

Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, LI¹⁾

Synthese, spektroskopische Eigenschaften und Struktur neuer Heterodimetall-Bis(octaethylporphyrinate)

Johann W. Buchler^{a*}, Bernd Scharbert^a, Ullrich Englert^b und Joachim Strähle^aInstitut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt^a,
Hochschulstr. 4, 6100 DarmstadtInstitut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen^b,
Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen

Eingegangen am 3. Juni 1988

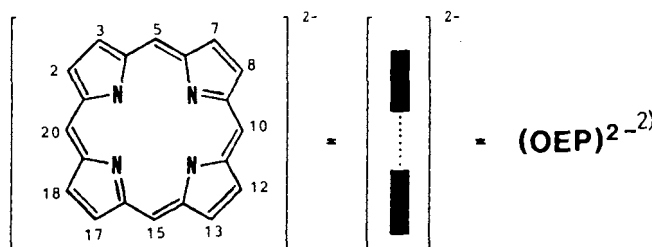
Hydrogenbis(octaethylporphyrinato)praseodym(III), PrH(OEP)₂ (**3a**), reagiert in basischem Medium mit Thallium(I)-ethanolat bzw. Quecksilber(II)-trifluoacetat zu den Heterodimetall-Bisporphyrinaten Thallium(I)-bis(octaethylporphyrinato)praseodymat(III), TlPr(OEP)₂ (**4a**) bzw. (Trifluoacetato)quecksilber(II)-bis(octaethylporphyrinato)praseodymat(III), (TFA)HgPr(OEP)₂ (**5a**). Die Konstitution der Produkte wird durch Elektronenanzugs-, IR- und ¹H-NMR-Spektren belegt. Nach der Kristallstrukturanalyse von **4a** bildet das Tl^I-Ion die Spitze einer quadratischen Pyramide mit den vier N-Atomen eines Porphyrinrings des [Pr(OEP)₂]⁻-Ions, in dem das Pr^{III}-Ion quadratisch-antiprismatisch von den acht N-Atomen der Porphyrinringe umgeben ist.

Eine stapelförmige Anordnung von Octaethylporphyrin-Liganden in der molekularen Einheit ist in jüngster Zeit in Lanthanoid-Doppeldeckern und Lanthanoid-Tripeldeckern der Zusammensetzung M(OEP)₂ (**1**) bzw. M₂(OEP)₃ (**2**) gefunden worden²⁻⁶. Die Kristallstrukturanalysen von Ce(OEP)₂ (**1b**)⁴, Ce₂(OEP)₃ (**2b**)⁴ sowie von Eu(OEP)₂ (**1c**)⁶ sind bekannt. Die Komplexe mit vierwertigen Zentral-Ionen besitzen zwei abgesättigte Porphyrin-Liganden mit der formalen Ladung von jeweils 2⁻. Hierzu zählen die Verbindung **1b** und die Metall-bis(tetraarylporphyrinate) mit einem Cer-Zentral-Ion⁷ sowie mit den Actinoid-Zentral-Ionen Thorium und Uran⁸). Im Fall von **1b** wurde nachgewiesen, daß die Reduktion dieser Verbindung mit einem Ce^{IV}/Ce^{III}-Valenzwechsel einhergeht^{1,9}). Alle übrigen bisher bekannten Doppeldecker **1** besitzen ein dreiwertiges Zentralion und müssen als π-Radikale angesehen werden: Einem der beiden Porphyrin-Ringe fehlt ein Elektron. Der Ring liegt formal als Radikal-Anion (OEP^{•-})⁻ vor, so daß die Ladungsneutralität des Gesamtmoleküls gewährleistet wird. Damit sind diese Doppeldecker im Neutralzustand molekular dotiert. Stapelförmige Makromoleküle mit einer solchen Doppeldecker-Einheit sollten aus diesem Grund interessante Leitfähigkeits-Eigenschaften besitzen. Deshalb ist die Suche nach gezielten Stapelreaktionen, die zu höher aggregierten Komplexen führen sollen, eine interessante Aufgabenstellung.

Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands, LI¹⁾. — Synthesis, Spectroscopic Properties, and Structure of new Heterodimetal Bis(octaethylporphyrinates)

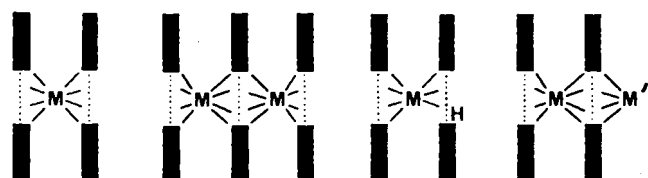
Hydrogenbis(octaethylporphyrinato)praseodymium(III), PrH(OEP)₂ (**3a**), reacts in a basic medium with thallium(I) ethanolate and mercury(II) trifluoroacetate to give the heterodimetallic bisporphyrinates, thallium(I) bis(octaethylporphyrinato)praseodymate(III), TlPr(OEP)₂ (**4a**), and (trifluoroacetato)mercury(II) bis(octaethylporphyrinato)praseodymate(III), (TFA)HgPr(OEP)₂ (**5a**), respectively. Their constitution is proved by electronic absorption, IR, and ¹H-NMR spectra. X-ray crystallography of **4a** shows the Tl^I ion to lie in the apex of a square pyramid of nitrogen atoms belonging to one of the porphyrin rings of the [Pr(OEP)₂]⁻ ion and the Pr^{III} ion within a square antiprism of the eight N atoms of the two porphyrin rings.

