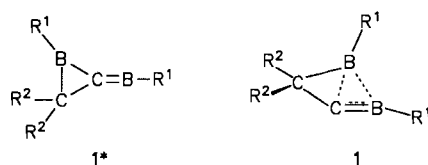


# Dicobalt- und Diplatin-Komplexe von Diborylcarbenen\*\*

Anuradha Gunale, Hans Pritzkow, Walter Siebert\*, Dirk Steiner und Armin Berndt\*

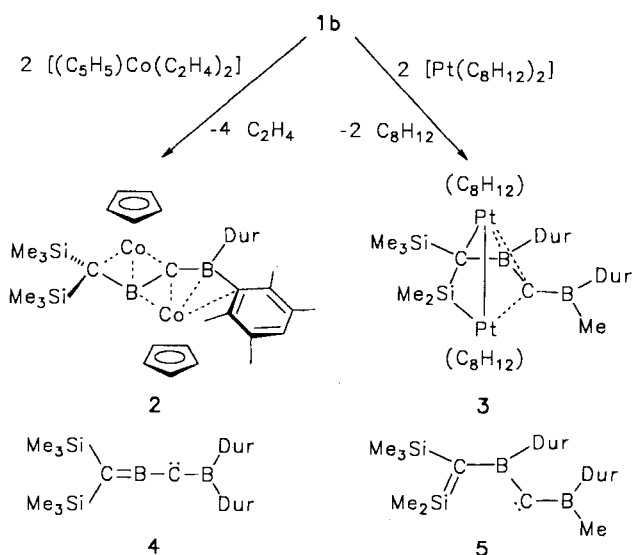
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die nichtklassische Struktur **1** von Boriranylidenboranen<sup>[1]</sup> (zu **1\*** siehe<sup>[2]</sup>) wurde von Schleyer et al.<sup>[3]</sup> und anderen<sup>[4]</sup> Jahre vor dem Strukturbeweis für **1a**<sup>[5]</sup> vorausgesagt. Von den vielseitigen Reaktionen von **1b**, c<sup>[6]</sup> verlaufen einige unter Spaltung von Bindungen im Dreiring und Wanderung von Substituenten.



- a: R<sup>1</sup> = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Dur), R<sup>2</sup> = GeMe<sub>3</sub>  
b: R<sup>1</sup> = Dur, R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub>  
c: R<sup>1</sup> = 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes), R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub>

Wir zeigen hier, daß **1b** mit [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und [Pt(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>] zu **2** bzw. **3** reagiert. Bei der Bildung des Komplexes **2** wandert eine Durylgruppe von einem Boratom zum anderen, bei der von **3** eine Methylgruppe von einem Silicium- zu einem Boratom. **2** und **3** können als die ersten Beispiele für komplexstabilisierte Diborylcarbene **4** bzw. **5** angesehen werden.



[\*] Prof. Dr. W. Siebert, A. Gunale, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/56-5609  
Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. D. Steiner  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/28-8917

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Zwei Äquivalente [Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[7]</sup> reagieren mit **1b** in Hexan unter Ethen-Eliminierung. Durch chromatographische Aufarbeitung wird ein dunkelgrüner, diamagnetischer Komplex (46% Ausbeute) erhalten, dessen Massenspektrum auf die Formel [(CpCo)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>] hinweist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigen je zwei Singulets für die Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)- und für die Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen sowie acht Signale für die Methylgruppen der Durylsubstituenten, daß ein unsymmetrischer Komplex vorliegt. Seine ungewöhnliche Konstitution wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> ermittelt, deren Ergebnis in Abbildung 1 dargestellt ist.

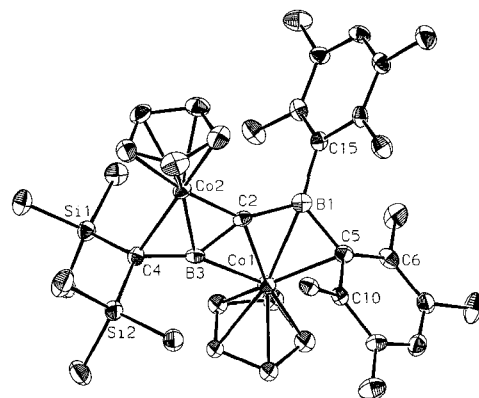


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1-B1 2.276(6), Co1-C2 2.009(6), Co1-B3 2.081(8), Co1-C5 2.180(7), Co1-C10 2.554(9), Co1-C6 3.06, Co2-C2 1.887(6), Co2-B3 1.973(7), Co2-C4 2.114(6), B1-C2 1.522(10), C2-B3 1.474(9), B3-C4 1.483(10), B1-C5 1.601(10); B1-C2-B3 150.3(6), C2-B3-C4 138.0(6).

