

Metall-Komplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, XVI¹⁾**Methoxynitrosyl(octaäthylporphinato)osmium(II) und verwandte Osmiumkomplexe des Octaäthylporphins**

Johann W. Buchler* und Paul D. Smith

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Templergraben 55

Eingegangen am 8. August 1975

Neue, diamagnetische Nitrosyl(octaäthylporphinato)osmium(II)-Derivate $\text{Os}(\text{OÄP})\text{NO} \cdot \text{L}'$ (**2c** bis **e**; $\text{L}' = \text{NO}$, OMe oder F)²⁾ werden dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Nach einem Vergleich der Elektronenanzugs-, IR- und ¹H-NMR-Spektren des Bis(methoxo)osmium(IV)-Derivats $\text{Os}(\text{OÄP})(\text{OMe})_2$ (**2f**) und der Nitrosyle **2d**, **e** liegt in den letzteren Os^{II} mit linearer $\text{N} \equiv \text{O}^\ominus$ -Gruppierung und *trans*-ständigem Anion OMe^\ominus oder F^\ominus vor. Der starke π -Acceptor NO^\ominus und der starke π -Donator OMe^\ominus (oder F^\ominus) bewirken eine „push-pull“-Stabilisierung des Systems. Im Dinitrosyl **2c** liegt wahrscheinlich die seltene *trans*-Anordnung einer linearen $\text{M}-\text{N} \equiv \text{O}^\ominus$ - und einer gewinkelten $\text{M}-\text{N}=\text{O}^\ominus$ -Einheit vor. Der Porphin-Ligand wirkt als Sonde für die π -Acceptorstärke der axialen Liganden; in der Reihe $\text{Py} < \text{N}_2 < \text{CO} < \text{NO}^\ominus$ erfolgt eine zunehmend bathochrome Verschiebung der α -Bande im Spektralbereich von 510 bis 580 nm.

Metal Complexes of Tetrapyrrole Ligands, XVI¹⁾**Methoxynitrosyl(octaethylporphinato)osmium(II) and related Osmium Complexes of Octaethylporphine**

The new diamagnetic nitrosyl(octaethylporphinato)osmium(II) derivatives $\text{Os}(\text{OÄP})\text{NO} \cdot \text{L}'$ (**2c–e**; $\text{L}' = \text{NO}$, OMe , or F)²⁾ are prepared and characterized spectroscopically. According to the electronic absorption, i. r., and ¹H n. m. r. spectra of the bis(methoxo)osmium(IV) derivative $\text{Os}(\text{OÄP})(\text{OMe})_2$ (**2f**) and of the nitrosyls **2d**, **e**, the latter contain Os^{II} with a linear $\text{N} \equiv \text{O}^\ominus$ group and an anion OMe^\ominus or F^\ominus in the *trans* position. The strong π -acceptor NO^\ominus and the strong π -donator OMe^\ominus (or F^\ominus) effect a push-pull stabilization of the system. The dinitrosyl **2c** probably shows the rare *trans*-array of a linear $\text{M}-\text{N} \equiv \text{O}^\ominus$ and an bent $\text{M}-\text{N}=\text{O}^\ominus$ unit. The porphine ligand acts as a probe of the π -acceptor capacity of the axial ligands; in the series $\text{Py} < \text{N}_2 < \text{CO} < \text{NO}^\ominus$ an increasing bathochromic shift of the α -band in the spectral region from 510 to 580 nm obtains.

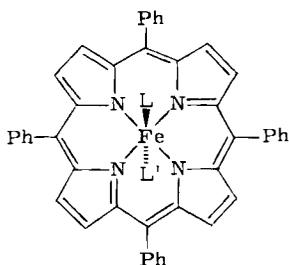
Das pentakoordinierte Häm-Eisen des Hämoglobins reagiert reversibel mit Stickoxid, NO, und zwar ist die Assoziationskonstante dieser Reaktion um ein Vielfaches größer als die der entsprechenden, lebensnotwendigen, reversiblen Bindung des O₂-Moleküls an

¹⁾ XV. Mitteil.: J. W. Buchler, K. L. Lay, P. D. Smith, W. R. Scheidt, G. A. Rupprecht und J. E. Kenny, J. Organomet. Chem., im Druck.

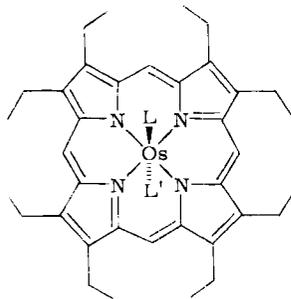
²⁾ Verwendete Abkürzungen: $(\text{OÄP})^{2\ominus}$ = Dianion des Octaäthylporphins, $(\text{TPP})^{2\ominus}$ = Dianion des Tetraphenylporphins, Py = Pyridin, 1-MeIm = 1-Methylimidazol, THF = Tetrahydrofuran.

das Häm-Eisen³⁾. Insofern werden die aus globinfreien Hämen, z. B. den Fe^{II}-Komplexen des $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenylporphins [**1**; Fe(TPP)LL'], entstehenden Nitrosylhäme gegenwärtig eingehend untersucht. Scheidt et al.^{4,5)} gelang die Synthese und Kristallstrukturanalyse der pentakoordinierten Spezies Fe(TPP)NO (**1a**) und des hexakoordinierten Addukts Fe(TPP)NO · (1-MeIm) (**1b**); Wayland et al.⁶⁾ konnten darüber hinaus zeigen, daß **1a** bei -190°C reversibel weiteres NO aufnimmt und ein diamagnetisches Addukt der mutmaßlichen Konstitution Fe(TPP)(NO)₂ (**1c**) bildet; auch die Anlagerung von NO an ein Hämin, nämlich Fe(TPP)Cl (**1d**), unter Bildung von Fe(TPP)Cl · NO (**1e**) wurde diskutiert.

