

beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103215“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 20. Oktober 1998 [Z12546]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 959–961

Stichwörter: Cryptanden · Fluor · Käfigverbindungen · Kalium · Makrocyclen

- [1] a) P. Murray-Rust, W. C. Stallings, C. T. Monti, R. K. Prestone, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3206–3214; b) L. Shimon, J. P. Glusker, *Struct. Chem.* **1994**, *5*, 383–397; c) F.-Q. Liu, H. Gornitzka, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 447–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 442–444; d) F.-Q. Liu, D. Stalke, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2004–2006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1872–1874; e) A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jäger, A. Steiner, *Chem. Commun.* **1996**, 29–30.
- [2] a) A. V. Onciu, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1082–1084; b) S. Harder, A. Streitwieser, J. T. Petty, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3253–3259.
- [3] H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3363–3384, and references therein.
- [4] D. J. Cram, S. B. Brown, T. Taguchi, M. Feigel, E. Maverick, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 695–701.
- [5] a) H. Plenio, R. Diodone, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 356–367; b) H. Plenio, R. Diodone, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 963–968; c) H. Plenio, J. Hermann, R. Diodone, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5722–5729; d) H. Plenio, R. Diodone, D. Badura, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 130–132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 156–158.
- [6] a) H. Takemura, T. Inazu, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **1998**, *56*, 604–614; b) H. Takemura, N. Kon, K. Tani, K. Takehara, J. Kimoto, T. Shinmyozu, T. Inazu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 239–246; c) H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 183–200; d) H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1323–1331; e) H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1789–1792; f) H. Takemura, T. Hirakawa, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5053–5056.

Neuartige Aluminium-haltige Ringsysteme: ein achtkerniges Strukturanalogen eines Calix[4]pyrrols**

Vernon C. Gibson,* Carl Redshaw, Andrew J. P. White
und David J. Williams

Die Koordinationschemie von Alkylderivaten der Elemente der 13. Gruppe wird zur Zeit vielfach untersucht in bezug auf die Bildung von Komplexen unterschiedlicher Nuclearität. Der Grund hierfür liegt in der Bedeutung solcher Spezies als Modell für Alkylalumoxane (RAIO_n),^[1] und als Ausgangsverbindungen für halbleitende Materialien wie GaN .^[2] In letzter Zeit wurde eine Reihe ungewöhnlicher Aluminium-

haltiger Ring- und Käfigstrukturen beschrieben. Es zeigte sich, daß z. B. bifunktionelle Moleküle wie 1,2-Diaminobenzol ($1,2-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$), Salicylsäure ($1-(\text{CO}_2\text{H})-2-(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4$) und 1,2-Diphosphanylbenzole ($1,2-(\text{PR}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}=\text{H}$, Me) mit Me_3M ($\text{M}=\text{Al}$, Ga) zu Ring- und Käfigverbindungen reagieren;^[3] andere Ring- und Käfigverbindungen wurden aus Reaktionen mit primären oder sekundären Aminen^[4] und Phenylhydrazin^[5] erhalten.

