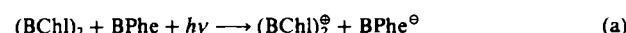


Erheblich erleichterte Ring-Oxidation an Cer(IV)-bisporphyrinaten mit Doppeldeckerstruktur**

Von Johann W. Buchler*, Kyra Elsässer,
Martina Kihn-Botulinski und Bernd Scharbert

Professor Hans Herloff Inhoffen zum 80. Geburtstag
gewidmet

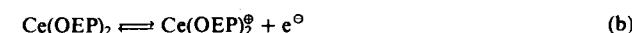
Die Struktur des Reaktionszentrums der bakteriellen Photosynthese in *Rhodopseudomonas viridis* wurde kürzlich von Huber et al.^[1] aufgeklärt. Dieser ausgedehnte Membran-Protein-Komplex weist unter anderem das schon länger postulierte „special pair“ auf, ein Bacteriochlorophyll-b-Dimer ($BChl_2$), in welchem die Tetrapyrrol-Liganden über π - π -Wechselwirkungen der beiden Pyrrolringe I im Abstand von etwa 3 Å übereinander gelagert sind. Nach gegenwärtiger Kenntnis^[1] gibt dieses „special pair“ nach Gleichung (a) unter der Einwirkung von Lichtquanten ein Elektron an ein benachbartes Bacteriophäophytin-Monomer ($BPhe$) ab.



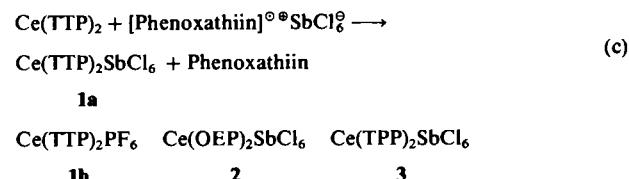
Das ionisierte „special pair“, $(BChl)_2^\ominus$, erkennt man an einer charakteristischen Absorptionsbande im nahen Infrarot (NIR) bei etwa 1300 nm^[2].

Kürzlich beschrieben wir sandwichartige Lanthanoid-Bisporphyrinate, z. B. das Cer(IV)-Derivat von 5,10,15,20-Tetra(*p*-tolyl)porphyrin, $Ce(TTP)_2$ ^[3], und die Abkömmlinge der Verbindung 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin, $Ce(OEP)_2$ ^[4,5], $Pr(OEP)_2$ ^[4] und $Eu(OEP)_2$ ^[4], die Ce^{IV}, Pr^{III} bzw. Eu^{III} als Zentral-Ionen enthalten; für die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen kann die Formel $Ln(OEP)_2$ nur so verstanden werden, daß in den Komplexen ein Porphyrin-Ligand als Dianion $OEP^{2\ominus}$ und der andere als Radikal-Monoanion $OEP^{\ominus\ominus}$ vorliegt. Die Kombination zweier Porphyrin-Systeme in verschiedenen Oxidationsstufen gibt sich in $Pr(OEP)_2$ und $Eu(OEP)_2$ unter anderem durch charakteristische Absorptionsbanden im NIR bei 1400 bzw. 1280 nm zu erkennen, die vorläufig einem internen Charge-Transfer (CTI) zugeordnet werden^[6].

Der Befund, daß das Kation $(BChl)_2^\ominus$ aus Gleichung (a) ebenfalls im NIR bei 1300 nm absorbiert, legte die Vermutung nahe, diese NIR-Absorptionen könnten ein gemeinsames Charakteristikum solcher gemischvalenten Tetrapyrrol-Assoziate sein. Inzwischen wurden die Doppeldecker $Ln(OEP)_2$ mit sämtlichen Lanthanoiden außer Pm hergestellt. Mit Ausnahme des Ce^{IV}-Derivats weisen sie alle eine NIR-Bande auf, deren Wellenzahl mit steigendem Ionenradius des Seltenerdmetall-Ions monoton abnimmt^[6]. Diese Beobachtungen regten schließlich dazu an, gemäß Gleichung (b) auch die neutralen Ce^{IV}-Doppeldecker durch Oxidation in gemischvalente Kationen zu überführen; die für Octaethylporphyrin formulierte Gleichung (b) beschreibt dann ein zum „special pair“ analoges Redox-System.