Kürzlich zeigten wir, daß die den Hämen entsprechenden Osmium(II)-porphine, z. B. die (Octaäthylporphinato)osmiumkomplexe Os(OÄP)LL' (**2**), weitaus beständigere Addukte mit kleinen Molekülen wie CO⁷⁾ und N₂⁸⁾ bilden als die Häme, weil das π -Donatorvermögen des Os^{II}-Ions größer als das des Fe^{II}-Ions ist. So erhielten wir z. B. Os(OÄP)CO · Py (**2a**) und Os(OÄP)N₂ · THF (**2b**) als wohldefinierte Festkörper, während die Isolierung entsprechender Fe^{II}-Derivate bisher Schwierigkeiten bereitete; das Carbonyl Fe(TPP)CO · (1-MeIm) (**1f**) kristallisiert nur in Gegenwart sperriger Substituenten an den Phenylresten⁹⁾, und die Existenz von Fe^{II}-Porphinkomplexen mit N₂ als axialem Liganden ist zwar von Caughey¹⁰⁾ diskutiert worden, aber unseres Erachtens nicht gesichert.



1: Fe(TPP)LL'



2: Os(OÄP)LL'

	L	L'
1a	NO	-
b	NO	1-MeIm
c	NO	NO
d	Cl	-
e	Cl	NO
f	CO	1-MeIm

	L	L'		L	L'
2a	CO	Py	2f	OMe	OMe
b	N ₂	THF	g	O	O
c	NO	NO	h	THF	THF
d	NO	OMe	i	CO	THF
e	NO	F			

1-MeIm = 1-Methylimidazol

³⁾ E. Antonini und M. Brunori, Hemoglobin and Myoglobin in their Reactions with Ligands, North Holland Publ. Co., Amsterdam-London 1971.

⁴⁾ W. R. Scheidt und M. E. Frisse, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 17 (1975).

⁵⁾ P. Piciulo, G. Rupprecht und W. R. Scheidt, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5293 (1974).

⁶⁾ B. B. Wayland und L. W. Olson, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6037 (1974).

⁷⁾ J. W. Buchler und K. Rohbock, J. Organomet. Chem. **65**, 223 (1974).

⁸⁾ J. W. Buchler und P. D. Smith, Angew. Chem. **86**, 820 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 745 (1974).

⁹⁾ J. P. Collman, R. R. Gagné und C. A. Reed, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2629 (1974).

¹⁰⁾ S. McCoy und W. S. Caughey, Biochemistry **9**, 2387 (1970).

Um den Aspekt der verstärkten π -Donatorwirkung des Os^{II}-Ions im Porphinsystem näher zu erhellen, erschien die Untersuchung von Nitrosylporphin-Komplexen des Osmiums notwendig. Über die Darstellung und die Eigenschaften der Nitrosyl(octaäthylporphinato)osmium(II)-Komplexe Os(OÄP)NO · L' 2c-e (L' = NO, OMe, F) sowie des konstitutionell verwandten Bis(methoxo)(octaäthylporphinato)osmiums(IV) [2f; Os(OÄP)(OMe)₂¹¹⁾] wird nachfolgend berichtet.

Präparative Ergebnisse

Die Komplexbildungstendenz der kleinen Molekeln N₂, O₂, CO, NO steigt wahrscheinlich in der angegebenen Reihenfolge; jedenfalls lassen die Ergebnisse am Hämoglobin¹⁾, aber auch andere, allgemeinere Befunde^{7, 10)} diesen Schluß zu. Demgemäß war es möglich, in Os(OÄP)CO · Py (2a) durch Einwirkung von Stickoxid das CO durch NO zu ersetzen; jedoch war das bereits im Falle des Fe^{II}-Ions als labil bekannte hexakoordinierte Mononitrosyl¹²⁾ offenbar auch hier unbeständig, und die durch Pyridin-Abspaltung entstandene, im Gegensatz zu 1a nicht isolierbare Spezies Os(OÄP)NO reagierte sofort weiter zum Dinitrosyl, Os(OÄP)(NO)₂ (2c). Offensichtlich entfaltet ein einzelner, neutraler Nitrosyl-Ligand einen starken *trans*-Effekt. Da das axiale d_{z²}-Niveau des Fe^{II}-Ions zum Teil von einem Elektron des NO-Liganden bevölkert wird, werden *trans*-ständige Donatorliganden labilisiert. Dies gilt aber nicht mehr im Dinitrosyl 2c, da dieses eine andere Elektronenverteilung aufweist, die sich offenbar bei 2c leichter einstellt als in 1c.

Das hellrote Dinitrosyl 2c bildete sich glatt in Benzol beim Einleiten von NO und war so beständig, daß es sich an Aluminiumoxid chromatographieren und aus CH₂Cl₂ kristallisieren ließ. Beim Erhitzen im Vakuum auf etwa 100°C spaltete es unter Bildung nichtflüchtiger Produkte NO ab und lieferte daher kein Massenspektrum.

Das Arbeiten im aprotischen Lösungsmittel ist für die Darstellung von 2c wesentlich. In einem Gemisch von CH₂Cl₂ und Methanol erhielt man nämlich in glatter Reaktion das „Nitrosylmethoxid“ 2d. Dieses ließ sich durch Einwirkung von starker, wäßriger Flußsäure in CH₂Cl₂/Aceton ins „Nitrosylfluorid“ 2e überführen.

Im Gegensatz zum Dinitrosyl 2c sind die Nitrosylosmiumporphine mit Methoxid und Fluorid in *trans*-Stellung sowohl thermisch als auch gegen Solvolyse bemerkenswert stabil. Massenspektren von 2d, e (s. Tab. 1) zeigen als Basispeak das intakte Molekül-Ion. Die zahlreichen in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Porphinatometallmethoxide¹¹⁻¹⁵⁾ und Porphinatometallfluoride^{13, 16, 17)} zeigen nur in seltenen Fällen eine derartige Solvolyse-Resistenz, daß sie sich unzersetzt chromatographieren lassen. Wir möchten diese Reaktionsträgheit auf die weiter unten erläuterte „push-pull“-Stabilisierung zurückführen.