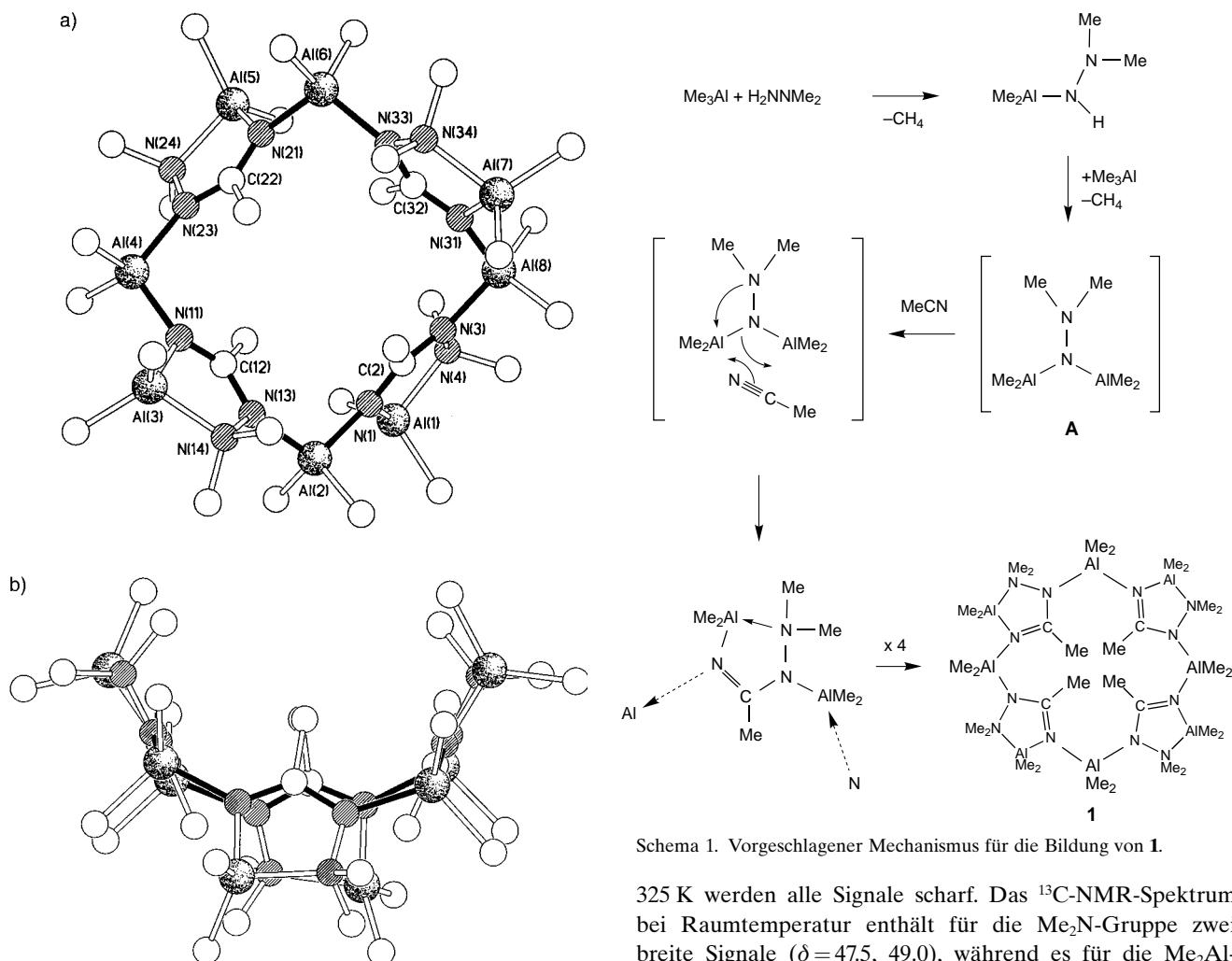
In anderen Untersuchungen wurden kürzlich Gallium-vermittelte Kupplungsreaktionen mit Acetonitril beschrieben: Beispielsweise wies man durch Isolierung und Ermittlung der Kristallstruktur des Heterocyclus [$\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})$] die Trimethylgallium-induzierte Trimerisierung von Acetonitril in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines Cäsiumsalzes nach;^[6] die nachfolgende Reaktion mit $\text{Me}_3\text{Ga}/\text{MeCN}$ lieferte $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{MeGa})_2\{\text{HNC}(\text{Me})-\text{C}(\text{CN})\text{CH}(\text{NCMe})_2\}_2]$. Wir beschreiben hier zwei bemerkenswerte Reaktionen von Me_3Al mit 1,1-disubstituierten Hydrazinen: Die Reaktion von Me_3Al mit dem jeweiligen Hydrazin und die anschließende Insertion von Acetonitril in die dabei entstandenen Al-N-Bindungen führt zu neuartigen Makrocyclen.

