

16 H; Ar), 7.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 8 H; Ar), 7.45 (d, $J = 8.0$ Hz, 8 H; Ar), 6.90 (d, $J = 9.0$ Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 6.86 (d, $J = 3.0$ Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 6.81 (dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 4.23 (s, 8 H; ArCH₂Ar), 3.88 (s, 12 H; OMe), 3.81 (s, 12 H; OMe), 3.88–3.50 (m, 64 H; β -Hexyl), 2.96 (br., 24 H; β -Me), 2.74 (br., 24 H; β -Me), 2.60 (br., 24 H; β -Me), 2.25 (br., 24 H; β -Me), 2.20–0.65 (m, 352 H; β -Hexyl); MALDI-TOF-MS: ber. mittl. Masse für C₅₃₂H₆₃₈N₄₀O₈Zn₂; *m/z*: 8320; gef.: 8321; UV/Vis (Benzol): λ_{max} = 410.0 (Soret), 430.0 (Soret), 534.0, 567.0 nm.

11-Ni: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.69 (s, 2 H; *meso*-H), 9.81 (d, $J = 5.0$ Hz, 4 H; β -H), 9.62 (d, $J = 4.0$ Hz, 4 H; β -H), 9.56, 9.46, 9.44 (br., 2 × s, 24 H; *meso*-H), 9.22 (br., 4 H; β -H), 8.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 8 H; Ar), 8.54 (br., 4 H; β -H), 8.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 8 H; Ar), 8.15 (s, 16 H; Ar), 8.14 (s, 16 H; Ar), 7.76 (d, $J = 7.5$ Hz, 8 H; Ar), 7.46 (d, $J = 7.5$ Hz, 8 H; Ar), 6.91 (d, $J = 8.5$ Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 6.87 (d, $J = 2.5$ Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 6.82 (dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, 4 H; Dimethoxy-Ar), 4.23 (s, 8 H; ArCH₂Ar), 3.88 (s, 12 H; OMe), 3.82 (s, 12 H; OMe), 3.73, 3.66 (2 × br., 96 H; β -Hexyl), 2.99 (br., 12 H; β -Me), 2.62 (br., 12 H; β -Me), 2.76, 2.27 (2 × s, 120 H; β -Me), 2.20–2.08 (br., 96 H; β -Hexyl), 2.00–1.26 (br., 288 H; β -Hexyl), 1.20–0.85 (br., 144 H; β -Hexyl-CH₃); MALDI-TOF-MS: ber. mittl. Masse für C₇₄₈H₉₁₈N₅₆O₁₂Zn₂; *m/z*: 11656; gef.: 11640; UV/Vis (Benzol): λ_{max} = 412.0 (Soret), 434.0 (Soret), 535.5, 568.5 nm.

Eingegangen am 27. April 1998 [Z11783]

Stichwörter: C-C-Kupplungen · Donor-Acceptor-Systeme · Photosynthese · Porphyrinoide · Supramolekulare Chemie

- [1] T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 381.
- [2] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435; A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4454; T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3054.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313; S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7519; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9759; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Serth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3996; K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1995**, 765; H. Higuchi, M. Takeuchi, J. Ojima, *Chem. Lett.* **1996**, 593; O. Mongin, A. Gossauer, *Tetrahedron* **1997**, 20, 6835.
- [4] L. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827; J. L. Sessler, V. L. Capuano, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1134.
- [5] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 135; N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, 55. *meso-meso*-Verknüpfte Porphyrindimere wurden indirekt und unabhängig hier von auch anders erhalten: K. Susumu, T. Shimizu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8399; R. G. Khouri, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1057.
- [6] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yosida, N. Ono, A. Osuka, *Chem. Commun.* **1998**, 337.
- [7] Die Einelektronen-Oxidationspotentiale von **1-Zn**, **1-Ni**, **1-H₂** und Zink-5,15-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin wurden durch Cyclovoltammetrie in CHCl₃ gegen Ferrocen/Ferrocenium zu 0.17, 0.32, 0.40 und 0.31 V bestimmt.
- [8] Alle hier beschriebenen neuen Porphyrine wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie (500 MHz), FAB-MS und MALDI-TOF-MS vollständig charakterisiert.
- [9] Bei der analytischen Gelchromatographie wurden **7-Ni** und **10-Ni** nach 20.1 bzw. 18.9 min eluiert, das Porphyrin-15mer nach 18.1 min. Die Reaktion von **10-Ni** mit AgPF₆ im Überschub lieferte laut Gelchromatographie und MS das 20mer (Retentionszeit 17.9 min; MALDI-TOF-MS: ber. für C₁₀₆₄H₁₂₇₄N₈₀Ni₁₆O₁₆Zn₄; *m/z*: 16666; gef.: 16640) in ca. 20–30 % Ausbeute. Die sehr breiten ¹H-NMR-Signale des 15mers und 20mers verhinderten allerdings ihre vollständige Charakterisierung. Diesen Ergebnissen nach sind nicht nur die linearen, sondern auch die windmühlenartigen, orthogonalen Oligoporphyrine nützliche Funktionseinheiten.

