

Aufgrund der schlechten Qualität des Röntgendiffraktogramms von **2** ist eine Rietveld-Analyse nicht möglich. Bei ähnlichen Verbindungen wie **1**, z. B. Bis(trichlorsilyl)benzyl-Verbindungen, wird eine Packung der molekularen Bausteine basierend auf π - π -Wechselwirkungen vorgeschlagen.^[12] Wie durch Kristall-Engineering gezeigt wurde, können jedoch Halogen-Halogen-Wechselwirkungen eine ebenso wichtige Rolle spielen.^[20]

Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit, Chlorsilane unter Nutzung eines molekularen Festkörpers als Gerüst zu hydrolysieren und zu polykondensieren. Dies führt zur Bildung von hochorganisierten, kovalent gebundenen Feststoffen. Der Polykondensationsgrad ist ähnlich hoch wie der von Materialien, die durch den üblichen Sol-Gel-Prozess hergestellt werden.^[21] Bemerkenswerterweise wurde der hohe Anteil an Si-O-Si-Einheiten ohne jegliche „Amorphisierung“ erreicht. Die Entstehung des Festkörpers ist nicht mit der Bildung von Aggregaten oder Kolloiden, wie sie als Zwischenprodukte beim Sol-Gel-Prozess auftreten, verbunden.^[7] Schlussfolgernd kann man sagen, dass durch die beschriebene Methode die Herstellung von kristallinen Hybrid-Materialien auf Silicatbasis ohne Zusatz von Lösungsmittel oder Katalysator durch direkte hydrolytische Polykondensation in einem Festkörper möglich ist.

Experimentelles

Die Synthese von **1** erfolgte nach Literaturangaben.^[12] Auch die Vorbereitung der Zellen erfolgte nach Literaturangaben,^[10] allerdings wurden die Zellen nicht mit einem Polymer beschichtet. Die optischen Eigenschaften des Materials wurden mit einem Laborlux-12POL-S-Polarisationsmikroskop gemessen und Bilder mit einer Leika-Kamera (MPSS28) aufgenommen. Die Doppelbrechung wurde nach $\Delta l = \Delta n d$ ermittelt, wobei Δl die Differenz der optischen Weglänge und d der Zelldurchmesser ist. Δl wurde mithilfe eines Berek-Kompensators gemessen. ²⁹Si-NMR-Spektren wurden mit einem AM300-Spektrometer der Firma Bruker bei 59.620 MHz aufgenommen (Aufnahmezeit: 10 s, Kontaktzeit: 2 ms, Scans: 7400, Rotationsgeschwindigkeit: 5000 Hz, Standard: TMS). Elementaranalysen wurden vom „Service Central de Microanalyse de CNRS“ in Vernaion (Frankreich) durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem 2D-Detektor mit rotierender Anode aufgenommen (Cu α -Strahlung; $\lambda = 1.542$ Å). Die Proben wurden in einem Achatmörser in Stickstoffatmosphäre zerkleinert und in eine Lindeman-Kapillare mit 1 mm Durchmesser und 8 mm Länge gefüllt. Für die Bildplatte wurde eine Aufnahmezeit von 3600 bis 7200 Sekunden eingestellt (Abstand zwischen Quelle und Detektor entsprach 150 mm; Plattendurchmesser 300 mm).

1: ²⁹Si-CP-MAS-NMR: $\delta = 8.06$; Schmelzpunkt: 151.5 °C.

2: ²⁹Si-CP-MAS-NMR: $\delta = -50.8(\text{T}^1)$; $-59.5(\text{T}^2)$; $-68.8(\text{T}^3)$. Die CP-MAS-Spektroskopie war nicht immer quantitativ, jedoch zeigen Einzelimpulsversuche mit alkylenverbrückten Polysilsesquioxanen wie **2** keine nennenswerten Abweichungen der relativen Signalintensität im Vergleich zu den entsprechenden CP-MAS-Spektren.^[21,22]

Elementaranalyse (%): ber. für O_{1.5}SiCH₂(C₆H₄)₂CH₂SiO_{1.5}: C 59.1, H 4.2, Cl 0; gef.: C 55.2, H 4.9, Cl 0.66.