Bei Zugabe zweier Äquivalente Me_3Al zu 1,1-Dimethylhydrazin (Me_2NNH_2) in Toluol entsteht rasch Methan unter Bildung einer farblosen Lösung. Der Rückstand wurde nach Entfernung des Lösungsmittels in Acetonitril gelöst, 10 min auf 80°C erwärmt und dann auf -20°C abgekühlt, wobei sich große farblose Prismen des Komplexes **1** bildeten. Die Struktur^[7] von **1** im Kristall (Abbildung 1a) läßt erkennen, daß das Molekül aus vier fünfgliedrigen AlN_3C -Ringen besteht, die durch Me_2Al -Brücken verknüpft sind; man könnte **1** als ein Strukturanalogen der Calix[4]pyrrole ansehen.^[8]

Das Molekül weist nichtkristallographische S_4 -Symmetrie auf und nimmt eine 1,3-*alternate*-Konformation ein (Abbildung 1b), wie sie von Calix[4]pyrrolen bekannt ist. Die vier verbrückenden Aluminiumatome des 16gliedrigen Rings ragen um maximal 0.19 Å aus den Ebenen der vier fast planaren AlN_3C -Ringe heraus, die wiederum um 59–67° gegen die Ebene der vier verbrückenden Aluminiumatome geneigt sind. Diese sind leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert; die Winkel betragen zwischen 107 und 115°. Dagegen sind die Aluminiumatome innerhalb der fünfgliedrigen Ringe pseudo-trigonal-pyramidal koordiniert, wobei die Me_2N -Bauinheit die apicale Position besetzt und die Aluminiumatome um 0.37 bis 0.39 Å außerhalb der Basisebene liegen.^[9] Zusammen mit den merklich langen (apicalen) Al-N-Bindungen (2.020(3)–2.042(3) Å) erinnert diese Geometrie an verwandte Al-NR₃-Systeme,^[10] was den formal dativen Charakter dieser Bindungen widerspiegelt; die andere Al-N-Bindung innerhalb der fünfgliedrigen Ringe ist ungefähr 0.14 Å kürzer (\varnothing 1.886 Å). Die Längen der Al-N-Brücken alternieren, wobei die Bindungen zu N(1), N(11), N(21) und N(31) (\varnothing 1.893 Å) bedeutend kürzer sind als die zu N(3), N(13), N(23) und N(33) (\varnothing 1.975 Å). In jedem Fall geht die kürzere Bindung von einem Stickstoffatom mit einer Doppelbindung an ein Kohlenstoffatom des Rings (\varnothing 1.308 Å) aus. Die Al-Me-Abstände sind nicht außergewöhnlich (1.952(4)–1.981(4) Å). Durch die sperrigen Methylsubstituenten wird der makrocyclische Hohlraum im wesentlichen

[*] Prof. V. C. Gibson, Dr. C. Redshaw, Dr. A. J. P. White,
Prof. D. J. Williams
Department of Chemistry
Imperial College
South Kensington, London SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-594-5810
E-mail: v.gibson@ic.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) unterstützt.



ausgefüllt, so daß kein merklicher freier Durchgang durch das Ringzentrum besteht.

Ein Mechanismus für die Synthese von **1** muß die Anwesenheit zweier zusätzlicher Kohlenstoffatome (nach dem Verlust des Methans) und eines Stickstoffatoms in jedem der fünfgliedrigen Ringe erklären. Eine plausible Reaktionsfolge ist in Schema 1 gezeigt: In den beiden ersten Schritten wird Methan freigesetzt unter Bildung von **A**. Wir postulieren, daß diese Zwischenstufe danach durch Insertion von Acetonitril in eine Al-N-Bindung reagiert, was zu dem bei **1** vorhandenen strukturellen Muster von fünfgliedrigen Ringen führt.