In der Tat gelingt die Oxidation präparativ durch Umsetzung der Ce^{IV}-Doppeldecker $Ce(TTP)_2$ mit dem Hexachloroantimonat des Phenoxathiin-Radikalkations^[7] in 1,2-Dichlorethan (DCE) gemäß Gleichung (c):



Nach Einengen und Umlösen aus DCE/Toluol scheiden sich blauviolette Kristalle von $1a \cdot 2$ DCE ab. Ebenso erhält man 2 und 3 , das Derivat von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin. Die Salze sind durch Elementaranalysen, Leitfähigkeitsmessungen sowie UV/Vis-, IR- und NMR-Spektren charakterisiert^[8]. Die erwarteten NIR-Banden finden sich bei 1340 nm ($1a$), 1270 nm (2) und 1350 nm (3) mit Halbwertsbreiten von etwa 300 nm.

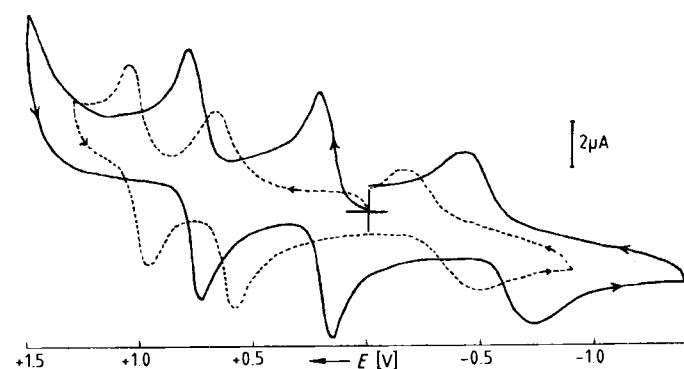


Abb. 1. Cyclovoltammogramme der Cer(IV)-bisporphyrinate $Ce(TTP)_2$ (---), 1.0×10^{-4} mol/L, und $Ce(OEP)_2$ (—), 1.2×10^{-4} mol/L; Durchlaufgeschwindigkeit 100 mV/s, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , Leitsalz NBu_4PF_6 , Pt-Knopf-Elektrode, Kalomel-Referenz-Elektrode.

Die Redoxpotentiale für die reversible erste Ringoxidation zu $1a$ oder 2 entnimmt man den Cyclovoltammogrammen (Abb. 1). Die weiter im positiven Spannungsbe reich erscheinenden Wellen entsprechen einer Oxidation zum Dikation; die im negativen Gebiet liegende, quasireversible Welle zeigt vermutlich die Reduktion zu Ce^{III} an. Durch Elektrolyse von $Ce(TTP)_2$ bei einem kontrollierten Potential von etwa +0.7 V in CH_2Cl_2/NBu_4PF_6 erhält man $1b$ ^[8] nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Aceton.

Sehr aufschlußreich ist ein Vergleich der Redoxpotentiale (Kalomel-Elektrode, CH_2Cl_2 , NBu_4PF_6) für die erste Ringoxidation. Beim Vergleich mit den jeweils aufgeföhrten Monoporphyrinen ergeben sich die folgenden Reihen: TTP-Komplexe: $Zn(TTP)$: 0.81 V, $Ce(TTP)_2$: 0.62 V; TPP-Komplexe: $Zn(TPP)$: 0.71 V^[10], $Ce(TPP)_2$: 0.68 V, $Mg(TPP)$: 0.54 V^[10]; OEP-Komplexe: $Zn(OEP)$: 0.69 V, $Mg(OEP)$: 0.53 V, $Ce(OEP)_2$: 0.17 V. Allgemein nimmt dieses Potential beim Übergang von den Zink- zu den Magnesium-Komplexen ab^[10,11]; Mg(OEP) gehört zu den am Ring besonders leicht oxidierbaren Metallporphyrinen. Bei den Tetraarylporphyrinen liegt der Wert für den Cer-Doppeldecker zwischen dem des Magnesium- und des Zink-Komplexes; jedoch bewirkt der Übergang vom Mono- zum Bisporphyrin in der OEP-Serie noch eine weitere, beträchtliche Abnahme. Ersetzt man die elektronenziehenden Arylgruppen in den *meso*-Positionen durch die

[*] Prof. Dr. J. W. Buchler, Dipl.-Ing. K. Elsässer,
Dipl.-Ing. M. Kihn-Botulinski, Dipl.-Chem. B. Scharbert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, 41. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt gefördert. – 40. Mitteilung: [5].

elektronenschiebenden, peripheren Ethylgruppen, so wird die Ringoxidation zum Radikalkation deutlich erleichtert: das Oxidationspotential des Cer-Doppeldeckers ist um 0.36 V niedriger als das des Magnesium-Komplexes.