Die Darstellung des früher bereits kurz beschriebenen¹¹⁾, hier als Vergleichssubstanz benötigten Os(OÄP)(OMe)₂ (2f) erfolgte durch Reduktion des Dioxids 2g¹¹⁾ mit Hydrazin

¹¹⁾ J. W. Buchler und P. D. Smith, *Angew. Chem.* **86**, 378 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 341 (1974).

¹²⁾ J. W. Buchler und K. L. Lay, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 385 (1975).

¹³⁾ J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock und H. H. Schneehage, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **206**, 116 (1973).

¹⁴⁾ J. W. Buchler und H. H. Schneehage, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 433 (1973).

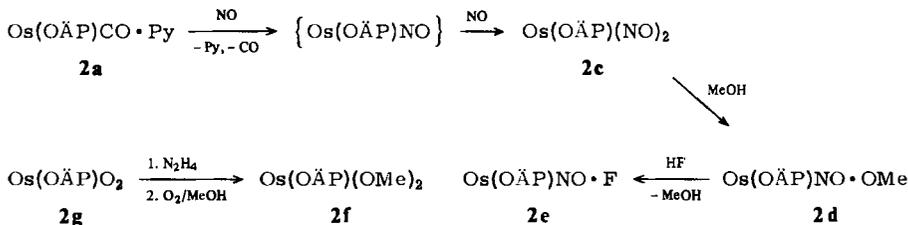
¹⁵⁾ J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock und H. H. Schneehage, *Chem. Ber.* **106**, 2710 (1973).

¹⁶⁾ K. L. Lay, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1972.

¹⁷⁾ J. W. Buchler und K. Rohbock, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 1073 (1972).

in siedendem THF und anschließende Autoxidation des intermediären Distickstoffkomplexes **2b** in Gegenwart von Methanol. Das in Lösung orangefarbene Methoxid **2f** ist ebenfalls recht beständig. Es bildet im festen Zustand blauschwarze Nadeln.

Das Schema zeigt die hier beschriebenen Umsetzungen.



Das reine Dinitrosyl **2c** ließ sich in siedendem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1) ins „Nitrosylmethoxid“ **2d** überführen, weswegen **2c** als Zwischenprodukt bei der direkten Darstellung von **2d** aus **2a** und NO in Methanol angenommen wird. **2c** darf daher auch nicht in Gegenwart von Methanol umkristallisiert werden; Methanol wird im allgemeinen zur Herabsetzung der Löslichkeit zugegeben.

Konstitution und Konfiguration der Osmiumporphyrine **2c–f**

Die Konstitution der Osmiumkomplexe ging aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor (Tab. 1–4). Zwar war für das Dinitrosyl **2c** kein Molekülion im Massenspektrum erkennbar, aber das N/Os-Verhältnis wird durch die Elementaranalyse (Tab. 5) bewiesen. Die Massenspektren von **2d–f** (Tab. 1) belegen die Anwesenheit der Axial-Liganden NO, OMe und F an Hand der meist hohen Intensität passender Bruchstück-Ionen. Im Spektrum des „Nitrosylfluorids“ **2e** wird praktisch keine Fragmentierung der Os–F-Bindung beobachtet. Schon früher wurde festgestellt, daß Porphinatometallfluoride $\text{M(O}\ddot{\text{A}}\text{P)F}_n$ ($n = 1, 2$) im Vergleich zu Porphinkomplexen mit anderen anionoiden Liganden ein sehr großes Intensitätsverhältnis der Ionen $[\text{M(O}\ddot{\text{A}}\text{P)F}_n]^{z\oplus}$ zu $[\text{M(O}\ddot{\text{A}}\text{P)}]^{z\oplus}$ zeigen¹⁶⁾.

Tab. 1. Massenspektrometrische Daten der Osmiumporphyrine **2d–f** [Massenzahlen für ¹⁹²Os als häufigstes enthaltenes Isotop, relative Intensität (%) in Klammern; Varian CH5 (70 eV), Direkt-Einlaß, Probertemperatur ca. 200°C]

Komplex	z	$[\text{Os(O}\ddot{\text{A}}\text{P)LL}]^{z\oplus}$	$[\text{Os(O}\ddot{\text{A}}\text{P)L}]^{z\oplus}$	$[\text{Os(O}\ddot{\text{A}}\text{P)O}]^{z\oplus}$	$[\text{Os(O}\ddot{\text{A}}\text{P)}]^{z\oplus}$
Os(O}\ddot{\text{A}}\text{P)NO} \cdot \text{OMe} \mathbf{2d}	1	785 (100)	755 (80)	740 (69)	724 (70)
	2	392.5 (5)	377.5 (32)	370 (37)	362 (40)
Os(O}\ddot{\text{A}}\text{P)NO} \cdot \text{F} \mathbf{2e}	1	773 (100)	743 (31)	—	—
	2	386.5 (17)	371.5 (9)	—	—
Os(O}\ddot{\text{A}}\text{P)(OMe)}_2 \mathbf{2f}	1	786 (100)	755 (7)	740 (48)	724 (96)
	2	393 (18)	377.5 (2)	370 (20)	362 (62)

^{a)} **2f** zeigte noch die Ionen $[\text{Os(O}\ddot{\text{A}}\text{P)O} \cdot \text{OMe}]^{z\oplus}$; $z = 1$ (12%), $z = 2$ (1%).

Die angegebenen Konstitutionen **2c–f** beinhalten zwangsläufig die oktaedrische Konfiguration.

freie Elektronenpaar des Os^{II}-Ions liefert weitere zwei Elektronen in das π_{yz}^* -Orbital des NO⁰-Ions, das dritte ist in xy-Richtung orientiert und bleibt unbetätigt.) Umgekehrt wirken zwei *trans*-ständige, starke π -Donatoren allgemein, und speziell in Porphinato-metallkomplexen, unter Schwächung des Metall-Ligand-Systems aufeinander ein¹⁵⁾ („*trans*-Einfluß“).

