

Die Carboxylatsauerstoffatome der PMIDA-Gruppe sind nicht an Metallatome gebunden, sondern befinden sich zwischen den Metallphosphatschichten. Die Carboxylatgruppen benachbarter Schichten sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, zum einen zwischen O7 der C3-Carboxylateinheit und O10 der benachbarten C5-Carboxylatgruppe (O7-O10 2.82(3) Å) und zum anderen zwischen zwei O8-Sauerstoffatomen (O8-O8' 2.54(1) Å), die zu zwei Schichten gehören und durch eine zweizählige Symmetrieachse ($\frac{1}{2}$, y , $\frac{1}{4}$) aufeinander abgebildet werden. Wegen der Symmetrie und der Ladungsneutralität können wir annehmen, daß sich diese beiden Sauerstoffatome ein Proton teilen. Es gibt also nur ein Proton für je zwei C3-Carboxylatgruppen, während die C5-Carboxylatgruppe vollständig protoniert ist. Dies kann besser erklärt werden, wenn wir die Symmetrie auf die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe *Pc* reduzieren. Die Struktur enthält in dieser Raumgruppe zwei unabhängige PMIDA-Gruppen, und der Ladungsausgleich wird durch Deprotonierung einer Carboxylatgruppe in einer der beiden PMIDA-Gruppen erreicht. Diese Erklärung stimmt auch gut mit den Ergebnissen des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums von **1** überein, das für die Phosphonatgruppen statt eines Singulets ein Dublett aufweist. Die Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe *Pc* (37 Atome) konvergierte möglicherweise wegen der zu geringen Zahl an gemessenen Reflexen nicht. Die PMIDA-Gruppe wechselwirkt offenbar über das Sauerstoffatom O9 mit einem der koordinierten Wassermoleküle (O9-O(W') 2.96(2) Å). Die P1-C1-Bindungslänge von 1.80(1) Å stimmt gut mit denen in anderen Phosphonat-Strukturen^[13–15] überein. Die Kohlenstoffatome C1, C2 und C4 sind regulär tetraedisch umgeben (C2-C3 1.51(1), C4-C5 1.52(1) Å). Der gemittelte C-N-C-Bindungswinkel beträgt 111(1)° und der entsprechende N-C-Abstand 1.48(1) Å. Die Carboxylatgruppen sind nahezu planar mit einem durchschnittlichen Bindungswinkel von 119(1)°, und der Mittelwert der C-O-Bindungslänge in diesen Gruppen beträgt 1.36(1) Å.

So weit wir wissen, ist dies das erste Beispiel für eine gemischte Phosphat/Phosphonat-Verbindung, deren Struktur charakterisiert wurde. Trotz des ungewöhnlichen Zr/P-Verhältnisses von 2:3 weist **1** einige Ähnlichkeiten mit den bekannten α - und γ -Zirconiumphosphaten auf: Die Verbrückung durch das Phosphat in **1** entspricht der in γ -ZrP, und die durch das Phosphonat ähnelt der in α -ZrP. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die γ -Struktur zusätzlich eine H_2PO_4 -Gruppe enthält, die nur an zwei Metallatome koordiniert. **1** ist die erste Schichtverbindung, bei der festgestellt wird, daß ein Wassermolekül an ein Zirconiumatom koordiniert, wie dies bei anderen Metallatomen häufig vorkommt^[11,5,16]. Intercalations- und Ionenaustauschreaktionen von **1** werden zur Zeit untersucht.

Experimentelles

2.27 g (10 mmol) H_2PMIDA [16] wurde in 39 mL 5 N Ammoniumhydroxid-Lösung gelöst. Der pH-Wert dieser Lösung wurde durch Zugabe von HCl auf 1 eingestellt. Danach wurde die Lösung mit 0.68 mL (10 mmol) Phosphorsäure (85proz.) versetzt. Eine $[\text{ZrF}_6]^{3-}$ -Lösung wurde aus 3.22 g (10 mmol) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL destilliertem Wasser und 1 mL HF hergestellt. Die beiden Lösungen wurden in einem Teflon-Kolben, der mit einem Rückflußkühler aus Teflon bestückt war, gemischt und eine Woche auf 60 °C erhitzt. Das entstandene weiße, kristalline Pulver wurde heiß abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 60 °C einen Tag getrocknet.