Der C-B-C-Teil der C-B-C-B-Kette von **2** ist *trihapto* an eine Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Gruppierung koordiniert. Aus den Abständen zwischen den Atomen Co2, C4 und B3 folgt, daß ähnliche Bindungsverhältnisse wie im (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)-Komplex eines Aminomethylenborans<sup>[10]</sup> vorliegen. Das zweite Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Fragment ist auf der anderen Seite des Liganden *tetrahapto* an den B-C-B-Teil jener Kette sowie an einen Duryl-Substituenten gebunden (an C5 und schwächer an C10, siehe auch temperaturabhängige <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen). In der Zweikernverbindung **2** mit der verbrückenden B-C-Gruppierung treten kurze Abstände Co1-C2 und Co2-C2 auf, die mit der Länge der C=Co-Bindung (1.881(6) Å) eines Cyclopentadienylidencobalt-Komplexes<sup>[11]</sup> vergleichbar sind. Die Co-B-Abstände liegen im normalen Bereich<sup>[12, 13]</sup>, allerdings ist Co1-B1 (2.276(8) Å) etwas länger.

Die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen des einen Durylrings (*i*-C: δ = 146.3, *o*- und *m*-C: 132.9, 133.4, 135.5, 136.0, *p*-C: 130.9) sind nahezu temperaturunabhängig (Δδ = 0.1 bis 0.3). Für den zweiten Durylring findet man dagegen deutlich zu hohem bzw. tiefem Feld (bis δ = 97.2 bzw. bis 155.6) verschobene, unterschiedlich stark verbreiterte Signale, deren Lagen zum Teil signifikant (Δδ = 1.6 bis 10.5) von der Temperatur abhängen (Tabelle 1).

Diese Befunde erklären wir durch ein dynamisches Gleichgewicht in Lösung zwischen dem η<sup>1</sup>-Komplex **2A** und dem valenzisomeren η<sup>2</sup>-Komplex **2B**. Für die C-Atome des mit Co1 koordinierten Durylrings sind in **2B** (η<sup>2</sup>) ähnliche chemische Verschiebungen wie im Komplex **7** (*i*-C: δ = 103, *o*-C: 128.3, *m*-C: 137.2<sup>[14]</sup>) zu erwarten, in **2A** (η<sup>1</sup>) dagegen ähnliche wie in **6** (*i*-C: δ = 113.4, *o*-C: 160.4, *m*-C: 129.3, *p*-C: 146.1<sup>[15]</sup>). Die gewichtete Mittelung wirkt sich also besonders stark auf die chemi-

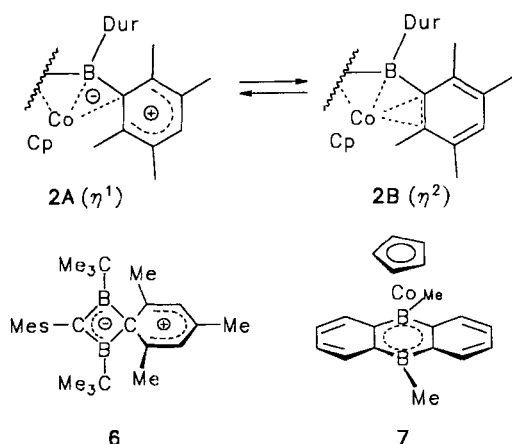
Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signallagen ( $\delta$ -Werte) ausgewählter C-Atome von **2** bei verschiedenen Temperaturen.

