

6H; $-\text{CH}=\text{}$), 6.41 (s, 2H; $p\text{-H}$); $^{11}\text{B-NMR}$ (96 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 41, 65; $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_2Cl_2): δ = 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 (CCH_3), 27.9, 29.0, 29.2, 29.5, 29.6, 30.8, 31.1, 33.2 (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 (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 ($\text{C}_6(\text{CH}_3)_4\text{H}_2^+$, 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 vertrauteren 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, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, ω -Scan, $T = -55^\circ\text{C}$), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXL 86 [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, $P\bar{2}_12_12_1$, $a = 8.960(6)$, $b = 17.187(10)$, $c = 24.08(2)$ Å, $V = 3708$ Å 3 , $Z = 4$; 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, $\alpha = 102.83(4)$, $\beta = 97.91(3)$, $\gamma = 96.04(4)$ °, $V = 2309$ Å 3 , $Z = 2$; 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 Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401952 (2) bzw. CSD-401953 (3) angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL 86, 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. Wadeohl, 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^[1]. Stimuliert wurde dieses Forschungsgebiet durch die Charakterisierung natürlicher photosynthetischer Reaktionszentren, die Deisenhofer, Huber und Michel^[2] gelang, sowie durch theoretische Arbeiten von Marcus^[3]. Strukturen mit vielen Porphyrin-Chromophoren sind als Modelle für lichtsammelnde Antennen von besonderem Interesse; bisher wurden nur wenige Modelle mit mehr als drei Porphyrineinheiten untersucht^[4], 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^[5] $\text{Zn}_4\text{-1}$ 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^[5c, 6]. 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 $\text{Zn}_4\text{-1}$ 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^[1+], Dr. J. K. M. Sanders, Dr. H. L. Anderson^[1+]
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.

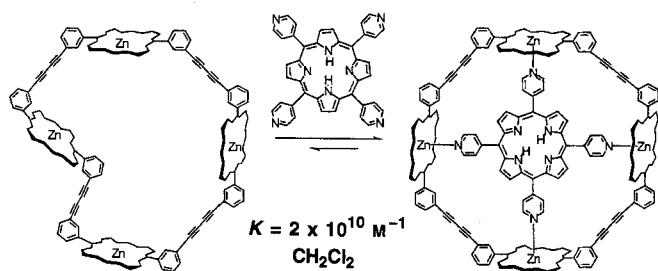


Abb. 1. Ein mögliches Konformer des cyclischen Tetramers $\text{Zn}_4\text{-1}$ und der mit $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ gebildete Komplex.

Der Ligand $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ hält das Tetramer in einer einzigen symmetrischen Konformation: Die Signale der Ester-Methylgruppen (Me_a) und der Ring-Methylgruppen (Me_b) sind jeweils Singulets gleicher Intensität, die um $\Delta\delta = 0.28$ bzw. $\Delta\delta = 0.05$ getrennt sind, was die in Abbildung 1 schematisch dargestellte D_{4h} -Konformation ausschließt. Ähnliche Aufspaltungen werden auch im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet. Kraftfeldrechnungen und CPK-Modelle zeigen, daß der Komplex $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ bevorzugt eine wattenförmige Konformation einnimmt, die an die von Cyclooctatetraen erinnert (Abb. 2). Diese D_{2d} -Symmetrie ist in Einklang mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren^[7]. Die Aufspaltung der Signale ergibt sich aus den beiden Pyrrol-Umgebungen, die in Abbildung 2 gezeigt sind.