Eingegangen am 28. Mai 1994 [Z 6979]

[1] A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 287.

[2] R. E. Morris, W. T. A. Harrison, J. M. Nicol, A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, *Nature* **1992**, *359*, 519.

[3] D. M. Poojary, Y. Zhang, D. E. Cox, P. R. Rudolf, S. Cheng, A. Clearfield, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, *24*, 155.

[4] P. R. Rudolf, C. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6122.

- [5] N. Masciocchi, P. Cairati, F. Ragaini, A. Sironi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4499.
 [6] J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3311.
 [7] A. N. Christensen, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, G. Alberti, M. Nielsen, M. S. Lehman, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 865.
 [8] D. M. Poojary, B. Zhang, Y. Dong, G. Peng, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
 [9] D. M. Poojary, L. A. Vermeulen, E. Vicenzi, A. Clearfield, M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, im Druck.
 [10] D. M. Poojary, B. Zhang, A. Clearfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2453.
 [11] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
 [12] A. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS. Generalized Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, **1988**.
 [13] D. M. Poojary, H.-L. Hu, F. L. Campbell III, A. Clearfield, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, 996.
 [14] Y. Zhang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2821.
 [15] C. Bhardwaj, H.-L. Hu, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4294.
 [16] K. Moedritzer, R. R. Irani, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1603.

$[\text{Mn}_4\text{Te}_4(\text{SC}_3\text{H}_7)_4]^{4-}$ und $[\text{Mn}_4\text{Te}_4(\text{SeC}_3\text{H}_7)_4]^{4-}$: neuartige Heterocubancluster von Mangan**

Hans-Oscar Stephan und Gerald Henkel*

Professor Wilhelm Preetz zum 60. Geburtstag gewidmet

Sulfido(thiolato)-Übergangsmetallkomplexe sind als Modelle für die aktiven Zentren von Metalloproteinen wie den Ferredoxinen oder den Nitrogenasen biologisch relevant und werden daher schon seit langem untersucht. Sind die Metallatome zweiwertig, konnten bisher adamantanartig aufgebaute Verbindungen, z.B. $[\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4-}$ und $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ neben Komplexen der Formel $[\text{M}_3\text{S}(\text{SR})_6]^{2-}$ mit defekter Heterocubanstruktur (M = Fe, Co) oder defekter Schwefel-Cubanstruktur (M = Ni) sowie der Cobalt-Schwefel-Komplex $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SPh})_n]^{n-}$ (n = 4, 5) mit vollständiger Metall-Cubanstruktur, isoliert werden^[1]. Mit Ausnahme der Nickelkomplexe sind die Metallzentren in allen diesen Verbindungen – genauso wie in den gemischten Cubanclustern $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{n-}$ (n = 1–3)^[2,3] und in den Clustern $[\text{Fe}_6\text{S}_6(\text{SR})_6]^{3-}$ mit defekter Metall-Cubanstruktur^[4] – tetraedisch umgeben; allerdings haben die Metalle hier gebrochene Oxidationszahlen, die zwischen zwei und drei liegen.