Die Methoxid-Liganden in **2d** und **f** verursachten, wie üblich¹²⁻¹⁵⁾, drei charakteristische IR-Banden um 2780, 1050 und 500 cm⁻¹, der Fluorid-Ligand in **2e** eine Bande bei 545 cm⁻¹ (Tab. 2). Die Methoxid-Banden waren als zusätzlicher Konstitutionsbeweis für (Os)(OÄP)(OMe)₂ wichtig, da in dieser Verbindung das Methoxid-Protonensignal im ¹H-NMR-Spektrum nicht auffindbar war (s. Tab. 3).

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten (δ in ppm) der Osmiumporphyrine **2c**–**f** in CDCl₃/TMS (Jeol JNM-C-60-HL)

Komplex	Äthyl		Methin	CH ₃ O	Konz. [mg · ml ⁻¹]
	t	q			
Os(OÄP)(NO) ₂ (2c)	2.01	4.15	10.46	–	26.7
Os(OÄP)NO · OMe (2d)	2.04	4.18	10.45	–2.68	33.3
Os(OÄP)NO · F (2e)	2.03	4.19	10.41	–	18.3
Os(OÄP)(OMe) ₂ (2f)	2.72	7.95	13.52	< –25	24.3

Überhaupt ist das ¹H-NMR-Spektrum von Os(OÄP)(OMe)₂ (**2f**) höchst bemerkenswert und grenzt diese Verbindung von **2c**–**e** sehr deutlich ab. Während die letzten drei Verbindungen die Porphyrin-Protonensignale und **2d** das Methoxid-Protonensignal (s. Tab. 3) jeweils mit den für das OÄP-System erwarteten chemischen Verschiebungen¹⁵⁾ aufwiesen und damit Diamagnetismus anzeigten, traten bei **2f** abnorm zu tieferem Feld verschobene Porphin-Protonensignale auf; das Methoxid-Protonensignal wurde im uns zugänglichen Bereich chemischer Verschiebungen (> –25 ppm) nicht aufgefunden. Interpretiert man das Phänomen einfach als Folge eines durch das Os^{IV}-Ion verstärkten Porphyrin-Ringstrom-effektes, dann wäre das Methoxid-Protonensignal bei höherem Feld als 25 ppm zu suchen. Interpretiert man das Phänomen als Folge eines durch das Os^{IV}-Ion verstärkten Porphyrin-Ringstrom-effektes, dann wäre das Methoxid-Protonensignal bei höherem Feld als –25 ppm zu suchen.

Eine nennenswerte paramagnetische Suszeptibilität konnte für **2f** nicht beobachtet werden, so daß der normale Paramagnetismus eines high-spin- oder intermediate-spin-d⁴-Systems außer Betracht bleiben muß; es fehlten ferner die bei paramagnetischen Komplexen üblicherweise anzutreffenden Linienverbreiterungen sowie eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen im Bereich –50 bis +25°C. Wir nehmen daher an, daß das Phänomen durch einen temperaturunabhängigen (*van-Vleck*-) Paramagnetismus des Os^{IV}-Ions verursacht wird und erwarten von magnetischen Messungen im festen Zustand²⁰⁾ eine Klärung der Situation.

Die normalen ¹H-NMR-Daten von **2c**–**e** schließen sich an die Daten der früher untersuchten Os^{II}-Komplexe⁷⁾ an und belegen damit das Vorhandensein von Os^{II} sowie unsere an Hand der IR-Spektren getroffene Zuordnung der Valenztypen für die NO-Liganden.

²⁰⁾ H. Lueken, Experimente sind im Gange.

Elektronenanregungsspektren

Die Elektronenanregungsspektren der Verbindungen $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{NO} \cdot \text{L}'$ (**2c–e**; $\text{L}' = \text{NO}, \text{OMe}, \text{F}$) sowie $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OMe})_2$ (**2f**) sind in Tab. 4 den Spektren einiger anderer, für die Diskussion nützlicher Porphinkomplexe gegenübergestellt. Abb. 1 zeigt weiterhin die Spektren von **2c**, **d** und **f** im sichtbaren Spektralbereich. Das Spektrum des Fluorids **2e** ist fast identisch mit dem des Methoxids **2d**.

Tab. 4. Elektronenanregungsspektren der Porphyrinkomplexe $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{LL}'$ **2**, $\text{Zn}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ (**4a**) und $\text{Pt}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ (**4b**) (λ_{max} in nm; in Klammern $\lg \epsilon$; Unicam SP 800 B)

Komplex	α -Bande	β -Bande	Soret-Bande	UV-Bande	Lösungsmittel
$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{THF})_2$ (2h)	510 ^{a)}	482	389	nicht gemessen	THF
$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{N}_2 \cdot \text{THF}$ (2b)	524 ^{a)}	496	390	nicht gemessen	THF
$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{CO} \cdot \text{THF}$ (2i)	541 (4.34)	510 (4.08)	391 (5.49)	348 (4.27) ^{b)}	CH_2Cl_2
$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{NO} \cdot \text{OMe}$ (2d)	568 (4.44)	533 (4.23)	419 (4.96)	342 (4.56)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$
$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{NO} \cdot \text{F}$ (2e)	569 (4.35)	534 (4.16)	419 (4.98)	342 (4.49)	CH_2Cl_2
$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{NO})_2$ (2c)	576 (4.22)	539 (4.07)	423 (4.70)	350 (4.65)	C_6H_6
$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OMe})_2$ ^{c)} (2f)	530 (3.90)	497 (3.97)	370 (5.09)	s. Abb. 1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$
$\text{Zn}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ ¹⁹⁾ (4a)	572 (4.39)	536 (4.36)	407 (5.62)	332 (4.38)	Dioxan
$\text{Pt}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ ²⁰⁾ (4b)	536 (4.75)	503 (4.10)	382 (5.45)	327 (3.88)	C_6H_6

^{a)} Wegen der großen Luftempfindlichkeit von **2b**, **h** wurden hier noch keine ϵ -Werte bestimmt.

^{b)} Weitere Bande bei 335 nm (4.26)⁷⁾.

^{c)} Zusätzliche Banden in Abb. 1.