Das ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) des Makrocyclus **1** in [D₈]Toluol enthält bei Raumtemperatur breite Signale, die den Me₂N- ($\delta = 2.31$; $\omega_{1/2} = 80$ Hz) und Me₂Al-Gruppen ($\delta = -0.43, -0.58$; $\omega_{1/2} = 60$ Hz) entsprechen. Bei der unteren Temperaturgrenze (265 K) spaltet jedes der breiten Signale in je zwei Signale ungefähr gleicher Intensität auf. Der ΔG^\ddagger -Wert für diesen Prozeß, den wir als ein Umklappen der fünfgliedrigen Ringe in unterschiedliche 1,3-alternate-Konformationen interpretieren, beträgt Berechnungen zufolge 64 kJ mol⁻¹ ($T_c = 295$ K, $k = 27$ s⁻¹). Beim Erwärmen auf

Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **1**.

325 K werden alle Signale scharf. Das ¹³C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur enthält für die Me₂N-Gruppe zwei breite Signale ($\delta = 47.5, 49.0$), während es für die Me₂Al-Einheiten zwei Sätze von breiten Signalen gibt ($\delta = -9.7, -8.4$ und $-4.9, -2.3$). Alle drei Sätze koaleszieren beim Erwärmen zu Singulets ($T_c = 350$ K).

Ermutigt durch die erfolgreiche Synthese des neuartigen makrocyclischen Systems **1** widmeten wir uns der Reaktion von Me₃Al mit Methylphenylhydrazin. Die langsame Zugabe einer Lösung von Me₃Al (2 Äquiv.) in Toluol zu MePhNNH₂ und anschließendes zwölfstündiges Erhitzen unter Rückfluß in Acetonitril führte zu einer bräunlichen Lösung, aus der nach Umkristallisieren aus heißem Acetonitril in etwa 55 % Ausbeute farblose Plättchen von **2** isoliert wurden. Die Röntgenstrukturanalyse^[7] ergab, daß es sich bei dem Produkt um den in Abbildung 2 dargestellten *C*₁-symmetrischen makrocyclischen Komplex handelt. Der 12gliedrige Makrocyclus ist ebenfalls „selbstfüllend“ und besteht aus vier (zwei verbrückenden und zwei chelatgebundenen) Aluminium-, sechs Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen. Die beiden disubstituierten chelatisierenden Phenylringe sind in bezug auf die Ebene des Makrocyclus annähernd axial ausgerichtet. Al(1) und Al(2) haben eine verzerrt tetraedrische Geometrie, die Winkel betragen 86.4(1)–116.4(1)° bzw. 99.4(1)–115.4(1)°. Es gibt ebenfalls merkliche Unterschiede bei den Al-N-Bindungslängen innerhalb des Rings; die Al(2)-N(7)-Bindung (2.000(3) Å) ist merklich länger als die anderen (1.909(2)–1.961(3) Å). Allerdings liegen diese Werte innerhalb des in der Literatur beschriebenen breiten Bereiches für

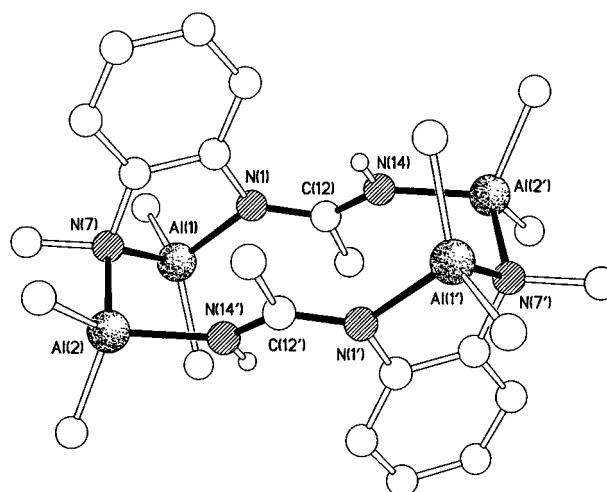


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al(1)-N(1) 1.930(2), Al(1)-N(7) 1.961(3), N(7)-Al(2) 2.000(3), Al(2)-N(14') 1.909(2), N(14)-C(12) 1.313(4), C(12)-N(1) 1.342(4).