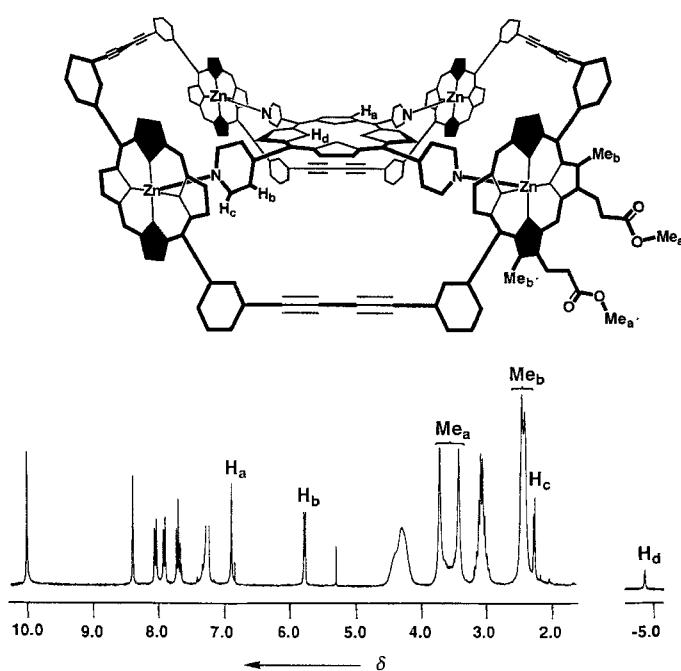


Abb. 2. Idealisierte Struktur und ^1H -NMR-Spektrum des $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ -Komplexes. Der Übersichtlichkeit halber wurden die meisten funktionellen Gruppen nicht eingezeichnet. Axiale Pyrroleinheiten sind schwarz, äquatoriale Pyrroleinheiten weiß dargestellt.

Die Pyridin-Protonen H_c und H_b von $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ erscheinen im Komplex als scharfe Doublets bei $\delta = 2.26$ bzw. $\delta = 5.77$. Nach der Komplexierung zum cyclischen Tetramer sind die Signale der Protonen H_c und H_b nach $\delta = 6.81$ bzw. $\delta = 2.41$ hochfeldverschoben. Die Größenordnung dieser Hochfeldverschiebung im Vergleich zu der anderer Pyridin-Zinkporphyrin-Komplexe^[8] zeigt, daß alle vier Porphyrineinheiten von $\text{Zn}_4\text{-1}$ gleichzeitig gebunden sein müssen. Das N-H-Signal des Liganden wird

um $\Delta\delta = 2.9$ auf $\delta = -4.8$ hochfeldverschoben, wie man es für den additiven Effekt von vier Porphyrin-Ringströmen in großer Nähe und senkrecht zur Ligandenebene erwarten würde.

Die Symmetrie des Tetrazink-Komplexes $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ im festen Zustand stimmt mit der in Lösung beobachteten überein. Die Röntgenkristallstrukturanalyse^[9] eines gut ausgebildeten, aber nur geringfügig beugenden Kristalls ergab die in Abbildung 3 gezeigte Struktur mit kristallographisch exakter S_4 - und

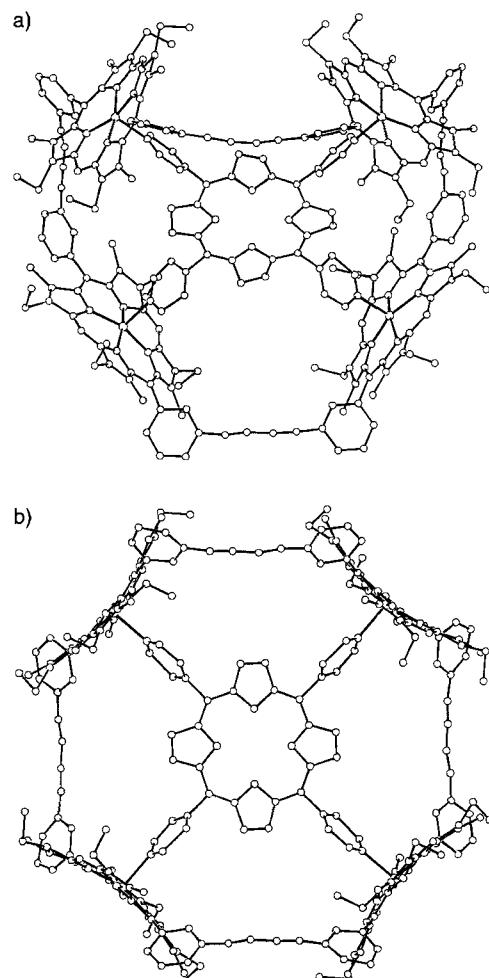


Abb. 3. Struktur des tetrameren Zinkporphyrin-Komplexes $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ im Kristall. a) Seitenansicht. b) Ein Blick senkrecht zur zentralen Porphyrin-Ebene, der die kristallographische S_4 -Symmetrie zeigt sowie die orthogonale Orientierung der vier äußeren Zinkporphyrine der $\text{Zn}_4\text{-1}$ -Einheit.

angenäherter D_{2d} -Symmetrie. Die vier Zinkporphyrinringe stehen senkrecht zur zentralen $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ -Porphyrineinheit (Diederwinkel zwischen den N_4 -Ebenen 91.2°) und sind stark gebogen. Die Bindungen der Pyridyl-Stickstoffatome im zentralen Porphyrin zu den umgebenden Zinkatomen sind symmetrieequivalent; auf ihnen beruht die konformativ Homogenität des Tetramers. Die Zn-N -Bindungslänge beträgt $2.20(2)$ Å. Die vier Stickstoffdonoratome liegen nahezu in einer Ebene (mit Abweichungen von bis zu 0.06 Å); aus dieser Ebene sind die Zinkatome in Richtung der Pyridylgruppe um 0.29 Å heraus versetzt.

