

## 143. Die Sattelkonformation der hydroporphinoiden Nickel(II)-Komplexe: Struktur, Ursprung und stereochemische Konsequenzen

von Christoph Kratky\*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, Heinrichstrasse 28, A-8010 Graz

und Rudolf Waditschatka, Christof Angst, Jon E. Johansen, Jean C. Plaquevent,  
Jakob Schreiber und Albert Eschenmoser\*

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstrasse 16,  
CH-8092 Zürich

(3.VI.85)

---

### The Saddle Conformation of Hydroporphinoid Nickel(II) Complexes: Structure, Origin, and Stereochemical Consequences

Thirteen crystal structures document the general phenomenon of coordination-hole contraction in hexahydro- and tetrahydroporphinoid ligands of complexes with small metal ions such as low-spin Ni(II). The contraction is characterized by a deformation of the ligand system towards a saddle-shaped, ruffled conformation of approximate  $S_4$  symmetry. The central metal ion is coplanar with the four coordinating N-centers whereas the four C(*meso*)-atoms are situated alternately above and below this coordination plane. Increasing steepness of the saddle (parameter  $d_m$ ) is associated with decreasing metal-N distances. For metal pyrrocorphinates,  $d_m$  increases in the order Cu(II) < (pyridine) Co(II) < Ni(II), for Ni(II) complexes it does so in the order porphyrin < chlorin < bacteriochlorin < isobacteriochlorin < pyrrocorphin. In the saddle conformation of hydroporphinoid Ni(II) complexes, the hydropyrrole rings assume half-chair conformations whereby the individual half-chairs are conformationally constrained in such a way that the inclination of their peripheral single bond parallels the inclination of the ligand saddle (W-conformation of the ensemble of 5-membered ring half-chairs). There are only two such conformations available for a given complex; they interrelate by saddle inversion with concomitant inversion of the ensemble of half-chairs. The coordination-hole contraction of hydroporphinoid ligands is expected and observed experimentally to exert control on the stereochemistry and reactivity of the ligand periphery as well as on the axial electrophilicity of the central metal ion. Tetracoordinate nickel(II) pyrrocorphinates are found to favor the *tctt* configuration of substituents at the ligand periphery, nickel(II) isobacteriochlorinates the *tct* configuration, whereas nickel(II) bacteriochlorinates are expected to favor the *ttt* configuration. Relative rates and regioselectivities of autoxidation of nickel(II) pyrrocorphinates to corresponding bacterio- and isobacteriochlorinates depend on the configuration and conformation of the ligand periphery. The residual axial electrophilicity of the metal ion in tetracoordinate Ni(II) complexes of the octaethyl series appears to increase in the order chlorin < isobacteriochlorin  $\lesssim$  bacteriochlorin < pyrrocorphin. All hydroporphinoid metal complexes used in the X-ray structure studies were prepared as part of exploring the porphyrinogen  $\rightarrow$  pyrrocorphin tautomerization, a novel structural transformation of porphyrinogens.

---

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Porphyrinogen  $\rightarrow$  Pyrrocorphin-Tautomerisierung [1] [2], einer komplexen Strukturänderung in der Hexahydroporphyrinreihe, sind in den letzten Jahren an der ETH eine Vielzahl von bislang unbekanntem hexahydro- und tetrahydroporphinoiden Ni(II)-Komplexen erhalten und im Grazer Laboratorium der Röntgenstrukturanalyse unterworfen worden [1d] [1e] [3]. Ursprünglich zum Zwecke der Konstitutionsbestätigung und Konfigurationsbestimmung an zwei diastereoisomeren Vertretern eines neuen Ligandsystems der Hexahydroporphyrinreihe (s. unten, Ni-

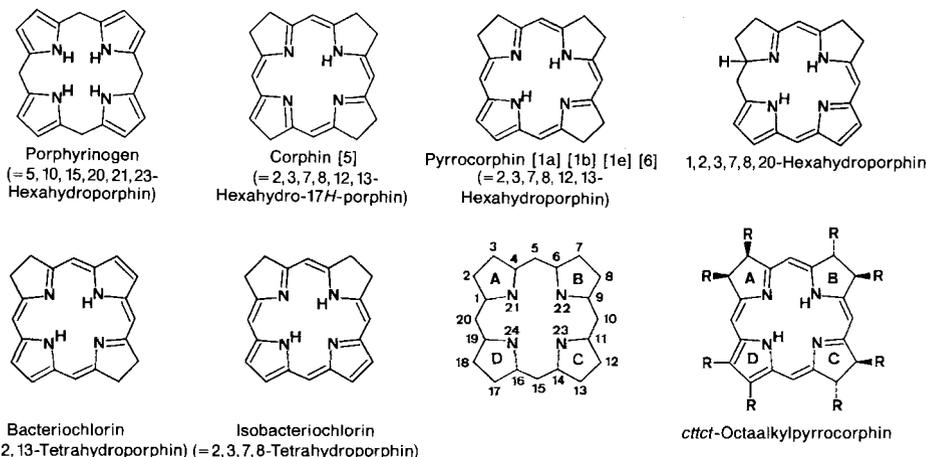
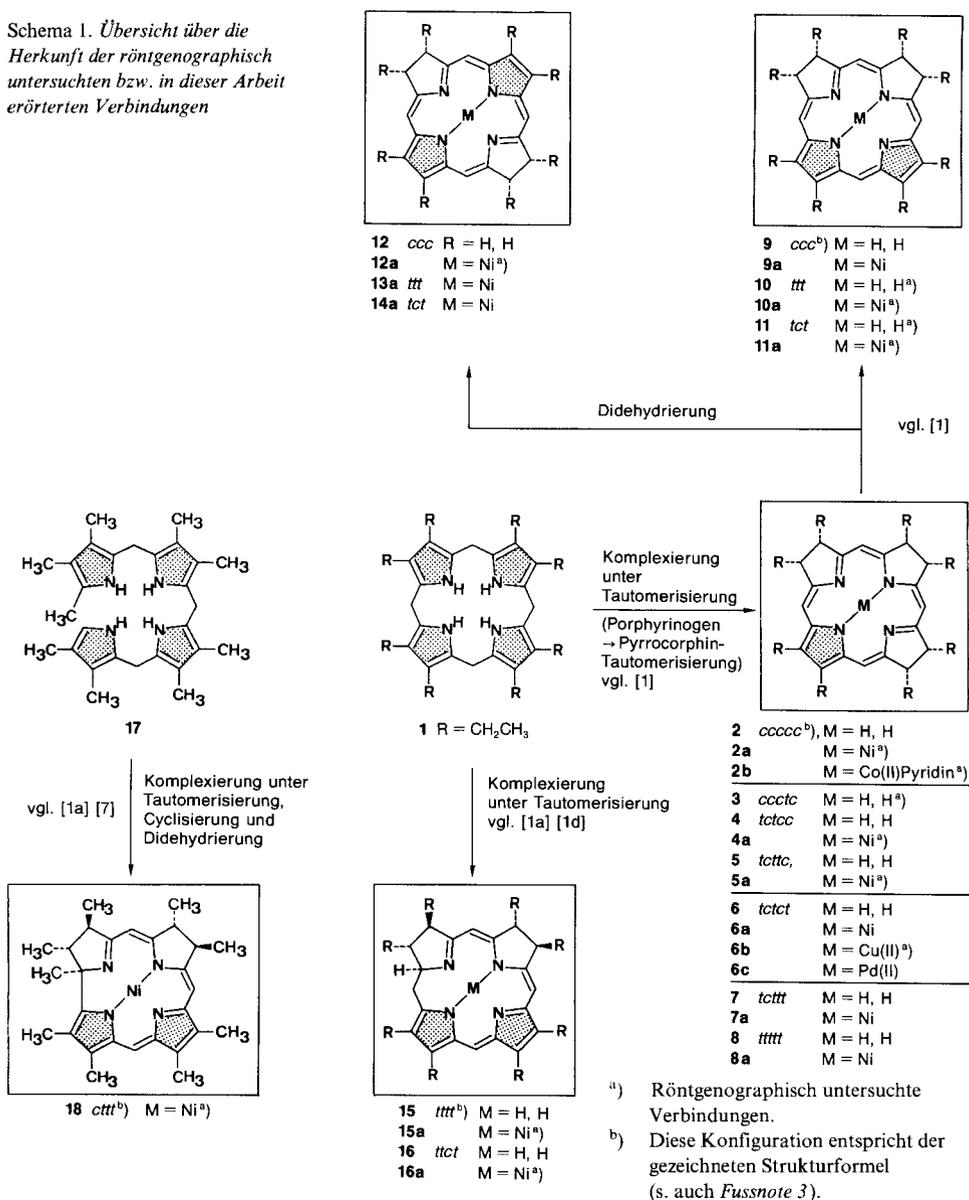


Fig. 1. Konstitutionstypen, Benennung und Konfigurationsbezeichnung hydroporphinoider Ligandsysteme. Konfigurationsbezeichnung: *c* = 'cis', *t* = 'trans', von Ring A ausgehend und mit der Numerierung fortschreitend.

Komplexe **15a** und **16a** in *Schema 1*) durchgeführt, hatten bereits die ersten beiden Röntgenstrukturanalysen eine unerwartete konformationelle Kopplung der zwei benachbarten Hydropyrrol-Ringe aufgedeckt [1d]. In einer eigens im Hinblick auf dieses Phänomen an zwei diastereomeren Nickel(II)-isobacteriochlorinaten bekannter Konstitution und Konfiguration durchgeführten Studie (Ni-Komplexe **10a** und **11a** in *Schema 1*) [3] wurde diese konformationelle Kopplung als Folge einer charakteristischen, sattelförmigen Deformation des Gesamtligandsystems identifiziert. Bei den inzwischen zugänglich gewordenen Vertretern des Strukturtyps der Pyrrocorphine mit insgesamt drei Hydropyrrol-Fünfringen (vgl. *Fig. 1* und *Schema 1*) zeigten sich diese Sattelkonformation und ihr bestimmender Einfluss auf die Konformation der Ligandperipherie mit ganz besonderer Deutlichkeit [1e]. Aus der Gesamtheit der bislang in unseren Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse haben sich Folgerungen ergeben, welchen wir aus heutiger Sicht eine zentrale Bedeutung für das Verständnis sowohl der Chemie der Ligandperipherie von hydroporphinoiden Übergangsmetallkomplexen wie auch der Reaktivität ihres zentralen Metallions zuschreiben. Ein besonders illustratives Beispiel dieser Bedeutung stellen die in der nachstehenden Arbeit [4] beschriebenen Eigenschaften des corphinoiden Ni-Komplexes Coenzym F430 aus methanogenen Bakterien dar. Hier geben wir einen Überblick auf unsere röntgenstrukturanalytischen Befunde an hydroporphinoiden Metall(meistens Ni)-Komplexen und deren molekülmechanische Interpretation mit Bezug auf die darüber in der einschlägigen Literatur bereits vorhandene Information sowie eine Zusammenfassung unserer chemischen und spektroskopischen Beobachtungen, welche die Folgerungen aus den strukturanalytischen Daten belegen und deren Bedeutungsbereich für die Chemie der hydroporphinoiden Metallkomplexe umschreiben.

**A. Übersicht über die Herkunft der röntgenographisch untersuchten Metallkomplexe und metallfreien Liganden** (vgl. *Schema 1*). – Die von uns synthetisierten und röntgenographisch untersuchten Metallkomplexe und metallfreien Ligandsysteme sind Tetrahydro- bzw. Hexahydroderivate des Octaethylporphyrins, nämlich Derivate des Bacteriochlorins, Isobacteriochlorins, Pyrrocorphins und des (bislang nicht mit einem Trivialnamen belegten) 1,2,3,7,8,20-Hexahydroporphyrins (s. *Fig. 1*). *Schema 1* orientiert über die hier verwendete Nomenklatur, Numerierung und Art der Konfigurationsbezeichnung (s. auch *Fig. 1*). Die Synthese all dieser Verbindungen erfolgte im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Frage nach dem Ursprung des Strukturtyps des Corrins [2], worüber

Schema 1. Übersicht über die Herkunft der röntgenographisch untersuchten bzw. in dieser Arbeit erörterten Verbindungen



<sup>a)</sup> Röntgenographisch untersuchte Verbindungen.

<sup>b)</sup> Diese Konfiguration entspricht der gezeichneten Strukturformel (s. auch Fussnote 3).

später berichtet werden wird. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen war die Auffindung von Reaktionsbedingungen, unter welchen (in der Octaethyl-Modellreihe) das Porphyrinogen 1 in praktisch quantitativer Ausbeute in den neuen Strukturtyp des Pyrrocorphins<sup>1)</sup> übergeht ('Porphyrinogen → Pyrrocorphin-Tautomerisierung'). Dabei bildet sich ein Gemisch diastereoisomerer Magnesium-pyrrocorphinate, aus welchem sich durch azidolytische De-

<sup>1)</sup> Über eine *de novo*-Synthese eines Vertreters des Strukturtyps der Pyrrocorphine vgl. [6]. Zuvor war in der *Inhoffenschen* Arbeitsgruppe von diesem Ligandtyp ein dreifach geminal substituierter Pd-Komplex bekannt gewesen (N. Müller, Dissertation, TU Braunschweig, 1969, S. 12-16), vgl. auch Anmerkung 2 in [1c].

komplexierung ein entsprechendes Gemisch metallfreier, durch HPLC trennbarer, diastereoisomerer Octaethylpyrrocorphine isolieren lässt [1a] [1b] [1e] [1f]. Prominente Komponenten in diesem Diastereoisomergemisch sind das *ceccc*- und das *ccctc*-Isomer **2** bzw. **3**, die beide als metallfreie Liganden kristallisieren. Schiebt man in die Operationsfolge der Porphyrinogen→Pyrrocorphin-Tautomerisierung vor der Demetallisierungsstufe eine durch Spuren von Protonen katalysierte Äquilibrierung ein, so verbleiben anstelle von maximal 20 Diastereoisomeren im wesentlichen nur noch deren drei, nämlich die thermodynamisch stabilsten Isomeren **6**(*tctet*), **7**(*tcttt*) und **8**(*ttttt*) [1b] [1f]. Von diesen ist das *tctct*-Isomer im HPLC von den beiden andern trennbar und (in metallfreier Form) kristallin. Die beiden restlichen Isomeren **7** und **8** lassen sich in metallfreier Form im HPLC nicht trennen, hingegen sind ihre Ni-Komplexe **7a** bzw. **8a** trennbar [1b].