- [10] Da die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Singulett-Zustand des *meso-meso*-Diporphyrins und den peripheren Porphyrinringen klein ist (0.07 eV), ist der Energietransfer möglicherweise reversibel und die Dynamik der photoangeregten Zustände dieser Oligoporphyrine sehr kompliziert.
- [11] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5687.

R. Krishna Kumar und Israel Goldberg*

Supramolekulare Aggregate heterogener Multiporphyrinanordnungen – die Strukturen von $\left[\left\{\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyp})\right\}_2(\text{tpyp})\right]$ und dem Koordinationspolymer $\left[\left\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpyp})\right\}_2(\text{tpyp})(\text{ClO}_4)_2\right]_{\infty}^{**}$

R. Krishna Kumar und Israel Goldberg*

Multiporphyrinarchitekturen bieten viele Möglichkeiten für Anwendungen wie biomimetische Modelle oder funktionelle Materialien für den Transport von Energie, Ladung, Molekülen oder Ionen.^[1, 2] Die Herstellung lichtsammelnder Porphyrinanordnungen und neuer Rezeptoren zur selektiven Katalyse beschränkte sich bisher auf die kovalente Verknüpfung oligomerer Strukturen.^[3, 4] Trotz der unterschiedlichen Arten der molekularen Erkennung, die mit Porphyrinbausteinen möglich sind, ist der Aufbau stabiler Multiporphyrinanordnungen über eine supramolekulare Aggregation noch kaum erforscht. Neuere Untersuchungen ergaben aber, daß sich aus metallomakrocyclischen Bausteinen voraussagbare Strukturen von Oligomeren und Polymeren entwerfen lassen, wenn die Koordinationsgeometrie des Metallions und die Struktur der bei der supramolekularen Synthese verwendeten multitopen Liganden entsprechend gewählt werden.

Beispiele für erfolgreiche Versuche, supramolekulare Porphyrinstrukturen in fester oder flüssiger Phase zu synthetisieren, sind die Bildung von Strukturen, die durch externe Metallzentren^[5] oder durch mehrzählige Brückenliganden^[6] stabilisiert werden, und die Bildung von Aggregaten über direkte Selbstkoordination von geeignet funktionalisierten lateralen Substituenten einer Porphyrineinheit an das Metallzentrum einer benachbarten Einheit.^[7] Unsere Arbeitsgruppe hat bereits über den Aufbau ein-, zwei- und dreidimensionaler homogener Koordinationspolymere berichtet, die aus Zn^{II}-Tetra(4-pyridyl)porphyrin [Zn(tpyp)] oder Zn^{II}-Tetra(4-cyanophenyl)porphyrin-Einheiten bestehen.^[8] Die Selbstassoziation über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltener Anordnungen von Porphyrinmolekülen, die periphere Substituenten zur molekularen Erkennung enthalten, wurde ebenfalls beschrieben.^[9]

[*] Prof. I. Goldberg, Dr. R. Krishna Kumar
School of Chemistry, Sackler Faculty of Exact Sciences
Tel-Aviv University, Ramat-Aviv
69978 Tel-Aviv (Israel)
Fax: (+972) 3-6409293
E-mail: goldberg@post.tau.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der United States-Israel Binational Science Foundation (BSF; Förder-Nr. 94-00344) unterstützt.

meso-Tetrapyridylporphyrin ist in der Form der freien Base repräsentativ für planar-quadratische Bausteine, die symmetrisch ausgerichtete Bindungsstellen aufweisen. Daher ist es ein ausgezeichneter Ligand für Tetrametalloporphyrinanordnungen^[4b, 10] und ein potentiell wertvoller Baustein für die Bildung heterogener supramolekularer Netze in Verbindung mit anderen Metallocporphyrineinheiten. Hier berichten wir über die Synthese und die Charakterisierung des supramolekularen $[(\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpp}))_2(\text{tpyp})]\text{-Oligomers } \mathbf{1}$ und eines einzigartig aufgebauten Koordinationspolymers, $[(\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp}))_2(\text{tpyp})(\text{ClO}_4)_2]_{\infty} \mathbf{2}$ ($\text{tpp} = \text{Tetraphenylporphyrin}$). Dieses ist unseres Wissens das erste Beispiel für ein wohldefiniertes, zweidimensionales Koordinationspolymer, das aus mindestens zwei verschiedenen Porphyrineinheiten besteht.

Die tpp- und tpyp-Bausteine wurden aus den entsprechenden Aldehyden und Pyrrolen synthetisiert und tpp nach Standardvorschriften^[8a, 11] mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ oder $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ metalliert. Wichtig für den Aufbau von Multiporphyrinstrukturen ist die Neigung des Metallions im Porphyrinzentrum, in axialer Position Liganden zu binden. Das Zn^{II} -Ion tendiert zur fünffachen Koordination, was die axiale Koordination nur eines Liganden an die $\{\text{Zn}(\text{tpp})\}$ -Einheit begünstigt. Das paramagnetische Mn^{III} -Ion neigt hingegen zur sechsfachen Koordination.^[12] Mit geeigneten mehrzähligen Liganden sollte dies die Bildung von Koordinationspolymeren erleichtern, die als molekularmagnetische Materialien^[2b, 6a-c] Bedeutung erlangen könnten. Diese Unterschiede in der Koordination der beiden Metallionen lassen sich am besten an den unterschiedlichen Aggregationsformen von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpp})]$ und $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})] \cdot \text{ClO}_4$ mit tpyp zeigen.