Trotz intensiver Forschung gelang es bisher nicht – auch nicht bei versuchtem Ersatz der Sulfid-Ionen durch Selenid- oder Tellurid-Ionen – gemischte Cubancluster der Zusammensetzung $[\text{M}_4\text{X}_4(\text{SR})_4]^{4-}$ (X = S, Se, Te) zu isolieren, in denen die Metallatome ausschließlich zweiwertig sind. Vor kurzem konnten wir mit der Synthese von $[\text{Mn}_4\text{Te}_4(\text{TeC}_3\text{H}_7)_4]^{4-}$ ^[5] jedoch zeigen, daß die Oxidationsstufe +2 in gemischten Cubanclustern durch eine vollständige Tellur-Ligandensphäre stabilisiert werden kann. Wir haben nun mit **1** und **2** die ersten schwefel- und

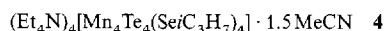


selenhaltigen M^{II} -Heterocubancluster und gleichzeitig auch die ersten Chalkogenido(thiolato)- und Chalkogenido(selenolato)-Mangankomplexe hergestellt und charakterisiert.

[*] Prof. Dr. G. Henkel, Dr. H.-O. Stephan
 Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
 Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
 Telefax: Int. + 203/3792110

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Setzt man Mischungen aus iC_3H_7XNa ($X = S, Se$) und $MnBr_2$ (molares Verhältnis 3:1) in Acetonitril mit $(SiMe_3)_2Te$ um, so werden **1** oder **2** als **3** bzw. **4** nach Zusatz von $[Et_4N]Br$ isoliert.



Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen^[6] handelt es sich bei **1** und **2**^[7] um diskrete Komplex-Ionen (Abb. 1).

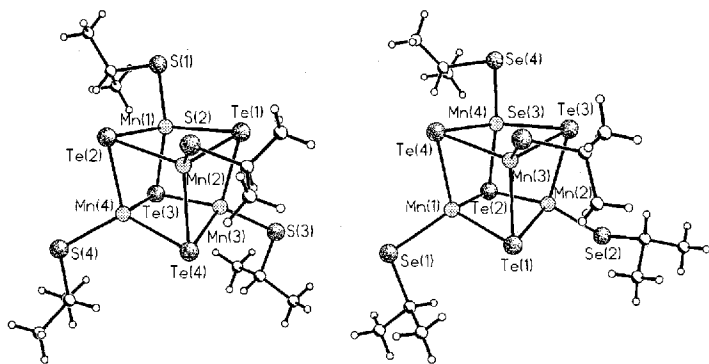


Abb. 1. Links: Struktur des Komplex-Anions **1** in Kristallen von **3**. Wichtige Abstände [Å] und Winkelbereiche [°]: Mn...Mn 3.241(1)–3.422(1), Mn(1)–S(1) 2.412(2), Mn(2)–S(2) 2.397(2), Mn(3)–S(3) 2.441(2), Mn(4)–S(4) 2.403(2), Mn(1)–Te(1) 2.782(1), Mn(1)–Te(2) 2.773(1), Mn(1)–Te(3) 2.796(1), Mn(2)–Te(1) 2.773(1), Mn(2)–Te(2) 2.763(1), Mn(2)–Te(4) 2.805(1), Mn(3)–Te(1) 2.791(1), Mn(3)–Te(3) 2.785(1), Mn(3)–Te(4) 2.804(1), Mn(4)–Te(2) 2.755(1), Mn(4)–Te(3) 2.766(1), Mn(4)–Te(4) 2.799(1); Te–Mn–Te 100.5(1) 107.5(1), Te–Mn–S 103.3(1) 121.7(1), Mn–Te–Mn 70.7(1)–75.9(1). Rechts: Struktur des Komplex-Anions **2** in Kristallen von **4** [7]. Wichtige Abstände [Å] und Winkelbereiche [°]: Mn...Mn 3.214(4) 3.358(4), Mn(1)–Se(1) 2.538(4), Mn(2)–Se(2) 2.538(4), Mn(3)–Se(3) 2.542(4), Mn(4)–Se(4) 2.532(4), Mn(1)–Te(1) 2.747(4), Mn(1)–Te(2) 2.802(4), Mn(1)–Te(4) 2.776(4), Mn(2)–Te(1) 2.755(4), Mn(2)–Te(2) 2.763(4), Mn(2)–Te(3) 2.777(4), Mn(3)–Te(1) 2.754(4), Mn(3)–Te(3) 2.758(4), Mn(3)–Te(4) 2.776(4), Mn(4)–Te(2) 2.778(4), Mn(4)–Te(3) 2.765(4), Mn(4)–Te(4) 2.778(4); Te–Mn–Te 102.1(1) 107.0(1), Te–Mn–Se 107.5(1)–120.0(1), Mn–Te–Mn 71.3(1)–74.4(1).