T [K]	193	233	273	298	$\Delta\delta$ (298–193)
CSi <sub>2</sub>	29.1	28.9	27.2	[a]	
<i>i</i> -C	97.2	97.9	100.9	105.5	+8.3
<i>o</i> -C	120.9	124.2	128.0	131.4	+10.5
<i>m</i> -C	131.4	131.5	130.8	129.8	–1.6
<i>p</i> -C	134.4	134.9	136.0	137.4	+3.0
<i>m'</i> -C	141.2	140.4	139.3	138.0	–3.2
<i>o'</i> -C	151.9	152.7	154.1	155.6	+3.7
CB <sub>2</sub>	196.5	194.5	189.9	[a]	

[a] Nicht beobachtet.

schen Verschiebungen des *i*-C-Atoms und der *o*-C-Atome des Durylrings in **2** aus.

Ähnliche Gleichgewichte  $\eta^1 \rightleftharpoons \eta^2$  wurden für Re-Aryl-Komplexe postuliert<sup>[16]</sup>.



Die Atome der C4-B3-C2-B1-Kette sowie die beiden Co-Atome liegen nahezu in einer Ebene. Die durch die Atome Si1-C4-Si2 gebildete Ebene steht hierzu fast senkrecht, während die Ebene durch C5-B1-C15 mit jener Ebene einen Winkel von ca. 30° bildet. Das Atom C2 wird durch vier elektronenarme Zentren planar (Winkelsumme 359.9°) koordiniert<sup>[17]</sup>. Mit  $\delta^{13}\text{C} = 194.5$  ist es bemerkenswert entschirmt. Ähnliche Entschirmungen der Carben-C-Atome treten bei anderen dinuclearen Carbenkomplexen<sup>[18]</sup> auf. Die C-B-C-B-Kette ist geknickt (Winkel C4-B3-C2 und B3-C2-B1 138.0 bzw. 150.3°). Die Bindungen C4-B3 und B3-C2 sind recht kurz (1.483(10) bzw. 1.474(9) Å); sie liegen im Bereich von metallkoordinierten B=C-Bindungen<sup>[10]</sup>. Die C2-B1-Bindung (1.522(10) Å) ist etwas kürzer als eine B-C-Einfachbindung (1.55–1.60 Å).

Beide Co-Zentren im  $\mu_2, \eta^3, \eta^4$ -Zweikernkomplex **2** haben formal eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration. Das 14VE-Fragment  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$  von Co2 tritt in Wechselwirkung mit den Atomen C4-B3 (C=B als 2e-Donor) und  $\mu\text{-C2}$ , das als Carbenkohlenstoffatom eine 3c2e-Co2-C2-Co1-Bindung bildet. Co1 erreicht seine 18e-Konfiguration durch diese 3c2e-Bindung und durch die Wechselwirkung mit der Durylgruppe.

Die Umsetzung von einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$  mit **1b** in Toluol bei Raumtemperatur führt unerwarteterweise zum Diplatin-Komplex **3**. Durch die gezielte Synthese entsteht orangefarbenes, kristallines **3** mit 63% Ausbeute. Die Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zeigt die Wanderung einer Methylgruppe vom Silicium zum Bor an; zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale ( $\delta = 41$  und 65)

weisen auf eine starke und eine schwache B-Pt-Wechselwirkung hin. Dies wird durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse belegt<sup>[8]</sup> (siehe Abb. 2). Der Komplex läßt sich als substituierter fünfgliedriger Ring (gebildet aus Si1, Pt2, C2, B3 und C4) beschreiben, der *tetrahapto* an Pt1 gebunden ist. Ungewöhnlich ist die *dihapto*-Komplexierung des  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ -Liganden an Pt2.

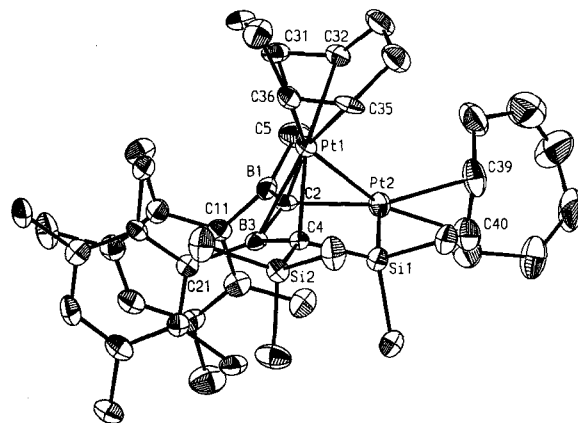


Abb. 2. Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt1-C2 2.118(10), Pt1-B3 2.409(12), Pt1-C4 2.166(10), Pt1-Pt2 2.864(2), Pt2-C2 2.084(10), Pt2-Si1 2.304(4), B1-C2 1.58(2), C2-B3 1.53(2), B3-C4 1.56(2); C2-B3-C4 107.4(9), B3-C4-Si1 105.3(7), C4-Si1-Pt2 102.9(4), Si1-Pt2-C2 81.2(3), Pt2-C2-B3 122.5(8).