Die Reaktion von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpp})]$ mit tpyp in Chloroform und anschließendes Umkristallisieren aus Nitrobenzol führen zu einem 2:1-Koordinationspolymer, **1**. Seine Grundstruktur besteht aus einer Tetrapyridyleinheit, die an zwei (durch Punktspiegelung ineinander überführbare) $[\text{Zn}(\text{tpp})]$ -Moleküle bindet und sie so verbrückt (Abb. 1). Die Zinkionen ragen typischerweise nach innen aus der Porphyrinebene (um 0.27 Å) heraus in Richtung auf die axial koordinierten Pyridylgruppen ($d(\text{Zn}-\text{N}_{\text{py}}) = 2.197(7)$ Å). Das aus drei Porphyrinen bestehende Oligomer wird auf beiden Seiten von Nitrobenzolmolekülen abgedeckt. Diese sind ungefähr parallel zu den Porphyringerüsten ausgerichtet in einem mittleren Abstand von 3.3 Å, was auf eine deutliche π - π -Wechselwirkung zwischen beiden aromatischen Systemen hindeutet. Die Bildung ähnlicher supramolekularer Trimere in Lösung, die aus einem Dipypyridylphenylporphyrin und zwei $[\text{Zn}(\text{tpp})]$ -Einheiten bestehen, war schon früher auf der Grundlage von NMR-Daten^[7f] vorgeschlagen worden. In

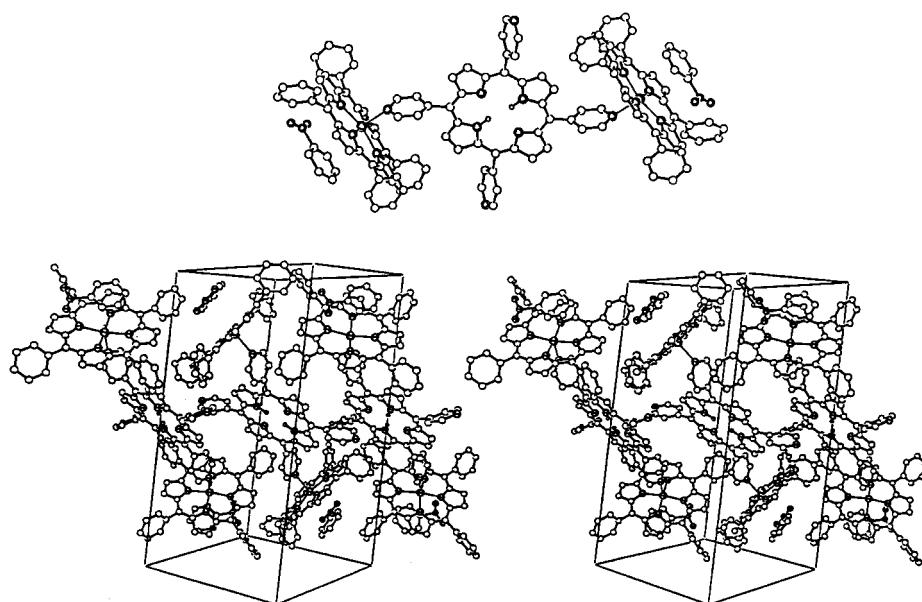


Abb. 1. Struktur des trimeren $[(\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpp}))_2(\text{tpyp})]\text{-Aggregats in } \mathbf{1}$ und Stereodarstellung seiner Kristallpackung, ungefähr entlang $b+c$ (die a -Achse ist vertikal). Die tpyp-Moleküle befinden sich auf Inversionszentren. Bemerkenswert ist die effiziente Packung der tpyp-Einheiten in der Richtung der nichtkoordinierenden Pyridylgruppen und die Abdeckung der konkaven Seite der $\{\text{Zn}(\text{tpp})\}$ -Einheit durch Nitrobenzol.

Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen erbrachte die NMR-Untersuchung von **1** in Lösung eindeutige Hinweise, daß auch hier eine Koordination von $[\text{Zn}(\text{tpp})]$ an tpyp vorliegt. In Chloroform sind die Signale der 2,6-Pyridyl- (in α -Stellung zum Stickstoffatom), 3,5-Pyridyl- (in β -Stellung zum Stickstoffatom) und Pyrrol-N-Protonen gegenüber denen des unkoordinierten tpyp um $\Delta\delta = 2.88, 1.07$ bzw. 0.80 zu hohem Feld verschoben (siehe *Experimentelles* und entsprechende NMR-Daten in Lit. [4b] und [7f]).