Ihre Mn_4Te_4 -Gerüste setzen sich aus Mn_4 - und Te_4 -Tetraedern zusammen, die so ineinander gestellt sind, daß die Ecken des einen über den Flächenmitten des anderen liegen. Da die Kanten dieser tetraedrischen Einheiten unterschiedlich lang sind, entstehen verzerrte Mn_4Te_4 -Würfel mit idealisierter T_d -Symmetrie. Die mittleren Mn–Te-Abstände betragen 2.783 Å (**1**) und 2.768 Å (**2**), unterscheiden sich also um 0.015 Å. Ähnlich groß sind auch die Unterschiede bei den Mn...Mn- und Te...Te-Abständen: Beim Übergang von **1** nach **2** werden sie um 0.022 Å bzw. 0.019 Å auf 3.282 Å bzw. 4.387 Å verkürzt. Die terminal koordinierenden $iC_3H_7X^-$ -Liganden werden im Abstand von 2.413 Å ($X = S$; **1**) und 2.537 Å ($X = Se$; **2**) gebunden und sind somit um jeweils 0.029 Å gegenüber den entsprechenden Abständen in $[Mn(SPh)_4]^{2-}$ ^[8] bzw. $[Mn(SePh)_4]^{2-}$ ^[9] verkürzt.

Die Mn_4X_4 -Einheiten in **1** und **2** sind leicht verzerrt. Ihre Symmetrie weicht im Gegensatz zu den Cubangerüsten vieler entsprechend aufgebauter Eisenkomplexe jedoch nicht in systematischer Weise von der Punktgruppe T_d ab. Die Werte der Mn–Te-Bindungslängen streuen in relativ typischen Bereichen (2.755–2.805 Å in **1**; 2.747–2.802 Å in **2**) um die gemeinsamen Mittelwerte.

Die Bildung gemischter $M^{2+}/X^{2-}/YR^-$ -Komplexe mit $[M_4X_4]^{0-}$ -Gerüsten ist wegen der hohen Gesamtladung von vier Elektronen unerwartet, da andere räumliche Anordnungen eine kleinere formale Ladung pro Metallatom ermöglichen würden.

Beispiele hierfür sind die Metallcubane $[M_8S_6L_8]^{n-}$ ($M = Co, L = Sph, n = 4, 5$ ^[10]; $M = Fe, L = I, n = 4$ ^[11]) und die adamantanartig aufgebauten Verbindungen $[M_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$ ($M = Zn, Cd$)^[12], $[Cd_{17}S_4(SPh)_{28}]^{2-}$ ^[13] und $[Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36}-(dmf)_4]^{14-}$ ^[14]. Die überraschende Stabilität von **1** und **2** resultiert vermutlich aus spezifischen elektronischen und sterischen Eigenschaften der Telluridoliganden und dem Umstand, daß Mangan in tetraedrischer Chalkogenumgebung maximal zweiwertig ist. Tatsächlich konnten wir bisher noch nicht die Tellurid-Ionen durch Selenid- oder Sulfid-Ionen ersetzen.