Die Herstellung von Nickel(II)-pyrrocorphinaten aus den entsprechenden freien Liganden erfolgt mit Nickel(II)acetat in siedendem EtOH bei den Diastereoisomeren **2**(*ceccc*) und **3**(*ccctc*) (sowie den Isomeren *ccctc* und *ccctt*, vgl. [1b]) ohne merkliche Isomerisierung an der Ligandperipherie, im Falle der thermodynamisch stabilen Ligandisomeren (*tctet* und Isomergemisch *tcttt*/*ttttt*) durch kurzes Erhitzen mit Nickel(II)acetat in AcOH (105°, 3 min) [1b]. Der (Pyridin)cobalt(II)-Komplex **2b** wird durch Umsetzung des freien Liganden **2** mit wasserfreiem Cobalt(II)iodid in THF in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N bei Raumtemperatur gewonnen; seine (schwierige) Kristallisation gelingt aus Pyridin-haltigem MeOH [1b]. Der Einbau von Cu(II) in Pyrrocorphine ist so rasch, dass die Kompleksierung von **6** zu **6b** mit Kupfer(II)acetat zur Verhinderung von Dehydrierung sehr vorsichtig, d. h. im Zweiphasensystem Hexan/MeOH durchgeführt werden muss [1b]. Sämtliche Umsetzungen und Operationen (Aufarbeitung, DC, Kristallisation) mit Pyrrocorphinen sind, wo immer möglich, unter striktem Luftausschluss durchzuführen; insbesondere die Pyrrocorphinate, und unter ihnen vor allem jene mit vicinaler *cis*-Anordnung von Et-Gruppen, können sich extrem dehydrierungsempfindlich verhalten.

Nickel(II)-octaethylpyrrocorphinat können auch direkt aus dem Octaethylporphyrinogen erhalten werden, und zwar dadurch, dass man dessen komplexierende Tautomerisierung in Gegenwart von Ni(II)- statt Mg-Salzen durchführt [1a] [1e]; das *tctcc*-Isomer **4a** und das *tctet*-Isomer **6a** sind auf diesem Wege in kristalliner Form isoliert worden.

Nickel(II)-pyrrocorphinat gehen in benzolischer Lösung an der Luft bei Tageslicht präparativ sauber durch Didehydrierung in ein Gemisch entsprechender Nickel(II)-isobacteriochlorinate und Nickel(II)-bacteriochlorinate über, wobei das Produktverhältnis in transparenter Weise von der Konfiguration der Et-Gruppen an der Ligandperipherie abhängt (vgl. Kap. D). Auf diese Weise wurden ausgehend vom *ceccc*-Pyrrocorphinat **2a** das Nickel(II)-*ccc*-bacteriochlorinat **12a** und das Nickel(II)-*ccc*-isobacteriochlorinat **9a** bereitet. Die beiden röntgenographisch untersuchten Nickel(II)-isobacteriochlorinate **10a** und **11a** sind indessen nicht auf diesem (zeitlich später aufgefundenen) Weg, sondern nach der Version der tautomerisierenden (und zugleich didehydrierenden) Kompleksierung von Octaethylporphyrinogen in Gegenwart von Ni(II)-Ionen bereitet worden [1a] [1d]. Auf ähnlichem Wege (aber unter weniger dehydrierenden Bedingungen) wurden auch die beiden diastereoisomeren *hexahydro*porphinoide Ni(II)-Komplexe **15a** und **16a** erhalten [1a] [1d]. Die beiden metallfreien *ttt*- bzw. *tct*-Isobacteriochlorine **10** und **11** hingegen hatte man nach der ursprünglichen Version der tautomerisierenden (und ebenfalls zugleich didehydrierenden) Kompleksierung von Octaethylporphyrinogen in Gegenwart von Co(II)-Ionen [1a], anschliessender azidolytischer Dekomplexierung, chromatographischer Isolierung des (ca. 1:1)-Cokristallisats der metallfreien Liganden **10/11** [1a] [1c] und anschliessender (mühsamer) Trennung in die reinen Isomeren durch fraktionierende Kristallisation [3] bereitet. Im Unterschied zu den entsprechenden Ni-Komplexen **10a** und **11a** waren die entsprechenden metallfreien Octaethylisobacteriochlorine **10** und **11** nicht chromatographisch trennbar.

Der in dieser Arbeit in die Diskussion einbezogene Nickel(II)-tetrahydrococcinatin-Komplex **18** war ausgehend vom Secoporphyrinogen-Derivat **17** unter den Reaktionsbedingungen der Porphyrinogen→Nickel(II)-pyrrocorphinat-Komplexierung erhalten worden [1a] [7].

Detaillierte experimentelle Angaben über die Herstellung und spektroskopische Charakterisierung sämtlicher in *Schema 1* aufgeführter Verbindungen finden sich vorderhand in den Dissertationen von *Angst* [1a] und *Waditschatka* [1b]<sup>2)</sup>; die experimentellen Details des röntgenstrukturanalytischen Teils der Untersuchungen werden in demnächst aus dem Grazer Laboratorium erscheinenden Veröffentlichungen enthalten sein [8]<sup>3)</sup>.

**B. Übersicht über die kristallstrukturanalytischen Ergebnisse.** – Alle von uns röntgenographisch untersuchten hexahydro- und tetrahydroporphinoide Ni(II)-Komplexe der Octaethylporphyrin-Modellreihe sind neutrale, in nicht-nukleophilen Lösungsmitteln wie z. B. Benzol oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> diamagnetische Verbindungen. Ihr Ni(II)-Zentralatom

<sup>2)</sup> Beziehbare von der Hauptbibliothek der ETH Zürich.

<sup>3)</sup> Alle in dieser Arbeit vorkommenden chiralen Verbindungen waren in racemischer Form.

ist durchwegs durch die vier Pyrrol(bzw. Hydropyrrol)-N-Atome planar tetrakoordiniert, wobei, unabhängig von Konstitution des Chromophors und Konfiguration des Liganden, bei allen Komplexen die Ligandperipherie in charakteristischer Weise zu einer *Sattelkonformation* (mit ungefährender  $S_4$ -Symmetrie) deformiert ist. Fig. 2 zeigt als Beispiel Projektionen des Ligandsystems in der Kristallstruktur des Nickel(II)-*cccc*-pyrrocorphinats **2a**. Besonders deutlich manifestiert sich die Ligand-Deformation in einer Zylinderprojektion<sup>4)</sup> (vgl. Fig. 2c), welche den inneren Ligandmakrocyclus in einer charakteristischen *Wellenform* erscheinen lässt. Aus dieser Projektion sind die folgenden drei konformationellen Charakteristika erkennbar:

1. Die vier C(*meso*)-Zentren liegen alternierend oberhalb und unterhalb der durch die vier N-Zentren definierten Ebene (Äquatorebene).

2. Die drei Hydropyrrol-Ringe (A, B und C) weisen Halbsesselkonformation auf, wodurch die Et-Substituenten dieser Ringe quasi-äquatoriale bzw. quasi-axiale Konformationen einnehmen.

3. Die Halbsessel der Hydropyrrol-Fünfringe sind konformationell gekoppelt, und zwar dergestalt, dass der Auslenkungssinn ihrer peripheren Bindungen alterniert (W-Konformation des Ensembles der Halbsessel, vgl. Kap. D).

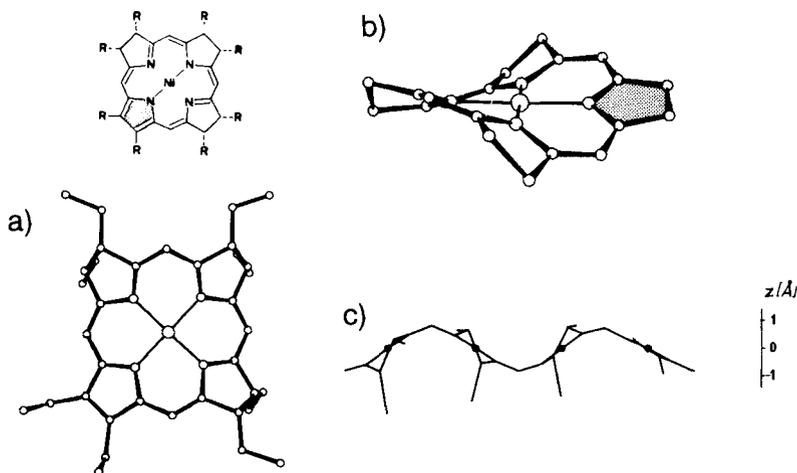


Fig. 2. Röntgenographisch beobachtete Sattelkonformation des Ligandsystems von Nickel(II)-*cccc*-octaethylpyrrocorphinat **2a** [1b] [9]. a) Aufsicht; b) perspektivische Ansicht (ohne Et-Substituenten); c) Zylinderprojektion<sup>4)</sup>.

Die Satteldeformation lässt sich ausgehend von einem planaren Zustand des makrocyclischen Ligandsystems formal dadurch erzielen, dass man zwei gegenüberliegende Fünfringe gegeneinander um die durch die beiden Fünfring-N-Zentren führende Achse verdreht. Dies bewirkt, dass sich die beiden anderen Ringe in gleicher Weise bezüglich einer auf die erste normal stehende Achse in entgegengesetzte Richtung verdrehen. Die

<sup>4)</sup> Sämtliche abgebildeten Zylinderprojektionen (vgl. insbesondere Tab. 1) sind Projektionen auf einen Zylinder mit Radius 2 Å, dessen Achse normal zu einer besten Ebene durch die Atome N(21), N(22), N(23) und N(24) steht und durch das geometrische Zentrum dieser vier Atome geht. Eingezeichnet sind jeweils alle Atome des makrocyclischen (porphinoïden bzw. corrinoiden) Ringes sowie alle direkt an diesen gebundenen C-Atome. Die (Hydro)pyrrol-Fünfringe sind von links nach rechts in der Reihenfolge A, B, C, D abgebildet.

koordinierte Drehung der vier Ringe belässt die auf den Drehachsen liegenden N-Atome in der Ausgangsebene, während alle anderen Atome aus dieser Ebene ausgelenkt werden; die grösste Auslenkung erfahren dabei die C(*meso*)-Atome, die nun abwechselnd oberhalb und unterhalb der Ringebene liegen. Zur Charakterisierung des Ausmasses der Sattelung (Sattel-Steilheit) eignet sich der Mittelwert  $d_m = (|\Delta C(5) - \Delta C(10) + \Delta C(15) - \Delta C(20)|)/4$ , wobei die  $\Delta$ -Werte die Normalenabstände der betreffenden C(*meso*)-Atome von einer besten Ebene durch die vier N-Zentren sind.

Die im vorliegenden Zusammenhang wesentlichste Begleiterscheinung einer zunehmenden Sattelung des Ligandensystems (zunehmende Werte für  $d_m$ ) ist ein sukzessives Zusammenrücken der vier N-Zentren in Richtung auf das Koordinationszentrum hin unter Beibehaltung der gemeinsamen Ebene dieser fünf Zentren. Fig. 3 macht diesen Zusammenhang in formalgeometrischer Weise anschaulich. Coplanar angeordnete konzentrische Kreise konstanten Umfangs deformieren unter Ausbildung einer Sattelfläche zunehmender Steilheit bei gleichzeitig zunehmender Annäherung vier äquidistanter Punkte (die vier N-Zentren vertretend) an das ursprüngliche Kreiszentrum (das Koordinationszentrum vertretend) unter Verbleiben in der gemeinsamen ursprünglichen Ebene. Fig. 3 zeigt drei Stadien solcher  $S_4$ -Deformation; bei deren Extremierung fallen die vier äquidistanten Bezugspunkte mit dem ursprünglichen Kreiszentrum zusammen<sup>5)</sup>.

Tab. 1 illustriert in einheitlichem Maßstab die Zylinderprojektionen sämtlicher von uns in der Hexahydro- bzw. Tetrahydro-octaethylporphyrin-Modellreihe röntgenographisch untersuchter Ni-Komplexe. Über die mitaufgeführten strukturellen Kenndaten

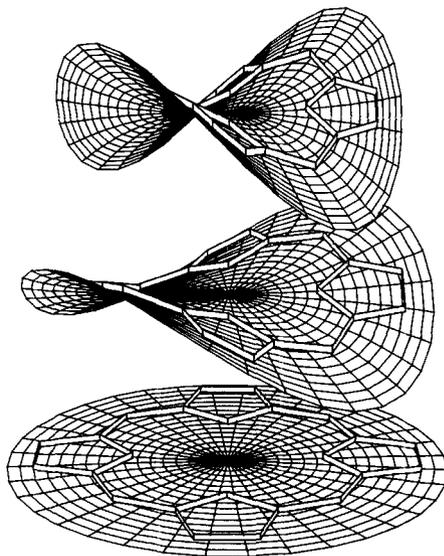


Fig. 3. Geometrisches Modell der Sattelkonformation<sup>5)</sup>

<sup>5)</sup> Parameter der Konstruktion: hyperbolische Paraboloiden ( $z - k(x^2 - y^2) = 0$ ) mit  $k = 0, 0,035$  und  $0,07$ . Die Paraboloidflächen sind dargestellt durch ihre Schnittlinien mit 18 vertikalen Flächen durch die  $z$ -Achse sowie mit jeweils 17 konzentrischen Zylindern, deren Radien so gewählt wurden, dass die Längen der Schnittlinien dem Verhältnis 1:2...16:17 gehorchen. Das ebenfalls gezeichnete porphinoide Formelbild wurde unter Beachtung konstanter Bindungsabstände an die drei Sattelflächen angepasst.