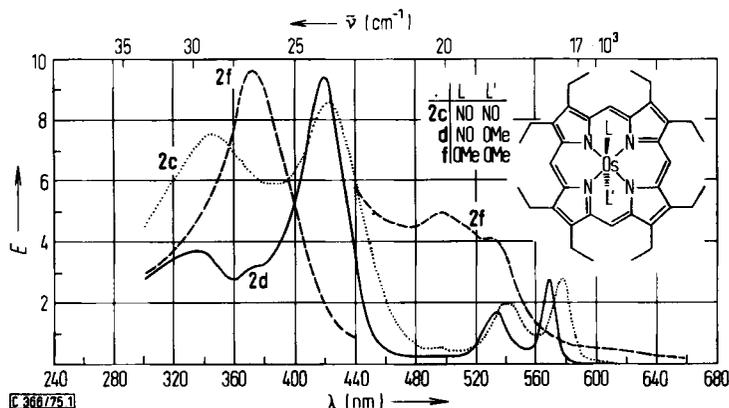


Abb. 1. Elektronenspektren der Osmium-Porphyrine $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{NO})_2$ (**2c**;; $c = 1.70 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{NO} \cdot \text{OMe}$ (**2d**; —; $c = 1.03 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OMe})_2$ (**2f**; - - - -; $\lambda_{\alpha}, \lambda_{\beta}: c = 5.31 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\lambda_{\text{Soret}}: c = 7.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Schichttiefe 1 cm; Lösungsmittel s. Tab. 4

Die Spektren der Os^{II} -Komplexe **2c–e** und des Os^{IV} -Derivats **2f** sind grundverschieden (s. Tab. 4 und Abb. 1); die erstgenannten drei stellen weiterhin eine plausible Fortentwicklung der bei anderen Os^{II} -Komplexen, z. B. $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{THF})_2$ (**2h**), $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{N}_2 \cdot \text{THF}$ (**2b**) und $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{CO} \cdot \text{THF}$ (**2i**) aufgefundenen^{7,8)} Abhängigkeit der Bandenlage von den Axial-Liganden dar, die im nächsten Abschnitt noch diskutiert wird.

Die Spektren der Komplexe **2a** – **i** mit Ausnahme von **2f** sind typisch für die allermeisten Metallporphyrine mit zweiwertigen Zentral-Ionen, z. B. Zn(OÄP) (**4a**)²¹⁾ und Pt(OÄP)²²⁾; α - und β -Bande (s. Tab. 4) verursachen die rote Farbe, und eine sehr intensive Bande, die sog. *Soret*-Bande, liegt im nahen UV um 400 nm²³⁾. Zn(OÄP) ist ein Vertreter des „Normal-Typs“, Pt(OÄP) des „Hypso-Typs“²⁴⁾ (s. nächster Abschnitt). Dagegen gehören eine Reihe von Übergangsmetallporphyrinen, in denen das Zentral-Ion mehrere Oxidationsstufen annehmen kann, in den jeweils höheren Oxidationsstufen zum sogenannten „Hyper-Typ“ des Elektronenspektrums, in dem charge-transfer(CT)-Übergänge hinzutreten. Der Hyper-Typ hat daher mehr Absorptionsbanden als der Normal- oder der Hypso-Typ. Dabei können die π - und die π^* -Zustände des Porphyrinsystems noch mit den CT-Zuständen vermischt sein, so daß die ungestörten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Porphyrinsystems vom Normal-Typ im neuen Hyper-Typ gar nicht mehr wiederzuerkennen sind. Besonders bekannt ist der Hyper-Typ für die Zentral-Ionen Mn^{III}, Fe^{III} und Mo^V^{13–15)}; die jeweils tieferen Oxidationsstufen Mn^{II} und Mo^{IV} verursachen den Normal-Typ, Fe^{II} den Hypso-Typ^{24, 25)}.

Abb. 1 zeigt nun für Os(OÄP)(OMe)₂ (**2f**) ganz klar den Hyper-Typ des optischen Spektrums, während die Spektren des „Nitrosylmethoxids“ **2d** (und des „Nitrosylfluorids“ **2e**) im wesentlichen normal sind, wenn man davon absieht, daß noch eine Bande bei 350 nm in den Nitrosylen sehr ausgeprägt ist; diese Bande erscheint aber in ähnlicher Lage, nur schwächer, in allen Metallkomplexen des Octaäthylporphins. Dieser Befund bestätigt die Zweiwertigkeit des Osmiums in den letztgenannten Komplexen und eine höhere Wertigkeit, nämlich Os^{IV} in **2f**; auch Os^{VI} im Dioxid **2g** verursacht ein Hyper-Spektrum.

Der Porphinligand als Sonde für π -Bindungseffekte in Metallporphinen: ein Konzept

Die optischen Spektren von Metallporphyrinen lassen sich qualitativ und sehr weitgehend quantitativ mit Hilfe des von *Gouterman* entwickelten „Vier-Orbital-Modells“ verstehen, bei dem die Lichtabsorption in der α - und in der *Soret*-Bande durch die zwei in Abb. 2 beim Normal-Typ eingetragenen Elektronenübergänge zustandekommt; die β -Bande stammt von der α -Bande durch eine zusätzliche (0-1-) Schwingungsanregung ab²⁶⁾. Sämtliche Octaäthylporphin-Komplexe, die Zentral-Ionen mit abgeschlossener d-Schale und mit leeren s- und p-Niveaus enthalten, zeigen das dem Normal-Typ angehörende Elektronenspektrum mit α -Bande zwischen 565 und 580 nm, mit β -Bande um 530 nm und *Soret*-Bande zwischen 390 und 410 nm. Daher wird angenommen, daß im Normal-Typ keine nennenswerte Störung des Spektrums durch Metall-Orbitale erfolgt^{23–25)}; Zn(OÄP) ist ein Vertreter dieses Typs.

²¹⁾ J. W. Buchler und L. Puppe, *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 142 (1970).

²²⁾ J. W. Buchler und L. Puppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1046.

