

METALLKOMPLEXE MIT TETRAPYRROL-LIGANDEN, V<sup>1</sup>

Zum Einfluß des Zentralmetalls auf die Hydrierung des Octaäthylporphin-Systems

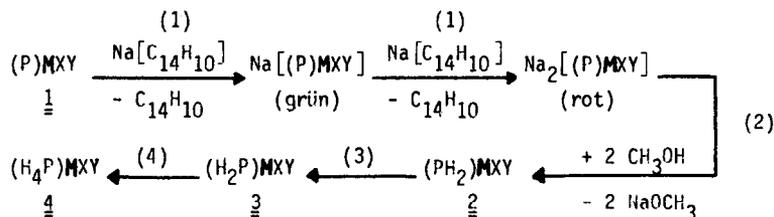
J. W. Buchler und H. H. Schneehage

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-51 Aachen, BRD

(Received in Germany 27 July 1972; received in UK for publication 7 August 1972)

Die "reduzierende Protonierung" von Porphinato-metall-Komplexen (P)MXY 1 nach CLOSS<sup>2</sup> besteht in der Reduktion (1) mittels Natriumanthracenid in Tetrahydrofuran bei 20°C und der nachfolgenden Protonierung (2) mit überschüssigem Methanol unter Luftausschluß [Schema 1].

Schema 1



Je nach Zentralmetall und Acidität des Reaktionsmediums wird eine unterschiedlich rasche Umlagerung der primär entstehenden  $\alpha, \gamma$ -Dihydroporphin-Chelate [(PH<sub>2</sub>)MXY; 2 (Strukturbeweis siehe II. Mitteilung<sup>3</sup>)] in blaue Chlorinkomplexe [(H<sub>2</sub>P)MXY; 3] sowie blaue a-Tetrahydroporphinkomplexe [a-(H<sub>4</sub>P)MXY; 4] beobachtet [Reaktionen (3), (4)]<sup>1, 2</sup>.

Wir haben nun die Reaktionen (1), (2) sowie gegebenenfalls (3) und (4) an 17 verschiedenen Metallkomplexen des Octaäthylporphins [1<sub>a</sub> bis 1<sub>s</sub>; (OXP)MXY] durchgeführt. Die Herstellung dieser Komplexe wird andernorts beschrieben<sup>4</sup>. Die eingesetzten Metalle, die wichtigsten experimentellen Daten und das Ergebnis sind umseitig in Tab. 1 zusammengestellt.

Die in allen Fällen zunächst entstandenen, luftempfindlichen  $\alpha, \gamma$ -Dihydroporphinkomplexe 2 wurden elektronenspektroskopisch identifiziert (Tab. 1, Spalte 3) und unmittelbar in der Reaktionslösung (jeweils ca. 0,3 mmol/l 2 in THF) zur Beschleunigung des erwarteten Umlagerungsprozesses (3) in evakuierten und zugeschmolzenen Ampullen und in Dunkelheit für die in Tab. 1, Spalte 4 notierte Dauer einem spektralphotometrisch verfolgten Erwärmungsprozeß (70°C) ausgesetzt. Dieser wurde abgebrochen, wenn die Reaktionen (3) und (4) beendet waren,

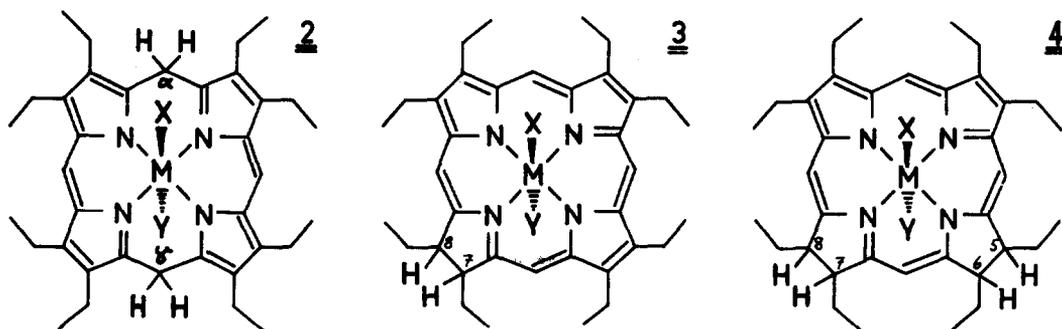


TABELLE 1: Metall-Abhängigkeit der reduzierenden Protonierung von (OXP)MX $\underline{1}$

[Reaktionen (1), (2): 20°C; (3), (4): 70°C]