Diese Werte, die Breite der Signale und das Fehlen von Signalen für unkoordinierte Pyridinringe sprechen dafür, daß ein schneller Austausch von $[\text{Zn}(\text{tpp})]$ zwischen den vier Pyridyl-Bindungsstellen von tpyp stattfindet. Bei einer Lösung einer 1:4-Mischung von tpyp und $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpp})]$ in Chloroform ergaben sich noch größere Hochfeldverschiebungen der Signale der tpyp-Protonen; dies läßt auf die Bildung pentamerer Anordnungen $[(\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpp}))_4(\text{tpyp})]$ schließen, in denen alle Pyridyl-Bindungsstellen in die Koordination einzbezogen sind. Solche Komplexe konnten wir aber noch nicht in kristalliner Form erhalten, was wir auf die ineffiziente Kristallpackung solcher pentamerer Porphyrineinheiten zurückführen (ineffizient im Vergleich zur effektiveren und mit niedrigerer Gibbs-Energie verbundenen Anordnung trimerer Oligomerer).

Der Aufbau größerer heterogener Anordnungen wurde durch die Reaktion von $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpp})] \cdot \text{ClO}_4$ mit neutralem tpyp in Chloroform ermöglicht. Bei der detaillierten Untersuchung des dabei erhaltenen Materials kam die neuartige rechtwinklige Gitternetzarchitektur dieser Anordnungen zutage (Abb. 2). Es handelt sich um ein Koordinationspolymer, das aus einem einzelnen Netz besteht, in dem jede tpyp-Einheit an vier umgebende $[\text{Mn}(\text{tpp})]$ -Moleküle koordiniert und jedes $[\text{Mn}(\text{tpp})]$ -Molekül an zwei benachbarte tpyp-Moleküle. Dadurch wird das Koordinationspotential der

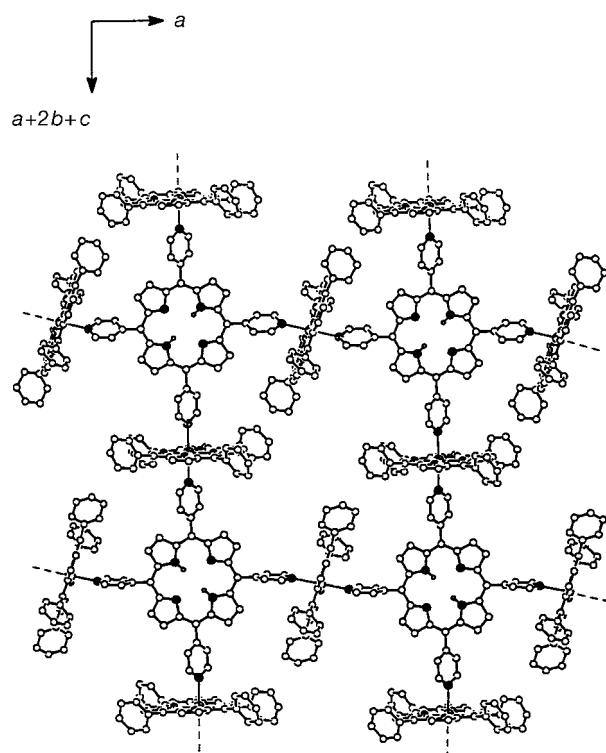


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**. Die Mn- und Stickstoffatome sind teilweise durch dunkle Kreise gekennzeichnet.

beiden an der Struktur beteiligten Porphyrinbausteine in einer klar definierten Form genutzt. In den nahezu planaren zweidimensionalen Polymeren sind die alternierenden Metalloporphyrin- und Tetrapyridyleinheiten untereinander über Metall-Ligand-Koordination verbunden, deren $Mn-N_{py}$ -Abstände von 2.34 bis 2.37 Å reichen. Die Polymerebenen sind im Kristall entlang der $b + 2c$ -Richtung gestapelt (der mittlere Abstand zwischen den Ebenen beträgt etwa 10.2 Å) und leicht versetzt, um die $[Mn(tpp)]$ -Netzwerke unterzubringen, die im rechten Winkel zum Polymerenetz und den tpp-Molekülen ausgerichtet sind. Dadurch wird eine Ebene in der anderen verankert, und dies führt zur Bildung eines stabilen, kristallinen Feststoffs.

Abbildung 3 zeigt die relative Orientierung zweier benachbarter Ebenen im Kristall und die Packungseffekte zwischen ihnen. Die offene Struktur der Polymeren führt zur Bildung von Kanälen im Kristall, die durch die gestapelten Ebenen verlaufen. Vier kleine Kanäle verlaufen entlang der c -Achse des Kristalls; ihre Zentren liegen etwa bei $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$, $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, z$, $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, z$ und $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, z$. Ferner erstrecken sich zwei breitere Kanäle, mit Zentren bei $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$ und $\frac{1}{4}, y, \frac{3}{4}$, in der b -Richtung; ihre Min-