Tab. 1. Strukturdaten der kristallstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen<sup>a)</sup>

Verbin- dung	Kon- fig.	Formel	Zylinderprojektion	R <sup>b)</sup>	M-N <sup>c)</sup> [Å]	M-N <sup>d)</sup> [Å]	$\Delta N^c$ [Å]	$\Delta M^e$ [Å]	$\Delta C(meso)^f$ [Å]	d <sub>m</sub> <sup>f)</sup> [Å]	Lit.
<b>2a</b>	ccccc			0,093 <sup>g)</sup>	1,914 (8) 1,910 (7) 1,899 (8) 1,913 (8)	1,909	0,012 (12)	0,010 (5)	0,723 (10) -0,812 (10) 0,710 (10) -0,705 (10)	0,738	[lb] [lg]
<b>4a</b>	tcfcc			0,096	1,936 (8) 1,934 (8) 1,924 (8) 1,925 (8)	1,930	0,053 (13)	0,013 (4)	-0,747 (10) 0,661 (9) -0,615 (9) 0,620 (10)	0,661	[lb] [lc]
<b>5a</b>	tcfcc			0,110	1,930 (13) 1,914 (12) 1,937 (12) 1,938 (12)	1,930	0,056 (19)	0,007 (6)	0,657 (16) -0,699 (14) 0,705 (16) -0,590 (17)	0,663	[lb]
<b>2b</b>	ccccc			0,109 <sup>g)</sup>	1,987 (7) 1,970 (8) 1,989 (6) 1,950 (7)	1,974	0,024 (11)	0,097 (6)	0,492 (9) -0,602 (9) 0,463 (9) -0,463 (9)	0,505	[lb]
<b>6b</b>	tcctc			0,095 <sup>g)</sup>	2,034 (9) 2,034 (9) 2,067 (10) 1,990 (10)	2,031	0 <sup>i)</sup> 0 <sup>i)</sup> 0 <sup>i)</sup> 0 <sup>i)</sup>	0 <sup>i)</sup>	0,282 (10) -0,282 (10) 0,243 (10) -0,243 (10)	0,262	[lb]
<b>3</b>	ccctc			0,063 <sup>g)</sup>	2,077 (3) 2,117 (3) 2,061 (3) 2,118 (3)	2,093	0,040 (5)	--	0,208 (4) -0,395 (4) 0,221 (4) -0,177 (4)	0,250	[lb] [le]
<b>10</b>	ttt			0,134 <sup>h)</sup>	2,07 (2) 2,07 (2) 2,04 (2) 2,05 (2)	2,057	0,02 (3)	--	-0,10 (3) 0,07 (3) -0,03 (3) -0,03 (3)	0,044	[la] [3]

<b>10a</b>	<i>ttt</i>			0,047	1,923 (13) 1,917 (13) 1,917 (14) 1,913 (12)	1,918	0,070 (20)	0,002 (7)	-0,701 (3) 0,646 (4) -0,573 (3) 0,626 (3)	0,637	[la] [3]
<b>11</b>	<i>tct</i>			0,127 <sup>b</sup>	2,03 (2) 2,08 (2) 2,03 (2) 2,07 (2)	2,053	0,00 (3)	–	0,25 (2) -0,21 (2) 0,26 (2) -0,17 (2)	0,219	[la] [3]
<b>11a</b>	<i>tct</i>			0,162 <sup>b</sup>	1,94 (3) 1,94 (3) 1,95 (3) 1,94 (2)	1,942	0,03 (4)	0,00 (3)	-0,78 (3) 0,67 (3) -0,51 (3) 0,61 (3)	0,643	[la] [3]
<b>12a</b>	<i>ccc</i>			0,056 <sup>b</sup>	1,927 (2) 1,921 (2) 1,924 (2) 1,918 (2)	1,923	0,029 (4)	0,003 (1)	-0,602 (2) 0,638 (2) -0,604 (2) 0,609 (2)	0,613	[lb] [lg]
<b>15a</b>	<i>tttt</i>			0,055	1,91 (3) 1,91 (2) 1,91 (3) 1,92 (2)	1,912	0,09 (4)	0,011 (14)	-0,501 (12) 0,571 (16) -0,761 (12) 1,029 (14)	0,716	[la] [ld]
<b>16a</b>	<i>tict</i>			0,089	1,91 (10) 1,97 (7) 1,93 (10) 1,92 (7)	1,932	0,14 (13)	0,03 (6)	-0,41 (2) 0,53 (2) -0,73 (2) 1,04 (2)	0,677	[la] [ld]
<b>18</b>	<i>tttt</i>			0,108	1,846 (7) 1,880 (7) 1,870 (7) 1,855 (7)	1,863	0,042 (11)	0,047 (4)	0,591 (9) -0,283 (8) 0,185 (9) 0,336 (13)	0,181	[la] [7]

## Fussnoten zu Tab. 1

- a) Bei experimentell beobachteten Grössen sind Standardabweichungen (in Klammern) in Einheiten der letzten Stelle angegeben.  
 b) Kristallographischer  $R$ -Faktor.  
 c)  $M-N$  = Abstände der 4  $N$ -Zentren vom Metallatom bzw. (bei den freien Liganden) vom geometrischen Zentrum der 4  $N$ -Positionen.  
 d)  $M-N$  = Mittelwert der vier ( $M-N$ )-Abstände.  
 e)  $\Delta N$ ,  $\Delta M$  und  $\Delta C(meso)$  bezeichnen Normalenabstände der  $N$ -Atome, des Metallatoms und der  $C(meso)$ -Atome  $C(5)$ ,  $C(10)$ ,  $C(15)$  und  $C(20)$  von einer besten Ebene durch die 4  $N$ -Zentren.  
 f)  $d_m = (|\Delta C(5) - \Delta C(10) + \Delta C(15) - \Delta C(20)|)/4$ .  
 g) Diese Strukturen wurden bei Tieftemperatur (ca. 100 K) bestimmt.  
 h) Strukturen mit partieller Fehlordnung.  
 i) Grössen, deren Wert durch die Raumgruppensymmetrie fixiert ist.

Tab. 2. Beobachtungen zur Frage der relativen axialen Elektrophilie des  $Ni(II)$ -Ions in Octaethylhydroporphin-Komplexen<sup>25)</sup>

Ni(II)-Komplex	In Benzol		In Acetonitril		In Methanol	
	<sup>1</sup> H-NMR (dia/para) <sup>a)</sup>	$\lambda_{max}$ (VIS) [nm]	<sup>1</sup> H-NMR (dia/para) <sup>a)</sup>	$\lambda_{max}$ (VIS) [nm]	<sup>1</sup> H-NMR (dia/para)	$\lambda_{max}$ (VIS) [nm]
Octaethylporphyrinat <b>19</b>	dia	552	<sup>c)</sup>	549	<sup>c)</sup>	550
<i>t</i> -Octaethylchlorinat	dia	614	dia	610	dia	610
<i>tc</i> -Octaethylisobacteriochlorinat <b>11a</b>	dia	592	dia	592	para	590
<i>ttt</i> -Octaethylbacteriochlorinat <b>14a</b>	dia	750	dia	745	para	744
<i>tc</i> <i>ttt</i> -Octaethylpyrrocorphinat <b>7a</b>	dia	661	para	642	para	643

<sup>a)</sup> In perdeuterten Lsgm.; dia: diamagnetisch, para: paramagnetisch.

<sup>b)</sup> In Anwesenheit von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Überschuss).

<sup>c)</sup> Zu wenig löslich.

orientieren die *Fussnoten* der *Tab.* Zusätzlich enthält *Tab. 1* die entsprechenden Röntgenstrukturdaten für das (Pyridin)cobalt(II)-pyrrocorphinat **2b**, das Kupfer(II)pyrrocorphinat **6b** sowie (für Vergleichszwecke) drei metallfreie Liganden, nämlich das Pyrrocorphin **3** und die beiden Isobacteriochlorine **10** und **11**. Schliesslich sind zu Vergleichszwecken auch die Daten des Tetradehydro-*corrinats* **18** aufgenommen.

Die Zylinderprojektionen der Strukturen sämtlicher in *Tab. 1* aufgeführter Ni(II)-Komplexe zeigen die in *Fig. 2* für den Fall des Nickel(II)-*cccc*-pyrrocorphinats **2a** umschriebene Wellenform der Ligand-Sattelkonformation mit der charakteristischen konformationellen Kopplung der sich bevorzugt in Halbsesselform befindlichen Hydropyrrol-Ringe. Diese konformationelle Kohärenz innerhalb dieses Ensembles von konstitutionell und konfigurativ so unterschiedlichen Komplexen zeigt zwingend, dass die Sattelkonformation der hydroporphinoiden Ni(II)-Komplexe keinesfalls als Folge von Faktoren der Kristallgitterpackung zu interpretieren ist<sup>6)</sup>. Die Sattelkonformation ist auch nicht eine intrinsische Eigenschaft der Liganden, sondern eine Folge von deren Koordination an das Zentralatom; dies zeigen die Kristallstrukturdaten der drei freien Liganden **3**, **10** und **11**. Ihre Zylinderprojektionen weisen keine bzw. nur eine gering ausgeprägte Wellenform auf, und die Halbsesselformen ihrer Hydropyrrol-Ringe sind – wie die Abfolge der Konformationen ihrer peripheren Substituenten zeigt (vgl. *Tab. 1*) – nicht in kohärenter Weise untereinander konformationell gekoppelt<sup>7)</sup>, wie dies für die entsprechenden Ni(II)-Komplexe charakteristisch ist.

Für das Nickel(II)-*cccc*-pyrrocorphinat **2a**, d. h. für die Struktur mit der grössten bisher röntgenographisch beobachteten Steilheit der Sattelkonformation ist experimentell nachgewiesen, dass die (bzw. eine)  $S_4$ -Deformation des Ligandsystems auch dann besteht, wenn der Komplex in Lösung ist: Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes in CS<sub>2</sub> ist temperaturabhängig und zeigt für die beiden Paare *konstitutionell homotoper*, bei  $S_4$ -Ligand-Deformation indessen *konformationell heterotoper meso*-Protonen bei Raumtemperatur je ein Singulettsignal, bei  $-71^\circ$  jedoch je deren zwei (vgl. *Fig. 4*). Die Inversionsbarriere zwischen den zwei enantiomorphen  $S_4$ -Ligandkonformeren beträgt  $12 \pm 0,7$  kcal/mol [1b] [9].

Sattelförmige  $S_4$ -Ligand-Deformationen des hier zur Diskussion stehenden Typs sind bei porphinoiden Metallkomplexen auf röntgenanalytischem Wege auch von anderen Autoren beobachtet worden. Wichtige Beispiele von Ni(II)-Komplexen sind (mit Literaturangabe) in *Fig. 5* zusammengestellt<sup>8)</sup>. Von den Röntgenstrukturanalysen, welche eine Sattelung des Ligandsystems bei porphinoiden Komplexen mit anderen Metallionen als Ni(II) aufzeigen, ist hier vor allem auf die kürzlich erschienene *Strauss-Iberssche* Untersuchung zur Struktur von Eisen(II)-octaethylchlorinat [16] hinzuweisen<sup>9)</sup>.

<sup>6)</sup> Man beachte in diesem Zusammenhang die in *Kap. D* noch zu erörternde Tatsache, dass der Pyrrocorphinat-Komplex **5a** im Kristall quasi-axiale Lage der Et-Gruppen bevorzugte, alle anderen Komplexe jedoch die quasi-äquatoriale.

<sup>7)</sup> Vgl. den *gegensätzlichen* Modus der Abweichung von der Äquatorebene bei den Fünfringhalbsesseln von **10** vs. **11** und den *uneinheitlichen* Modus bei **3**.

<sup>8)</sup> Über weitere in diesen Zusammenhang gehörende Arbeiten vgl. [17a–c], ferner die Zusammenfassungen von *Hoard, Buchler, Scheidt* und *Meyer* [17d–g].

<sup>9)</sup> Relativ starke  $S_4$ -Deformation ( $d_m > 0,35$  Å) wurde auch bei Komplexen des Tetraphenyl- bzw. Tetra(*p*-tolyl)porphyrins mit einer Vielzahl verschiedener Zentralatome (Fe(II) [18a], Fe(III) [18b], Co(II) [18c], Co(III) [18d], Pd(II) [18e], Mn(IV) [18f], P(V) [18g], Mo(II) [18h]) beobachtet.

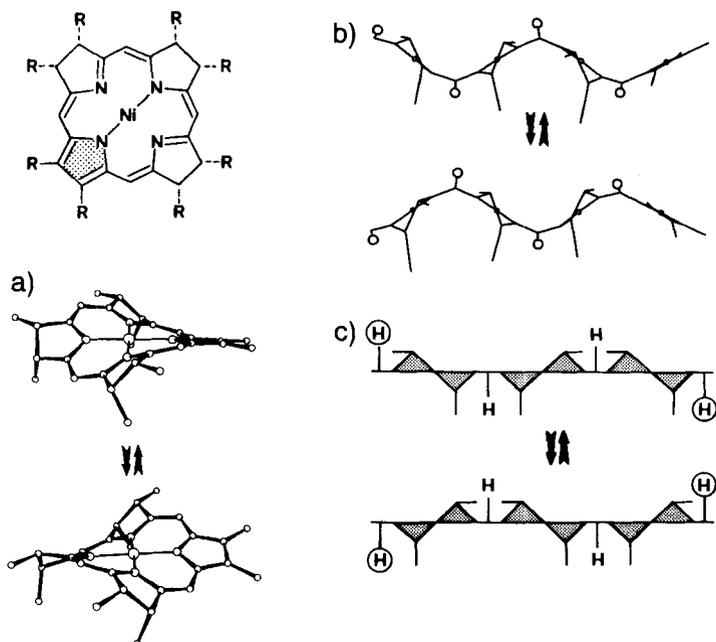


Fig. 4. Konformationelle Heterotopizität der konstitutionell homotopen meso-Protonen im Nickel(II)-cccc-octaethylpyrrocorphinat (**2a**) [1b] [9]. a) Darstellung der Ringinversion von **2a** in perspektivischer Projektion; b) in Zylinderprojektion<sup>4</sup>); c) Abstraktion der Zylinderprojektion (vgl. Fig. 8).