Al-N-Abstände. Die fünfgliedrigen Chelatringe sind gefaltet, so daß sich für die beiden Methylsubstituenten eine axiale/äquatoriale Geometrie ergibt, wobei das Aluminiumatom 0.67 Å außerhalb der Ebene der anderen vier Ringatome liegt.

Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **2** weist bei Raumtemperatur scharfe Signale auf und enthält im Bereich der Al-Methyl-Signale vier Singulets gleicher Intensität ($\delta = -0.2$ bis -0.7) sowie zwei weitere Singulets (ebenfalls mit ähnlicher Intensität) bei $\delta = 1.38$ und 2.57. Beim Erwärmen koaleszieren zwei der Al-Methyl-Signale (bei ca. $\delta = -0.5$; $T_c = 368$ K), was wir einer Wedel-Bewegung der verbrückenden Me_2Al -Gruppen (Al(2) und Al(2') in Abbildung 2) zuschreiben; $\Delta G^\ddagger = 79$ kJ mol $^{-1}$, $k = 52$ s $^{-1}$, MHz). Der Mechanismus der Bildung von **2** wiederum beinhaltet eindeutig den Einbau von Acetonitril, doch geht der Vorgang in diesem Fall mit der Spaltung der Hydrazin-N-N- und einer der *ortho*-Phenyl-C-H-Bindungen einher. Details des Mechanismus sind allerdings noch zu klären.

Die von uns beschriebene bereitwillige Insertion von Acetonitril in Aluminium-Stickstoff-Bindungen könnte zu einem nützlichen Weg zu Aluminium-haltigen makrocyclischen Verbindungen führen. Wir setzen die Arbeit fort, um die Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktion zu erforschen und zu erweitern.^[11]

Experimentelles

Die Komplexe **1** und **2** wurden hergestellt, indem Me_2Al (50 mL, 2.0 M, 0.1 mol) und das jeweilige Hydrazin (0.05 mol) 12 h in Toluol (30 mL) unter Rückfluß erhitzt wurden. Die flüchtigen Bestandteile wurden dann im Vakuum entfernt und die Produkte durch Behandlung mit einem Überschuß an heißem Acetonitril (50–60 mL) erhalten. Bei längerem Kühlen auf -20°C erhält man große farblose Prismen von **1** und **2**.

1: Ausbeute: 3.2 g; weitere Substanz läßt sich aus der Mutterlauge gewinnen (Gesamtausbeute 40%). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{Al}_6$: C 45.1, H 9.9, N 19.7; gef.: C 45.1, H 9.5, N 19.9; ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]$ Toluol, 298 K): $\delta = -0.58$ (br. s, 24 H; MeAl), -0.43 (br. s, 24 H; MeAl), 0.63 (s; 0.5 MeCN), 2.16 (s, 12 H; CMe), 2.31 (br. s, 24 H; Me_2N); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -9.66$, -8.42 , -4.90 , -2.25 (4 \times br. s; MeAl), 23.41 (s; CMe), 47.48, 48.96 (2 \times br. s; Me_2N), 172.00 (s; CMe).

2: Ausbeute: 55 %. Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{Al}_4$: C 56.7, H 8.4, N 15.7; gef.: C 56.4, H 8.4, N 15.2; ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -0.66$, -0.41 , -0.27 , -0.20 (4 \times s, 4 \times 3 H; MeAl), 1.38 (2 \times s, 2 \times 3 H; CMe), 2.57 (2 \times s, 2 \times 3 H; MeN), 6.48–7.27 (3 \times m, 8 H; Aryl-H) – das Signal für die NH_2 -Gruppe wurde nicht detektiert; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -12.24$, -12.81 (br.; MeAl), -8.91 (br.; MeAl), -5.99 (br.; MeAl); IR: $\tilde{\nu}(\text{N-H}) = 3345\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z : 550 [M^+].