Bei $(BChl)_2$ handelt es sich ebenfalls um ein Paar hochalkylierter, zudem noch hydrierter Tetrapyrrol-Systeme. Die Assoziation zum „special pair“ bewirkt bei Bacteriochlorophyll a zusätzlich zur Anwesenheit des Magnesiums eine weitere Erleichterung der Ringoxidation: das Oxidationspotential des Dimers ist um etwa 0.2 V kleiner als das des Monomers^[12]. Ein entsprechender, aber mit etwa 0.07 V deutlich geringerer Effekt wurde kürzlich auch an den Dimeren des 5,10,15,20-Tetrakis(benzo[15]krone-5)porphyrinatmagnesiums festgestellt, die aus diesem Komplex durch Einwirkung von Kaliumsalzen entstehen^[13].

Eingegangen am 11. November 1985,
veränderte Fassung am 2. Januar 1986 [Z 1528]

- [1] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **180** (1984) 385, zit. Lit.
- [2] M. S. Davis, A. Forman, L. K. Hanson, J. P. Thornber, J. Fajer, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 3325.
- [3] J. W. Buchler, H.-G. Kapellmann, M. Knoff, K.-L. Lay, S. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 1339.
- [4] J. W. Buchler, M. Knoff in G. Blauer, H. Sund (Hrsg.): *Optical Properties and Structure of Tetrapyrroles*, de Gruyter, Berlin 1985, S. 91.
- [5] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [6] a) J. W. Buchler, K. Elsässer, M. Kihn-Botulinski, B. Scharbert, S. Tansil, *ACS Symp. Ser.*, im Druck; b) M. Kihn-Botulinski, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1986.
- [7] P. Gans, J.-C. Marchon, C. A. Reed, J.-R. Regnard, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981) 203.
- [8] Einige Daten der Cer(IV)-bisporphyrinat-Salze **1a**, **1b**, **2** und **3**: UV/Vis, λ_{max} [nm] (lg ϵ): **1a**: 390 (4.96), 1340 (3.67); **1b**: 396 (5.27), 542 (4.08), 1350 (3.42); **2**: 354 (4.94), 515 (3.87), 808 (4.50), 1270 (3.75), 1762 (3.14); **3**: 384 (5.04), 662 (3.53), 1350 (3.93). - IR (KBr), $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]: **1a** und **1b**: 1290; **2**: 1525; **3**: 1270 („oxidation state marker“ nach [9]). - $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , TMS int.): δ -Werte (durch Paramagnetismus zum Teil stark verbreiterte Linien ohne Feinstruktur): **1a**: 3.78 ($p\text{-CH}_3$), 7.81, 8.00 (m - oder o -H); **1b**: 3.20 ($p\text{-CH}_3$), 7.04, 7.99 (o -H, *endo* oder *exo*), 7.52, 7.85 (m -H, *endo* oder *exo*); **2**: 2.25 (sehr breit und stark; einziges Signal); **3**: 7.07, 7.65, 8.81 (Aryl-H); Signale peripherer Protonen in **1a**, **1b** und **3** nicht auffindbar. - Spezifische Leitfähigkeiten κ [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$] in DCE: **1a**: 2.0×10^{-6} ; **2**: 2.7×10^{-6} ; **3**: 2.2×10^{-6} .
- [9] E. T. Shiomura, M. A. Philippi, H. M. Goff, W. F. Scholz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6778.
- [10] A. Stanienda, G. Bibel, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* **52** (1967) 254. - Diese Autoren haben Zn(TPP) und Mg(TPP) in Butyronitril/ LiClO_4 untersucht.
- [11] J. H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5140.
- [12] R. R. Prince, P. L. Dulton in R. C. Clayton, W. R. Sistrom (Hrsg.): *The Photosynthetic Bacteria*, Plenum Press, New York 1978, S. 439.
- [13] G. Bhaskar Maiya, V. Krishnan, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3253.

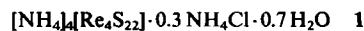
$[\text{Re}_4^{IV}\text{S}_{22}]^{4-}$, ein hochsymmetrischer Metall-Schwefel-Cluster mit sechs S_3^{2-} -Liganden

Von Achim Müller*, Erich Krickemeyer und Hartmut Bögge
Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

Homo- und heteronucleare Metall-Schwefel-Cluster der elektronenarmen Übergangsmetalle sind im Zusammenhang mit der Heterogenkatalyse von großem Interesse^[1]. So ist z.B. $[\text{Mo}_3^{IV}\text{S}_{13}]^{2-}$ ein Modell für den Katalysator MoS_2 und das Produkt der thermischen Zersetzung des

[*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

NH_4^+ -Salzes ein hervorragender Katalysator für verschiedene Prozesse wie z. B. die Entschwefelung von Erdöl^[1]. Entsprechende Rheniumverbindungen sollten wegen der veränderten Elektronenstruktur noch bessere Katalysatoren sein. Es ist uns jetzt gelungen, $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$, den ersten diskreten Rhenium-Schwefel-Cluster, als NH_4^+ -Salz **1** zu isolieren^[2]. Im Clusteranion $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$ liegen bisher nicht bekannte M_2S_3 -Ringe vor.