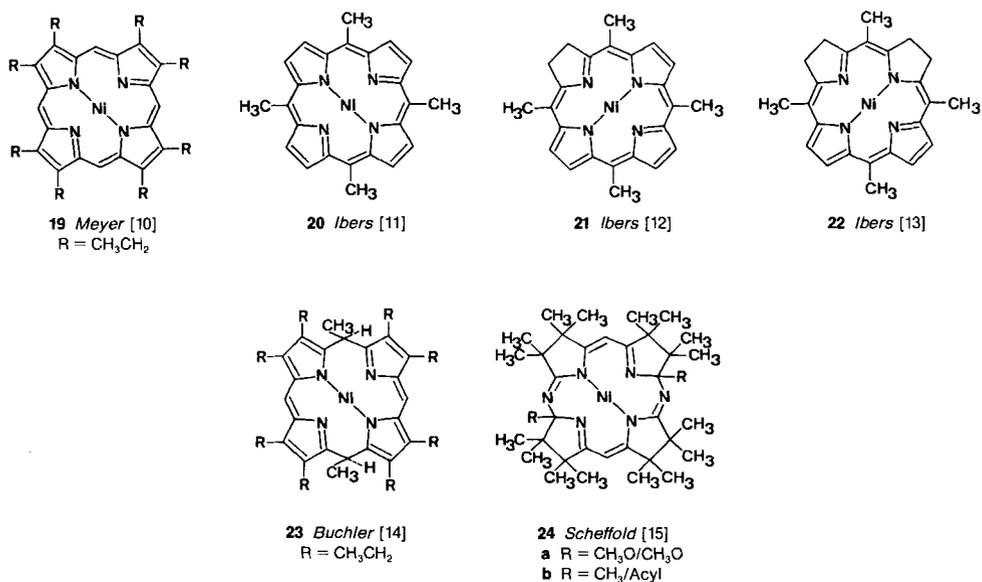


Fig. 5. Porphinoide Ni(II)-Komplexe, bei deren Kristallstrukturen (vgl. Literaturangaben) sattelförmige Deformation des Ligandensystems beobachtet wurde

**C. Ursache der Sattelung des Ligandsystems.** – In der Reihe der porphinoïden Ni(II)-Komplexe ist eine (ausgeprägte) Sattelung des Ligandsystems erstmals von Meyer [10a] beim diamagnetischen (vierfach koordinierten) Nickel(II)-octaethylporphyrinat **19** (Fig. 5) beobachtet worden. Derselbe Autor ist kurz darauf bei der Suche nach einem paramagnetischen (sechsfach koordinierten) Derivat auf eine zweite Kristallform des diamagnetischen Komplexes **19** gestossen, worin sich das Ligandsystem als praktisch planar erwies [10b]. Diese konformationelle Dimorphie stand als eher verwirrende denn klärende Information am Ausgangspunkt der Frage nach der Ursache sattelförmiger Ligand-Deformationen bei Porphinat-Komplexen<sup>10)</sup>. Die heute vorherrschende Interpretation des Phänomens geht auf Hoard [19] (vgl. auch [10]) zurück, der ausgehend von eingehenden Vergleichen von (M-N)-Bindungslängen bei Porphinat-Komplexen erstmals darauf hingewiesen hat, dass  $S_4$ -Deformation einen möglichen Weg für das Ligandsystem darstellt, die Dimension seines inneren Koordinationsraums zu verringern, und dadurch die koordinative Bindung mit jenen Metallionen zu verstärken, deren Kovalenzradius für den Koordinationsraum des planaren Porphin-Liganden zu klein ist (vgl. die diesen Aspekt veranschaulichende Fig. 3). Für diese Auffassung bedeuten unsere sowie vor allem auch die aus dem Laboratorium von Ibers [11–13] ab 1980 erschienenen Strukturdaten<sup>11)</sup> eine entscheidende Stütze. Die Hydroporphin-Liganden weisen im Vergleich zum Porphin einen tendenziell grösseren Koordinationsraum auf (siehe unten) und sind (zufolge räumlich lokalisierter  $\pi$ -Systeme) konformationell flexibler, was die einer

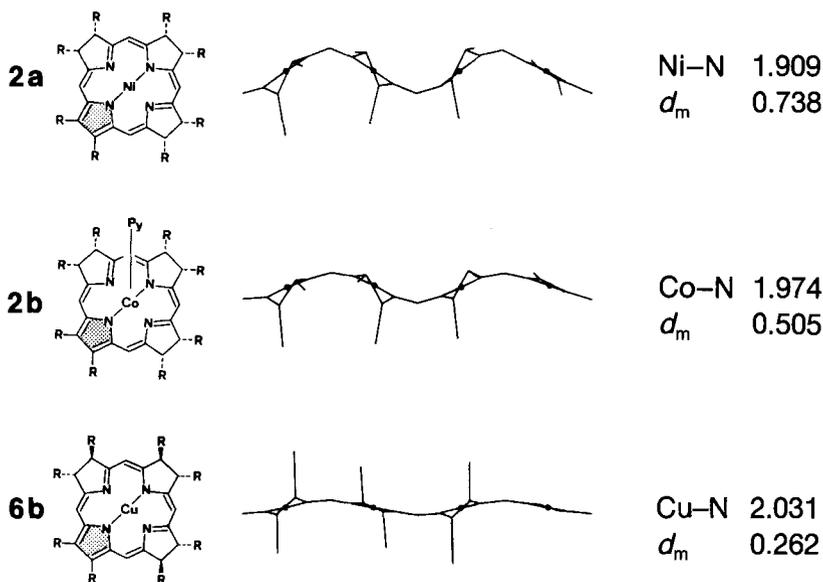


Fig. 6. Zylinderprojektionen<sup>4)</sup> des Ligandsystems in den Kristallstrukturen von Nickel(II)-cccc-octaethylpyrrocorphinat **2a**, (Pyridin)cobalt(II)-cccc-octaethylpyrrocorphinat **2b** und Kupfer(II)-tctct-octaethylpyrrocorphinat **6b**. Durchschnitt der vier (M–N)-Bindungslängen [Å] und Steilheit ( $d_m$  [Å]) der Sattelung [1b] [9].

<sup>10)</sup> Vgl. z. B. die erst neulich wieder geäusserte Meinung [20]: 'it is often assumed that such distortions derive principally from crystal packing forces'.

<sup>11)</sup> Vgl. auch die Scheffoldschen Komplexe **24** [15], Fig. 5.

Sattelung entgegenwirkende Spannung im Ligandsystem tendenziell verringert. Eindeutlich demonstriert wird dieser Zusammenhang durch die *Iberss*chen Ni(II)-Komplexe des 5,10,15,20-Tetramethylporphyrins [11], -dihydroporphyrins [11] und -tetrahydroporphyrins [13] (vgl. Formelbilder **20**, **21** bzw. **22** in *Fig. 5*). Entlang dieser Reihe nimmt die Steilheit der Ligand-Sattelung zu ( $d_m$ -Werte 0.070→0.579→0.664 Å), und umgekehrt die (Ni-N)-Bindungslänge ab (1,953→1,926→1,921 Å) [13]. An den in *Tab. 1* enthaltenen Daten lässt sich die Verlängerung dieses Trends von der Tetrahydro- in die Hexahydrochlorinat-Reihe ersehen: die Steilheit des Sattels steigt vom Nickel(II)-*ccc*-bacteriochlorinat **12a** zum (konfigurativ analogen) -*ccccc*-pyrrocorphinat **2a** von 0,61 Å auf 0,74 Å an, während der jeweilige Wert für den Durchschnitt der (Ni-N)-Bindungslängen von 1,922 Å auf 1,909 Å abnimmt<sup>12)</sup>. Dieser Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Ligandsattelung wird schliesslich am eindrücklichsten durch den Vergleich der Strukturdaten der Pyrrocorphinat **2a**, **2b** und **6b** von Ni(II), Co(II) und Cu(II) illustriert (vgl. *Fig. 6* und *Tab. 1*). Bei gleichbleibender Konstitution des Liganden und Änderung des Zentralions sind Steilheit der Sattelung und Länge der (M-N)-Bindung gegenläufig. Diese Daten demonstrieren augenfällig die Vorstellung, wonach das für den Koordinationsraum pyrrocorphinoide Liganden zu kleine Ni(II)-Ion in seiner Tendenz nach optimaler Kovalenz der äquatorial-quadratischen Koordination die vier N-Zentren innerhalb der gemeinsamen Ebene zu sich zieht und damit die Sattelung des hydroporphinoiden Ligandsystems auslöst. Die Vorstellung impliziert, dass dabei eine Balance zwischen der Erhöhung der Summe der (Ni-N)-Bindungsenthalpien und einer über das Ligandsystem delokalisierten Spannung zustande kommt<sup>13)</sup>.

Die für die Interpretation der Sattel-Deformation beim Porphyrinsystem klassischen Arbeiten von *Hoard* [19] gehen vom Konzept eines 'Porphyrins mit minimaler Spannung' aus und zeigen, dass sich die bei der Sattelung auftretende Spannung in erster Linie in einer Verkleinerung der vier *meso*-Bindungswinkel C<sub>a</sub>-C<sub>m</sub>-C<sub>a</sub><sup>14)</sup> an den *meso*-Positionen C(5), C(10), C(15) und C(20) manifestiert. Als 'energetisch bedeutungslos' betrachtet und auf den Einfluss von Packungskräften zurückgeführt wurde indessen die am (tetragonalen) Nickel(II)-octaethylporphyrinat [10] beobachtete, aus heutiger Sicht wichtige (vgl. *Kap. D*) tendenzielle Pyramidalisierung der C<sub>a</sub>-Zentren. Bindungsgeometrisch ist der augenfälligste Unterschied zwischen dem Porphyrinliganden und den hydroporphinoiden Liganden eine Vergrößerung des (C<sub>a</sub>-N-C<sub>a</sub>)-Winkels in den Hydroppyrrrol-Fünfringen von *ca.* 105° auf *ca.* 108°<sup>15)</sup>. Für ein *planares* metallfreies Ringsystem bedeutet dies eine Vergrößerung des zentralen Koordinationsraumes bei gleichzeitiger Aufweitung der am Hydroppyrrrol-Fünfring anliegenden (C<sub>a</sub>-C<sub>m</sub>-C<sub>a</sub>)-Winkel. Dies zeigt z. B. ein Vergleich der Kristallstrukturen des metallfreien Octaethylporphyrins [25] mit jener des Octaethylpyrrocorphins **3**: erstere Struktur zeigt einen mittleren transannularen (N-N)-Abstand von 4,12 Å und einen mittleren (C<sub>a</sub>-C<sub>m</sub>-C<sub>a</sub>)-Winkel von 127,6°, bei letzterem sind die

<sup>12)</sup> Die Röntgenstrukturen der Komplexe **2a** und **12a** wurden bei Tieftemperatur bestimmt und gehören unter den in *Tab. 1* aufgeführten Strukturen zu den exaktesten.

<sup>13)</sup> Der Vergleich der  $d_m$ - und (M-N)-Werte von **2a** mit jenen von **4a** und **5a** (*Tab. 1*) legt die Vermutung nahe, dass die durchwegs 'cis'-vicinalen Et-Gruppen das 'Puckering' der Fünfringe als Folge gegenseitiger sterischer Behinderung von sich aus verstärkt (und damit eine höhere Sattelsteilheit) begünstigt [8].

<sup>14)</sup> Die Bezeichnung der Atomtypen C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub> und C<sub>m</sub> folgt jener von *Hoard* [19].

<sup>15)</sup> Mittelwert aller (C<sub>a</sub>-N-C<sub>a</sub>)-Winkel der 19 Hydroppyrrrol-Ringe in den Kristallstrukturen der Ni(II)-Komplexe **2a**, **4a**, **5a**, **10a**, **11a**, **12a**, **15a** und **16a**: 108,5 (2,8)°; Mittelwert für die 13 Pyrrol-Ringe der selben Verbindungen: 105,2 (1,9)°. Werte in Klammern geben die Standardabweichung der Verteilung an.

entsprechenden Werte 4,17 Å und 128,2°. Der grösseren Steilheit des Sattels entsprechend sind die ( $C_a-C_m-C_a$ )-Winkel der Ni(II)-Komplexe der hydroporphinoiden Ligandensysteme kleiner (ca. 122° als Mittelwert der Pyrrocorphine **2a**, **4a** und **5a**) als bei den Porphyrinaten (124,1° beim tetragonalen Nickel(II)-octaethylporphyrinat [10]).