Eingegangen am 19. Februar 2001 [Z16637]

- [1] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.
 [2] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
 [3] J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau in *Chemistry of Advanced Materials: An Overview* (Hrsg.: L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith), VCH, New York, **1998**.

- [4] P. Judenstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
 [5] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1376.
 [6] R. J. P. Corriu, *Polyhedron* **1998**, *17*, 925.
 [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston, **1990**.
 [8] B. Boury, R. J. P. Corriu, P. Delord, M. Nobili, V. Le Strat, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3172.
 [9] B. Boury, R. J. P. Corriu, P. Delord, V. Le Strat, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *265*, 41.
 [10] F. Ben, B. Boury, R. J. P. Corriu, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3249.
 [11] R. A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 94.
 [12] M. Motevalli, D. Li Ou, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 35.
 [13] K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025.
 [14] V. Ramamurthy, K. Venikatesan, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 433.
 [15] J. Kato, K. Nakamura, S. Yamasaki, K. Tokushige, T. Amano, *J. Polym. Sci. Part A* **1989**, *27*, 1853.
 [16] G. Adler, *Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *93*, 1.
 [17] G. Wegner, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 443.
 [18] M. Nakanishi, M. Hasegawa, Y. Sasada, *J. Polym. Sci. Part A* **1972**, *10*, 1537.
 [19] C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, **1960**.
 [20] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
 [21] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeyre, H. P. Mutin, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2707.
 [22] H. W. Oviatt, K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 943.

Doppelte Photoionisation von Dimethylaminobenzonitril in Lösung: ein Dreiquantenprozess mit chemischem Zwischenschritt**

Martin Goez* und Valentin Zubarev

Wegen der großen Bedeutung des hydratisierten Elektrons e_{aq}^- für chemische und biologische Prozesse ist die Photoionisation in Lösung ein faszinierender Untersuchungsgegenstand.^[1] Bei Wellenlängen oberhalb etwa 300 nm wird im Allgemeinen mehr als ein Photon benötigt, um ein Elektron aus einem stabilen Molekül herauszuschlagen. Dies erfolgt normalerweise durch zwei direkt aufeinander folgende Absorptionsschritte, wobei das zweite Photon einen elektronisch angeregten Zustand des Substrats ionisiert.

Wie wir kürzlich gezeigt haben, kann der Einschub eines Elektronenübertragungsschrittes zwischen den beiden Absorptionsprozessen eine Zweiphotonenionisation wesentlich erleichtern.^[2] Bei dieser Variante ionisiert das zweite Photon das Radikalanion, welches aus der Elektronentransferlösung des angeregten Substrates resultiert. Die bisherigen experimentellen Befunde scheinen darauf hinzuweisen, dass zumindest für aromatische Ketone und Chinone der tatsäch-

[*] Prof. Dr. M. Goez, Dr. V. Zubarev
 Fachbereich Chemie
 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
 Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle/Saale (Deutschland)
 Fax: (+49) 345-55-27-657
 E-mail: goez@chemie.uni-halle.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung gefördert.

liche Photoionisationsschritt für das Radikalanion intrinsisch um mindestens eine Größenordnung effizienter ist als für den angeregten $n\pi^*$ -Triplettzustand.^[2d, 3]

Bisher wurde für diese mechanistische Variante nur die intermolekulare Löschung herangezogen. Wenn beide Absorptionsschritte während desselben Laserblitzes erfolgen sollen, d. h. typischerweise innerhalb weniger Nanosekunden, stellt dies erhebliche Anforderungen an das chemische System: Selbst im Fall eines diffusionskontrollierten Elektronentransfers müssen noch unverhältnismäßig hohe Löscherkonzentrationen eingesetzt werden.^[2d] Die Verwendung einer intramolekularen Ladungsübertragung (intramolecular charge transfer, ICT) ist ein offensichtlicher Ansatz, um diese Schwierigkeit zu überwinden. Auf der Basis der voranstehend erwähnten experimentellen Befunde würde man erwarten, dass die Photoionisation eines angeregten Zustandes umso leichter ist, je stärker sein CT-Charakter ist.