Ein wichtiger Unterschied zu den strukturell gleichen Eisenkomplexen liegt in den unvermutet langen Metall-Metall-Abständen von **1** und **2**, die etwa 0.5 Å größer sind als die Vergleichsabstände in $[Fe_4Te_4(SiC_3H_7)_4]^{2-}$ (2.808 Å) und $[Fe_4Te_4(SiC_3H_7)_4]^{3-}$ (2.815 Å)^[5]. Ein Erwartungswert für die Mn...Mn-Abstände kann abgeschätzt werden, wenn man zunächst auf die Fe...Fe-Kontakte im hypothetischen Anion $[Fe_4Te_4(SiC_3H_7)_4]^{4-}$ extrapoliert (2.822 Å) und anschließend die in einfachen Thiolato-Komplexen $[M_2(SET)_6]^{2-}$ auftretende Differenz der Metall-Metall-Abstände beim Übergang von Fe (2.978 Å)^[15] zu Mn (3.220 Å)^[16] von 0.242 Å addiert. Der so ermittelte Wert beträgt 3.064 Å. Tatsächlich sind die beobachteten Mn...Mn-Abstände um 0.281 Å (**1**) und 0.240 Å (**2**) größer als dieser Wert und schließen daher signifikante Mangan-Mangan-Bindungsanteile aus. Dieser Befund steht im Widerspruch zu allgemein anerkannten MO-Modellen für Komplexe der Zusammensetzung $[M_4S_4(SR)_4]^{n-}$, nach denen bei einer Zahl der Cluster-Valenzelektronen zwischen 45 und 60 alle sechs bindenden Molekülorbitale (MO) des M_4 -Clusters vollständig besetzt und die über die Zahl 45 hinausgehenden Valenzelektronen auf die acht nichtbindenden MOs verteilt sind^[17].

Die Ursache für diese Änderung in den Eigenschaften liegt möglicherweise darin, daß die energetische Abfolge der bindenden und nichtbindenden Orbitale beim Übergang von Eisen zu Mangan vertauscht wird. Für diesen Fall läßt sich eine mittlere Mn–Mn-Bindungsordnung von 1/3 voraussagen, die mit den beobachteten Verhältnissen gut vereinbart werden kann.

Cyclovoltammetrische Messungen an **3** und **4** zeigen, daß die Komplex-Anionen **1** bzw. **2** keine reversiblen oder quasireversiblen Elektronenübergänge eingehen. Die Strom-Spannungskurven sind vielmehr geprägt durch das Redoxverhalten der Telluridoliganden, die zu Ditellurid-Ionen und nachfolgend zu Polytellurid-Ionen weiter oxidiert werden.

Experimentelles

Alle Operationen wurden im Handschuhkasten unter Schutzgas (N_2) durchgeführt. **3**, **4**: 1.07 g $MnBr_2$ (5 mmol) werden in 30 mL MeCN gelöst und mit 1.47 g $NaSiC_3H_7$ (15 mmol) bzw. 2.17 g $NaSeiC_3H_7$ (15 mmol) und 1.05 g $(Et_4N)Br$ (5 mmol) versetzt und ca. 15 h gerührt. Nach dem Filtrieren werden zur Reaktionslösung 5 mmol $(SiMe_3)_2Te$ in 20 mL MeCN getropft. Die resultierende tiefrote Lösung bleibt klar und wird 48 h lang gerührt, bevor sie auf ca. 7 mL eingedunstet wird. Die anschließende Überschiebung mit Diethylether führt nach einigen Tagen zu den gewünschten Produkten. Ausbeuten: **1**: 1.3 g (0.84 mmol, 67%); **2**: 580 mg (0.33 mmol, 27%); korrekte C,H,N,S-Analysen; UV/VIS (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ) = 504 (151) für **1**; 500 (256) für **2**.

Eingegangen am 20. Mai 1994 [Z 6960]

- [1] B. Krebs, G. Henkel in *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements* (Hrsg.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 439, zit. Lit.
- [2] T. O'Sullivan, M. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4096.
- [3] a) J. M. Berg, R. H. Holm in *Iron-Sulfur Proteins* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1982**, S. 1, zit. Lit.; b) B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769.
- [4] D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1, zit. Lit.
- [5] H.-O. Stephan, C. Chen, G. Henkel, K. Griesar, W. Haase, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 886.