Das Ergebnis einer im vorliegenden Zusammenhang mit Hilfe des *Cambridge Crystallographic Data File* [21] vorgenommenen Recherche über Daten zur Ni(II)-Koordination verschafft hier vertiefte Einsicht. Erfasst wurden Ni(II)-Komplexe, in welchen das Me-

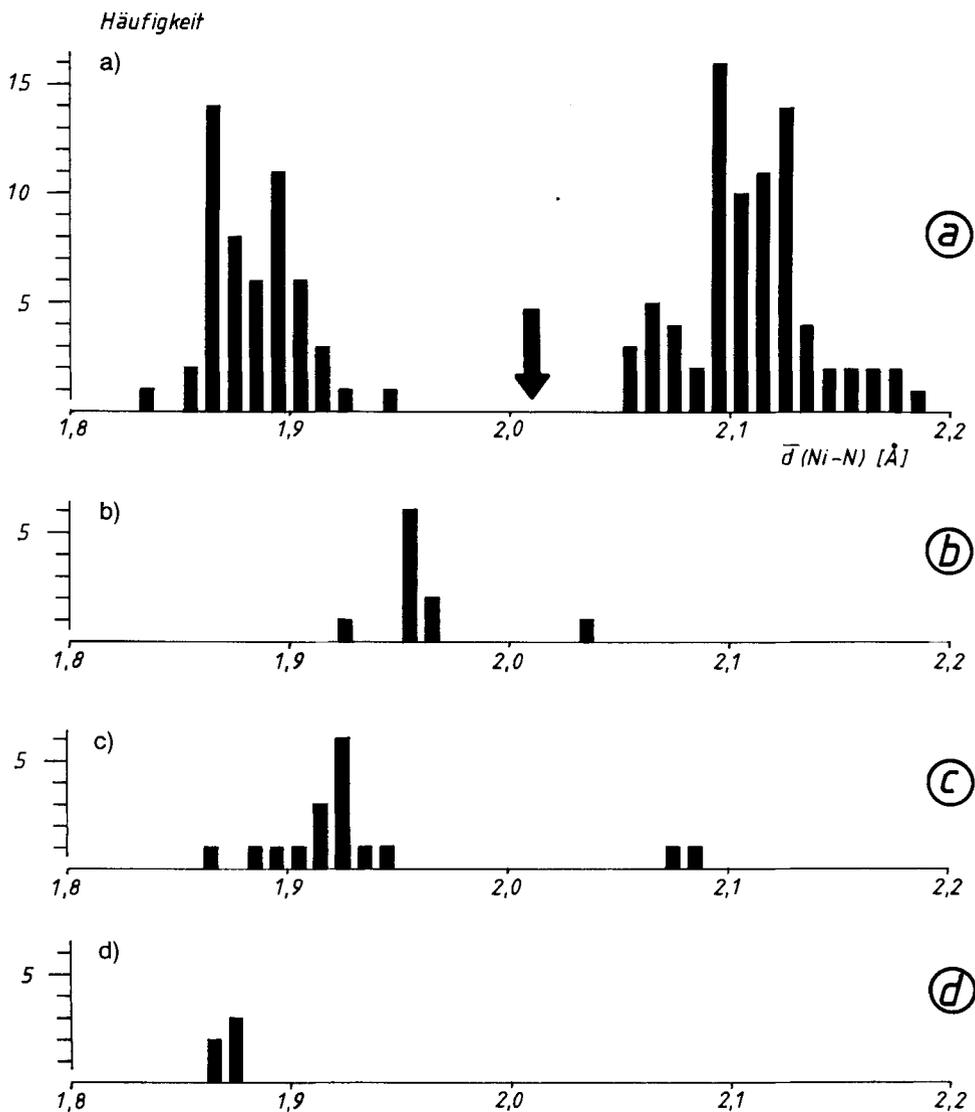


Fig. 7. Häufigkeitsverteilungen gemittelter (Ni-N)-Abstände quadratisch-planarer  $NiN_4$ -Strukturfragmente in a) 127 ungespannten [21], b) 9 porphinoiden<sup>16)</sup>, c) 17 hydroporphinoiden<sup>17)</sup> und d) 5 corrinoiden<sup>18)</sup> Ni(II)-Komplexen (s. Text)

tallatom annähernd quadratisch-planar durch vier N-Atome koordiniert ist, wobei aber letztere nicht Ringatome eines gemeinsamen makrocyclischen Systems sind. Es wurden keinerlei weiteren Einschränkungen hinsichtlich der chemischen Natur der N-Atome gemacht, und es wurden auch Strukturen mit Koordinationszahlen grösser als vier einbezogen. Für jede der gefundenen 127 Kristallstrukturen wurden die vier (Ni-N)-Abstände gemittelt. Ein Histogramm dieser 127 Mittelwerte ist in Fig. 7a wiedergegeben. Diese Häufigkeitsverteilung von (Ni-N)-Abständen in Komplexen, deren Geometrie nicht wesentlich durch Ringspannungseffekte beeinflusst ist, zeigt zwei klar voneinander getrennte Maxima: eines bei 1,88 Å (53 Strukturen), welches ausschliesslich quadratisch-planar koordinierte, diamagnetische Ni(II)-Komplexe enthält, und eines bei 2,11 Å (74 Strukturen), welches nur von quadratisch-bipyramidalen, paramagnetischen Komplexen stammt.

Der (M-N)-Abstand für das Hoardsche (hypothetische) 'Porphyrin mit minimaler Spannung' [19] (bei 2,01 Å, angedeutet durch einen Pfeil in Fig. 7a) liegt genau zwischen den beiden Maxima; 'low-spin' Ni(II) ist also für das ungespannte Porphyrinsystem 'zu

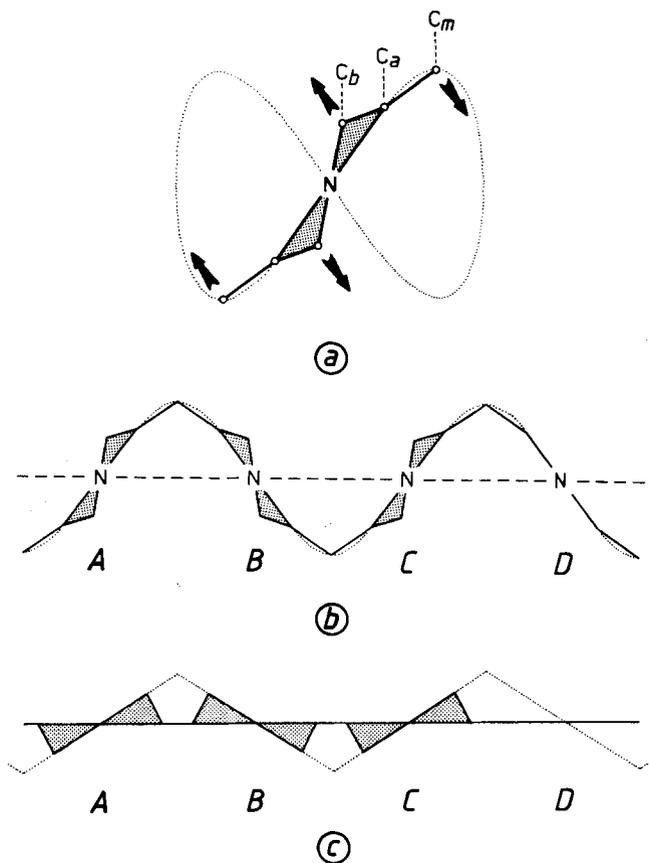


Fig. 8. Schematisierte Darstellungen der konformationellen Kopplung der Hydroxypyrrol-Ringe a) Deformationsrichtungen an hydroxypyrrolischem Halbsessel, b) hieraus resultierende W-Konformation der drei Halbsessel, c) extrem schematisierte Darstellung der W-Konformation

klein', 'high-spin' Ni(II) 'zu gross'. Eine unmittelbare Konsequenz dieses Sachverhalts ist in *Fig. 7b* wiedergegeben, welche ein Histogramm aller in Nickel(II)-Porphyrinaten gefundenen (gemittelten) (Ni-N)-Abstände zeigt<sup>16)</sup>. Die Trennung zwischen den 'low-spin'-Komplexen und dem einzigen bekannten 'high-spin'-Komplex [22] ist nun wesentlich weniger ausgeprägt, was offenbar das Resultat der einander entgegengesetzten Bestrebungen nach minimaler Ringspannung und optimaler Ni-Koordination ist.

Beim analogen Histogramm der Kristallstrukturen von Ni(II)-Komplexen mit hydroporphinoïden Liganden<sup>17)</sup> (*Fig. 7c*) fällt unmittelbar auf, dass sich diese (was den (Ni-N)-Abstand betrifft) wesentlich besser den stereochemischen Erfordernissen des Zentralatoms anzupassen vermögen. Hydroporphinoïde Liganden haben (s. oben) einen inhärent grösseren Koordinationsraum, womit die bei den 'high-spin'-Komplexen beobachtete Vergrösserung des mittleren (Ni-N)-Abstandes durchaus plausibel erscheint. Aus dem selben Grund ist aber die gegenüber porphinoïden Komplexen beobachtete Verkleinerung des (Ni-N)-Abstandes bei den 'low-spin'-Komplexen eine umso signifikantere Manifestation ihrer erhöhten Flexibilität.

Schliesslich zeigt *Fig. 7d* das entsprechende Histogramm von Ni(II)-Komplexen mit corrinoiden Liganden<sup>18)</sup>. Die beobachteten mittleren (Ni-N)-Abstände bilden eine sehr enge Verteilung, deren Schwerpunkt bei einem tendenziell kürzeren (Ni-N)-Abstand liegt als jener der ungespannten 'low-spin'-NiN<sub>4</sub>-Komplexe. Im besonderen liegt dieser Schwerpunkt auch bei kürzeren Abständen als jener der hydroporphinoïden Ni-Komplexe. Diese Sonderstellung der Corrinokomplexe entspricht der im *Kap. E* noch näher zu erörternden Tatsache, dass bislang keine hexakoordinierten Ni(II)-Komplexe von Corrinliganden beobachtet wurden.

#### D. Stereochemische Konsequenzen der Sattelkonformation für die Ligandperipherie.

– Das aus heutiger Sicht wichtigste, neue Ergebnis unserer röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen von Ni(II)-Komplexen der Hydroporphyrinreihe ist wohl die Aufdeckung des Phänomens der konformationellen Kopplung der Hydropyrrol-Ringe [1d] [3]. Das Phänomen besteht darin, dass die Auslenkung der peripheren C-Zentren C<sub>b</sub> von der jeweiligen Halbsessel-Durchschnittsebene C<sub>a</sub>-N-C<sub>a</sub> in den einzelnen Hydropyrrol-Fünfringen nicht autonom, sondern miteinander im Sinne der *Fig. 8* koordiniert ist. Das

<sup>16)</sup> Daten der Kristallstrukturen folgender Verbindungen: Nickel(II)-octaethylporphyrinat, tetragonale Form [10a] (mittlerer (Ni-N)-Abstand 1,93 Å), Nickel(II)-etioporphyrinat-I-bis(2,4,5,7-tetranitrofluorenon)-Komplex [23] (1,95 Å), Nickel(II)-5,10,15,20-tetramethylporphyrinat-7,7,8,8-tetracyanodimethan-Komplex [24] (1,95 Å), zwei Nickel-tetraben-zoporphyrinat-Komplexe [26a] [26b] (1,95 und 1,96 Å), Nickel(II)-5,10,15,20-tetramethylporphyrinat [12] (1,95 Å), Nickel(II)-etioporphyrinat-I [17a] (1,96 Å) Nickel(II)-octaethylporphyrinat, trikläne Form [10b] (1,96 Å), Nickel(II)-2,4-diacetyldeuteroporphyrinat-IX-dimethylester [17b] (1,96 Å), Nickel(II)-bis(1*H*-imidazol-*N*<sub>3</sub>)-tetra(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrinat [22] (2,04 Å, paramagnetisch).

<sup>17)</sup> Nickel(II)-4,19-*cis*-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethyl-4,18,19,20-tetrahydrocorphinat (1,90 Å) [27]; Nickel(II)-4,6,19-*cis*-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-6,15-dicyan-4,5,6,18,19,20-hexahydrocorphinat-isothiocyanat (2,09 Å, paramagnetisch) [28] und entsprechendes 3,5-Dinitrobenzoat (2,08 Å, paramagnetisch) [29]; Ni(II)-Komplex **21** (1,93 Å) [12], Ni(II)-Komplex **22** (1,92 und 1,92 Å) [13], Ni(II)-Komplex **23** (1,91 Å) [14], Ni(II)-Komplex **24a** (1,87 Å) [15a], Ni(II)-Komplex **24b** (1,88 Å) [15b]; ferner die in *Tab. 1* aufgeführten Ni(II)-Komplexe **11a**, **10a**, **12a**, **4a**, **5a**, **2a**, **15a** und **16a**, vgl. die dort aufgeführten Bindungslängen.

<sup>18)</sup> Ni(II)-Komplex **18** (1,86 Å) [1a] [7], racemisches Nickel(II)-19-acetyl-1,2,2,7,7,12,12,17,17-nonamethyl-*trans*-corrinat-perchlorat (1,87 Å) [40], Nickel(II)-1,8,8,13,13-pentamethyl-5-cyan-*trans*-corrinat-chlorid (1,87 Å) [39], Nickel(II)-1,2,2,7,7,12,13,17,18-nonamethyl-5,6-dihydro-*A*<sup>12,18</sup>-tetrahydrocorrinat (1,86 und 1,87 Å) [30].

Ensemble der peripheren (gesättigten) Bindungen der Hydropyrrol-Ringe von sattelförmig deformierten Hydroporphyrinkomplexen ordnet sich in der sog. *Wellenkonformation* an.

Die molekülmechanische Interpretation des Phänomens erschliesst sich aus Molekülmodellbetrachtungen: die Anpassung des porphinoïden Ringes an die Krümmung der Sattelfläche bedingt, dass jeder der vier Strukturbezirke, bestehend aus Fünfring mit seinen zwei vicinalen C(*meso*)-Atomen, tendenziell S-förmig verzerrt wird, wobei – bezogen auf eine Ebene durch den Fünfring – das eine C(*meso*)-Atom nach unten, das andere nach oben ausgelenkt werden (vgl. *Fig. 8a*). Bei den intrinsisch planaren Pyrrol-Fünfringen führt dies zu einer deutlich nachweisbaren Pyramidalisierung an den C<sub>a</sub>-Atomen<sup>19)</sup> (vgl. auch *Kap. B*), wogegen die intrinsisch nichtplanaren, Hydropyrrol-Fünfringe unter tendenzieller Aufrechterhaltung der Planarität der trigonalen C-Zentren C<sub>a</sub> die für die Sattelung erforderliche S-förmige Deformation durch Einnahme der entsprechenden (und damit determinierten) Halbsesselkonformation erreichen können. Bezüglich der Energetik der Satteldeformation impliziert diese Interpretation, dass die Sattelung im Bereich der Pyrrol-Fünfringe zu Spannung infolge Pyramidalisierung der C-Zentren C<sub>a</sub> führt, dies jedoch im Bereich der Hydropyrrol-Fünfringe nicht tut, sondern im wesentlichen lediglich eine Einschränkung der konformationellen Freiheit bewirkt. Deshalb sind hydroporphinoïde Ligandsysteme hinsichtlich der Satteldeformation flexibler als die durchgehend ungesättigten Porphyrine.