Im festen Zustand bilden die Tetramere unendliche Stapel parallel zur c -Achse, wobei die einzelnen Moleküle wie in Abbildung 4a gezeigt entlang dieser Achse jeweils abwechselnd relativ zu ihren Nachbarn gedreht sind. Zwischen benachbarten Molekülen liegen große Kanäle parallel zu den Achsen a und b

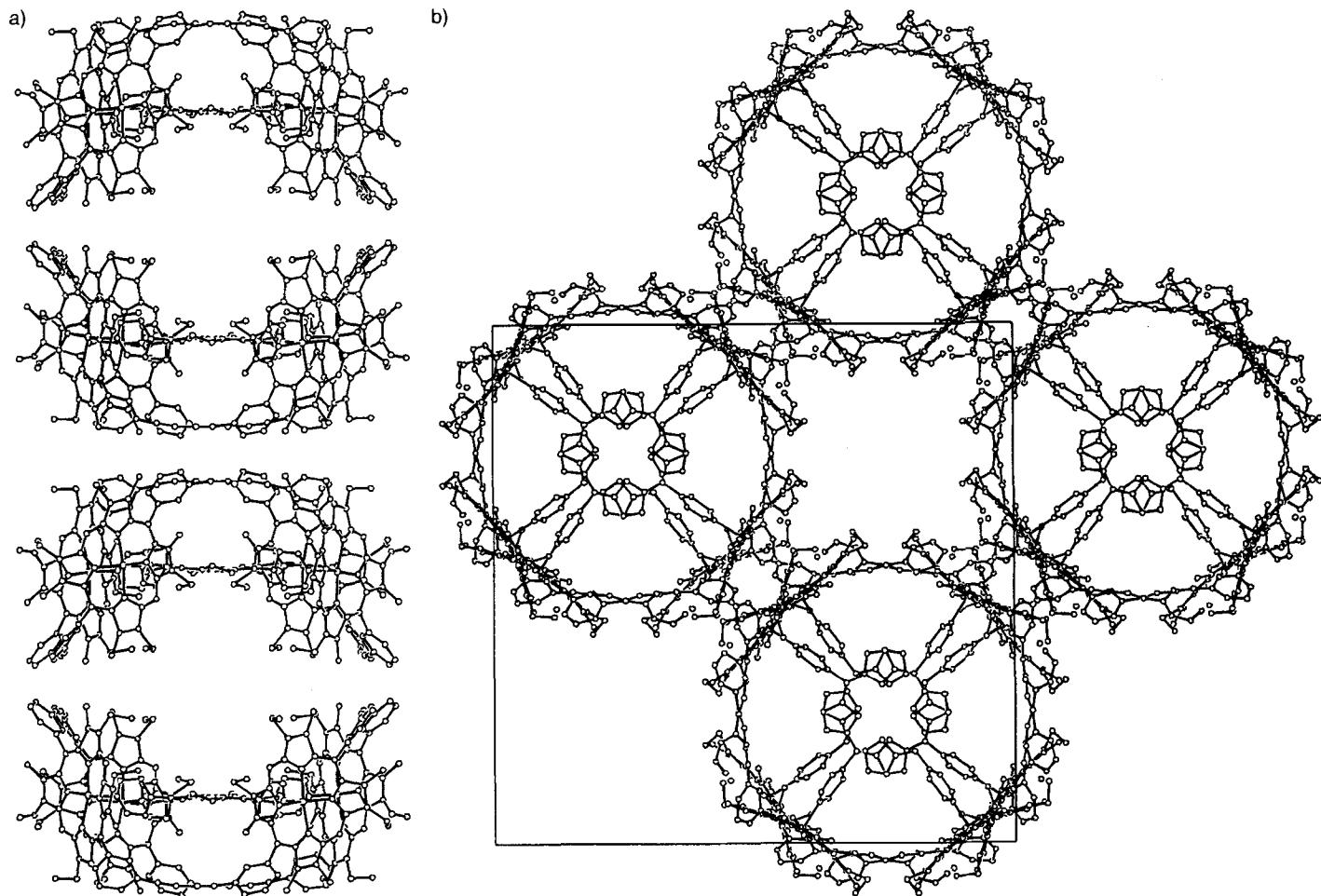


Abb. 4. a) „Stapel“ von $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-I}$ -Molekülen parallel zur c -Achse; die Ansicht zeigt den Querschnitt der parallel zur b -Achse verlaufenden Kanäle (identische Kanäle sind aus Symmetriegründen parallel zu a vorhanden). b) Ein Blick entlang der „Stapel“ von $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-I}$ zeigt den quadratischen Querschnitt der langen Kanäle, die parallel zur c -Achse verlaufen.