Dimethylaminobenzonitril (DMABN) ist eine klassische ICT-Verbindung in Bezug auf ihren ersten angeregten Singulettzustand. Für den niedrigsten Triplettzustand T_1 ist die Situation allerdings weniger eindeutig. Aus einer Analyse seiner Deaktivierungskanäle^[4] und aus dem Fehlen einer deutlichen Volumenveränderung in Experimenten mit laser-induzierter optoakustischer Spektroskopie^[5] wurde gefolgert, dass T_1 keinen ausgeprägten CT-Charakter besitzt. Dagegen deuten die Ergebnisse zeitauflösender Infrarotmessungen darauf hin, dass in T_1 eine nennenswerte negative Ladung auf der Cyangruppe lokalisiert ist, und es wurde vorgeschlagen, dass es zwei eng benachbarte Triplettzustände, einen mit und einen ohne CT-Charakter, geben könnte, zwischen denen ein Gleichgewicht besteht.^[6]

DMABN kann in Lösung mit Licht der Wellenlängen 266 und 308 nm photoionisiert werden; aus einer quadratischen Intensitätsabhängigkeit der Ausbeute an e_{aq}^- bei niedrigen Lichtstärken wurde geschlossen, dass dies durch einen konsekutiven Zweiphotonenprozess erfolgt.^[4, 7] Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war unsere Beobachtung – als wir versuchten, die absoluten Quantenausbeuten dieser Photoionisation zu bestimmen, um Anhaltspunkte über den CT-Charakter des T_1 zu erhalten –, dass diese Photoreaktion erheblich komplexer sein muss als bisher angenommen.

Weil DMABN kaum wasserlöslich ist, führten wir die meisten Messungen in mizellaren Lösungen (Natriumdodecylsulfat, SDS) bei neutralem pH-Wert der wässrigen Phase durch. Diese mikroheterogene Umgebung hat auch den positiven Nebeneffekt einer erheblichen Verlangsamung der Ladungskombination; verglichen mit einer homogenen Phase (Wasser/Methanol) beobachteten wir typischerweise eine Verlängerung der Lebensdauer von e_{aq}^- um eine Größenordnung. Die Lösungen waren entgast, und Sauerstoff wurde ausgeschlossen. Es wurden Laserblitzlichtphotolysen auf einer Nanosekundenzeitskala (Excimerlaser und/oder Nd:YAG-Laser) mit UV/Vis-Detektion durchgeführt. Unser experimenteller Aufbau^[2b] erlaubt Ein- und Zweipulsexperimente (d. h. Zweifarbenexperimente).

Durch Abfangexperimente mit N_2O wurde sichergestellt, dass in unserem System bei 830 nm keine andere Spezies neben e_{aq}^- absorbiert. Die experimentell beobachtete Absorption bei dieser Wellenlänge liefert daher direkt die Elektro-

nenkonzentration.^[8] Abbildung 1a zeigt die Abhängigkeit dieser Konzentration (relativ zur Ausgangskonzentration c_0 von DMABN) von der Laserintensität in einem Einpulsexperiment mit Licht der Wellenlänge 308 nm. Das überraschende Ergebnis ist, dass ein Substratmolekül ganz offenkundig zwei Elektronen liefert.