Die W-förmige Konformation des Ensembles der peripheren Halbsesselbindungen bedingt eine definierte Abfolge von quasi-äquatorialen bzw. quasi-axialen Konformationen der Substituenten an der Ligandperipherie. So z. B. zeigt die Kristallstruktur des *cccc*-Pyrrocorphinats **2a** eine klare Alternanz quasi-äquatorialer und *quasi*-axialer Et-Gruppen (vgl. *Fig. 2*). Jene des *tetcc*-Isomeren **4a** zeigt eine quasi-axiale und fünf quasi-äquatoriale Et-Gruppen, während die Struktur des *tcttc*-Isomeren **5a** umgekehrt (ebenfalls sowohl konfigurations- als auch W-konformationsgerecht) fünf quasi-axiale und eine quasi-äquatoriale Et-Gruppe aufweist (vgl. Zylinderprojektionen in *Tab. 1*). Wie schon im Zusammenhang mit *Fig. 4* erwähnt, existiert für jede W-konformationsgerechte Anordnung eine andere, in welcher der Sattel umgeklappt und die Konformation sämtlicher Substituenten invers ist. Wie die Kristallstrukturen des *tetcc*- und *tcttc*-Isomeren zeigen, scheint in der Octaethyl-Reihe kein ins Gewicht fallender energetischer Unterschied zwischen quasi-äquatorialer und quasi-axialer Anordnung der Et-Gruppen zu bestehen; die bei den beiden Kristallstrukturen offenbar invers erfolgte Selektion des Konformationstyps dürfte auf Packungsfaktoren zurückzuführen sein (betreffend konformationeller Präferenz in Lösung vgl. unten).

Der W-Konformationstyp des Ensembles der Fünfringhalbsessel ist bei Pyrrocorphinaten eine unter (formal) insgesamt vier<sup>20)</sup> Möglichkeiten; bei Isobacteriochlorinaten und Bacteriochlorinaten gibt es je deren zwei. In *Fig. 9* sind (am Beispiel des *tctct*-Diastereoisomeren) für das Pyrrocorphinsystem die vier möglichen Typen konformationeller Ring-

<sup>19)</sup> Abweichung der beiden dem Pyrrol-Fünfring benachbarten C(*meso*)-Atome von einer besten Ebene durch den (innerhalb der Fehlergrenzen planaren) Fünfring: 0,17 Å (= Mittelwert für die 17 Pyrrol-Fünfringe in den Kristallstrukturen von **19** [10a], **2a**, **4a**, **5a**, **10a**, **11a**, **12a**, **15a** und **16a**; Standardabweichung der Verteilung der 34 Normalenabstände: 0,07 Å).

<sup>20)</sup> Konstitutionelle und konfigurationelle Symmetrie, wie sie z. B. im *cccc*-Octaethylpyrrocorphinat **2a** vorliegt, vermindert diese Zahl auf drei Typen.

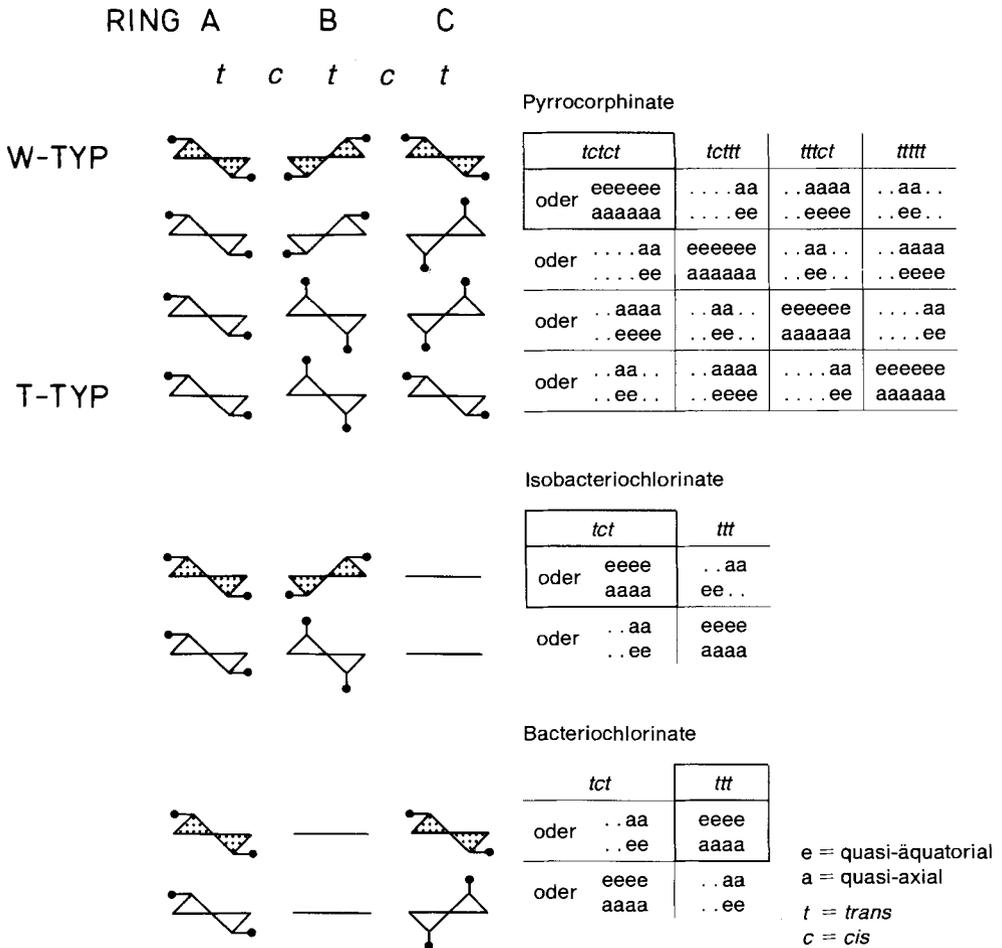


Fig.9. Zusammenhänge zwischen Konfiguration und Konformation der Ligandperipherie bei Pyrrrocorphinaten, Isobacteriochlorinaten und Bacteriochlorinaten. Die Halbsessel-Symbole sind für die Diastereoisomeren *tctct* bzw. *tct* bzw. *ttt* gezeichnet, und die sattelgerechten Halbsessel-Konformationen sind schraffiert

anordnung in abstrahierter Form dargestellt; nebst dem W-Typ sind der T-Typ (T = Treppe) und zwei hybride Typen (W/T bzw. T/W) möglich. Fig.9 enthält ferner die den vier Möglichkeiten entsprechenden Substituenten-Konformationen für die Diastereoisomeren *tctct*, *tcttt*, *tttct* und *ttttt*. Es sind dies jene vier Diastereoisomeren, welche alle ihre vicinalen Substituenten in *trans*-Anordnung aufweisen; die Beschränkung auf sie entspricht der Erfahrung [1b] [1f] [32], dass die restlichen Diastereoisomeren in *äquili-*  
*brierten* Gemischen von sowohl metallfreien Pyrrrocorphinen wie auch Pyrrrocorphinaten aus sterischen Gründen (*cis*-Anordnung vicinaler Substituenten) keine merkliche Rolle spielen. Im *äquili-*  
*brierten* Gemisch des metallfreien Octaethylpyrrrocorphins liegen die drei Diastereoisomeren (*tctct*, *tttct*<sup>21)</sup> und *ttttt* ungefähr im statistischen Verhältnis von 1:2:1

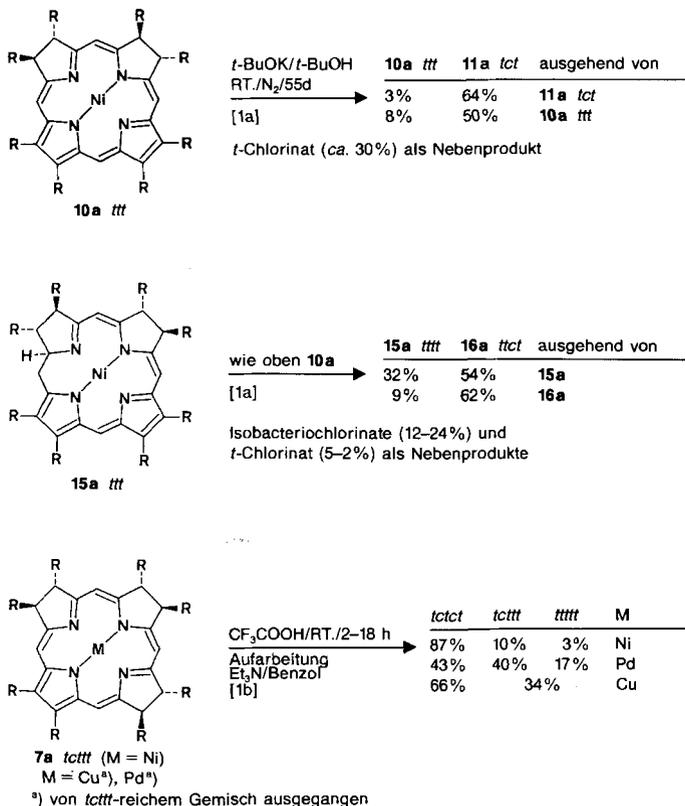
<sup>21)</sup> Die Diastereoisomeren *tttct* und *tcttt* sind in der Octaethyl-Reihe aus Symmetriegründen identisch.

vor [1b]; dies ist plausibel, denn im Gegensatz zu Substituenten in Vicinalstellung findet bei solchen, die benachbarten Ringen angehören und eine gemeinsame *meso*-Stellung flankieren, keine gegenseitige sterische Beeinflussung statt.

Von der bei Pyrrocorphinat-Komplexen durch (zu) kleine Metallionen induzierten Ligandsattelung ist zu erwarten, dass sie einen mitbestimmenden Faktor für die Lage des Konfigurationsgleichgewichts an der Ligandperipherie darstellt. Mit gleichem Nachdruck, wie die Sattelung den *W*-Konformationstyp der Ligandperipherie herbeiführt, sollte jene Konfiguration der Ligandperipherie energetisch bevorzugt sein, welche im *W*-Konformationstyp der Ligandperipherie sämtlichen Substituenten eine *einheitliche* Konformation zuordnet, d. h. in welcher alle Substituenten entweder quasi-axial oder quasi-äquatorial angeordnet sind. Dies ist die *tctct*-Konfiguration (vgl. Fig. 9), und zwar unabhängig davon, welcher Konformationstyp der Substituenten in einem gegebenen Fall aus lokal-sterischen Gründen der bevorzugte ist. Die Ligandsattelung favorisiert bei Pyrrocorphinaten das *tctct*-, bei Isobacteriochlorinaten das *tct*- und bei Bacteriochlorinaten das *ttt*-Diastereoisomer (vgl. Fig. 9).

Bislang vorliegende Erfahrungen über die konfigurative Äquilibrierung von Nickel-(II)-hydroporphinaten bestätigen diese Voraussage (vgl. Schema 2). So führt die Behand-

Schema 2. Beobachtete konfigurationelle Äquilibrierungen bei Hydroporphinaten [1a] [1b] [3]

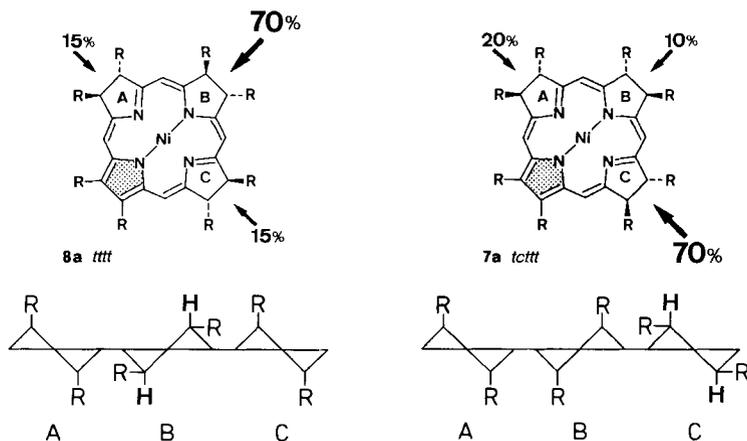
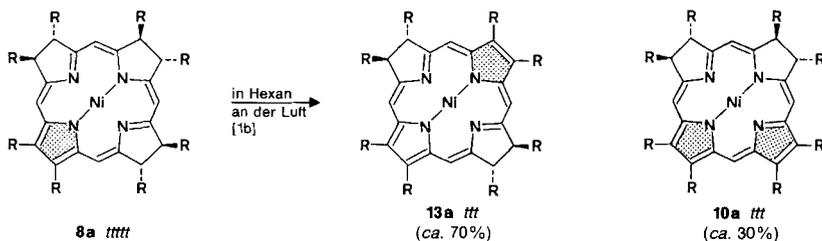


lung der Ni(II)-isobacteriochlorinate **10a**(*ttt*) und **11a**(*tct*) mit *t*-BuOK in *t*-BuOH in getrennten Experimenten von beiden Seiten zu Gleichgewichtsgemischen, in welchen das *tct*-Diastereoisomere **11a** gegenüber dem *ttt*-Isomeren **10a** um einen Faktor von mindestens 6 überwiegt [1a] [3]. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen liess sich das Nickel(II)-hexahydroporphinat **15a**(*tttt*) zwar in ein Diastereoisomer **16a**(*ttct*) überführen, letzteres bei gleicher Behandlung aber nicht umgekehrt zurück in **15a**(*tttt*) [1a]. In der Nickel(II)-pyrrocorphinat-Reihe schliesslich ist in eingehenden Äquilibrierungsstudien u. a. festgestellt worden, dass in einer äquilibrierten Lösung von **7a**(*tcttt*) in wasserfreier CF<sub>3</sub>COOH die diastereoisomeren Nickel(II)-pyrrocorphinat **6a**(*tctct*), **7a**(*tcttt*) und **8a**(*ttttt*) im Verhältnis von 87:10:3 vorliegen [1b].