destquerschnitte zwischen den van-der-Waals-Oberflächen der Kanäle betragen etwa 4.5 Å. Diese röhrenförmigen Hohlräume verlaufen kreuz und quer durch die Porphyrinstruktur und sind mit Perchlorat-Gegenionen und Solvensmolekülen (Nitrobenzol) besetzt. Es bestehen einige $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen diesen Solvensmolekülen und den offenen Seiten der tpp-Einheiten. Experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, daß etwa 20 Nitrobenzolmoleküle pro Elementarzelle vorliegen und etwa 46% (!) des Kristallvolumens beanspruchen. Ihre Positionen konnten anhand der Beugungsdaten einigermaßen gut ermittelt werden. Thermogravimetrie(TGA)-Experimenten zufolge beginnt der Verlust von Solvensmolekülen aus den Kristallen bei 80 °C und ist bei 150 °C vollständig, und bis 300 °C findet kein weiterer Phasenübergang statt. Der Massenverlust von ca. 32.5% Nitrobenzol bestätigt den hohen Anteil dieses Solvens an der Struktur. Es sollte möglich sein, den für das Solvens zugänglichen Raum innerhalb des Kristallgerüsts durch die Einführung kleiner Alkylgruppen an den Pyrrolringen von tpp und tpp zu modifizieren. Diese Gruppen könnten sich auch positiv auf die Löslichkeit der Verbindung in organischen Lösungsmitteln auswirken. Eine weitere Möglichkeit bietet die Verwendung negativ geladener tpp-Einheiten durch die Einführung neutraler Metallatome in das Porphyrin,^[13] um die Formalladung der $[Mn^{III}(tpp)]$ -Einheit auszugleichen und eine lipophile Umgebung in den Kanälen aufrecht zu erhalten.

Die Möglichkeit, sowohl homogene als auch heterogene Multiporphyrinkoordinationspolymere unterschiedlicher Dimensionen zu konstruieren, eröffnet vielversprechende Perspektiven für neue molekulare Festkörper mit interessanten und nützlichen Eigenschaften. Ihre Anwendung in verschiedenen Gebieten der Materialwissenschaften, etwa der Formulierung neuer molekularmagnetischer Materialien oder Zeolith-Mimetika, erscheint in Reichweite.

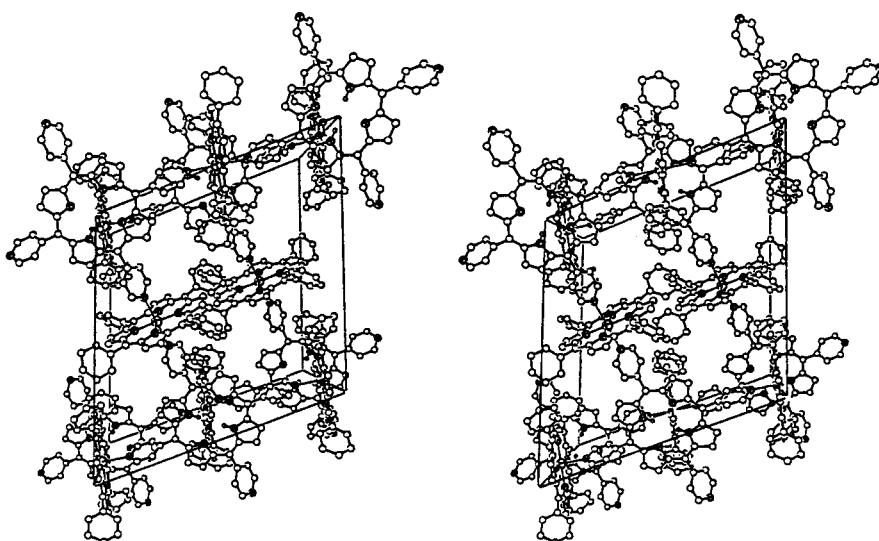


Abb. 3. Stereodarstellung der Struktur von **2** im Kristall ungefähr entlang der c -Achse (a ist nahezu horizontal, b vertikal). Gezeigt ist die relative Lage und die Paßform zwischen zwei benachbarten Polymerebenen. Sie verdeutlicht auch die offenen Kanäle, die durch die Polymerlagen entlang der b - und c -Achsen verlaufen (siehe Text). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Perchlorat-Ionen und Nitrobenzolmoleküle in den Kanälen nicht dargestellt.

Experimentelles

Die untersuchten Verbindungen wurden durch die Zugabe von äquimolaren Mengen an $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpy})]$ oder $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpy})] \cdot \text{ClO}_4$ zu einer Lösung von tpy in Chloroform und anschließendes 24stündiges Röhren der Mischungen hergestellt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **1** und **2** wurden durch Auflösen der so gebildeten Feststoffe in heißem Nitrobenzol und anschließendes sehr langsames Abkühlen erhalten.

1 ($2\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Zn} \cdot 2\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$): Elementaranalyse: ber.: C 75.7, H 4.2, N 11.4; gef.: C 75.2, H 4.4, N 11.2; UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 421, 476, 513, 551, 591, 642 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 8.95$ (16H, s; β -Pyrrol von $[\text{Zn}(\text{tpy})]$), 8.25 (20H, m; o-Phenyl von $[\text{Zn}(\text{tpy})]$ und o-Nitrobenzol), 7.97 (8H, s; β -Pyrrol von tpy), 7.75 (26H, m; m- und p-Phenyl von $[\text{Zn}(\text{tpy})]$, p-Nitrobenzol), 7.54 (4H, t; m-Nitrobenzol), 7.11 (8H, br.d; β -H von tpy), 6.16 (8H, br.; α -H von tpy), -3.7 (2H, s; N-Pyrrol); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1590, 796$ (tpy), 1590, 1068, 1002, 992, 796, 752 ([$[\text{Zn}(\text{tpy})]$]), 1523, 1343, 699 cm^{-1} (Nitrobenzol).