Eingegangen am 29. September 1998 [Z 12469]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 961–964

Stichwörter: Acetonitril • Aluminium • Insertionen • Metallamakrocyclen

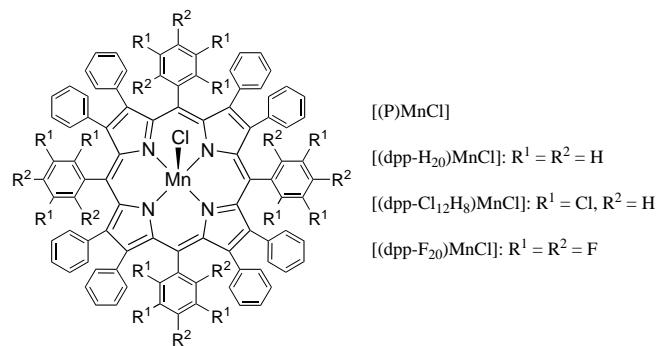
- [1] Beispielsweise liefert die Hydrolyse von iBu_3Al sowohl das vierkernige $[\text{Al}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{iBu}_8]$ als auch das achtkernige $[\text{Al}_8(\mu_3\text{-O})_8\text{iBu}_8]$: a) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971; b) C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, *13*, 2957.
- [2] a) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208; b) F. C. Sauls, L. V. Interrante, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 193.
- [3] a) D. A. Azweiod, A. H. Cowley, R. A. Jones, R. J. Powell, C. M. Nunn, *Organometallics* **1996**, *15*, 2657; b) R. L. Wells, H. Rahbarnoozhi, P. B. Glaser, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, *15*, 3204; c) J. Lewinski, J. Zachara, I. Justyniak, *Organometallics* **1997**, *16*, 3859.
- [4] R. B. King, *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, VCH, New York, **1995**, Kap. 9.
- [5] D. W. Peters, M. P. Power, E. D. Bourret, J. Arnold, *Chem. Commun.* **1998**, 753.
- [6] M. R. Kopp, T. Kräuter, A. Dashi-Mommertz, B. Neumüller, *Organometallics* **1998**, *17*, 4226.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1** ($\text{C}_{32}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{Al}_8 \cdot 0.5\text{ MeCN}$): $M_r = 873.5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 13.828(1)$, $b = 33.824(1)$, $c = 13.836(1)$ Å, $\beta = 118.69(1)^\circ$, $V = 5677.2(7)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.02$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{Ka}}) = 16.2$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1900$. Es wurde ein durchsichtiges Prisma mit den Ausmaßen $0.97 \times 0.50 \times 0.37$ mm verwendet. Kristallstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{Al}_4$): $M_r = 550.6$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 7.931(1)$, $b = 9.276(1)$, $c = 11.924(1)$ Å, $\alpha = 109.30(1)$, $\beta = 99.00(1)$, $\gamma = 104.55(1)^\circ$, $V = 773.3(2)$ Å 3 , $Z = 1$ (das Molekül hat kristallographische C_1 -Symmetrie), $\rho_{\text{ber.}} = 1.18$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{Ka}}) = 15.9$ cm $^{-1}$, $F(000) = 296$. Eine durchsichtige, flache Nadel mit den Ausmaßen $0.83 \times 0.33 \times 0.13$ mm wurde verwendet. Bei **1** (**2**) wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit rotierender Anode bei 203 K (Cu_{Ka} -Strahlung, Graphit-Monochromator) mit ω -Scans 8434 (2205) unabhängige Reflexe aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und alle Nichtwasserstoffatome nach dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren gegen F^2 anisotrop verfeinert, wobei sich für 6563 (1935) unabhängige beobachtete Reflexe [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 120^\circ$] und 506 (168) Parameter $R_1 = 0.056$ (0.052) und $wR_2 = 0.136$ (0.140) ergaben. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-1113552 und CCDC-113553 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140; b) W. E. Allen, P. A. Gale, C. T. Brown, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12471.
- [9] Eine ähnliche trigonal-pyramidal Geometrie an Aluminiumatomen wurde z. B. beschrieben von: M. A. Dam, O. S. Akkerman, F. Bikelhaupt, N. Veldman, A. L. Spek, *Main Group Chem.* **1995**, *18*, 633.
- [10] T. N. Polynova, L. A. Zasurskaya, A. B. Ilyukhin, *Kristallografiya* **1997**, *42*, 168.
- [11] Ein isostrukturelles Ga-Analogon von **1** wurde auf ähnlichem Weg mit Me_3Ga hergestellt: V. C. Gibson, C. Redshaw, A. J. P. White, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse.