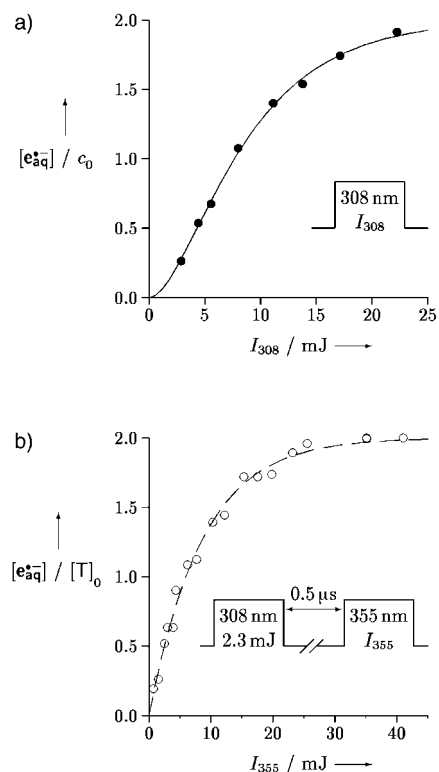


Abbildung 1. Photoionisation von Dimethylaminobenzonitril (2.7×10^{-5} M) in wässriger SDS-Lösung (0.031 M). Die verwendeten Pulssequenzen sind als Einschübe gezeigt. Die Pulsbreiten betragen ca. 20 ns für die Anregung bei 308 nm und ca. 5 ns für die Anregung bei 355 nm. Dargestellt sind die Konzentrationen des hydratisierten Elektrons $[e_{aq}^-]$ relativ zur Ausgangskonzentration an Dimethylaminobenzonitril c_0 im Einpulsexperiment (a) und relativ zur Ausgangskonzentration des Triplets $[T]_0$ im Zweipulsexperiment (b) jeweils in Abhängigkeit von der Laserintensität I_{308} bzw. I_{355} . Die Fitkurven sind im Text erklärt.

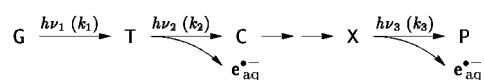
Bei niedrigen Lichtstärken, wo die Photoionisation vernachlässigbar ist, erhalten wir unter unseren experimentellen Bedingungen ein transientes Spektrum, welches mit dem in Lit. [9] für den niedrigsten Triplettzustand T_1 von DMABN angegeben bis auf eine Rotverschiebung um etwa 30 nm identisch ist, welche wir der unterschiedlichen Polarität in unserem Fall (wässrige mizellare Umgebung gegenüber Ethanol) zuschreiben. Der Triplettzustand hat unter diesen Umständen eine Halbwertslebensdauer von 90 μ s. Mit wachsender Laserleistung nimmt sein Signal (Absorptionsmaximum 390 nm, welches nicht durch Banden anderer Spezies verdeckt wird) zunächst zu und dann wieder ab, was zeigt, dass T_1 von DMABN der angeregte Zustand ist, welcher der Photoionisation vorgelagert ist.

Um weitere Informationen über die Photoionisation zu erhalten, führten wir Zweipulsexperimente durch. Der erste Puls, mit 308 nm, wurde soweit abgeschwächt, dass er nur eine sehr kleine Elektronenmenge (ungefähr 1 % von c_0) gab, aber

eine nennenswerte Menge an Triplett-DMABN. Mit dem bekannten Extinktionskoeffizienten^[9] des Triplets am Absorptionsmaximum wurde für die absolute Konzentration $[T]_0$ ein Wert von etwa $0.12 c_0$ berechnet. Nach einer Verzögerung von 500 ns folgte ein zweiter Puls, diesmal mit 355 nm. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption von DMABN etwa vierzigmal kleiner als bei 308 nm. Durch Kontrollexperimente wurde sichergestellt, dass im Einpulsperiment mit 355 nm selbst bei der höchsten verfügbaren Laserleistung nur eine vernachlässigbare Menge an e_{aq}^{*-} erhalten wird. Mit dem Zweipulsperiment lässt sich dagegen eine vollständige Umwandlung des Triplets in e_{aq}^{*-} erreichen. Abbildung 1b stellt die Abhängigkeit der Elektronenausbeute, diesmal relativ zu $[T]_0$, von der Intensität des zweiten Pulses dar. Es lässt sich klar erkennen, dass ein Molekül im Triplettzustand letztendlich zwei Elektronen liefert, was in Einklang mit den Ergebnissen des Einpulsperimentes der Abbildung 1a steht.

Bei den verwendeten Wellenlängen ist eine direkte Freisetzung von zwei Elektronen aus Triplett-DMABN sehr unwahrscheinlich, weil dies zu einer chemischen Spezies mit recht hohem Energiegehalt (einem Dikation) führen würde. Wesentlich vernünftiger ist die Annahme zweier aufeinander folgender Ionisationen mit einem zwischengeschalteten chemischen Schritt, wobei das erste Elektron aus dem Triplett stammt und das zweite aus einem anderen Intermediat, welches durch eine sekundäre chemische Umwandlung des bei der Triplettionisation gebildeten Radikalkations entsteht. Diese chemische Umwandlung des Radikalkations zu einer ionisierbaren Spezies muss auf der Zeitskala der Laserpulse schnell sein, da andernfalls keine vollständige Ionisation, wie sie sowohl in den Einpuls- als auch den Zweipulsperimenten gefunden wird, auftreten könnte; daher würde man auch nicht erwarten, dass das Radikalkation in unseren Experimenten beobachtbar ist, sondern nur seine Folgespezies. Spektren, die bei mäßigen Lichtintensitäten in N_2O -gesättigter Lösung (zum Abfangen des Elektrons) aufgenommen wurden, zeigten in der Tat das Auftreten zweier anderer transientser Spezies neben dem Triplett mit Absorptionsmaxima bei 370 bzw. 495 nm. Aufgrund der Intensitätsabhängigkeit muss ersteres zu einem ionisierbaren Intermediat gehören und letzteres zum endgültigen Photoprodukt. Die Gesamtreaktion verläuft daher nach Schema 1, wobei G, T, C, X und P Grundzustand, Triplett, (unbeobachtbares) Radikalkation, sekundäre ionisierbare Spezies bzw. Endprodukt bedeuten.