Ein nicht zu ignorierender Aspekt solcher Äquilibrierungsexperimente ist die Möglichkeit, dass die Steilheit der Ligandsattelung (und damit die Lage des Peripherie-Konfigurationsgleichgewichts) entscheidend vom Medium abhängt, in welchem das Konfigurationsgleichgewicht eingestellt wird. Wie im nachstehenden *Kap. E* noch näher zu erörtern sein wird, geht eine zusätzliche axiale Koordination des Ni-Ions mit einer Verlängerung der äquatorialen (Ni-N)-Bindungen und damit mit einer Abflachung bzw. einem Verschwinden der Ligandsattelung einher. Für einen hexakoordinierten Nickel(II)-pyrrocorphinat-Komplex ist (im Extremfall) zu erwarten, dass im Gleichgewicht die Diastereoisomeren *tctct*, *tcttt*, *ttctt* und *ttttt* im Verhältnis von 1:1:1:1 (im symmetrischen Fall der Octaethyl-Reihe 1:2:1) vorliegen, weil dann die Sattelung als konfigurationsbestimmender Faktor entfällt und das periphere Konfigurationsgleichgewicht im wesentlichen nur durch lokal-sterische Gegebenheiten bestimmt wird. Gezielte experimentelle Untersuchungen zu diesem interessanten Problem des Zusammenhangs zwischen Nucleophilie des Mediums, Ligandkontraktion und peripherer Ligandkonfiguration stehen noch aus. Hingegen ist beobachtet worden, dass im Falle des Palladium(II)-pyrrocorphinats **6c** in wasserfreier Trifluoressigsäure (gleiche Bedingungen wie beim Ni(II)-Komplex **7a**; vgl. oben) das Gleichgewichtsverhältnis zwischen den Diastereoisomeren *tctct*, *ttctt* und *ttttt* um 43:40:17 liegt [1b]; von diesem Pd-Komplex existiert zwar bislang keine Röntgenstrukturanalyse, doch dürfte er eine im Vergleich zum Ni-Komplex zweifellos geringere Sattelung aufweisen (Erwartungsverhältnis bei planarer Struktur: 25:50:25). Ähnlich 'beinahe statistisch' liegt das entsprechende Gleichgewichtsverhältnis beim Kupfer(II)-pyrrocorphinat **6b** [1b], dessen Sattelung nach Röntgenstrukturanalyse (vgl. *Fig. 6*) nur eine sehr geringe ist. Die beiden letztgenannten Beobachtungen deuten auf die grundsätzliche Möglichkeit hin, bei Pyrrocorphinat-Komplexen durch Feststellung des peripheren Konfigurationsgleichgewichts *via* Sattelung des Ligandsystems auf den faktischen Kovalenzradius des Metallions zu schliessen, und zwar in Abhängigkeit von Parametern wie Natur des Metallions, dessen Wertigkeit, dessen Koordinationszahl und der Nucleophilie des Mediums.

Die Frage nach der intrinsisch bevorzugten Konformation *trans*-vicinaler Substituenten an der Peripherie von Hydropyrrol-Ringen bei Nickel(II)-hydroporphinaten (vgl. oben) wird vorderhand nicht schlüssig beantwortet; doch bestehen starke Hinweise darauf, dass es in *Lösung* durchwegs die *quasi-diaxiale* Konformation ist [1b]. Wie bereits erwähnt, geben die röntgenographisch ermittelten Kristallstrukturen der Nickel(II)-hydroporphinate widersprechende Auskunft (vgl. die Komplexe **11a**, **4a** und **16a** *vs.* den Komplex **5a**); im Kristall des Kupfer(II)-*tctct*-pyrrocorphinats **6b** sind alle sechs Et-Gruppen quasi-axial (vgl. *Fig. 6*) und gleiches gilt auch für die vier hydropyrrolisch

Schema 3. Beobachtete konfigurationelle Selektivität bei der Autoxidation von Nickel(II)-octaethylpyrrocorphinaten [1b]



gebundenen Et-Gruppen der Kristallstrukturen der beiden diastereoisomeren metallfreien Isobacteriochlorine **10**(*ttt*) und **11**(*tct*) (vgl. Tab. 1).

Einen indirekten Hinweis auf die Bevorzugung der quasi-axialen Anordnung geben die Erfahrungen, die bei der *Autoxidation von Nickel(II)-pyrrocorphinaten* gemacht wurden [1b] [1a] (*Schema 3*). Beim Stehenlassen hochverdünnter Lösungen dieser Komplexe in Hexan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Benzol an der Luft<sup>22)</sup> bilden sich praktisch quantitativ Gemische entsprechender Bacteriochlorinate und Isobacteriochlorinate. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind dabei stark vom Lösungsmittel sowie von der Konfiguration an der Pyrrocorphinat-Peripherie abhängig. Am leichtesten erfolgt die Didehydrierung vorab bei solchen Diastereoisomeren, in welchen vicinale Et-Gruppen in *cis*-Anordnung vorkommen (was einem bekannten Verhaltensmuster bei Dehydrierungen entspricht). Von den drei Diastereoisomeren (*tctct*, *tcttt*, *ttttt*), welche sämtliche vicinal stehenden Et-Gruppen in der (thermodynamisch stabileren) *trans*-Anordnung aufweisen, wird das *tctct*-Diastereoisomer **6a** am weitaus langsamsten dehydriert<sup>23)</sup>. Konformationell auf-

<sup>22)</sup> Am Tageslicht (Einfluss auf Reaktionsverlauf nicht nachgeprüft).

<sup>23)</sup> So z. B. war **6a** in Hexan unter Bedingungen, unter welchen **2a** vollständig (zu **9a** + **12a** ca. 1:1) dehydriert wurde (ca.  $10^{-4}$  M Lösung, 2 Tage, RT.), noch völlig unverändert. Didehydrierung von **6a** (zu **11a**/**13a**, ca. 1:1) wurden in benzolischer Lösung (18 Tage!) erreicht. In diesem Lösungsmittel ist das *tcttt*-Isomere **7a** innert 24 h didehydriert [1b].

schlussreich ist das Didehydrierungsproduktmuster der beiden restlichen Isomeren (vgl. *Schema 3*): **8a**(*tttt*) ergibt durch Ring-B-Didehydrierung das *ttt*-Bacteriochlorinat **13a** als Hauptprodukt, während **7a**(*tctt*) unter Didehydrierung des Ringes C vorwiegend in das *tct*-Isobacteriochlorinat **11a** übergeht. Wie in den formalisierten Zylinderprojektionen (*Schema 3*) für eine von zwei Versionen angedeutet, sind in der W-Konformation der Peripherie dieser beiden Isomeren entweder jeweils vier Et-Gruppen in quasi-axialer Anordnung (wie abgebildet), oder umgekehrt in quasi-äquatorialer. Das beobachtete Produktmuster spricht für die erstere Version, sofern man sich an den sich auf die Stereoelektronik beziehenden Grundsatz hält, dass im produktbestimmenden Übergangszustand die zu entfernenden H-Atome (unabhängig von mechanistischen Details der Dehydrierung) aus quasi-axialer Konformation abzugehen haben.

In der für <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Konformationszuordnungen besser geeigneten Reihe der Uroporphyrinogen(Typ I)-octanitrile [33] hat *Früh* [32] am Beispiel des Diastereoisomerenpaars der Nickel(II)-*tct*- und *ttt*-isobacteriochlorinate (u. a. durch <sup>1</sup>H-NMR-NOE-Differenzspektroskopie) nachgewiesen, dass beim *tct*-Isomeren die vier hydropyrrolisch gebundenen, an CH-Zentren sitzenden Seitenketten (CH<sub>2</sub>CN und CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN) *quasi-axiale* Anordnung aufweisen (in CD<sub>3</sub>CN).

Für die Konformations- und Konfigurationsanalyse der Peripherie von gesättelten Hydroporphinat-Liganden ist zu unterscheiden zwischen intrinsischer Bevorzugung der Lokal-Konformation konfigurativer epimerisierbarer Substituenten<sup>24)</sup> und der Möglichkeit des Gesamtsystems, eine von zwei durch Inversion ineinander übergehenden Sattelformen einzunehmen, in welchen jeweils die Lokal-Konformationen sämtlicher Substituenten invertiert sind. Infolge des Sattelungsphänomens scheint es möglich, stereochemische Analysen der Ligandperipherie bei solchen Komplexen analog wie bei den klassischen Systemen der Konformationsanalyse, den Cyclohexan-Derivaten, durchzuführen. Abgesehen von der Beurteilung von Konfigurationsgleichgewichten dürfte dies für Fragen nach der Stereo- und Regioselektivität von Reaktionen an der Ligandperipherie von Bedeutung sein. Hier wird sich vor allem die Frage stellen, ob die Regel des bevorzugt (quasi)axialen Angriffs für den stereochemischen Verlauf elektrophiler Reaktionen (z. B. C-Methylierungen [37]) an peripheren pyrrolischen Reaktionszentren von Pyrrocorphinaten Gültigkeit haben wird.

**E. Schlussbetrachtungen.** – Die in den voranstehenden Kapiteln dargelegten Beobachtungen und Interpretationen zur Sattelstruktur der Nickel(II)-hydroporphinate treffen sich im zentralen Postulat, dass der Koordinationsraum von hydroporphinoiden Liganden relativ zum räumlichen Bindungsoptimum des Ni(II)-Ions in quadratisch-planarer Koordination zu gross ist, das Ni(II)-Ion deshalb die vier N-Zentren unter Verbleib in einer gemeinsamen Koordinationsebene unter sattelförmiger Deformation der Ligandperipherie zu sich zieht, um damit kürzere (M–N)-Bindungen und dadurch vermehrte Absättigung seiner Elektrophile in quadratisch-planarer Koordination zu erreichen. Absättigung wird indessen – wohl als Folge zunehmender Spannung mit steigender

<sup>24)</sup> Epimerisierung von CH-Konfigurationszentren der Ligandperipherie kann (z. B. bei Isobacteriochlorinaten) entweder durch Deprotonierung in basischem Medium oder (vorwiegend bei Pyrrocorphinaten) durch Protonierung peripher-pyrrolischer C-Zentren in saurem Medium erzielt werden (vgl. *Schema 2*). Über spektroskopische Charakterisierungen doppelt-C-protonierter Pyrrocorphinat (1,5,9,13-Tetraaza[16]annulen-Komplexe) vgl. z. B. [1a] S. 44, [1b] S. 182, 229 und [34] S. 116; das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Annulennickel(II)-Komplexes in CF<sub>3</sub>COOH ist in [35] abgebildet; vgl. auch [5] [36].

Steilheit der Ligandsattelung – nicht voll erreicht: sämtliche röntgenographisch beobachteten (Ni–N)-Bindungslängen bleiben oberhalb der anscheinend optimalen Bindungslänge um 1,88 Å (vgl. *Fig. 7a* und *Ibers et al.* [13]). Die hieraus zu ziehende Folgerung, dass das quadratisch-planar koordinierte Ni(II)-Ion in Hydroporphinat-Komplexen residuelle Elektrophilie in axialer Richtung aufweisen sollte, entspricht allen bislang an solchen Komplexen gemachten Beobachtungen; die Folgerung findet vor allem – wie kürzlich ausgeführt wurde [28] und in der nachstehenden Arbeit [4] weiter erörtert wird – durch das magnetische und chemische Verhalten des Coenzym F430 bzw. eines F430-Modellkomplexes eine eindruckliche Bestätigung [31]. *Tab. 2* ergänzt diesen Zusammenhang durch bisher unpublizierte, in orientierenden Untersuchungen<sup>25)</sup> gewonnene Daten über die Abhängigkeit der magnetischen und UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften innerhalb der Reihe der Ni(II)-Komplexe Octaethylporphyrinat **19**, *t*-Octaethylchlorinat, *tct*-Octaethylisobacteriochlorinat **11a**, *tct*-Octaethylbacteriochlorinat **14a** und *tcttt*-Octaethylpyrrocorphinat **7a**. Vergleicht man das Verhalten dieser Komplexe in den nukleophilen (perdeutierten) Lösungsmitteln CD<sub>3</sub>CN und CD<sub>3</sub>OD nach dem Kriterium des Auftretens eines sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum manifestierenden Paramagnetismus<sup>26)</sup>, so scheint es, dass *axiale Elektrophilie des Ni(II)-Ions* entlang dieser Reihe zunimmt. Im wesentlichen unwidersprochen bleibt diese Einordnung durch die hypsochromen Verschiebungen, die an der VIS-Bande im UV/VIS-Spektrum der Komplexe in den Lösungsmitteln Acetonitril und Methanol im Vergleich zu Benzol zu beobachten sind. Entsprechende hypsochrome Verschiebungen treten beim Bacteriochlorinat und Pyrrocorphinat (aber nicht bei den drei anderen Komplexen) auch in Benzol auf, wenn man die Lösungen mit einem (relativ zur Konzentration der Komplexe) *ca.* 10<sup>4</sup> fachen molaren Überschuss an Diazabicyclo[2.2.2]octan versetzt<sup>27)</sup>.