Da sich Tl^I als Spitzenatom an Pentahapto-cyclopentadienid¹⁰ oder Trihapto-2,3-dihydro-1,3-diborolylliganden¹¹ bewährt hat, schien es uns wichtig, zu prüfen, ob eine entsprechende Überdachung eines Porphyrin-Sandwich-Anions gelingen könnte. Weiterhin gibt es mehrkernige Porphyrinkomplexe, in denen Hg^{II} als Bindeglied zwischen zwei Porphyrinscheiben fungiert¹²). Es lag nahe, eine Verknüpfung zweier Sandwich-Ionen wie [1a]⁻ über ein Hg^{II}-Ion aufzubauen, um so einen Heterometall-Quadrupeldecker zu erhalten. Die vorliegende Arbeit gibt Versuche in diesen Richtungen wieder.



Um die Doppeldecker **1** als Liganden einsetzen zu können, sollte eine hohe Elektronendichte in einer möglichst stabilen Spezies vorliegen. Ein Doppeldecker-Anion [1]⁻ kann formal als vierzähliger Ligand wirksam werden, der an große Metall-Ionen in niedrigen Oxidationsstufen koor-

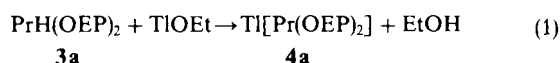
diniert. Elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß in der Reihe der Komplexe **1** mit zunehmendem Ionenradius des Zentralmetall-Ions ein weniger negatives Reduktionspotential auftritt. Als Liganden-System eignet sich daher der Praseodym-Komplex $\text{Pr}(\text{OEP})_2$ (**1a**), dessen Reduktionspotential zu -0.08 V in DMF gemessen wurde¹⁾. Tatsächlich läßt sich eine Reduktion von **1a** mit Hydrazin leicht durchführen¹⁾. Man erhält eine Hydrogen-Spezies $\text{PrH}(\text{OEP})_2$ (**3a**), die im basischen Medium als Sandwich-Anion $[\mathbf{1a}]^-$ vorliegt.



M(OEP) ₂ 1		M ₂ (OEP) ₃ 2				MH(OEP) ₂ 3	M'[M(OEP) ₂] 4	
	a	b	c	d		M'		
M	Pr	Ce	Eu	Y			Tl	
							Hg(TFA)	
							Na	

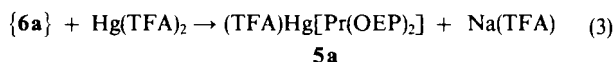
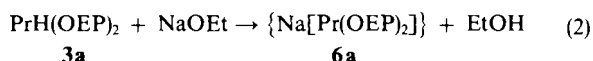
Synthese und spektroskopische Eigenschaften von $\text{Ti}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ und $(\text{TFA})\text{Hg}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$

Mit einer Lösung von Thallium(I)-ethanolat in Ethanol läßt sich **3a** unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) zum gewünschten Heterodimetall-Bisporphyrin $\text{Ti}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**) gemäß Gl. (1) umsetzen.



4a ist eine luftbeständige Substanz, die sowohl in stark polaren (wie z.B. Propylencarbonat), als auch in sehr unpolaren Lösungsmitteln (wie z.B. Pentan) löslich ist. Die Verbindung zersetzt sich allerdings beim Versuch der chromatographischen Reinigung sogar an basischem Al_2O_3 zu metallfreiem Porphyrin.

Der neue Quecksilberkomplex $(\text{TFA})\text{Hg}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**5a**), der eine zusätzliche Trifluoracetato-Gruppe als Axial-Ligand am Hg^{II} -Ion trägt, ist aus **3a** (über das Natriumsalz **6a**) und Quecksilber(II)-trifluoracetat gemäß Gl. (2) und Gl. (3) in Pyridin zugänglich.



Als Nebenprodukte fallen nur Ethanol und Natriumtrifluoracetat an. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan kann **5a** in reiner Form erhalten werden. Die Reaktion läßt sich mit stöchiometrischen Mengen durchführen.

5a zersetzt sich langsam an Luft und löst sich sehr mäßig in polaren und unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Dichlormethan, Methanol oder Propylencarbonat. Die schlechte Löslichkeit von **5a** im stark polaren Propylencarbonat schließt einen salzartigen Charakter aus.

Die Umsetzung von **5a** mit einem weiteren Äquivalent **6a** könnte unter Abspaltung eines Äquivalentes Natriumtrifluoracetat zu einem Quadrupeldecker führen, der durch ein Hg^{II} -Ion überbrückt wird. Versuche hierzu in Methanol führten jedoch nur zu einem stark methanolhaltigen braunen Pulver, das aufgrund seiner unzureichenden Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mit den uns zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden nicht mehr charakterisiert werden konnte.

Tab. 1. Elektronenanregungsspektren der neuen Verbindungen **4a** und **5a** im Vergleich zu **3a**

Komplex	Absorptionsbanden; λ_{max} [nm] (log ϵ)					Solvens	
$\text{PrH}(\text{OEP})_2$ 3a	576 (3.87)	542 (3.96)	492 (3.88)	392 (5.14)		Cyclohexan	
$\text{Ti}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ 4a	648 (3.38)	590 (3.72)	548 (3.95)	498 (3.91)	416 (5.04)	358 (4.93)	Toluol
$(\text{TFA})\text{Hg}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ 5a	630 (3.33)	578 (3.65)	540 (3.70)	490 (^{a)}	400 (4.87)		Methanol

^{a)} Schulter.

Die Elektronenanregungsspektren der neuen Verbindungen **4a** und **5a** sind dem „Hyper-Typ“ zuzuordnen¹³⁾. Im Vergleich zu **3a** findet man im Thalliumkomplex **4a** eine bathochrome Verschiebung aller Banden. Im Quecksilber-Komplex **5a** ist sie nur im Bereich der Soret-Bande zu erkennen (vgl. Tab. 1). Zusätzlich findet man bei 648 bzw. 630 nm jeweils eine neue Absorption geringer Intensität.