Die drei Photoreaktionen lassen sich als Prozesse erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 beschreiben, weil in unseren Experimenten optisch dünne Lösungen verwendet werden. Da C in den kinetischen Gleichungen weggelassen werden kann, spielt die tatsächliche Form des ionisierenden Pulses keine Rolle, und die Elektronenausbeute wird vollständig durch seine Gesamtintensität I bestimmt, wobei die Konstanten k_1 bis k_3 die Dimension einer



Schema 1. Bruttoreaktionsablauf der Photoionisation. Zur Erklärung der Symbole siehe Text.

reziproken Energie haben.^[2d] Das Ergebnis für das Zweipulsperiment, d. h. die Elektronenkonzentration $[e_{aq}^{*-}]$ relativ zur Konzentration $[T]_0$ des Triplets nach dem ersten Puls, ist gegeben durch Gleichung (1).

$$\frac{[e_{aq}^{*-}]}{[T]_0} = 2 - \frac{(2k_3 - k_2) \exp(-k_2 I) - k_2 \exp(-k_3 I)}{k_2 - k_3} \quad (1)$$

Eine Anpassung der Gleichung (1) an die Daten ist in Abbildung 1b gezeigt. Sie ist sehr gut konditioniert; die Anfangssteigung der Kurve wird ausschließlich durch k_2 bestimmt. Aus jeder der Konstanten k_i lässt sich die Quantenausbeute ϕ_{ion} der zugehörigen Photoionisation berechnen, wenn der absolute Extinktionskoeffizient bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} bekannt ist.^[2d] Für Triplett-DMABN wurde ϵ bei λ_{exc} aus dem Literaturwert^[9] für ϵ_{max} und dem Spektrum bei ausreichend niedrigen Laserintensitäten, wo die Photoionisation vernachlässigbar ist, erhalten. Der Extinktionskoeffizient von X bei λ_{exc} folgte aus seiner beobachteten Extinktion und Konzentration, welche bestimmt wurde, indem es vollständig in e_{aq}^{*-} umgewandelt wurde. Mit diesen Daten ergibt sich ein Wert von 0.48 für ϕ_{ion} von Triplett-DMABN bei 355 nm. Die sehr große Effizienz dieser Ionisation scheint auf einen erheblichen CT-Charakter des DMABN-Triplets hinzudeuten, was die aus transienten Infrarotmessungen gezogenen Schlussfolgerungen^[6] untermauern würde. Für die Ionisation von X erhält man eine Quantenausbeute von 0.13.

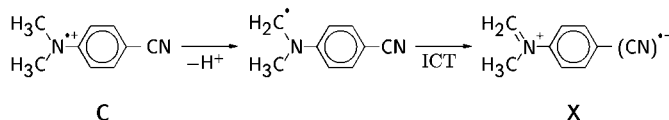
Auf der Basis von Schema 1 lässt sich auch für die Intensitätsabhängigkeit im Einpulsperiment ein Ausdruck in geschlossener Form herleiten [Gl. (2)].

$$\frac{[e_{aq}^{*-}]}{c_0} = 2 + \frac{k_2(k_1 - 2k_3)}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)} \exp(-k_1 I) - \frac{k_1(k_2 - 2k_3)}{(k_1 - k_2)(k_2 - k_3)} \cdot \exp(-k_2 I) - \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \exp(-k_3 I) \quad (2)$$