²³⁾ Eine empirische, gemeinsam mit Professor M. Gouterman erarbeitete Klassifikation der Metallporphyrin-Spektren („*Optische Taxonomie der Metallporphyrine*“²⁴⁾), ist in einem neuen Übersichtsartikel referiert²⁵⁾.

²⁴⁾ M. Gouterman und J. W. Buchler, Veröffentlichung in Vorbereitung; siehe auch Ref. ²⁶⁾.

²⁵⁾ J. W. Buchler, in *Porphyryns and Metalloporphyrins*, K. M. Smith, Herausgeber, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 157–231.

²⁶⁾ M. Gouterman, L. Karle-Hanson, G.-E. Khalil, W. R. Leenstra und J. W. Buchler, *J. Chem. Phys.* **62**, 2343 (1975).

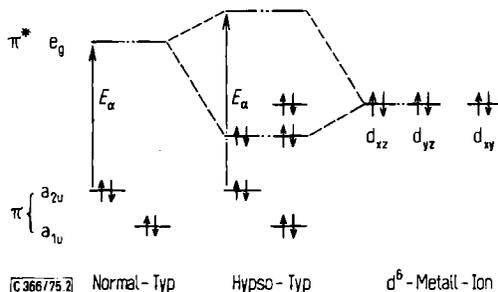


Abb. 2. Zustandekommen der hypsochromen Verschiebung in Metallporphyrinkomplexen durch Metall-Porphyrin-Rückbindung ($d_{\pi} - e_g/\pi^*$), schematisch [links: ungestörtes Porphin-Termschema (Vier-Orbital-Modell nach Gouterman²⁷⁾) mit Energie der α -Bande (E_{α}), in der Mitte: durch Wechselwirkung mit den d_{π} -Orbitalen des Metalls erhöhte Energie E_{α}]

Dagegen weisen sämtliche Metallporphyrine mit Zentral-Ionen der Elektronenkonfiguration $d^6 - d^9$ ein zum Normal-Typ mehr oder weniger hypsochrom verschobenes Spektrum²³⁻²⁵⁾ auf, das daher als „Hypso-Typ“ eingeordnet wird. Dieser Effekt beruht lediglich auf einer Wechselwirkung zwischen Metall-Ion und Porphin-Liganden, wie aus dem Auftreten bei den planar quadratischen Spezies, z. B. $\text{Pt}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ (4b), hervorgeht; diese Spezies besitzen ja keine Axial-Liganden. Die beiden untersten, unbesetzten π^* -Niveaus des Porphin-Liganden der Rasse e_g ²⁷⁾ sind nun, wie seit langem diskutiert wird²⁸⁾, für eine $d_{\pi} - p_{\pi}$ -Rückbindung des Metall-Ions zum Porphin-Liganden geeignet. Mit dieser Rückbindung läßt sich die oben behandelte hypsochrome Verschiebung in einfacher Weise qualitativ deuten: sie bewirkt eine Anhebung der $e_g(\pi^*)$ -Porphyrin-Niveaus und eine Absenkung des d_{xz} - und des d_{yz} -Niveaus am Zentral-Ion; da die besetzten π -Niveaus des Porphin-Liganden nicht betroffen werden, resultiert eine Frequenz-Erhöhung der $\pi - \pi^*$ -Übergänge²⁴⁾ (s. Abb. 2). Wegen des zunehmenden „Durchgriffs“ der d-Orbitale in Ni^{II} , Pd^{II} oder Pt^{II} nimmt dieser Effekt beim Übergang von $\text{Ni}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ ²¹⁾ ($\lambda_{\text{m}} = 551 \text{ nm}$) über $\text{Pd}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ ²²⁾ ($\lambda_{\text{m}} = 548 \text{ nm}$) zu $\text{Pt}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ ($\lambda_{\text{m}} = 536 \text{ nm}$) zu. Die Existenz weiterer Rückbindungseffekte ist bei der Deutung von Lumineszenz-Spektren offensichtlich geworden²⁹⁾.

Wie bereits gesagt, sind das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital für die Metall-Porphyrin-Rückbindung verantwortlich; genau dieselben d-Orbitale liefern jedoch auch die Elektronen für die Metall-Ligand-Rückbindung in z-Richtung zu den Axial-Liganden, falls diese π -Acceptor sind. Daher ist bei Anwesenheit von axialen π -Acceptor-Liganden eine Konkurrenz der $e_g(\pi^*)$ -Acceptor-Niveaus des Porphyrins und der Axial-Liganden um die d-Elektronen des Zentral-Ions zu erwarten, die sich in bestimmten „cis-Einflüssen“ äußern muß. Dies ist nach Tab. 4 tatsächlich der Fall: In den Komplexen $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{LL}'$ erfahren die Absorptionsbanden mit steigender π -Acceptor-Kapazität der axialen Liganden eine zunehmend bathochrome Verschiebung, da die $e_g(\pi^*)$ -Niveaus entsprechend an

²⁷⁾ M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. 6, 138 (1961).

²⁸⁾ J. E. Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam 1964.

²⁹⁾ D. Eastwood und M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. 35, 359 (1970).

Elektronendichte verarmen bzw. ihre Energie-Anhebung (s. Abb. 2) reduziert wird. Somit wirkt der Porphin-Ligand als Sonde für die π -Aczeptorkapazität der axialen Liganden.

Wegen der vielfältigen und oft von Bande zu Bande verschiedenen Einflüsse, denen die Elektronenspektren der Porphyrine unterliegen, ist eine quantitative Konsistenz der nachfolgenden Diskussion für alle Porphyrinbanden nicht zu erwarten; daher beschränken wir uns auf die längstwellige Bande (α -Bande, λ_{α} , s. Tab. 4). Weiterhin übt die σ -Donatorstärke des axialen Liganden wahrscheinlich einen gegenläufigen Effekt aus; es besteht Anlaß zu der Hoffnung, daß sich über die vergleichende Untersuchung von NMR-Daten des Porphin-Liganden eine Trennung der σ -Donator- und der π -Acceptor-Wirkung des Axial-Liganden erzielen lassen wird^{7, 30)}. Die geplante strenge Untersuchung verlangt überdies noch die Messung aller in Tab. 4 referierten Spektren im gleichen Solvens. Die in Tab. 4 angegebenen Lösungsmittel wurden zunächst unter präparativen Aspekten gewählt.