Im Gegensatz zur *anti*-Anordnung der beiden  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Gruppen in **2** sind die Platinatome in **3** benachbart. Obwohl der Pt-Pt-Abstand mit 2.864(2) Å etwas länger als eine gewöhnliche Pt-Pt-Bindung (2.6–2.8 Å) ist, liegt hier doch eine Bindung vor. Die Platinatome werden durch das Carbenkohlenstoffatom überbrückt. Analoge Strukturverhältnisse sind für Di- und Triplatinkomplexe mitgeteilt worden<sup>[19]</sup>. Somit ergibt sich für das Pt1-Atom eine 18VE-Konfiguration ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$  als  $\eta^4$ -Ligand,  $\sigma$ -Bindungen zu C4 und Pt2 sowie eine 3c2e-Bindung Pt1-C2-Pt2)<sup>[20]</sup>. Auf dieser Basis hat Pt2 formal eine 16VE-Konfiguration, da der  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ -Ligand *dihapto* gebunden ist.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß bei der Bildung der so unterschiedlichen Metallkomplexe **2** und **3** doch Gemeinsamkeiten bestehen: Es wird jeweils die CC-Bindung des Dreirings in **1b** gespalten, und es wandert ein Substituent (Duryl bzw. Methyl) zum Boratom.

### Experimentelles

**2:** Eine Mischung aus **1b** (0.310 g, 0.68 mmol) und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (0.380 g, 2.1 mmol) in 15 mL Hexan wurde 3 h gerührt. Chromatographische Aufarbeitung der braunen Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Hexan ergab eine orangefarbene Fraktion (Überschuß an  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ) und dunkelgrünes **2**, 230 mg (46%), Schmp. 183 °C (Hexan).  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , –40 °C):  $\delta = 0.21$ , 0.29 (2 s, 2  $\times$  9 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.57, 2.16, 2.20, 2.24, 2.25, 2.30, 2.32, 2.39 (8 s, 8  $\times$  3 H; *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 4.07, 4.18 (2 s, 2  $\times$  5 H; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.00, 7.12 (2 s, 2  $\times$  1 H; *p*-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , –40 °C):  $\delta = 5.4$ , 5.6 (2 q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.0, 20.1, 20.6, 20.7, 20.9, 21.2, 22.4, 29.3 (8 q, *o*- und *m*-CH<sub>3</sub>), 28.9 (br. s,  $\text{CSi}_2$ ), 80.1, 83.8 (2 d, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 97.9 (br. s, *i*-C(B-Dur-Co)), 124.2 (br), 131.5, 132.9, 133.4, 135.5, 136.0, 140.4, 152.7 (7 s, *o*- und *m*-C), 130.9, 134.9 (2 d, *p*-C), 146.5 (br. s, *i*-C(B)), 194.5 (br. s, CB<sub>2</sub>);  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta = 41$ ; EI-MS:  $m/z$  (%) = 706 ( $M^+$ , 39), 632 ( $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}$ , 5), 582 ( $M^+ - \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ , 100), 567 ( $M^+ - \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5) - \text{CH}_3$ , 3), 517 ( $M^+ - \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , 9).

**3:** Eine Lösung von **1b** (0.225 g, 0.49 mmol) in 6 mL Hexan/1 mL Toluol wurde bei 0 °C zu  $[\text{Pt}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$  (0.405 g, 0.98 mmol) gegeben und 3 h bei 20 °C gerührt. Chromatographische Aufarbeitung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab eine gelbe Hexan-Fraktion (**1b**) und nicht charakterisierte Produkte. Elution mit Hexan/Toluol (1:1) lieferte orangefarbenes **3**, 330 mg (63%); Schmp. 165 °C (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.12$  (s, 9 H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.37, 0.48 (2 s, 2  $\times$  3 H,  $J(\text{Pt}, \text{H}) = 42$  Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.81 (s, 3 H;  $\text{BCl}_3$ ), 1.56, 1.66, 1.72, 1.75, 2.03, 2.08, 2.28, 2.35 (8 s, 8  $\times$  3 H;  $\text{CCH}_3$ ), 1.95–2.70 (m, br, 16 H; CH<sub>2</sub>), 4.05–4.35 (m, br, 2 H;  $-\text{CH}=\text{}$ ), 5.10–6.10 (m, br,