Eine Anpassung von Gleichung (2) an die Daten (vgl. Abbildung 1a) erwies sich aufgrund einer ausgeprägten Kreuzkorrelation der Parameter als wesentlich weniger gut konditioniert, ergab aber ähnliche Quantenausbeuten ϕ_{ion} wie im Zweipulsperiment. Wenn ausschließlich niedrige Lichtintensitäten verwendet werden, wie in früheren Experimenten,^[4, 7] kann der Mechanismus von Schema 1 von dem einer normalen Zweiphotonenionisation nicht unterschieden werden: Unter diesen Bedingungen findet man in beiden Fällen eine quadratische Intensitätsabhängigkeit der Elektronenausbeute, weil $(k_1 k_2) I^2 / 2$ der erste nichtverschwindende Term der jeweiligen Reihenentwicklung (von Gleichung (2) bzw. von Gleichung (7) in Lit. [2d]) ist. Der identische Koeffizient von I^2 spiegelt die chemisch gesehen selbstverständliche Tatsache wider, dass bei niedrigen Lichtintensitäten die Photoionisation von X, einem späten Intermediat der Reaktionsfolge von Schema 1, vernachlässigbar ist, wogegen diese bei hohen Lichtintensitäten genauso viel zur Elektronenausbeute beiträgt wie die Photoionisation des Triplets, einem frühen Intermediat.

Schließlich wenden wir uns der interessanten Frage zu, welche Spezies X im letzten Schritt der Reaktion ionisiert wird. Aus den in dieser Arbeit präsentierten Befunden und dem Vergleich mit verwandten *intermolekularen* Photoioni-

sationen unter Beteiligung aliphatischer Amine^[2b] schließen wir, dass die Reaktion $C \rightarrow X$ so verläuft, wie in Schema 2 gezeigt. Das primäre Ergebnis der Photoionisation des ICT-Tripletts muss das stickstoffzentrierte Radikalkation von



Schema 2. Chemische Zwischenschritte bei der Photoionisation von DMABN.

DMABN sein.^[10] Es ist bekannt, dass solche Aminiumradikalkationen leicht am α -Kohlenstoffatom deprotoniert werden, was α -Aminoalkylradikale ergibt,^[11] und dass letztere stark reduzierende Spezies sind.^[12] Die Benzonitrilradikalanioneneinheit, die schon im ladungstrennten Triplet enthalten war, wird somit durch einen anderen ICT-Prozess regeneriert und steht dann für eine zweite Photoionisation zur Verfügung. Dieser Mechanismus wird durch zwei experimentelle Beobachtungen gestützt. Erstens findet man in Wasser/Alkohol-Gemischen statt einer mizellaren Umgebung eine leichte pH-Abhängigkeit: Bei pH 12 werden noch zwei Elektronen pro Molekül DMABN gebildet, aber bei pH 6, wo man erwarten würde, dass die Deprotonierung von C langsamer ist, wird dieser Grenzwert nicht mehr ganz erreicht, was darauf hinweist, dass die Deprotonierung geschwindigkeitsbestimmend wird. Zweitens erhält man mit *para*-Aminobenzonitril, wo diese spezielle Deprotonierung nicht mehr möglich ist, in der Tat nur ein Elektron aus einem Substratmolekül (siehe hierzu auch Lit. [10]).

Eingegangen am 20. Februar 2001 [Z16649]

- [1] Siehe z. B.: a) G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, C.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, 385, 239–240; b) H. Schindelin, C. Kisker, J. L. Schlessman, J. B. Howard, D. C. Rees, *Nature* **1997**, 387, 370–376; c) M. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch, G. Feher, *Science* **1997**, 276, 812–816.
- [2] a) V. Zubarev, M. Goez, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2779–2781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2664–2666; b) M. Goez, V. Zubarev, G. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5347–5348; c) M. Goez, V. Zubarev, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 9605–9613; d) M. Goez, V. Zubarev, *Chem. Phys.* **2000**, 256, 107–116.
- [3] M. Goez, D. Leine, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] G. Köhler, G. Grabner, K. Rotkiewicz, *Chem. Phys.* **1993**, 173, 275–290.
- [5] N. Chattopadhyay, M. van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 279, 303–308.
- [6] M. Hashimoto, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7875–7877.
- [7] R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, J. Konijnenberg, B. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, *J. Photochem.* **1986**, 32, 217–233.
- [8] Der Wert für ϵ_{830} wurde relativ zum Absorptionsmaximum bestimmt. Der Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum stammt aus J. W. T. Spinks, R. J. Wood, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1976**.
- [9] T. Okada, M. Uesugi, G. Köhler, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, W. Rettig, G. Grabner, *Chem. Phys.* **1999**, 241, 327–337.
- [10] F. Saito, F. Tobita, H. Shizuka, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 106, 119–126.
- [11] G. P. Gardini, J. Bargon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 757–758.
- [12] K.-O. Hiller, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3682–3688.