Konstitution des Edukts $\underline{1}$	M X Y			Farbwechsel bei Reaktion (1)	Banden von $\underline{2}$ nach Reakt. (2) [nm] $\underline{a}$	Endspektrum nach Reaktion (3, 4) Zeit [nm] $\underline{b}$		Ergebnis $\underline{c}$
	M	X	Y					
a	Mg	-	-	grün, rot	455	30	456, 620 $\underline{f}$	(U)
b	Zn	-	-	grün, rot	460, 516, 530	1,5	598, 618	U
c	Sc	$\underline{e}$	-	grün, rot	453	30	453	O, E
d	In	O $\emptyset$	-	grün, rot	512, 448	74	600, 618	U
e	Al	O $\emptyset$	-	grün, rot	524, 447	37	602, 618	U
f	Zr	O $\emptyset$	acac	grün, rot	450	94	453, 573 $\underline{d}$	O, (E)
g	Ti	=O	-	grün, rot	521	74	455, 625	(U)
h	Sn	O $\emptyset$	O $\emptyset$	grün, rot	467, 452, 516	64	572 $\underline{d}$ , 616	(U)
i	Mn	Br	Py	rot, grün	456	15	618, 600	U
k	Fe	Cl	-	rot, grün	460, 520	36	560 $\underline{d}$	O, (E)
l	Co	-	-	grün	-	100	549 $\underline{d}$	O
m	Ni	-	-	grün	486	25	591, 550 $\underline{d}$	U
n	Cu	-	-	grün	446	68	551 $\underline{d}$	O
p	Cr	Br	Py	grün	523	40	605, 618	U
q	V	=O	-	grün, rot	537, 460	36	610, 570 $\underline{d}$	(U)
r	Mo	=O	OCH $_3$	rot, grün, rot	462, 528	90	623, 461	(U)
s	W	=O	OCH $_3$	grün, rot	457, 511	90	470, 569	O

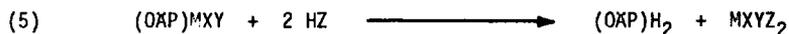
O $\emptyset$  = OC $_6$ H $_5$ ; acac = CH $_3$ COCHCOCH $_3$ ; Py = C $_5$ H $_5$ N. -  $\underline{a}$ : Mit Ausnahme von Ni war die links außen aufgeführte Bande die stärkste im sichtbaren Bereich -  $\underline{b}$ : Reaktionszeit in Std., die aufgeführten Banden sind die jeweils stärksten Banden eines oder zweier Hauptprodukte (unter Luftausschluß gemessen). -  $\underline{c}$ : U = Umlagerung, (U) = partielle Umlagerung, O = keine Umlagerung, E = Entmetallierung (nach Luftzutritt festgestellt), (E) = teilweise Entmetallierung. -  $\underline{d}$ : Bande des noch im geschlossenen System zurückgebildeten (OXP)MX $\underline{1}$ . -  $\underline{e}$ : Zweikerniger Komplex (OXP)Sc-O-Sc(OXP). -  $\underline{f}$ : Hauptprodukt war (OXP)Hg mit Banden bei 545 und 581 nm. -

oder wenn sich keine Umlagerung einstellte. Dem zu diesem Zeitpunkt registrierten "Endspektrum" wurde das Ergebnis (Tab. 1, Spalte 5) entnommen. Es wurde mit "erfolgreiche Umlagerung" ["U"] bezeichnet, wenn die besonders hervorragenden Banden von 3 ( $\lambda_{\max}$  615-625 nm) und 4 ( $\lambda_{\max}$  590-605 nm) in mindestens 2/3 der Gesamt-Extinktion der Lösung zwischen 420 und 700 nm vorhanden und die von 2 herrührenden Banden verschwunden waren. - Der bei diesen Versuchen beobachtete Einfluß des Zentralmetalls M auf die Reaktions-Schritte (1), (2) sowie (3) und (4) wird im folgenden zusammengefaßt.

Reaktion (1).- Während der Zugabe von  $\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$  (s. Tab. 1) wurden bei den Ionen mit abgeschlossener d-Elektronenschale (1a bis 1h) sowie bei V(IV) und W(V) nacheinander die grüne Stufe des Mono-Anions und die rote Stufe des Di-Anions<sup>2,3</sup> durchlaufen, d. h. die Reduktion erfolgte ausschließlich am Liganden. Das olivgrüne  $(\text{OXP})\text{MoO}(\text{OCH}_3)$  1r wurde vorher in rotes  $(\text{OXP})\text{Mo}=\text{O}$  überführt. Daher traten hier 3 Farbumschläge auf. Die in Lösung braunen Komplexe  $(\text{OXP})\text{MnBrPy}$  1i und  $(\text{OXP})\text{FeCl}$  1k gingen zunächst in die roten Chelate  $(\text{OXP})\text{Mn}$  und  $(\text{OXP})\text{Fe}$  über. Bei den an d-Elektronen reichen Übergangsmetall-Zentral-Ionen Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) und Cu(II) 1i bis 1p konnte die rote Stufe des Di-Anions nicht erreicht werden; man erhielt hier auch mit viel überschüssigem  $\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$  lediglich schmutzigrüne Lösungen.