2 ($2\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Mn} \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8 \cdot 10\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$): Elementaranalyse: ber.: C 66.7, H 3.9, N 10.8; gef.: C 65.9, H 3.9, N 10.3; UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 417, 477, 513, 585, 614 \text{ nm}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1599, 803$ (tpy), 1599, 1012, 803, 755, 701 ($[\text{Mn}(\text{tpy})]^+$), 1522, 1345, 703 (Nitrobenzol), 1087 cm^{-1} (ClO_4^-).

Kristallstrukturanalyse: Die Daten für **1** und **2** wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (MoK_{α} , $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) unter Verwendung von ω -2 θ -Scans gesammelt. Wegen der großen Elementarzelle von **2** und des hohen Anteils an teilweise fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen wurden die Messungen an diesem Kristall bei tiefer Temperatur durchgeführt. Bei beiden Kristallen war die Beugung unterhalb $2\theta = 42.0^\circ$ sehr schwach. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden und Fourier-Methoden gelöst und mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren mit dem SHELXS- und SHELXL-Programmpaket^[14] verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101 400“ 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).

Kristallstrukturanalyse von **1** (bei ca. 298 K): $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Zn} \cdot 0.5(\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$, $M_r = 1110.6$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 26.125(7)$, $b = 15.132(3)$, $c = 13.780(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.57(2)^\circ$, $V = 5386.7 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.369 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2300$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 5.15 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße ca. $0.45 \times 0.40 \times 0.30 \text{ mm}$, $2\theta_{\text{max}} = 42.0^\circ$, 5040 unabhängige Reflexe, abschließende R -Werte: $R1 = 0.069$ für 3541 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $R1 = 0.101$, $wR2 = 0.187$ und $\text{GOF} = 1.109$ für alle 5040 Daten. Bei der nichtkoordinierenden Nitrogruppe der Solvensmoleküle besteht eine beträchtliche „Wedelbewegung“ aus der Ebene des aromatischen Rings heraus. Alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme der der fehlgeordneten Nitrogruppen) wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome auf berechneten Positionen einbezogen.

Kristallstrukturanalyse von **2** (bei ca. 150 K): $2[\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Mn} \cdot \text{ClO}_4] \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8 \cdot 10\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $M_r = 3384.0$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 19.944(8)$, $b = 20.615(8)$, $c = 21.334(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.33(3)$, $\beta = 98.59(3)$, $\gamma = 109.77(3)^\circ$, $V = 8011 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.403 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{obs.}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3500$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 2.76 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße ca. $0.30 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}$, $2\theta_{\text{max}} = 42.0^\circ$, 13749 unabhängige Reflexe. Die beachtliche kristallographische Komplexität dieser Struktur wird durch die Größe der Elementarzelle deutlich: Sie enthält eine $[\text{Mn}(\text{tpy})]$ -Einheit auf einer allgemeinen Lage, zwei weitere $[\text{Mn}(\text{tpy})]$ -Einheiten auf zwei Inversionszentren, zwei tpy-Einheiten auf weiteren Inversionszentren und zwei Perchlorat-Ionen sowie zehn Nitrobenzolmoleküle auf allgemeinen Lagen. Obwohl das aus zentrosymmetrischen Molekülen bestehende Porphyringitter einfache Periodizitätscharakteristika zu haben scheint (Abb. 2), bieten das Fehlen einer Inversion bei den tetraedrischen Perchlorat-Ionen und die zufällige Verteilung der zahlreichen Nitrobenzolmoleküle eine plausible Erklärung für die große Elementarzelle, die sich aus den Beugungsdaten ergibt. Die anisotrop Verfeinerung (nur die drei Mangan- und zwei Chloratome wurden anisotrop verfeinert) der vollständigen Struktur mit angennäherten Positionen der zehn teilweise fehlgeordneten Nitrobenzolmoleküle (von denen mindestens sechs nicht exakt berechnet werden konnten) konvergierte bei $R1 = 0.19$ für 7439 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ und 694 verfeinerten Parametern,

$R1 = 0.25$, $wR2 = 0.44$ und $\text{GOF} = 1.99$ für alle 13749 Daten. Die beträchtliche Größe der asymmetrischen Einheit (246 Nichtwasserstoffatome), die begrenzte Auflösung der Beugungsdaten und die Teilfehlordnung der Lösungsmittelmoleküle erlaubten keine anisotrope Verfeinerung der Gesamtstruktur. Entsprechend ließ sich die Korrektheit der Organisation und der Wechselwirkungen zwischen den Porphyrineinheiten nur durch weitere Berechnungen zur Verfeinerung der $[\text{Mn}(\text{tpy})] \cdot \text{ClO}_4^-$ und tpy-Einheiten mit der „Bypass“-Methode bestätigen, bei der der Beitrag des gesamten Solvens (Nitrobenzol; in den kanalartigen Hohlräumen des Gitters) zum Beugungsmuster von den beobachteten Daten abgezogen wird.^[15] Die verringerte Zahl der Atome und die bessere Qualität der resultierenden Daten („rauschfrei“) ermöglichen die anisotrope Verfeinerung eines weit größeren Teils der Struktur (nur die Phenyl-Kohlenstoffatome der $[\text{Mn}(\text{tpy})]$ -Reste und die Sauerstoffatome der Perchlorat-Ionen isotrop) und führen zu deutlich genaueren Ergebnissen. Diese Verfeinerung konvergierte bei $R1 = 0.078$ für 6139 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ und 1128 verfeinerten Parametern, $R1 = 0.117$ und $wR2 = 0.20$ für alle 13749 Daten; $\text{min./max. Restelektronendichte } 0.614 \text{ und } -0.425 \text{ e \AA}^{-3}$. Die Restelektronendichte für die Lösungsmittelmoleküle in den Interporphyrinhohlräumen der Elementarzelle wurde mit der „Bypass“-Methode auf 1212 e bestimmt, eine gute Näherung an den berechneten Wert von 1280 e für 20 Nitrobenzolmoleküle. Bei allen Berechnungen wurden die Wasserstoffatome auf berechneten Positionen fixiert und als feste Anteile zu den Strukturfaktoren addiert.