Im Infrarot-Spektrum von **4a** fällt die Aufspaltung einer Bande im Bereich von 730 bis 745 cm^{-1} auf, die weder bei **1a** noch bei **3a** gefunden wird. Diese Bande wird einer „Out-of-plane“-Deformations-Schwingung des Porphyringerüsts zugeordnet¹⁴⁾, die offensichtlich durch die Koordination des Thalliums an einen der beiden Porphyrinringe bei leicht unterschiedlichen Wellenzahlen für die beiden Liganden erscheint. Die gleiche Aufspaltung tritt auch bei dem Quecksilberkomplex **5a** auf. Gleichzeitig wird hier der zusätzlich gebundene Axial-Ligand Trifluoracetat anhand seiner charakteristischen O–C–O-Schwingungen erkannt.

Im ¹H-NMR-Spektrum eines Metall-Bis(octaethylporphyrins) wird ein typisches Muster von vier Signalen erwartet: ein Triplett für die Methylprotonen, zwei Quartetts für die diastereotopen Methylenprotonen und ein Singulett für die Methinprotonen⁶⁾. Allerdings wird durch die Gegenwart ungepaarter Elektronen die Linienbreite der Resonanzsignale so stark verbreitert, daß keine aufgelöste Feinstruktur gefunden wird. Abb. 1 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **4a**. Man findet zwei Signalgruppen, die unterschiedlichen Porphyrinringen zugeordnet werden müssen. Die Porphyrinprotonen der beiden Ringe sind wegen der spezifischen Koordination des Ti^+ -Ions an einen der beiden Liganden

diastereotop. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit bereits früher durchgeführten Untersuchungen an reduzierten Komplexen des allgemeinen Typs **1**¹⁵⁾, z. B. **1c**⁶⁾. Die Reduktion der π -Radikal-Komplexe **1** mit Natrium-anthracenid im NMR-Röhrchen führte zu einem Sandwich-Anion mit koordiniertem Natrium-Ion, $\text{Na}[\text{M}(\text{OEP})_2]$ (**6**), und ergab im Fall von **6a** im Vergleich zu **4a** ein qualitativ gleiches, nur leicht verschobenes ¹H-NMR-Spektrum. Die geringe Löslichkeit des Quecksilberkomplexes **5a** in organischen Lösungsmitteln erschwert die Zuordnung seiner ¹H-NMR-Signale, da die Integration des Spektrums zu ungenau ist. Eine Interpretation kann deshalb zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht gegeben werden.

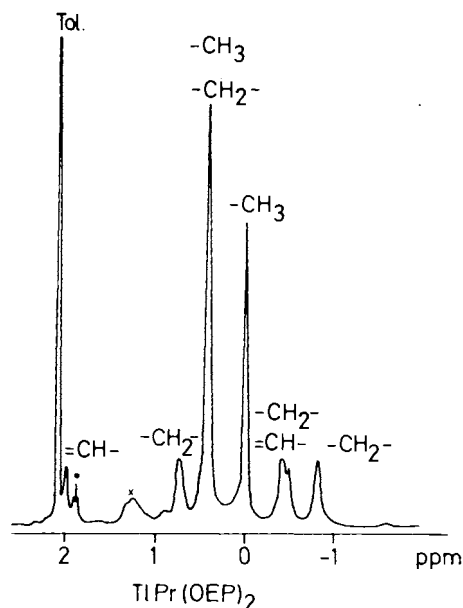


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von $\text{Tl}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**) in $[\text{D}_8]$ Toluol (x = Verunreinigung, • = Octaethylporphyrin)

Kristallstruktur von $\text{Tl}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$

4a kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ mit den in Tab. 2 angegebenen Gitterkonstanten.

Die Struktur ist aus diskreten Moleküleinheiten aufgebaut (Abb. 2A). Die Porphyrinebenen benachbarter Mole-

Tab. 2. Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung von $\text{Tl}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**)

$\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{PrTl}$, Molmasse 1410,80
Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$
$a = 1661(1)$, $b = 1506(1)$, $c = 2624(1)$ pm, $V = 6575 \cdot 10^6$ pm ³
$Z = 4$, $d(\text{calc.}) = 2,850$ g/cm ³
Kristallgröße $0,15 \times 0,15 \times 0,3$ mm, Cu-K α -Strahlung
Graphit-Monochromator, Meßtemperatur 293 K, Scan-Typ ω / θ
Beugungswinkel-Bereich $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$, Oktanten +h,+k, \pm l
Reflexe mit $I > 3\sigma$: 5586, davon symmetrie-unabhängig 3123
Absorptionskorrektur DIFABS, sek. Extinktionskoeffizient
$1,37 \cdot 10^{-8}$, Verfeinerte Parameter 339, $R = 0,063$, $R_w = 0,068$

küle sind senkrecht zueinander angeordnet, so daß keine Stapelachse im Kristall resultiert. Im Kristall bildet das Tl^+ -Ion die Spitze einer quadratischen Pyramide und die vier N-Atome des angrenzenden „inneren“ Porphyrin-Liganden deren Basis (Abb. 2B). Das Pr^{III} -Ion ist von acht Stickstoffatomen in quadratisch antiprismatischer Konfiguration