Das rotbraune, diamagnetische, kubisch kristallisierende Salz **1** ist wasserlöslich und bildet sich beim Erwärmen einer mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ reduzierten Perrhenat-Lösung mit einer wäßrigen Polysulfid-Lösung^[3]. Es wurde durch Elementaranalyse, magnetische Messung, UV/VIS-, IR- und Raman-Spektroskopie^[3], Thermogravimetrie, Pulverdiffraktometrie^[4] sowie Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[5] charakterisiert. Vier Re- und vier S-Atome bilden einen Würfel (Abb. 1 links). Die Koordinationszahl 6 der Metallatome wird durch sechs die Kubusflächen überbrückende S_3^{2-} -Liganden erreicht; diese Art von Clusterstabilisierung war bisher nicht bekannt. Aus der beschriebenen Koordination resultiert für das Clusteranion trotz seiner Größe annähernd T_d -Symmetrie^[6] (exakt erfüllt für das Fragment ohne zentrale S_3 -Atome). Die sechs Re_2S_3 -Ringe haben Briefumschlagkonformation (Abb. 1 rechts, mit Torsionswinkeln).

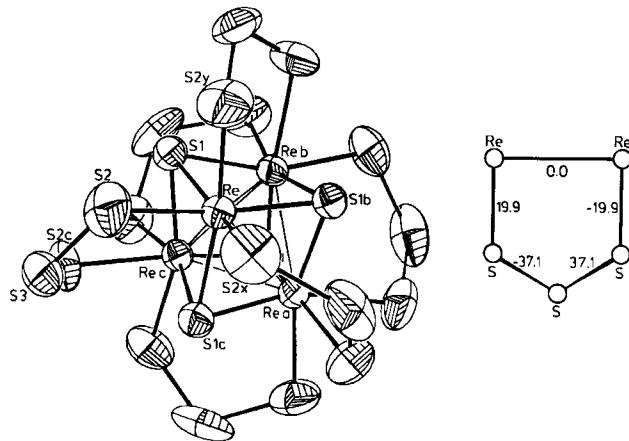


Abb. 1. Links: Struktur (40% Ellipsoid-Plot) des $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$ -Anions in Kristallen von **1**. Wichtige Bindungsängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Re-Re 276.4(3), Re-S1 231.9(7), Re-S2 246.3(12), S2-S3 214.0(30), S1-S1c 366.9(19); S1-Re-S1c 104.6(4), S1-Re-S2 87.7(4), S1-Re-S2x 159.5(6), S2-Re-S2x 76.3(7), Re-S1-Re 73.2(2), Re-S2-S3 108.4(9), S2-S3-S2c 112.3(10). Rechts: Re_2S_3 -Ringssystem mit Torsionswinkeln [$^\circ$].

Die Re-Atome sind durch Metall-Metall-Bindungen verknüpft, was sich am Diamagnetismus von **1** und an den kurzen Re-Re-Abständen (ca. 276 pm) zeigt. Das Vorliegen des Re_4 -Tetraeders steht in Übereinstimmung mit unseren Abzählregeln für Cluster^[7]. Nach Extended-Hückel-SCCC-MO-Rechnungen hat das Clusteranion von **1** im HOMO/LUMO-Bereich sechs bindende (a_1 , e , t_2 , im Cluster besetzt) und sechs antibindende MOs (t_1 , $2t_2$, unbesetzt), die vorwiegend Re-5d-Charakter haben. Die Stabilisierung des Re_4S_4 -Clusters erfolgt jedoch vorwiegend durch das Re-S-Bindungssystem (MOs: a_1 , e , t_1 , $2t_2$). Wegen der hohen Symmetrie von $[\text{Re}_4\text{S}_{22}]^{4-}$ sind die Schwingungsspektren von **1** sehr bandenarm^[3].

Nach ersten Untersuchungen zerfällt sich **1** thermisch im Vakuum über mehrere Stufen zu ReS_2 und schließlich