Eingegangen am 4. Mai 1998 [Z11816]

Stichwörter: Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • π -Wechselwirkungen • Porphyrinoide • Supramolekulare Chemie

- [1] a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461; b) V. S.-Y. Lin, S. G. DiMango, M. J. Therien, *Science* **1994**, *264*, 1105–1111.
- [2] a) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3996–3997; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Chem. Eng. News* **1995**, *73* (40), 30–41; c) T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 886–908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 857–879.
- [3] a) S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7519–7520; b) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759–9760.
- [4] a) C. A. Hunter, R. K. Hyde, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2064–2067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1936–1938; b) S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1196–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1096–1099; c) A. K. Burrell, D. L. Officer, D. C. W. Reid, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 986–988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 900–902; d) H. L. Anderson, A. Bashall, K. Henrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 445–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 429–431.
- [5] a) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729.
- [6] a) A. Böhm, C. Vazquez, R. S. McLean, J. C. Calabrese, S. E. Kalm, J. L. Manson, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3083–3088; b) J. S. Miller, C. Vazquez, N. L. Jones, R. S. McLean, A. J. Epstein, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 707–711; c) J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 498–501; d) P. Turner, M. J. Gunter, T. W. Hambley, A. H. White, B. W. Skelton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2297–2299.
- [7] a) A. K. Burrell, D. L. Officer, D. C. W. Reid, K. Y. Wild, *Angew. Chem.* **1998**, *10*, 122–125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 114–116; b) R. T. Stibrany, J. Vasudevan, S. Knapp, J. A. Potenza, T. Emge, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3980–3981; c) E. Alessio, M. Macchi, S. Heath, L. G. Marzilli, *Chem. Commun.* **1996**, 1411–1412; d) M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 923–924; e) Y. Kobuke, H. Miyaji, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4111–4112; f) E. B. Fleischer, A. M. Shachter, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3763–3769.
- [8] a) R. Krishna Kumar, S. Balasubramanian, I. Goldberg, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 541–552; b) H. Krupitsky, Z. Stein, I. Goldberg, C. E. Strouse, *J. Inclusion Phenom.* **1994**, *18*, 177–192.

- [9] a) K. Kobayashi, M. Koyanagi, K. Endo, H. Masuda, Y. Aoyama, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 417–424; b) P. Bhyrappa, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8492–8502; c) P. Dastidar, Z. Stein, I. Goldberg, C. E. Strouse, *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 257–270; d) I. Goldberg, H. Krupitsky, Z. Stein, Y. Hsiou, C. E. Strouse, *Supramol. Chem.* **1995**, *4*, 203–221; e) C. M. Drain, R. Fischer, E. G. Nolen, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 243–245.
- [10] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475.
- [11] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marquerette, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836; b) A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Raybuck, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1009–1017.
- [12] a) P. Turner, M. J. Gunter, B. W. Skelton, A. H. White, T. W. Hambley, *J. Chem. Res.* **1996**, *18*, 220–289; b) A. L. Balch, B. C. Noll, S. M. Reid, E. P. Zovinka, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2610–2611.
- [13] S. Ciurlì, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 553–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 553–554.
- [14] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-93 und SHELXL-97, Universität Göttingen, **1993** und **1997**.
- [15] P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.

Synthese, Elektrochemie und Spektroskopie von blauen Platin(II)-polyinen und -diinen**

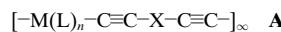
Muhammed Younus, Anna Köhler, Stephane Cron, Nazia Chawdhury, Muna R. A. Al-Mandhary, Muhammad S. Khan, Jack Lewis, Nicholas J. Long, Richard H. Friend und Paul R. Raithby*

Konjugierte Polymere erwecken noch immer ein großes Interesse wegen ihres Potentials als organische Halbleitermaterialien in optoelektronischen Bauelementen wie Leuchtdioden,^[1] Lasern,^[2] Photozellen^[3, 4] und Feldeffekttransistoren.^[5] Metallorganische, konjugierte Polymere wie σ -Acetylidopolymere^[6] mit Übergangsmetallen in der Hauptkette