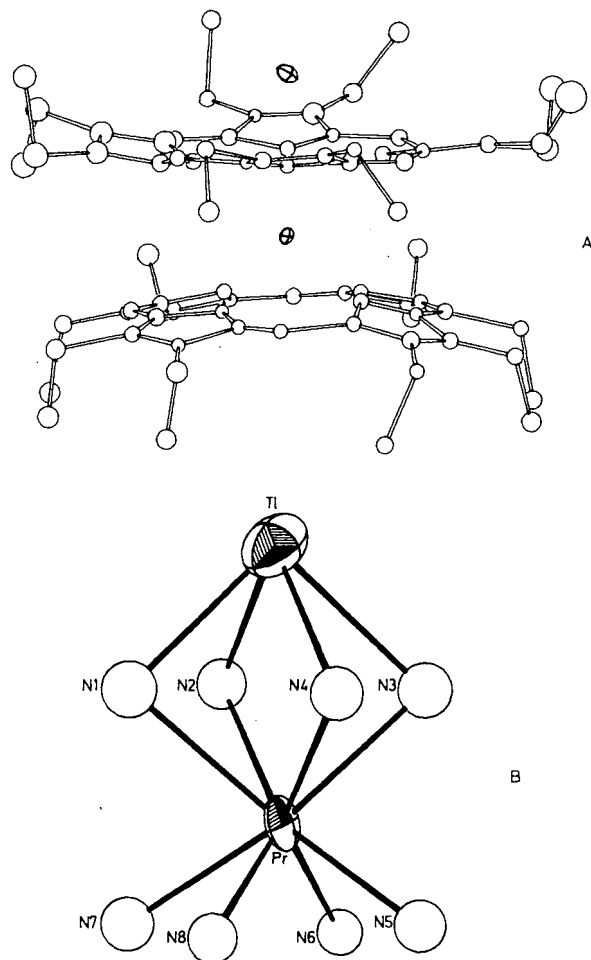


Abb. 2. Struktur von $\text{Tl}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**). Der Einfachheit halber sind die Wasserstoff-Atome nicht eingezeichnet (A) bzw. nur das TlN_4PrN_8 -Koordinationspolyeder dargestellt (B)

Tab. 3. Ausgesuchte Interplanarwinkel in $\text{Tl}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**)

a) Torsionswinkel der beiden Porphyrinringe gegeneinander			
Ebene/ Ebene	PrN1N3/ PrN6N8	PrN2N4/ PrN6N8	PrN2N4/ PrN5N7
α [°]	$45,6 \pm 0,7$	$44,2 \pm 1,0$	$47,5 \pm 1,0$
Mittelwert: $45,7^\circ$			
b) Interplanarwinkel der Pyrrolringe gegen die gemittelte Gerüstebene; dabei bedeuten: $\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{i})$ gemittelte Gerüstebene des inneren Porphyrinrings, $\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{a})$ gemittelte Gerüstebene des äußeren Porphyrinrings, N_j Ebene der Pyrrolringe für $j = 1-8$, gemittelt über die vier C-Atome $\text{C}_{j1}-\text{C}_{j4}$ und das N-Atom N_j			
$\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{i})/\text{N}1$	8°	$\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{a})/\text{N}5$	14°
$\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{i})/\text{N}2$	11°	$\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{a})/\text{N}6$	11°
$\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{i})/\text{N}3$	13°	$\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{a})/\text{N}7$	18°
$\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{i})/\text{N}4$	13°	$\text{C}_{20}\text{N}_4(\text{a})/\text{N}8$	14°
Mittelwert:	11°	Mittelwert:	14°

umgeben. Die Porphyrinringe sind um 45° gegeneinander relativ zu ihrer ekliptischen Position verdreht (Torsionswinkel α in Tab. 3a). Die Bindungsabstände und -winkel des Porphyringerüsts (Tab. 4) sind weitgehend mit den an den Lanthanoid-Bisporphyrinaten **1b**⁴⁾ und **1c**⁶⁾ ermittelten Werten vergleichbar und liegen in den Bereichen, die allgemein für Metall-Octaethylporphyrin-Komplexe gefunden werden¹⁶⁾. Die Bindungsabstände im TlN_4PrN_4 -Koordinationspolyeder (Tab. 5) zeigen, daß der verbrückende Ligand zwischen den beiden Metallatomen, der „innere Ring“, und der endständige Ligand, der „äußere Ring“, unterschiedlich sind. Der durchschnittliche Abstand $\text{Pr}-\text{N}_i$ zu den N-Atomen des inneren Ringes ist mit 264 pm deutlich länger als der zum äußeren Ring ($\text{Pr}-\text{N}_a$: 248 pm). Die beiden gemittelten $\text{Pr}-\text{N}$ -Abstände lassen sich mit den Werten des Tripeldeckers **2b** vergleichen. Der Radius des Ce^{III} -Ions in **2b** ist gleich groß wie der des Pr^{III} -Ions in **4a** (114 pm¹⁷⁾). Der $\text{Ce}-\text{N}_a$ -Abstand zu den N-Atomen des äußeren Ringes beträgt 250 pm⁴⁾ und ist innerhalb des Fehlerbereichs gleich groß wie der $\text{Pr}-\text{N}_a$ -Abstand in **4a**. Der $\text{Ce}-\text{N}_i$ -Abstand (276 pm) im Tripeldecker **2b** ist allerdings deutlich länger als der $\text{Pr}-\text{N}_i$ -Abstand im Heterodimetall-Bisporphyrin **4a** (264 pm). Das Tl^{I} -Ion besitzt einen überraschend kleinen $\text{Tl}-\text{N}_i$ -Abstand von 273 pm. Er kann mit dem Thallium-Element-Abstand (278 pm) in dem von Siebert und Mitarbeitern¹¹⁾ dargestellten, mit einem Thallium(I)-Ion überdachten (2,3-Dihydro-1,3-diborolyl)cobalt-cyclopentadienyl-Doppeldecker verglichen werden.