Eine Zunahme der Elektrophilie des Ni(II)-Ions entlang der Reihe Porphinat → Chlorinat → Isobacteriochlorinat → Bacteriochlorinat → Pyrrocorphinat entspräche ungefähr der Steilheit der Sattelung des Ligandsystems in diesen Komplexen (vgl. *Kap. B* und *C*). Deshalb liegt die Vorstellung nahe, dass die Tendenz des Ni(II)-Ions, zusätzliche Liganden in axialer Richtung zu koordinieren, massgebend durch den Spannungsabfall mitbestimmt wird, welcher als Folge des Wegfalls der Ligandsattelung beim Übergang von der Tetrakoordination zur Hexakoordination eintritt. Der Wegfall der Ligandsattelung bei Hexakoordination des Ni(II)-Ions in Hydroporphin-Komplexen konnte kürzlich an einem synthetischen F430-Modellkomplex (einem Nickel(II)-decahydroporphinat) röntgenographisch dokumentiert werden [28]<sup>28)</sup>. Jener Befund ist eine solide Stütze der im *Kap. C* erörterten Vorstellungen über die Ursache der Ligandsattelung: bei zusätzlich axialer Absättigung der Elektrophilie des Zentralions entfällt dessen Impetus zur äquatorialen Ligandkontraktion und damit auch die Ligandsattelung.

Im Ensemble der bislang bekannt gewordenen hydroporphinoiden Ni(II)-Komplexe liegen jene des Strukturtyps des Coenzym F430 an einem von zwei Extremen, am

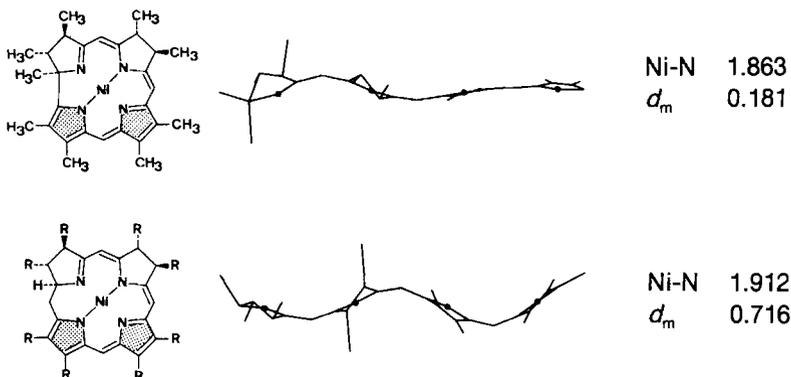
<sup>25)</sup> Resultate aus der Diplomarbeit von *R. Allemann*, Dipl. Ing.-Chem., ETH Zürich, Sommer 1984; vgl. auch [1b] S. 113 und 235.

<sup>26)</sup> *Pro Memoria*: Quadratisch-planar tetrakoordinierte Ni(II)-Komplexe sind diamagnetisch, hexakoordinierte paramagnetisch.

<sup>27)</sup> Über Beispiele der axialen Komplexierung von Nickel(II)-porphyrinaten mit z. B. Piperidin vgl. [38].

<sup>28)</sup> Vgl. auch die von *Scheidt* und Mitarbeitern [22] publizierte Kristallstruktur eines Bis(imidazol)nickel(II)-porphyrinats.

anderen befinden sich die Ni(II)-Komplexe des Strukturtyps des Corrinns. Von diesen ist bekannt [39] (vgl. *Fig. 7d*), dass ihre durchschnittlichen (Ni–N)-Bindungen ganz nahe beim anscheinenden Bindungsoptimum von 1,88 Å liegen. Aus langjährigem Umgang mit synthetischen Corrinkomplexen im Zürcher Laboratorium stammt die Erfahrung, dass Nickel(II)-corrinat – trotz ihres mono-positiv geladenen Zentralions – gegenüber axialer Koordination inert sind (vgl. [28]); dies steht im auffallenden, jedoch aus der Sicht der Ligandsattelung heute verständlichen Gegensatz zum Verhalten der nicht-corrinoiden Nickel(II)-hydroporphinate. Die Kohärenz dieser Zusammenhänge hat in der als biomimetisches Modell konzipierten ‘Hydrocorphinat → Corrinat-Umlagerung’ [40] ihre präparative Illustration; in dieser Reaktion gehen Nickel(II)-hexahydroporphinate u. a. durch bares Erhitzen in Corrinkomplexe über. Kohärenz illustriert auch die in *Fig. 10*



*Fig. 10. Vergleich der Zylinderprojektionen des Ligandensystems von Nickel(II)-tetrahydrocorrinat 18 und Nickel(II)-tttt-1,2,3,7,8,20-hexahydroporphinat 15a. Durchschnitt der vier (Ni–N)-Bindungslängen [Å] und Steilheit  $d_m$  [Å] der Sattelung [1a] [1d] [7].*

vorgenommene Gegenüberstellung der Zylinderprojektionen des Nickel(II)-tetrahydrocorrinats **18**(*cttt*) [1a] [7] und des Hexahydroporphinats **15a** [1a] [1d]. Beide Komplexe haben einen *konstitutionell identischen*  $\pi$ -Chromophor, weisen aber einen unterschiedlichen, d. h. corrinoiden *versus* hydroporphinoiden Koordinationsraum des Ligandensystems auf. Der corrinoiden Komplex zeigt keine merkliche Sattelung, und der Durchschnitt seiner (Ni–N)-Bindungslängen liegt dementsprechend tiefer, tendenziell sogar unter dem für Nickel(II) als Optimum (vgl. *Fig. 7*) anzunehmenden Wert.

Die ursprünglich nicht angezielte, sondern aus der experimentellen Bearbeitung einer Fragestellung der chemischen Präbiotik [2] erwachsene, systematische Untersuchung der Kristallstrukturen hydroporphinoider Ni(II)-Komplexe hat mit der Aufdeckung des Phänomens der Ligandsattelung und deren Konsequenzen für die Chemie von Ligandperipherie und Zentralion einen wesentlichen Impuls in Richtung auf eine chemische Rationalisierung der Strukturen hydroporphinoider Coenzyme mit Bezug auf die Funktion ihres Metallions ausgelöst. Im Vordergrund stehen dabei die Strukturen der Coenzyme B<sub>12</sub> und F430. Von letzterem handelt die nachstehende Arbeit.

Diese Arbeit wurde sowohl vom *Schweizerischen* wie auch vom *Österreichischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Herrn Dr. E. Zass danken wir für Mithilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) C. Angst, 'Neue hexahydroporphinoide Ligandensysteme', Diss. ETH Zürich Nr. 6783, ADAG Druck AG, Zürich, 1981; b) R. Waditschatka, 'Die Porphyrinogen→Pyrrocorphin-Tautomerisierung', Diss. ETH Zürich Nr. 7707, ADAG Druck AG, Zürich, 1985; c) C. Angst, M. Kajiwara, E. Zass, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 139; *ibid.*, *Int. Ed.* **1980**, *19*, 140; d) J. E. Johansen, C. Angst, C. Kratky, A. Eschenmoser, *ibid.* **1980**, *92*, 141 *ibid.*, *Int. Ed.* **1980**, *19*, 131; e) J. E. Johansen, V. Piermattie, C. Angst, E. Diener, C. Kratky, A. Eschenmoser, *ibid.* **1981**, *93*, 273 *ibid.*, *Int. Ed.* **1981**, *20*, 261; f) R. Waditschatka, A. Eschenmoser, *ibid.* **1983**, *95*, 639 *ibid.*, *Int. Ed.* **1983**, *22*, 630.
- [2] A. Eschenmoser, 'Über organische Naturstoffsynthese: Von der Synthese des Vitamins B<sub>12</sub> zur Frage nach dem Ursprung der Corrinstruktur', *Nova Acta Leopold.* **1982**, *Band 55*, Nr. 247; A. Eschenmoser, in 'Vitamin B<sub>12</sub>', Ed. B. Zagalak and W. Friedrich, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1979, S. 89–117.
- [3] C. Kratky, C. Angst, J. E. Johansen, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 204; *ibid.*, *Int. Ed.* **1981**, *20*, 211.
- [4] A. Pfaltz, D. A. Livingston, B. Jaun, G. Diekert, R. K. Thauer, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1338.
- [5] A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 622; *ibid.*, *Int. Ed.* **1968**, *7*, 623.
- [6] R. Schwesinger, R. Waditschatka, J. Rigby, R. Nordmann, W. B. Schweizer, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 600.
- [7] C. Angst, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 275; *ibid.*, *Int. Ed.* **1981**, *20*, 263.
- [8] C. Kratky, *Monatsh. Chem.*, in Vorbereitung.
- [9] R. Waditschatka, C. Kratky, B. Jaun, J. Heinzer, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, eingereicht.
- [10] a) E. F. Meyer, Jr., *Acta Crystallogr., Sect. B* **1972**, *28*, 2162; b) D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2095.
- [11] L. J. Pace, J. Martinsen, A. Ulman, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2612; F. W. Kutzler, P. N. Swepston, Z. Berkovitch-Yellin, D. E. Ellis, J. A. Ibers, *ibid.* **1983**, *105*, 2996.
- [12] A. Ulman, J. Gallucci, D. Fisher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6852; J. C. Gallucci, P. N. Swepston, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 2134.
- [13] M. P. Suh, P. N. Swepston, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5164.
- [14] P. N. Dwyer, J. W. Buchler, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2789.
- [15] a) H. C. Mez, J. Lölinger, U. Vogel, K. Meier, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1098; b) K. Meier, R. Scheffold, P. Engel, *ibid.* **1981**, *64*, 1496.
- [16] S. H. Strauss, M. E. Silver, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4108.
- [17] a) E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 146; b) T. A. Hamor, W. S. Caughey, J. L. Hoard, *ibid.* **1965**, *87*, 2305; c) K. M. Barkigia, J. Fajer, L. D. Spaulding, G. J. B. Williams, *ibid.* **1981**, *103*, 176; d) J. L. Hoard, in 'Porphyrins and Metalloporphyrins', Ed. K. M. Smith, Elsevier, Amsterdam, 1975, S. 317–376; e) J. W. Buchler, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 116; f) W. R. Scheidt, in 'The Porphyrins', Ed. D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978, Vol. III, S. 463–511; g) E. F. Meyer, D. L. Cullen, in *ibid.*, Vol. III, S. 513–529.
- [18] a) J. P. Collman, J. L. Hoard, N. Kim, G. Lang, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2676; b) W. R. Scheidt, Y. J. Lee, W. Luangdilok, K. J. Haller, K. Anzai, K. Hatano, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1516; c) P. Madura, W. R. Scheidt, *ibid.* **1976**, *15*, 3182; d) E. D. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5087; e) T. Sakurai, K. Yamamoto, N. Seino, M. Katsuta, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 2514; f) C. Riche, A. Chiaroni, M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, *ibid.* **1978**, *34*, 1868; H. Masuda, T. Taga, K. Osaki, H. Sugimoto, M. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 4; J. A. Kaduk, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1875; e) E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2342; f) M. J. Camenzind, F. J. Hollander, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3776; g) S. Mangani, E. F. Meyer, Jr., D. L. Cullen, M. Tsutsui, C. J. Carrano, *ibid.* **1983**, *22*, 400; h) A. De Cian, J. Colin, M. Schappacher, L. Ricard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1850.
- [19] J. L. Hoard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 18; J. L. Hoard, *Science* **1971**, *174*, 1295.
- [20] T. P. Wijesekera, J. B. Paine III, D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6747.
- [21] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146; C. Kratky, H. Bernhard, *Fakten. Daten. Zitate* **1984**, *4*, 6.
- [22] J. F. Kirner, J. Garofalo, Jr., W. R. Scheidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1975**, *11*, 107.
- [23] R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 571.
- [24] L. J. Pace, A. Ulman, J. Ibers, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 199.

- [25] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148.
- [26] a) T. E. Phillips, R. P. Scaringe, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3435; b) J. Martinsen, L. J. Pace, T. E. Phillips, B. M. Hofman, J. A. Ibers, *ibid.* **1982**, *104*, 83.
- [27] A. Fässler, A. Pfaltz, P. M. Müller, S. Farooq, C. Kratky, B. Kräutler, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 812.
- [28] C. Kratky, A. Fässler, A. Pfaltz, B. Kräutler, B. Jaun, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1368.
- [29] H. Bernhard, C. Kratky, A. Fässler, A. Eschenmoser (unpubliziert).
- [30] C. Kratky, S. Ofner, A. Eschenmoser (unpubliziert); S. Ofner, 'Synthese eines Isobakteriochlorins und eines C,D-Tetradehydrocorrins', Diss. ETH Zürich Nr. 6939, ADAG Administration & Druck AG, Zürich, 1981.
- [31] A. Fässler, 'Synthese und Eigenschaften von Modellkomplexen des Coenzyms F430', Diss. ETH Zürich (erscheint demnächst).
- [32] T. Früh, Diss. ETH Zürich (in Vorbereitung).
- [33] R. Lattmann, 'Synthetische Studien in der Hydroporphyrinreihe', Diss. ETH Zürich Nr. 7383, ADAG Druck AG, Zürich, 1983.
- [34] P. M. Müller, 'Corphin, ein neuartiges porphinoide-corrinoide Ligandensystem', Diss. ETH Zürich Nr. 5135, Juris Druck & Verlag, Zürich, 1973.
- [35] A. Eschenmoser, 'Current Aspects of Corrinoid Synthesis', *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1968**, *12*, 9.
- [36] P. M. Müller, S. Farooq, B. Hardegger, W. S. Salmond, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 954; *ibid.*, *Int. Ed.* **1973**, *12*, 914.
- [37] R. Waditschatka, E. Diener, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 641; *ibid.*, *Int. Ed.* **1983**, *22*, 631.
- [38] B. D. McLees, W. S. Caughey, *Biochemistry* **1968**, *7*, 642; R. J. Abraham, P. F. Swinton, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 903; F. A. Walker, E. Hui, J. M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2390; H. J. Callot, A. Giraudeau, M. Gross, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1321.
- [39] J. D. Dunitz, E. F. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 77; M. Dobler, J. D. Dunitz, *ibid.* **1971**, *54*, 90; M. Currie, J. D. Dunitz, *ibid.* **1971**, *54*, 98.
- [40] V. Rasetti, A. Pfaltz, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1981**, *78*, 16; V. Rasetti, K. Hilpert, A. Fässler, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1108; *ibid.*, *Int. Ed.* **1981**, *20*, 1058.