cetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 609; b) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Watanabe, *Chem. Lett.* **1983**, 585.
- [7] Nachweis von Diphosphanylen R₂PPR[•] im Gastgitter von bestrahlten Mes[•]P=PMe₃-Kristallen: a) M. Cattani-Loriente, M. Geoffroy, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1498; b) M. Geoffroy, *Recent Res. Devel. Phys. Chem.* **1998**, 2, 311.
- [8] Über ein in Lösung stabiles Radikalanion von *p*-Phosphachinon berichteten: S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 340.
- [9] Ein bei Raumtemperatur stabiles 1,3-Diphosphaaallylradikal wurde beschrieben: Y. Canac, A. Bacereido, W. W. Schoeller, D. Gimes, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7579.
- [10] S. Loss, C. Widauer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3546; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3329.
- [11] V. L. Pardini, L. Roullier, J. H. P. Utley, A. Webber, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 1520.
- [12] K. Kuwata, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2197.
- [13] D. J. Brauer, F. Bitterer, F. Dörrenbach, G. Hessler, O. Stelzer, C. Krüger, F. Lutz, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1183.
- [14] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1801.
- [15] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4597.
- [16] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, 30, 577.
- [17] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
- [18] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
- [19] a) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 555; b) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3028.

Elektronentransferdynamik von adsorbiertem Cytochrom *c* auf selbstorganisierten Monoschichten – eine Untersuchung mit zeitaufgelöster oberflächenverstärkter Resonanz-Raman-Spektroskopie**

Daniel H. Murgida und Peter Hildebrandt*

Selbstorganisierte Monoschichten (self assembled monolayer, SAM) aus Alkanthiolderivaten eröffnen vielfältige Möglichkeiten zur Immobilisierung von Redoxproteinen auf

[*] Prof. P. Hildebrandt, D. H. Murgida
Max-Planck-Institut für Strahlchemie
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-3951
E-mail: hildebrandt@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung gefördert.