Tab. 4. Gemittelte Bindungsabstände und -winkel im Porphyringerüst von **4a**

Bindungsabstände [pm]		Bindungswinkel [°]	
$\text{N}-\text{C}_\alpha$	142	$\text{C}_\alpha-\text{N}-\text{C}_\alpha$	106
$\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$	147	$\text{N}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$	108
$\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$	134	$\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$	110
$\text{C}_\alpha-\text{C}_m$	140	$\text{C}_\alpha-\text{C}_m-\text{C}_\alpha$	124
$\text{C}_\beta-\text{C}_\beta(\text{Et})$	153	$\text{N}-\text{C}_\alpha-\text{C}_m$	121
$\text{C}_\beta(\text{Et})-\text{C}_\beta(\text{Et})$	139	$\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{C}_m$	130

Tab. 5. Bindungsabstände [pm] im Koordinationspolyeder von **4a**

$\text{Tl}-\text{N}_1$	272	$\text{Pr}-\text{N}_1$	273	$\text{Pr}-\text{N}_5$	232
$\text{Tl}-\text{N}_2$	264	$\text{Pr}-\text{N}_2$	263	$\text{Pr}-\text{N}_6$	254
$\text{Tl}-\text{N}_3$	278	$\text{Pr}-\text{N}_3$	258	$\text{Pr}-\text{N}_7$	247
$\text{Tl}-\text{N}_4$	278	$\text{Pr}-\text{N}_4$	263	$\text{Pr}-\text{N}_8$	261
Mittelwerte:	$\text{Tl}-\text{N}_i$ 273 ± 9	$\text{Pr}-\text{N}_i$ 264 ± 9	$\text{Pr}-\text{N}_a$	248 ± 16	

Das Pr^{III} -Ion befindet sich demgemäß nicht in der Mitte zwischen den zwei koordinierten Ringen. Der Ligand zwischen den beiden Metallen ist offensichtlich nicht so fest an das Pr^{III} gebunden wie der endständige Ligand. Die strukturellen Besonderheiten von Metallporphyrinen werden üblicherweise auch mit den Abständen des Metall-Ions von der Schwerpunkts-Ebene der vier N-Atome $d(\text{M}-\text{N}_4)$, und von der Schwerpunkts-Ebene des gesamten Porphyrin-Gerüsts, $d(\text{M}-\text{C}_{20}\text{N}_4)$, ausgedrückt⁴⁾. Die Differenz dieser Ab-

stände, und damit der Abstand dieser Ebenen, kann als Maß für eine schüsselförmige Verbiegung des Porphyrin-Systems dienen. $d(\text{Pr}-\text{N}_4)$ ist für den äußeren Ring mit 136 pm um 33 pm kürzer als für den inneren Ring (169 pm). $d(\text{Tl}-\text{N}_4)$ beträgt für den inneren Ring 182 pm. Die beiden Porphyrinringe sind schüsselförmig voneinander weggebogen (Abb. 3), denn $d(\text{Pr}-\text{N}_4)$ ist jeweils kürzer als $d(\text{Pr}-\text{C}_{20}\text{N}_4)$. Für das Tl^{I} -Ion ist die Situation umgekehrt: $d(\text{Tl}-\text{N}_4)$ ist länger als $d(\text{Tl}-\text{C}_{20}\text{N}_4)$, der Porphyrin-Ligand also schüsselförmig zum Tl^{I} -Ion hingebogen. Die Differenz $d(\text{Pr}-\text{N}_4) - d(\text{Pr}-\text{C}_{20}\text{N}_4)$ ist mit -20 pm für den inneren Ring kleiner als für den äußeren Ring (-30 pm). Dieser kann wegen seiner festeren Bindung an das Pr^{III} -Ion offenbar eine stärkere Torsion ertragen. Die unsymmetrische Lage des Pr^{III} -Ions kommt auch in diesem Unterschied zum Ausdruck. Auch die Interplanarwinkel zwischen den Pyrrolring-Ebenen und den C_{20}N_4 -Ebenen (Tab. 3b) belegen diesen Effekt. Sie betragen im Mittel 11° für den inneren gegenüber 14° für den äußeren Ring.

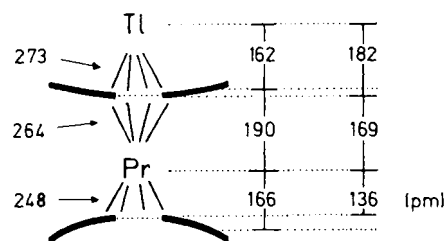


Abb. 3. Schematische Struktur von $\text{Tl}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**). Die Liganden sind durch die gewölbten Balken dargestellt. Im Bild sind links die Metall-Stickstoff-Abstände, rechts die Abstände der C_{20}N_4 -Ebenen, ganz rechts die Abstände der N_4 -Ebenen der Porphyrinringe dargestellt

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Otto-Röhm-Gedächtnis-Stiftung und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Priv.-Doz. Dr. J. J. Veith für die Massenspektren, Herrn Dipl.-Ing. J. Löffler für die ^1H -NMR-Spektren und Herrn Prof. K. N. Suslick für die Überlassung von Manuskripten vor der Veröffentlichung.

Experimenteller Teil

Massenspektren: Varian MAT-311 A, Ionenquellentemperatur um 100°C , Direktinlaß, Beschuß mit schnellen Xenonatomen („fast atom bombardment“, FAB). – Elektronenanregungsspektren: Hewlett Packard HP 8451A „diode array spectrophotometer“. – Kernresonanzspektren: Bruker WM 300, 300 MHz, TMS als Standard, Raumtemperatur. – Infrarotspektren: Perkin-Elmer 397, KBr-Preßlinge, Bereich $4000-400\text{ cm}^{-1}$. – Kristallstrukturanalyse: Vierkreis-Diffraktometer CAD4, Fa. ENRAF-Nonius. – Elementaranalysen: Herr F. Roth im mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Organische Chemie und Biochemie der TH Darmstadt (FR) oder Analytische Laboratorien Malissa & Reuter, D-5250 Engelskirchen (AL).