- [6] Kristallstrukturanalyse: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, 150 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Verfeinerung nach dem Kleinstes-Fehlerquadrate-Verfahren; **3**: $\text{C}_{48}\text{H}_{114}\text{Mn}_4\text{N}_8\text{S}_4\text{Te}_4$, Formelgewicht 1633.85, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.966(3)$, $b = 12.648(4)$, $c = 25.152(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.18(2)^\circ$, $\beta = 78.14(2)^\circ$, $\gamma = 75.68(2)^\circ$, $V = 3551 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.528 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.46 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.957–0.298, Kristalldimensionen ca. $0.52 \times 0.23 \times 0.16 \text{ mm}$, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 15489 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0465$ (0.0505) für 12325 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 623 Variable, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen fixiert und gruppenweise mit je einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. – **4**: $\text{C}_{48}\text{H}_{112.5}\text{Mn}_4\text{N}_8\text{S}_4\text{Te}_4$, Formelgewicht 1800.93, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 47.349(8)$, $b = 15.452(2)$, $c = 39.401(7) \text{ \AA}$, $\beta = 96.66(1)^\circ$, $V = 28639 \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $\rho_{\text{ver}} = 1.671 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.35 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.362–0.308, Kristalldimensionen ca. $0.62 \times 0.24 \times 0.22 \text{ mm}$, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$, 13375 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0653$ (0.0636) für 8511 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 754 Variable, Anionen anisotrop, Kationen und Solvatmoleküle isotrop, Solvatmoleküle fehlgeordnet und Elektronendichten zum Teil nicht vollständig aufgelöst, H-Atome nicht berücksichtigt, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58363 angefordert werden.
- [7] Verbindung **4** enthält zwei symmetrieunabhängige Komplex-Anionen **2**, die durch Packungseffekte unterschiedliche Orientierungen der *iso*-Propylreste aufweisen; sie unterscheiden sich in Bezug auf ihre Mn_4Te_4 -Gerüste jedoch nur geringfügig voneinander. Auf die Darstellung des zweiten Individuums wurde daher in Abb. 1 rechts verzichtet.
- [8] D. Swenson, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1932.
- [9] W. Tremel, B. Krebs, K. Greiwe, W. Simon, H.-O. Stephan, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1580.
- [10] a) G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1744; b) G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1010.
- [11] S. Pohl, U. Opitz, *Angew. Chem.* **1993**, *103*, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 863.
- [12] a) A. Choy, D. Craig, I. G. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1246; b) I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6285.
- [13] G. S. H. Lee, D. C. Craig, I. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4863.
- [14] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, *259*, 1426.
- [15] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 418.
- [16] A. D. Watson, C. Pulla Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2820.
- [17] S. Harris, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2843, zit. Lit.

Selbstassoziation eines dimeren Porphyrin-Wirtes**

Christopher A. Hunter* und Luke D. Sarson

Biologische Rezeptoren bestehen häufig aus Assoziaten, die sich aus mehreren flexiblen Molekülen bilden und wohldefinierte dreidimensionale Strukturen haben. Die daraus resultierenden Bindungsstellen können eine sehr hohe Substratkomplementarität aufweisen^[1]. Zu den beeindruckendsten Beispielen hierfür gehören Viren, bei denen ein Nucleinsäurestrang durch ein Assoziat aus mehreren tausend Proteinen erkannt werden kann^[2]. Das zugrundeliegende Prinzip, die Selbstassoziation,