Reaktion (2).- Bei der Zugabe von Methanol entstanden orangefarbene bis rote Lösungen, deren intensivste Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich außer bei 1l und 1m von  $\alpha, \gamma$ -Dihydroporphin-Komplexen 2 herrühren, die in zwei verschiedenen Erscheinungsformen A und B vorliegen [A:  $\lambda_{\max}$  450-460 nm; B:  $\lambda_{\max}$  510-540 nm<sup>1</sup>]. Der reduktive Primärangriff erfolgt also unabhängig vom Zentralmetall in den  $\alpha, \gamma$ -Brückenstellungen des Porphin-Liganden. Dabei wird in Gegenwart der weniger fest im Porphin-System haftenden Metall-Ionen Mg(II), Zn(II), Mn(II), Sc(III) und Zr(IV) das Produkt A bevorzugt gebildet.

Reaktionen (3) und (4).- Tab. 1 zeigt keinen Zusammenhang zwischen Umlagerungserfolg und Elektronenkonfiguration oder Oxidations-Stufe des Zentral-Ions. Dagegen legt Tab. 2 einen Zusammenhang zwischen der Stabilität der Komplexe  $(\text{OXP})\text{MXY}$  1 gegenüber der Verdrängungsreaktion (5) mit Säuren und der Umlagerungstendenz der aus 1 erzeugten  $\alpha, \gamma$ -Dihydroporphinkomplexe 2 nahe.



So ist in der Reihe der zweiwertigen Ionen das eine mittlere Haftfestigkeit zeigende Zn(II)

**TABELLE 2:** Gegenüberstellung der Serien zunehmender Haftfestigkeit des Metalls in (OAP)MX<sub>Y</sub> bei konstanter Oxidations-Stufe von M und des Umlagerungs-Erfolgs

		Zweiwertige Metalle							< bedeutet zunehmende Stabilität von <u>1</u> in Reaktion (5)
Metall		Mg <	Mn <	Zn <	Fe <	Co <	Cu <	Ni	
Ergebnis		(U)	U	U	0,(E)	0	0	U	
Zeit [Stdn.]		30	15	1,5	-	-	-	25	

		Dreiwertige Metalle				Vierwertige Metalle				
Metall		Sc <	In <	Al <	Cr	Zr <	Mo <	Ti <	V <	Sn
Ergebnis		0,E	U	U	U	0,(E)	(U)	(U)	(U)	(U)
Zeit [Stdn.]		-	74	37	40	-	90	74	36	64

mit Abstand das wirkungsvollste Zentral-Ion hinsichtlich der Geschwindigkeit der Umlagerung. Bei zu großer Labilität wird das Metall im Zuge der Umsetzung abgespalten ("E" in Tab. 1 und 2), so daß sein "konstitutioneller Effekt" und damit die Umlagerung entfällt. Dies zeigt sich bei Sc(III) und Zr(IV) <sup>4</sup>. Die übrigen drei- und vierwertigen Ionen sind alle fester gebunden als die zweiwertigen und bewirken eine wesentlich langsamere, die sehr stabilen vierwertigen nur eine unvollständige und W(V) überhaupt keine Umlagerung.

Insgesamt scheint für eine erfolgreiche, rasche Umlagerung der primär entstehenden  $\alpha, \gamma$ -Dihydroporphinkomplexe 2 in peripher hydrierte Spezies wie 3 und 4 ein Zentral-Ion wie Zn(II) mit mittelgroßem Radius, der Oxidationszahl +2, mittlerer Haftfestigkeit im Porphin-System, geringer Elektronegativität und abgeschlossener Elektronenschale am günstigsten zu sein. Von den untersuchten Ionen kommt Zn(II) in diesen Eigenschaften dem im natürlichen System operierenden Mg(II) am nächsten. Mg(II) erweist sich im Hinblick auf eine periphere Hydrierung des Porphin-systems für die Biosynthese des Chlorophylls als eine durchaus günstige Auswahl der Natur.

#### LITERATUR

=====

1. IV. Mitteilung: J. W. Buchler, L. Puppe und H. H. Schneehage, Liebigs Ann. Chem. 749, 134 (1971).
2. G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. Chem. Soc. 85, 818 (1963).
3. J. W. Buchler und L. Puppe, Liebigs Ann. Chem. 740, 142 (1970).
4. J. W. Buchler, G. Eikelmann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage und D. Weck, Liebigs Ann. Chem. 745, 135 (1971); L. Puppe (1972), K. Rohbock (1972) und H. H. Schneehage (1971), Dissertationen Techn. Hochschule Aachen.