6H;  $-\text{CH}=\text{}$ ), 6.41 (s, 2H;  $p\text{-H}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 41, 65$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.9$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.4, 5.7 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.7, 19.3, 19.4, 19.5, 19.8, 20.9, 21.5, 22.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 27.9, 29.0, 29.2, 29.5, 29.6, 30.8, 31.1, 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 80.8, 81.8, 88.2, 89.1, 89.3, 93.5 (Pt-koordiniertes  $-\text{CH}=\text{}$ ), 128.0, 128.5, 129.2, 130.0 (unkoordiniertes  $-\text{CH}=\text{}$  und  $p\text{-H}$ ), 130.9, 131.0, 131.1, 131.2, 131.4, 131.6, 133.8, 134.5 ( $\text{CCH}_3$ ). Signale borgebundener C-Atome wurden nicht beobachtet; EI-MS:  $m/z$  (%) = 761 ( $M^+ - \text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ , 0.2), 746 ( $M^+ - \text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12}) - \text{CH}_3$ , 0.7), 703 ( $M^+ - \text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12}) - \text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , 0.2), 653 ( $M^+ - \text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ , 0.9), 476 ( $1\text{b} \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ , 6), 134 ( $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4\text{H}_2^+$ , 65), 119 ( $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{H}_2^+$ , 100), 73 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ , 99).

Eingegangen am 27. Dezember 1994,  
ergänzte Fassung am 28. Februar 1995 [Z 7574]

**Stichworte:** Borverbindungen · Carbenkomplexe · Cobaltverbindungen · Platinverbindungen

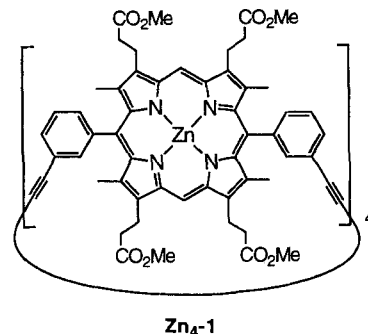
- [1] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 895–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 877–878.
- [2] Der Stern kennzeichnet die nichtexistierenden, aber vertrauten klassischen Strukturen der nichtklassischen Verbindungen wie in Lit. [6].
- [3] P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 809–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 825–827; P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2773–2779.
- [4] G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 109, 521–524.
- [5] C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 435–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 398–399.
- [6] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 985–1009.
- [7] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 513–531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 520–537.
- [8] Kristallstrukturanalyse: Siemens-Stoe-AED2 (Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\omega$ -Scan,  $T = -55^\circ\text{C}$ ), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXL86 [9]), Verfeinerung mit SHELXL 93 [9] (Pt bzw. Co, C, B anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe). – **2**: rhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8.960(6)$ ,  $b = 17.187(10)$ ,  $c = 24.08(2)$  Å,  $V = 3708$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; 4327 beobachtete Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , 3036 mit  $I > 2\sigma_I$ ),  $wR2 = 0.102$  (alle Reflexe),  $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.047$ , 395 Parameter. – **3**: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.650(6)$ ,  $b = 13.020(6)$ ,  $c = 15.921(8)$  Å,  $\alpha = 102.83(4)$ ,  $\beta = 97.91(3)$ ,  $\gamma = 96.04(4)^\circ$ ,  $V = 2309$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; 6937 Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ , 4733 mit  $I > 2\sigma_I$ ),  $wR2 = 0.102$  (alle Reflexe),  $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.045$ , 507 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401952 (2) bzw. CSD-401953 (3) angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL86, Universität Göttingen, **1986**; SHELXL 93, Universität Göttingen, **1993**.
- [10] S. W. Helm, G. Linti, H. Nöth, C. Channareddy, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 73–86.
- [11] H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 132–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 127–128.
- [12] L. G. Sneddon, D. Voet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 118–119.
- [13] J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3255–3262.
- [14] P. Müller, B. Gangnus, H. Pritzkow, H. Schulz, M. Stephan, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 235–243.
- [15] M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 436–438, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 399–401.
- [16] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 305–306; *Organometallics* **1983**, 2, 135–140.
- [17] Verbindungen mit planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen siehe: M. Albrecht, G. Erker, C. Krüger, *Synlett* **1993**, 441–448, zit. Lit.
- [18] M. G. Richmond, J. K. Kochi, *Organometallics* **1987**, 6, 777–788.
- [19] J. C. Jeffrey, I. Moore, M. Murray, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1741–1747; T. V. Ashworth, M. Berry, J. A. K. Howard, M. Laguna, F. G. A. Stone, *ibid.* **1980**, 1615–1624.
- [20] R. Adams, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1703–1712.