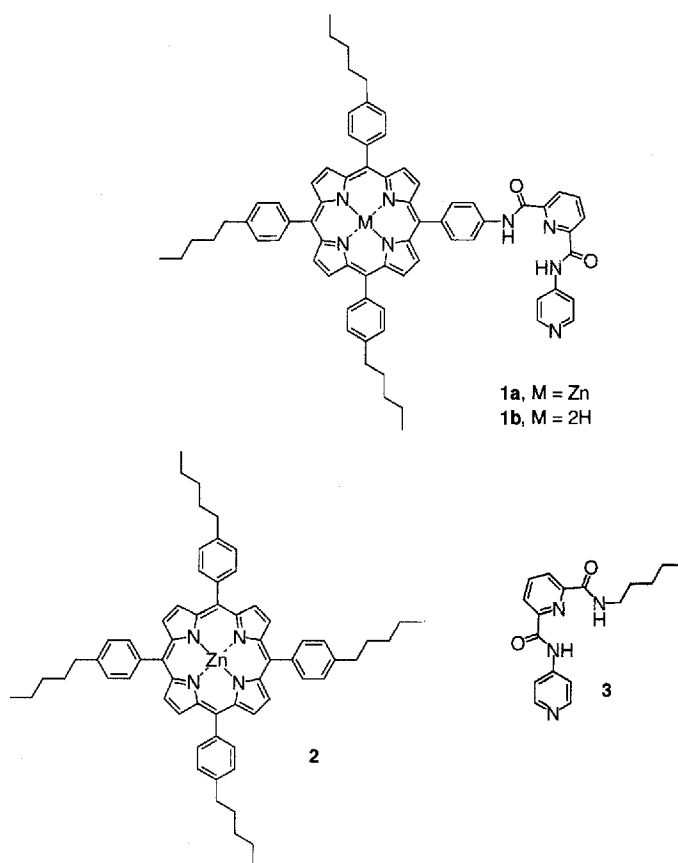
[*] Dr. C. A. Hunter, L. D. Sarson
Department of Chemistry, University of Sheffield
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)
Telefax: Int. + 742/738673

[**] Diese Arbeit wurde vom Overseas Research Council, von der Firma Glaxo, und von der University of Sheffield gefördert. Wir danken Sue Bradshaw für die Durchführung der dampfdruckosmotrischen Messungen.

wird von Chemikern erst seit wenigen Jahren für den Aufbau synthetischer Rezeptorverbindungen genutzt^[3]. Hier beschreiben wir die Selbstassoziation durch Koordination von Metallporphyrinen und die Bildung eines sehr stabilen cyclischen Porphyrindimers. Dieses Dimer kann über die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen Terephthalsäurederivate erkennen.

Die Koordination eines Pyridinliganden an einen Porphyrinatozink-Komplex eignet sich ideal für das Studium der nicht-kovalenten Selbstassoziation^[4, 5]. Mit einer Komplexbildungskonstanten von etwa 10^3 M^{-1} für eine Wechselwirkung sind die Komplexe ausreichend stabil. Die Komplexbildung und damit die Selbstassoziation können mit einer Reihe von spektroskopischen Methoden über einen großen Konzentrationsbereich verfolgt werden. Darüber hinaus können die Eigenschaften der Assoziat durch die Synthese leicht gezielt eingestellt werden^[6].

Porphyrinatozink-Komplexe wie **1a** und **2** haben fünf Koordinationsstellen und können von Pyridinliganden, z. B. **3**, in einem Winkel von etwa 90° zur Ebene des Porphyrins koordiniert



werden. Daher kann sich durch Selbstassoziation ein Dimer bilden, wenn ein Porphyrinatozink-Komplex wie **1a** einen kovalent gebundenen Pyridinliganden enthält, der senkrecht zur Porphyrinebene angeordnet ist. Molecular-modeling-Rechnungen ergaben, daß dies durch die Verknüpfung der Porphyrineinheit mit dem Pyridinring über eine 2,6-Pyridindicarboxamidbrücke erreicht werden kann^[7]. Infolge von inneren Wasserstoffbrückenbindungen organisiert sich dieses Brückenglied selbst, so daß der für *meta*-substituierte Arene erwartete Winkel von 120° auf etwa 96° verringert wird (Schema 1)^[8].

Die Synthese von **1a** über die Porphyrine **4** und **5** ist in Schema 2 gezeigt. Nach den Befunden der Untersuchungen mit un-