Das vorliegende Konzept bewährt sich jedoch bereits an den vier Verbindungen Os(OÄP)(THF)₂ (**2h**), Os(OÄP)N₂ · THF (**2b**), Os(OÄP)CO · THF (**2i**) und Os(OÄP)NO · OMe (**2d**). λ_{α} steigt in der angegebenen Reihenfolge: 510 < 524 < 541 < 568 nm. Diese Verbindungen sind für einen Vergleich besonders geeignet, da der *trans*-ständige Ligand L' stets ein Sauerstoff-Donator ist. Der starke d-Elektronenabzug durch den π -Acceptor-Liganden N≡O[⊖] reduziert auch die d _{π} -e_g(π^*)-Wechselwirkung und bringt damit λ_{α} fast wieder in den Normalbereich von 570 nm zurück. Infolgedessen ist die π -Donatorkapazität des Os^{II}-Ions weitgehend erschöpft, und die Anheftung eines weiteren NO-Liganden in **2c** bewirkt nur noch eine unwesentliche bathochrome Verschiebung, die zum Teil auf den Lösungsmittelwechsel zurückgehen kann.

Der auf S. 1469 erläuterte „push-pull“-Effekt in **2d** und **e** zeigt sich in der weitgehenden Übereinstimmung der Elektronenspektren: so scheint die Elektronendichte am Os^{II}-Ion konstant zu sein, während gemäß dem in **2d** niedrigeren ν (N≡O) (s. Tab. 2) ein stärkerer Elektronen-Durchfluß vom Methoxid-Liganden zum NO[⊖]-Liganden angezeigt wird.

Die in den früheren Publikationen^{7, 8, 11)} und hier mitgeteilten Ergebnisse haben das Osmium als außerordentlich nützlichem Zentralmetall in Porphyrinkomplexen erwiesen. Wegen des von anderen Metallen im Porphin-System unerreichten Oxidationszahl-Bereichs¹¹⁾ hat man weitaus mehr präparative Möglichkeiten als z. B. mit Ruthenium²⁵⁾. Die große π -Donatorstärke des Os^{II}-Ions erlaubt – wie hier bei den Nitrosylen – die Handhabung und Analyse solcher Verbindungen bei Raumtemperatur, die an Eisenporphyrinen nur bei tiefen Temperaturen möglich sind, und verleiht den Osmiumporphyrinen ein erhebliches biochemisches Interesse. Die sehr ausgeprägten *cis*- und *trans*-Effekte in den Osmiumporphyrinen lassen nämlich Rückschlüsse auf entsprechende Effekte in den Eisenporphyrinen zu. Bei diesen sind die optischen Effekte einmal weniger stark ausge-

³⁰⁾ Ein kürzlich von Tsutsui et al.³¹⁾ beschriebenes (Mesoporphyrin-IX-dimethylesterato)dinitrosylruthenium(II) kann nicht als Vergleichssubstanz dienen, da es nur eine geringe Aufspaltung der beiden NO-Frequenzen (1838 und 1786 cm⁻¹) zeigt; überdies erhielten wir unter Bedingungen, die den von Tsutsui et al.³¹⁾ gewählten analog sind (MeOH statt ÄtOH), aus Ru(OÄP)CO · Py kein Dinitrosyl-Derivat, sondern Ru(OÄP)NO · OMe, das seinem Osmium-homologen **2d** sehr ähnlich ist [ν (NO) = 1780 cm⁻¹]³²⁾.

³¹⁾ T. S. Srivasta, L. Hoffman und M. Tsutsui, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1385 (1972).

³²⁾ J. W. Buchler und P. D. Smith, unveröffentlichte Ergebnisse.

prägt und verbergen sich im Bereich der üblichen Lösungsmittelabhängigkeiten, zum andern können sie vielfach nur mit der mühsamen Tieftemperaturtechnik untersucht werden. Den nur aufgrund von IR- und ESR-Daten postulierten Komplexen $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{NO})_2$ (**1c**) und $\text{Fe}(\text{TPP})\text{NO} \cdot \text{Cl}$ (**1e**)⁶⁾ lassen sich so die wohldefinierten Verbindungen **2c** – **e** an die Seite stellen³⁰⁾.

Die starre, äquatoriale Sonde des Porphin-Liganden eignet sich aber auch bestens für grundsätzliche komplexchemische Studien an linearen Metall-Bis(ligand)-Systemen, z. B. $\text{L} - \text{Os} - \text{L}'$. Wir sind damit beschäftigt, nicht nur Elektronenspektren, sondern auch NMR-Daten und elektrochemische Redoxpotentiale als Informationsquelle über die Elektronenverteilung in solchen Systemen heranzuziehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir finanzielle Unterstützung. Herrn Professor Dr. H. H. Inhoffen und Herrn Professor Dr. H. Pommer (BASF AG, Ludwigshafen) sind wir für das kostbare Octaäthylporphin, der Degussa Wolfgang für das Osmiumtetroxid sehr verbunden. Die freundschaftliche Zusammenarbeit mit Herrn Professor Dr. M. Gouterman ist hervorzuheben.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsprodukte, $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{CO} \cdot \text{Py}$ (**2a**) und $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{O}_2$ (**2g**), wurden nach publizierten Methoden^{7, 11)} aus Octaäthylporphin (BASF) und Osmiumtetroxid (Degussa) hergestellt. – NO wurde durch Zutropfen von 8 *N* H_2SO_4 zu 1.5 *M* NaI und 1.5 *M* NaNO_2 (jeweils in H_2O) im Ar-Strom freigesetzt und vor dem Einleiten in die als Reaktionsgefäße verwendeten Schlenk-Kolben mit konz. wäbr. Kalilauge gewaschen. – Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert; Benzol wurde über Natrium getrocknet. Die quantitat. Elektronenspektren wurden in Lösungsmitteln der Qualität Uvasol (Merck) gemessen. – Zur Säulenchromatographie diente Aluminiumoxid (Woelm), Aktiv.-Stufe III, zur präparativen Schichtchromatographie Kieselgel H, Typ 60 nach Stahl (Merck) auf Glasplatten 20 × 100 cm (Schichtdicke 0.5 mm). – Schmelzpunkte wurden nicht bestimmt, da sich die Reinheit der Produkte durch Dünnschichtchromatographie an Metallkarten mit Kieselgel SI (Riedel-de Haën) mit CH_2Cl_2 oder Benzol als Laufmittel besser überprüfen ließ.