## Selbstassoziation und Struktur einer photoaktiven Anordnung von fünf Porphyrinen\*\*

Sally Anderson\*, Harry L. Anderson, Alan Bashall, Mary McPartlin\* und Jeremy K. M. Sanders\*

Die Untersuchung konformativ einheitlicher Porphyrin-Addukte ist für das bessere Verständnis der Energie- und Elektronenübertragung in natürlichen photosynthetischen Reaktionszentren unentbehrlich<sup>[1]</sup>. Stimuliert wurde dieses Forschungsgebiet durch die Charakterisierung natürlicher photosynthetischer Reaktionszentren, die Deisenhofer, Huber und Michel<sup>[2]</sup> gelang, sowie durch theoretische Arbeiten von Marcus<sup>[3]</sup>. Strukturen mit vielen Porphyrin-Chromophoren sind als Modelle für licht-sammelnde Antennen von besonderem Interesse; bisher wurden nur wenige Modelle mit mehr als drei Porphyrineinheiten untersucht<sup>[4]</sup>, und alle diese Strukturen sind relativ flexibel, was das Verstehen ihrer photophysikalischen Eigenschaften erschwert. Die hier vorgestellte Struktur einer Anordnung aus fünf Porphyrineinheiten ist außergewöhnlich gut definiert; die NMR-spektroskopisch ermittelte Konformation in Lösung ist im wesentlichen identisch mit der Konformation im festen Zustand, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Es sollte leicht möglich sein, die Struktur dieses Komplexes systematisch zu variieren, da die zentrale Porphyrineinheit im letzten Syntheseschritt zum Pentamer durch starke, aber nicht-kovalente Wechselwirkungen, die zu reversiblen Bindungen führen, eingebaut wird.

Corey-Pauling-Koltun-(CPK)-Modelle des cyclischen Zinkporphyrin-Tetramers<sup>[5]</sup>  $\text{Zn}_4\text{-I}$  zeigen, daß es relativ flexibel ist, und NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen, daß das Molekül in mehreren Konformationen vorliegt, die sich bezogen auf die NMR-Zeitskala langsam ineinander umwandeln<sup>[5c, 6]</sup>. Ein mögliches Konformer ist schematisch in Abbildung 1 gezeigt. Wird *meso*-Tetra-(4-pyridyl)porphyrin  $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$  zu einer Lösung des cyclischen Tetramers  $\text{Zn}_4\text{-I}$  gegeben, bildet sich ein starker 1:1-Komplex. Liegt eine der beiden Komponenten im Überschuß vor, so tauscht diese mit der entsprechenden Komponente im Komplex bezogen auf die  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala langsam aus; bei der Chromatographie des Komplexes an Kieselgel wird nur eine einheitliche Fraktion isoliert.



[\*] Dr. S. Anderson<sup>1+1</sup>, Dr. J. K. M. Sanders, Dr. H. L. Anderson<sup>1+1</sup>  
Cambridge Centre for Molecular Recognition  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1223/336913  
Prof. M. McPartlin, A. Bashall  
School of Chemistry, University of North London  
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)  
Telefax: Int. +171/753 5402

[+] Gegenwärtige Adresse:  
Dyson Perrins Laboratory, South Parks Road,  
GB-Oxford OX1 3QY (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1865/275674

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council, von Rhône Poulenc Rorer sowie vom Magdalene College, Cambridge, und Trinity College, Cambridge, gefördert. Wir danken Prof. F. Diederich (ETH Zürich, Schweiz) für die Bereitstellung der Ausrüstung für die Fluoreszenzmessungen.