$[(\mu_4\text{-H})\text{Rh}_4(\text{PNNP})_2(\text{CO})_4]^+$: eine neuartige Hydrid-Verbrückung**

Shukichi Tanaka und Munetaka Akita*

Hydridbrücken kommt als Strukturmerkmal von Übergangsmetall-Clusterverbindungen eine Schlüsselfunktion zu,^[1] und man kennt eine ganze Reihe derartiger Stoffe mit zwei- (μ) oder dreifach (μ_3) verbrückenden Hydridliganden. Noch selten sind aber Fälle, wo ein Hydridligand mehr als drei Metallatome verbrückt (Abbildung 1). Unseres Wissens sind

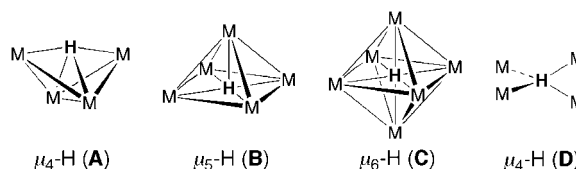
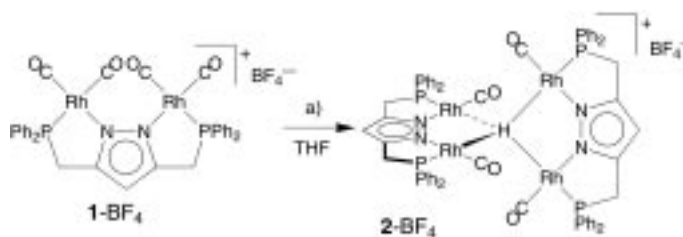


Abbildung 1. Die verschiedenen Strukturtypen für Verbindungen mit Hydridliganden, die mehr als drei Metallzentren verbrücken.

bislang nur je ein μ_4 - und μ_5 -Hydridkomplex bekannt und gerade einmal drei Strukturtypen A–C von μ_n -H-Komplexen ($n \geq 4$) charakterisiert.^[2] In allen bisherigen Beispielen waren die mehrfach verbrückenden Hydridliganden in das Clustergerüst eingebettet wie in A–C. Im Verlauf unserer Studien zur Wechselwirkung zweikerniger Spezies mit Hydrosilanen^[3] stießen wir auf einen neuartigen μ_4 -Hydridliganden vom Typ D, welcher vier isolierte Metallzentren nur über M-H-Bindungen zusammenhält. Wie wir im Folgenden zeigen, ist demnach ein durch Metall-Metall-Bindungen stabilisiertes Clustergerüst keineswegs eine Voraussetzung für eine mehrfache Verbrückung durch einen Hydridliganden.

Wenn man eine Lösung von $[\text{Rh}_2(\text{PNNP})(\text{CO})_4]\text{BF}_4$ 1-BF₄ (PNNP = 3,5-Bis(diphenylphosphanyl)methyl)pyrazolat^[4] mit Hydrosilanen wie HSiEt₃, HSiMe₂Ph oder H₂SiPh₂ behandelt (Schema 1), fällt das purpurfarbene Produkt 2-BF₄ aus. Dessen ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein kompliziertes Hydrid-Signal (Abbildung 2a). Die Intensität des ¹H-NMR-Signals und das Elektrosprayionisations (ESI)-MS-Spektrum (m/z 1451 [Molekülionensignal von 2]) legen die



Schema 1. a) HSiR₃ (HSiEt₃, HSiMe₂Ph oder H₂SiPh₂).

[*] Prof. Dr. M. Akita, S. Tanaka
Chemical Resources Laboratory
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503 (Japan)
Fax: (+81)45-924-5230
E-mail: makita@res.titech.ac.jp

[**] PNP = 3,5-Bis(diphenylphosphanyl)methyl)pyrazolat.