Bis(nitrosyl)(octaäthylporphinato)osmium(II) [$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{NO})_2$, **2c**]: In eine Lösung von 100 mg (0.12 mmol) $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{CO} \cdot \text{Py}$ (**2a**) in 25 ml luftfreiem Benzol wurde 30 min NO eingeleitet. Nach 12 h Stehenlassen wurde das NO mit Ar vertrieben und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Benzol an einer Säule aus Aluminiumoxid (Innendurchmesser 3 cm, Füllhöhe 30 cm) chromatographiert. Die hellrote Hauptfraktion lieferte nach Eindampfen i. Vak., Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 und Trocknen i. Hochvak. bei 50°C 55.3 mg (59%) hellrote Nadeln, die sich um 100°C zersetzen.

Methoxynitrosyl(octaäthylporphinato)osmium(II) [$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{NO} \cdot \text{OMe}$, **2d**]: Eine Lösung von 135 mg (0.16 mmol) $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{CO} \cdot \text{Py}$ (**2a**) in 20 ml CH_2Cl_2 wurde mit 10 ml MeOH versetzt. Nach Vertreibung der Luft durch Ar-Spülung wurde 1 h NO eingeleitet, das NO mit Ar vertrieben und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel CH_2Cl_2) gereinigt. Das mit $R_f \approx 0.1$ laufende Band wurde mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1 : 1) extrahiert und nach Filtrieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (2 : 1) kristallisiert. Nach Waschen mit MeOH und Trocknen i. Hochvak. bei 70°C erhielt man 111 mg (86%) hellrote Kristalle.

Fluoronitrosyl(octaäthylporphinato)osmium(II) [$\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{NO} \cdot \text{F}$, **2e**]: Zu einer Lösung von 66 mg (0.084 mmol) $\text{Os}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{NO} \cdot \text{OMe}$ (**2d**) in 8 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ (1 : 1) wurde im Platintiegel tropfenweise 40proz. wäbr. Flußsäure gegeben, wobei sich die Lösung erwärmte. Nach 10 min wurde mit kaltem Wasser abgekühlt und 1 h stehengelassen. Die abgeschiedenen hellroten Nadel-

chen wurden nach Filtrieren und Waschen mit 10 ml Aceton/H₂O (7 : 3) durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel CH₂Cl₂) gereinigt. Das Produkt lief mit $R_F \approx 0.6$ vor nicht umgesetztem **2d**. Sein hellrotes Band wurde mit CH₂Cl₂/MeOH extrahiert, die erhaltene Lösung i. Vak. eingedampft und das Produkt aus CH₂Cl₂/MeOH umkristallisiert. Nach Trocknung i. Hochvak. erhielt man 57 mg (88 %) hellrote Nadeln.

Tab. 5. Elementaranalytische Daten der Osmiumporphyrine **2c–f** (ermittelt von Firma A. Bernhardt, D-5251 Elbach)

Komplex	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse				
		C	H	N	O	Os
Os(OÄP)(NO) ₂ (2c)	C ₃₆ H ₄₄ N ₆ O ₂ Os (782.2)	Ber. 55.23	5.63	10.74	4.09	24.31
		Gef. 55.90	5.70	10.54	4.36	23.50 ^{a)}
Os(OÄP)NO · OMe (2d)	C ₃₇ H ₄₇ N ₅ O ₂ Os (783.2)	Ber. 56.69	6.00	8.94	4.09	24.28
		Gef. 56.82	6.05	9.05	4.27	23.81 ^{a)}
Os(OÄP)NO · F (2e)	C ₃₆ H ₄₄ FN ₅ OOs (771.2)	Ber. 56.02	5.71	9.08	2.46 ^{b)}	24.66
		Gef. 56.24	5.98	9.10	2.33 ^{b)}	
Os(OÄP)(OMe) ₂ (2f)	C ₃₈ H ₅₀ N ₄ O ₂ Os (784.2)	Ber. 58.15	6.38	7.14	4.08	24.25
		Gef. 58.04	6.21	7.23	3.91	24.61 ^{a)}

^{a)} Os-Gehalt berechnet aus [100% – Summe der übrigen Prozent-Werte].

^{b)} F-Werte; O-Werte neben F nicht bestimmbar.

Bis(methoxo)(octaäthylporphinato)osmium(IV) [Os(OÄP)(OMe)₂, **2f**]: Zu einer siedenden Lösung von 64 mg (0.85 mmol) Os(OÄP)O₂ (**2g**) in 40 ml THF gab man 3 Tropfen 100proz. N₂H₄ · H₂O und nach dem Farbumschlag von olivgrün nach rot noch 5 ml MeOH ohne Luftaus-schluß. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand einer präparativen Schichtchromatographie [Laufmittel CH₂Cl₂/Cyclohexan (1 : 3)] unterzogen. Das mit $R_F \approx 0.3$ laufende breite, orangefarbene Band wurde mit CH₂Cl₂/MeOH (1 : 1) extrahiert. Die erhaltene Lösung lieferte nach Filtrieren, Eindampfen i. Vak., Umkristallisieren des Rückstandes aus 20 ml CH₂Cl₂/MeOH (1 : 1), Waschen mit MeOH und Trocknen i. Hochvak. bei 70 °C 43 mg (65 %) blauschwarze Nadeln.

[366/75]