Reduzierte Geschwindigkeit des Elektronentransfers bei Mangan-Porphyrinen mit verzerrter Konformation des Makrocyclus**

Shunichi Fukuzumi,* Ikuo Nakanishi,
Jean-Michel Barbe, Roger Guillard,*
Eric Van Caemelbecke, Ning Guo und
Karl M. Kadish*

Nichtplanare Konformationen der Porphyrine wurden mit ihrer Funktion in biologischen Systemen in Verbindung gebracht.^[1–4] So nimmt man an, daß die Umgebung eine Deformation des Porphyringerüsts im Häm und in Proteinen von Photosynthese-Systemen bewirkt.^[3, 5, 6] Von synthetischen Dodecaphenylporphyrinen mit den Benzolringen an allen β -Pyrrolpositionen und an allen *meso*-Positionen des Porphyrinmakrocyclus ist bekannt, daß sie eine nichtplanare Konformation einnehmen.^[3, 7–9] Auch weiß man, daß eine auf gegenseitige sterische Behinderung der Ringsubstituenten zurückzuführende Abweichung des Porphyrinrings dodecasubstituierter Porphyrine von der Planarität deren optische Eigenschaften beeinflußt.^[7–11] Mangan ist für mehrere biologische Systeme, die an Elektronentransferreaktionen beteiligt sind, essentiell.^[12] Darum wurden auch intensive Anstrengungen unternommen, um anhand synthetischer Manganporphyrine Elektronentransferprozesse zu studieren.^[13–16] Doch bis jetzt wurde noch nie über die Auswirkung konformativer Verdrillungen des Porphyrinrings auf die Geschwindigkeit homogener Elektronentransferreaktionen in Mangan- oder anderen Übergangsmetallporphyrinen berichtet.

Wir beschreiben hier nun die Kinetik der Reduktion von $[(P)\text{MnCl}]$, in dem P für das Dianion des Tetraphenylporphyrins (tpp) oder der Dodecaphenylporphyrine (dpp-X, X = H₂₀, Cl₁₂H₈, F₂₀) steht, durch homogenen Elektronentransfer. Die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers und der damit verbundenen Änderung der Gibbs-Energie ergibt eine erste Abschätzung der Reorganisationsenergie λ für die Reduktion



von Manganporphyrinen mit einem planaren Makrocyclus wie in $[(\text{tpp})\text{MnCl}]$ und mit einem nichtplanaren Makrocyclus wie in $[(\text{dpp-X})\text{MnCl}]$.