Die folgenden Chemikalien stammten von den in Klammern angegebenen Firmen: Quecksilber(II)-trifluoracetat (Aldrich); $[\text{D}_4]$ Methanol, $[\text{D}_8]$ Toluol, Thallium (Merck, Darmstadt). Als Inertgas für die präparativen Arbeiten wurde vorgereinigtes Argon verwendet. Als Trägermaterial zur Säulentrennung kam Aluminiumoxid des Typs W 200, basisch (super I) (ICN, Eschwege)

zum Einsatz. Pyridin wurde mit Calciumhydrid unter Rückfluß getrocknet und unter Ar wasserfrei gehalten. Cyclohexan wurde vor Gebrauch mit Natrium unter Rückflußsieden getrocknet. Dichlormethan wurde über eine 100-cm-Füllkörperkolonne destilliert, anschließend mit Al_2O_3 (super I, basisch) von Wasser befreit, entgast und unter Ar aufbewahrt. Alle weiteren für die präparativen Arbeiten benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Thallium(I)-ethanolat¹⁸⁾ und Hydrogenbis(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)praseodym(III) (**3a**)¹⁾ wurden nach Literatur-Vorschriften hergestellt.

Thallium(I)-bis(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)praseodymat(III), $\text{Ti}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**): Eine Lösung von 32 mg (0.027 mmol) $\text{PrH}(\text{OEP})_2$ (**3a**) in 40 ml Toluol wurde mit 1.4 ml einer $1.76 \cdot 10^{-3}$ M TIOEt/EtOH -Lösung (0.025 mmol) versetzt und 10 min

Tab. 6. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Atome in $\text{Ti}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**). Die Bezifferung gibt Abb. 4. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert

Atom	x	y	z	B(iso)
Tl	0.14517(6)	0.06921(6)	0.000	6.01(2)
Pr	0.34368(7)	-0.01146(6)	-0.0008(1)	3.32(2)
N1	0.246(1)	0.031(1)	0.0788(8)	4.2(4)
N2	0.204(9)	-0.0933(9)	0.000(2)	3.3(3)
N3	0.253(1)	0.026(1)	-0.0772(8)	4.0(4)
N4	0.2938(9)	0.1541(9)	0.000(2)	3.8(3)
N5	0.447(1)	0.41(1)	-0.0521(8)	3.7(4)
N6	0.392(1)	-0.142(1)	-0.0534(7)	2.8(4)
N7	0.384(1)	-0.127(1)	0.0607(8)	3.8(4)
N8	0.455(1)	0.050(1)	0.0601(7)	3.4(4)
C1	0.189(2)	-0.114(2)	0.096(1)	5.9(6)
C2	0.183(2)	-0.112(2)	-0.090(1)	3.8(5)
C3	0.291(2)	0.175(2)	-0.094(1)	4.7(6)
C4	0.296(2)	0.190(2)	0.091(1)	4.3(5)
C5	0.511(1)	0.161(1)	0.005(2)	4.0(4)
C6	0.434(2)	-0.041(2)	-0.127(1)	3.8(5)
C7	0.363(1)	-0.264(1)	-0.006(1)	3.0(4)
C8	0.433(2)	-0.058(2)	0.130(1)	3.9(5)
C11	0.272(1)	0.100(1)	0.1121(9)	2.7(4)
C12	0.253(2)	0.073(2)	0.166(1)	5.2(6)
C13	0.205(2)	0.004(2)	0.165(1)	4.8(6)
C14	0.211(1)	-0.0324(1)	0.1119(9)	3.1(4)
C15	0.282(1)	0.125(2)	0.213(2)	9(1)
C16	0.231(3)	0.201(3)	0.218(2)	11(1)
C17	0.193(2)	-0.050(2)	0.210(1)	7.0(8)
C18	0.130(4)	-0.041(4)	0.234(2)	16(2)
C21	0.177(2)	-0.141(2)	0.052(1)	4.3(5)
C22	0.129(2)	-0.222(1)	0.032(1)	4.1(5)
C23	0.137(2)	-0.221(2)	-0.0193(9)	4.3(6)
C24	0.177(1)	-0.142(1)	-0.0332(8)	3.3(4)
C25	0.088(1)	-0.293(1)	-0.0563(9)	3.5(5)
C26	0.152(2)	-0.348(2)	0.091(1)	5.5(6)
C27	0.093(2)	-0.278(2)	-0.066(1)	4.9(6)
C28	0.140(2)	-0.372(2)	-0.063(1)	6.9(8)
C31	0.226(2)	-0.036(2)	-0.104(1)	5.1(6)
C32	0.219(2)	-0.017(2)	-0.157(1)	7.4(9)
C33	0.240(2)	0.089(2)	-0.153(1)	7.7(9)
C34	0.256(3)	0.096(2)	-0.100(1)	8(1)
C35	0.194(3)	-0.079(3)	-0.207(2)	10(1)
C36	0.104(3)	-0.026(2)	-0.216(1)	8(1)
C37	0.235(2)	0.152(2)	-0.206(2)	9(1)
C38	0.319(3)	0.160(3)	-0.217(2)	10(1)
C41	0.303(2)	0.208(2)	-0.048(1)	4.5(6)
C42	0.315(1)	0.301(1)	-0.0275(8)	2.4(4)
C43	0.312(2)	0.304(2)	0.020(1)	7.3(9)
C44	0.301(1)	0.210(1)	0.0372(9)	3.0(4)
C45	0.323(2)	0.373(2)	-0.067(1)	4.1(5)
C46	0.235(2)	0.429(2)	-0.063(1)	5.5(7)
C47	0.322(2)	0.388(2)	0.053(1)	6.0(7)
C48	0.244(2)	0.408(2)	0.091(1)	6.3(7)
C51	0.495(1)	0.119(1)	-0.0468(8)	2.7(4)
C52	0.530(2)	0.158(2)	-0.095(1)	4.4(6)
C53	0.499(2)	0.091(2)	-0.131(1)	4.0(5)
C54	0.459(2)	0.026(2)	-0.104(1)	4.1(5)
C55	0.573(2)	0.247(2)	-0.103(1)	5.5(7)
C56	0.523(2)	0.318(2)	-0.116(1)	7.1(8)
C57	0.528(2)	0.113(2)	-0.185(1)	4.9(6)
C58	0.602(2)	0.060(2)	-0.196(1)	6.7(8)
C61	0.408(2)	-0.124(2)	-0.108(1)	4.5(6)
C62	0.388(2)	-0.215(2)	-0.127(1)	4.2(5)
C63	0.377(1)	-0.277(1)	-0.0691(9)	2.9(4)
C64	0.376(1)	-0.225(1)	-0.0403(9)	3.2(5)
C65	0.408(2)	-0.220(2)	-0.190(1)	6.5(8)
C66	0.487(2)	-0.260(2)	-0.197(1)	7.1(8)
C67	0.367(2)	-0.378(2)	-0.090(1)	7.3(9)
C68	0.446(2)	-0.420(2)	-0.099(1)	6.1(7)
C71	0.371(1)	-0.224(1)	0.0546(9)	3.7(5)
C72	0.377(2)	-0.263(2)	0.102(1)	4.9(6)
C73	0.404(2)	-0.210(2)	0.134(5)	4.3(5)
C74	0.401(1)	-0.131(1)	0.1060(9)	2.9(4)
C75	0.373(1)	-0.371(1)	0.1074(9)	3.5(5)
C76	0.457(2)	-0.417(2)	0.081(1)	4.7(6)
C77	0.413(2)	-0.238(2)	0.188(1)	4.4(5)
C78	0.510(2)	-0.232(2)	0.201(1)	6.1(7)
C81	0.458(1)	0.031(1)	0.1092(9)	3.5(5)
C82	0.511(1)	0.108(1)	0.1295(9)	3.5(5)
C83	0.521(1)	0.157(1)	0.0977(9)	3.5(5)
C84	0.491(1)	0.127(1)	0.0475(9)	3.3(5)
C85	0.525(2)	0.089(1)	0.182(1)	3.6(5)
C86	0.605(2)	0.032(2)	0.151(1)	5.1(6)
C87	0.590(2)	0.239(2)	0.101(1)	5.0(6)
C88	0.523(2)	0.332(2)	0.106(1)	5.9(7)

gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der trockene Rückstand dreimal mit wenig Methanol versetzt und abfiltriert. Die gesammelten Methanol-Filtrate wurden eingedampft und der erhaltene Rückstand in Benzol/Cyclohexan (5:1) aufgenommen. Der kristallisierte Rückstand wurde abfiltriert, ein Kristall für die Kristallstrukturanalyse zurückgelegt und der Rest 2 d bei 50°C i. Hochvak. getrocknet: 24 mg blaue, quaderförmige Kristalle. — IR (KBr): $\nu = 735/745 \text{ cm}^{-1}$ (Ring-out-of-plane-Deformations-Schwingung). — MS (FAB): $m/z = 1411$ (M^+ für ^{205}Tl). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 2.00$ (= CH^-), 0.72 ($-\text{CH}_2^-$), 0.42 ($-\text{CH}_3^i$, $-\text{CH}_2^-$), 0.00 ($-\text{CH}_3^a$), -0.43 ($-\text{CH}_2^-$), -0.50 (= CH^-), -0.81 ($-\text{CH}_2^-$) (a = äußerer, i = innerer Ring, Zuordnung vorläufig).

$\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{PrTi}$ (1410.9) Ber. C 61.30 H 6.29 N 7.94
Gef. C 61.97 H 6.20 N 7.87 (FR)

(Trifluoracetato)quecksilber(II)-bis(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)praseodymat(III), $(\text{TFA})\text{Hg}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**5a**): Eine Lösung von 30 mg (0.025 mmol) $\text{PrH}(\text{OEP})_2$ (**3a**) in 20 ml Pyridin wurde mit 12 μl (0.025 mmol) einer 2 M NaOEt/EtOH -Lösung und mit einer Lösung von 10.6 mg (0.025 mmol) $\text{Hg}(\text{TFA})_2$ in 20 ml Pyridin versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der Rückstand wurde viermal mit 50 ml Cyclohexan gewaschen, filtriert und die gesammelten Filtrate i. Vak. eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 aufgenommen, ohne Wärmezufuhr zur Trockne

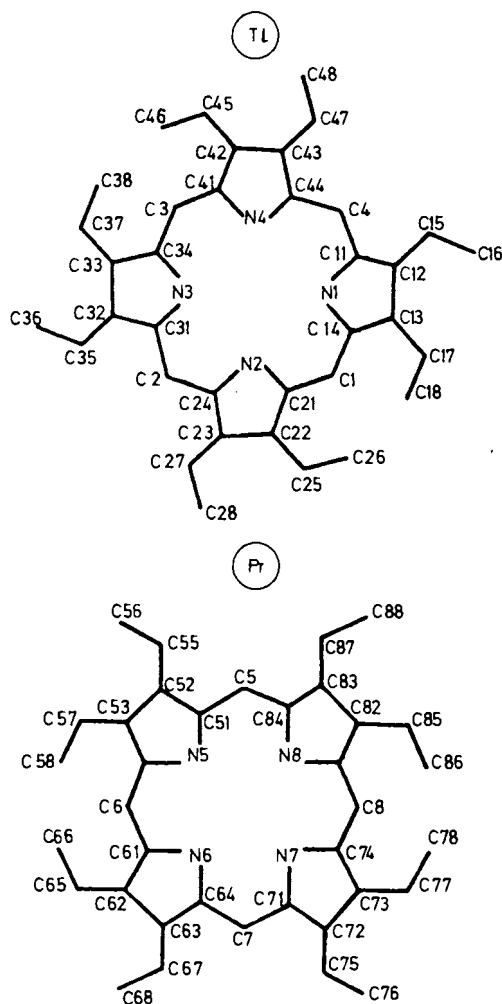


Abb. 4. Bezifferung der Atome von $\text{Ti}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (**4a**) für Tab. 6. Die Porphyrinringe sind bezüglich der Ti-Pr -Achse gleichsinnig in die Papierebene gedreht

eingedampft und 10 d bei 25°C i. Hochvak. getrocknet: 24 mg violettes Pulver. — IR (KBr): $\nu = 730/745 \text{ cm}^{-1}$ (Ring-out-of-plane-Deformations-Schwingung), 1670 (ν_s , OCO, Trifluoracetat), 790 (δ , OCO, Trifluoracetat). — MS (FAB): $A^{\text{ref}} = 1492-1502$, Max. bei 1497, A^{ber} für $\text{C}_{74}\text{H}_{88}\text{F}_2\text{HgN}_8\text{O}_2\text{Pr}$ 1497–1507. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.75$ (m), -0.27 (s), -0.67 (m), -1.05 (s).