- [*] Dr. P. R. Raithby, Dr. S. Cron, Prof. Dr. The Lord J. Lewis
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336362
E-mail: prr1@cam.ac.uk
- Dr. M. Younus, Dr. N. J. Long
Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
South Kensington, London, SW7 2AY (Großbritannien)
- Dr. A. Köhler, N. Chawdhury, Prof. Dr. R. H. Friend
Cavendish Laboratory, University of Cambridge
Madingley Road, Cambridge, CB3 OHE (Großbritannien)
- Dr. M. R. A. Al-Mandhary, Dr. M. S. Khan
College of Science, Sultan Qaboos University
PO Box 36, Al-Khad 123 (Sultanat Oman)

- [**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert. Wir danken dem französischen Außenministerium (Bourse Lavoisier) (S.C.), Peterhouse (A.K.), dem Cambridge Commonwealth Trust und dem ORS (M.Y.) für finanzielle Unterstützung sowie Johnson Matthey plc für eine großzügige Spende an Platinsalzen. Weiterhin danken wir Herrn Tuck-Mun Yong für die Bestimmungen des Molekulargewichts und Dr. Malcolm Halcrow für hilfreiche Diskussionen.

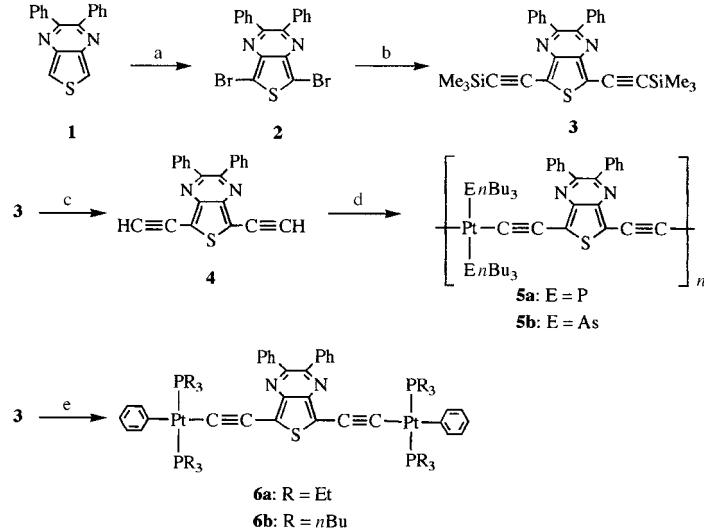
liefern Informationen über photophysikalische Vorgänge in organischen, konjugierten Polymeren.^[7] Metallorganische Polymere der allgemeinen Formel **A** können am Metall, an



(M = Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt; L = Phosphor oder Arsan; X = aromatischer Spacer)

den Hilfsliganden oder am Spacer variiert werden.^[8, 9] Die meisten der bisher charakterisierten Polyinpolymere mit Metallen in der Hauptkette haben Bandlücken von 2.4 bis 3.2 eV.^[8, 10, 11] Diese Werte sind sehr hoch verglichen mit denen einiger neuer konjugierter, organischer Polymere (≤ 1 eV).^[12, 13] Derartige Polymere wurden nach dem Prinzip^[14] sich abwechselnder Donor- und Acceptorinheiten entworfen, wobei elektronenreiches Thiophen als Donor und elektronenarmes Thieno[3,4-*b*]pyrazin als Acceptor dienen. Mit dem Ziel, ein Metall-Polyin-Polymer mit einer Bandlücke von weniger als 2 eV zu erhalten, haben wir ein lösliches Donor-Acceptor-Polymer synthetisiert, bei dem eine Alkylphosphor-substituierte Platin(II)-acetylengruppe als Donor und ein Thieno[3,4-*b*]pyrazin als Acceptor fungieren.

Die Synthese des Thieno[3,4-*b*]pyrazinliganden sowie des Platin(II)-Polymers ist in Schema 1 zusammengefaßt. Die Vorstufen 5,7-Dibrom-2,3-diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazin **2** und 2,3-Diphenyl-5,7-bis(trimethylsilylethynyl)thieno[3,4-*b*]pyrazin **3** wurden nach Standardmethoden hergestellt.^[15, 16] Nach der Desilylierung von **3** mit 4 Äquivalenten K_2CO_3 wurde 5,7-Diethynyl-2,3-diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazin **4** als



Schema 1. Synthese von **4–6**: a) *N*-Bromsuccinimid, CH_3COOH , $CHCl_3$; b) $Me_3SiC\equiv CH$, CuI , $Pd(OOCCH_3)_2$, PPh_3 , iPr_2NH ; c) 4 Äquiv. K_2CO_3 , $MeOH$; d) *trans*- $[PtCl_2(PnBu_3)_2]$ bzw. *trans*- $[PtCl_2(AsnBu_3)_2]$, CuI , iPr_2NH ; e) 1) nBu_4NF , THF , 2) 2 Äquiv. *trans*- $[PtCl(PR_3)_2(Ph)]$, CuI , Et_2NH , CH_2Cl_2 .

braungelber, luft- und lichtempfindlicher Feststoff in 75 % Ausbeute erhalten. Die polymeren und dimeren Platinkomplexe wurden in einer klassischen Kondensation von diterminalen Alkinen und Platinchloriden synthetisiert.^[17] Das frisch hergestellte Diin **4** reagierte mit einem Äquivalent *trans*-