Nach früheren Untersuchungen zur Elektrochemie von $[(\text{dpp-X})\text{MnCl}]$ in Benzonitril ist die Reduktion von Mn^{III} zu Mn^{II} quasireversibel,^[16] wobei der Potentialabstand zwischen kathodischem und anodischem Peak, $\Delta E_p = |E_{pe} - E_{pa}|$, in folgender Richtung zunimmt: $[(\text{tpp})\text{MnCl}] < [(\text{dpp-H}_20)\text{MnCl}] < [(\text{dpp-Cl}_{12}\text{H}_8)\text{MnCl}] < [(\text{dpp-F}_{20})\text{MnCl}]$ (Tabelle 1).^[17] Der große ΔE_p -Wert (0.52 V) für die Reduktion von $[(\text{dpp-F}_{20})\text{MnCl}]$ könnte mit einem Abdissoziieren von Cl⁻ nach der Reduktion von Mn^{III} zu Mn^{II} zusammenhängen. Doch ist dieser Wert nach der Zugabe von Cl⁻ im Überschuß (0.1 M) unverändert, was nahelegt, daß er einer langsamen Kinetik des Elektronentransfers zuzuschreiben ist, wie sie auch für andere $[(P)\text{MnCl}]$ -Komplexe^[15, 18] berichtet wurde, deren Kinetik mit elektrochemischen Methoden untersucht worden ist.^[15, 18, 19]

Der langsame Elektronentransfer bei der Reduktion von $[(\text{dpp-X})\text{MnCl}]$ und $[(\text{tpp})\text{MnCl}]$ wurde von uns durch die Messung der Kinetik dieser Reduktionen bestätigt. Dazu wurden Semichinon-Radikal anionen als chemische Reduktionsmittel eingesetzt, deren Oxidationspotentiale^[20] für die Reduktion der Mn^{III}-Porphyrine zu den Mn^{II}-Formen niedrig genug waren. Die Radikal anionen wurden durch Komproportionierung der *p*-Benzochinonderivate mit den entsprechenden Hydrochinondianionen erzeugt, die wiederum bei der Reaktion der Hydrochinone mit Tetramethylammoniumhydroxid entstanden waren.^[21] Die Kinetik des Elektronentransfers vom Semichinon-Radikal anion auf $[(\text{tpp})\text{MnCl}]$ und $[(\text{dpp-X})\text{MnCl}]$ wurde über die Zunahme der Absorption der Mn^{II}-Soret-Bande verfolgt (für $[(\text{dpp-H}_20)\text{MnCl}]$ z. B. bei 488 nm).

Die Kinetik des Elektronentransfers gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, wenn die Anfangskonzentrationen von $[(\text{dpp-X})\text{MnCl}]$ und dem Semichinon-Radikal anion gleich groß sind. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für den Elektronentransfer (k_{et}) sind zusammen mit den Redoxpotentialen der Porphyrine und der Reduktionsmittel sowie den Änderungen der Gibbs-Energie bei der Elektronenübertragung vom Semichinon-Radikal anion auf $[(P)\text{MnCl}]$ (ΔG_{et}^0) in Tabelle 1 aufgeführt. Sie bestätigen, daß der k_{et} -Wert des Elektronentransfers vom Semichinon-Radikal anion Q^{·-} auf $[(\text{dpp-F}_{20})\text{MnCl}]$ in Gegenwart von 0.1 M Tetrabutylammoniumchlorid ($1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) im wesentlichen gleich dem Wert ohne

[*] Prof. Dr. S. Fukuzumi, I. Nakanishi

Department of Material and Life Science
Graduate School of Engineering
Osaka University, Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
Fax: (+81) 6-6879-7370

E-mail: fukuzumi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

Prof. Dr. R. Guillard, Dr. J.-M. Barbe

LIMSAG, UMR 5633, Université de Bourgogne
Faculté des Sciences „Gabriel“
6 Boulevard Gabriel, F-21000 Dijon (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8039-6117

E-mail: roger.guillard@u-bourgogne.fr

Prof. Dr. K. M. Kadish, Dr. E. Van Caemelbecke, Dr. N. Guo

Department of Chemistry, University of Houston
Houston, TX 77204-5641 (USA)
Fax: (+1) 713-743-2745

E-mail: kkadish@uh.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch ein International Scientific Research Program (Nr. 08044083) und ein Grant-in-Aid for Scientific Research Priority Area (Nr. 10149230, 09237239 und 10125220) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Kultur und Sport gefördert. K.M.K. dankt für die Förderung durch die Robert A. Welch Foundation (Grant E-680).