$\text{C}_{74}\text{H}_{88}\text{F}_2\text{HgN}_8$ (1520.1)

Ber. C 58.47 H 5.84 Hg 13.20 N 7.37

Gef. C 58.62 H 5.92 Hg 13.05 N 7.29 (AL)

Bestimmung der Struktur von $\text{Tl}[\text{Pr}(\text{OEP})_2]$ (4a): Die Intensitätsmessung auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer wurde mit einem flachen, quaderförmigen Einkristall (Abmessung $0.15 \times 0.15 \times 0.3 \text{ mm}$) bei Raumtemp. durchgeführt. Anhand von 25 vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel wurden die Gitterkonstanten mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert. Im Beugungswinkelbereich von 5 bis 60° wurden mit monochromatischer $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung im ω/θ -Scan 5586 Reflexe registriert. Nach der Mittelung über die symmetrieverknüpften Bereiche des reziproken Gitters verblieben 3123 unabhängige Reflexe. Die Auswertung einer Patterson-Synthese lieferte die Lage des Tl- und des Pr-Atoms. Nach deren Verfeinerung wurde das Strukturmodell mit Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen Gütefaktor von 14%. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur¹⁹⁾ verbesserte sich der R-Wert auf 8.1%. Nach der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Metallatome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese sechs der acht Methin-H-Atome der Liganden gefunden. Die Lagen der beiden übrigen wurden berechnet. Bei einer abschließenden Verfeinerung (anisotrope Temperaturfaktoren für Tl und Pr, isotrope Temperaturfaktoren für die übrigen Atome) wurden diese Wasserstoffatome in der Strukturfaktor-Rechnung berücksichtigt und der sekundäre Extinktionskoeffizient²⁰⁾ ebenfalls verfeinert. Die Rechnung konvergierte bei einem Gütefaktor von $R = 0.063$, bzw. $R_w = 0.068$. In Tab. 2 sind die wichtigsten Parameter der Strukturbestimmung aufgeführt. Die Ortskoordinaten und die isotropen Temperaturparameter der Atome sind in Tab. 6 zusammengestellt²¹⁾, die Bezifferung der Atome zeigt Abb. 4.

CAS-Registry-Nummern

3a: 114505-23-6 / 4a: 116261-21-3 / 5a: 116184-46-4

- ¹⁾ L. Mitteilung: J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4272.
- ²⁾ Verwendete Abkürzungen: $(\text{OEP})^{2-} = \text{Dianion des 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrins}$; $(\text{TFA})^- = \text{Trifluoracetat}$.
- ³⁾ J. W. Buchler, M. Knoff in *Optical Properties and Structure of Tetrapyrroles* (G. Blauer, H. Sund, Hrsg.), S. 91, De Gruyter, Berlin 1985.
- ⁴⁾ J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3652.
- ⁵⁾ J. W. Buchler, J. Hüttermann, J. Löffler, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 71.
- ⁶⁾ J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 339.
- ⁷⁾ J. W. Buchler, H.-G. Kapellmann, M. Knoff, K.-L. Lay, S. Pfeifer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1339.
- ⁸⁾ ^{8a)} G. S. Girolami, S. N. Milam, K. N. Suslick, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 343. — ^{8b)} G. S. Girolami, S. N. Milam, K. N. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2011.
- ⁹⁾ ^{9a)} J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert, *Angew. Chem.* **98** (1986) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 286. — ^{9b)} B. Scharbert, B. Speiser, *J. Chemometr.*, zur Publikation eingereicht.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature (London)* **199** (1963) 1087. — ^{10b)} H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) C57.
- ¹¹⁾ K. Stumpf, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 71.
- ¹²⁾ ^{12a)} M. F. Hudson, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **26** (1974) 2223. — ^{12b)} M. F. Hudson, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **26** (1974) 2227. — ^{12c)} M. F. Hudson, K. M. Smith, *Tetrahedron* **32** (1976) 597.
- ¹³⁾ M. Gouterman in *The Porphyrins*, Bd. III, S. 59, (D. Dolphin, Hrsg.), Academic Press, New York 1978.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} H. Bürger in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (K. M. Smith, Hrsg.), S. 529, Elsevier, Amsterdam 1975. — ^{14b)} T. Kitagawa, Y. Ozaki in *Metal Complexes with Tetrapyrrole-Ligands*, Bd. I (J. W. Buchler, Hrsg.), *Struct. Bonding (Berlin)* **64** (1987) 71.
- ¹⁵⁾ M. Kihn-Botulinski, *Dissertation*, Techn. Hochschule Darmstadt, 1986.
- ¹⁶⁾ W. R. Scheidt in Lit.¹³⁾, S. 463.
- ¹⁷⁾ R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25** (1969) 925.
- ¹⁸⁾ H. Schmidbaur in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), Bd. 2, 3. Aufl., S. 883, Enke, Stuttgart 1978.
- ¹⁹⁾ N. Walker, D. Stewart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 159.
- ²⁰⁾ W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 1139.
- ²¹⁾ ^{21a)} Berechnung der Atomformfaktoren nach D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321. — ^{21b)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53027, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[145/88]