(im Querschnitt in Abb. 4 a gezeigt). Die „Stapel“ bilden keine „dichte Packung“, sondern sind so angeordnet, daß lange, im Querschnitt „quadratische“ Kanäle entlang des Kristalls in der c -Richtung bleiben (Abb. 4 b). Es scheint, daß diese Anordnung auf π - π -Wechselwirkungen zwischen Porphyrinen benachbarter Stapel zurückzuführen ist; der kleinste Abstand zwischen den Porphyrinen beträgt 3.66 Å und zwischen den Porphyrinzentren 4.49 Å. Ausgedehnte Bereiche von Elektronendichte sind in Einklang mit den drei Sätzen zueinander senkrechter Kanäle, die mit willkürlich orientierten Lösungsmittelmolekülen besetzt sind. Ähnliche lange Kanäle, die sich über die gesamte Länge des Kristalls erstrecken und eine große Zahl von Lösungsmittelmolekülen beherbergen, wurden auch in einem verwandten dreikernigen Zinkporphyrin-Komplex^[10] gefunden. Beide Strukturen erinnern an die als „Porphyrin-Schwämme“ beschriebenen Tetraarylporphyrine^[11].

Die Assoziationskonstante zwischen $\text{Zn}_4\text{-I}$ und $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ wurde UV/VIS-spektroskopisch bei 30 °C in Dichlormethan zu $2 \pm 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ bestimmt (Abb. 5)^[12]. Dies ist zwar ein sehr großer Wert, er ist jedoch viel geringer als man durch Extrapolation aus den Bindungskonstanten des cyclischen Dimers von 4,4'-Bipyridyl ($6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$) und des cyclischen Trimmers von Tri-(4-pyridyl)triazin ($1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$) erwarten würde^[8]; das ist vermutlich auf die ungünstigen Entropie- und Enthalpieeffekte zurückzuführen, die mit dem Fixieren des cyclischen Tetramers in einer Wannenkonformation einhergehen.

Das Absorptionsspektrum von $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-I}$ ist im wesentlichen die Summe der Absorptionsspektren der beiden Komponenten. Das Fluoreszenzemissionsspektrum jedoch ist ungefähr 1000mal weniger intensiv als das von jeder der Komponenten; sogar die verbleibende Fluoreszenz des 1:1-Gemisches kann

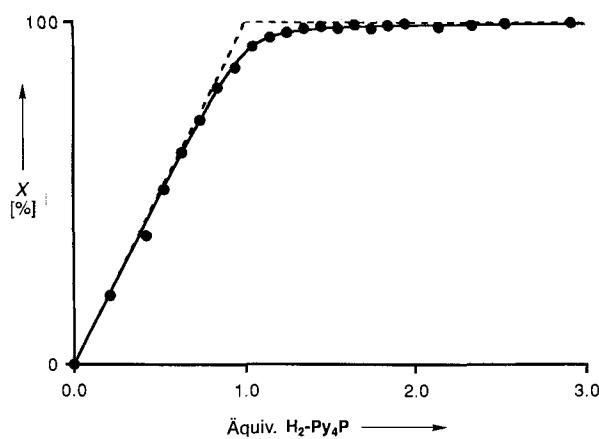


Abb. 5. Bindungskurve für das cyclische Tetramer mit $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$. Experimentell bestimmte Punkte auf der berechneten Kurve für $K = 2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$. Die gestrichelte Kurve zeigt den Grenzwert für starke Bindung. X = Anteil an gebundenem $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$.

hauptsächlich auf Spuren der dissozierten Komponenten zurückgeführt werden (Abb. 6). Eine ähnliche Fluoreszenzlösung wird beim $\text{Zn-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ -Komplex beobachtet, in dem die freie zentrale Base Tetrapyrind-Porphyrin mit Zink metalliert wurde. Dieses Fluoreszenzverhalten unterscheidet sich drastisch von dem in Lindseys Anordnung aus fünf Porphyrinen, wo nur die Fluoreszenz der äußeren Zinkporphyrine gelöscht wurde^[4d]. Eine mögliche Erklärung für das Löschen der Fluoreszenz in unserer Struktur ist das Auftreten eines photoinduzierten Elektronentransfers wie in natürlichen photosynthetischen Reaktionszentren, mit nachfolgendem strahlungsgesetzlichen Zerfall des ladungsgesetzten Zustands.

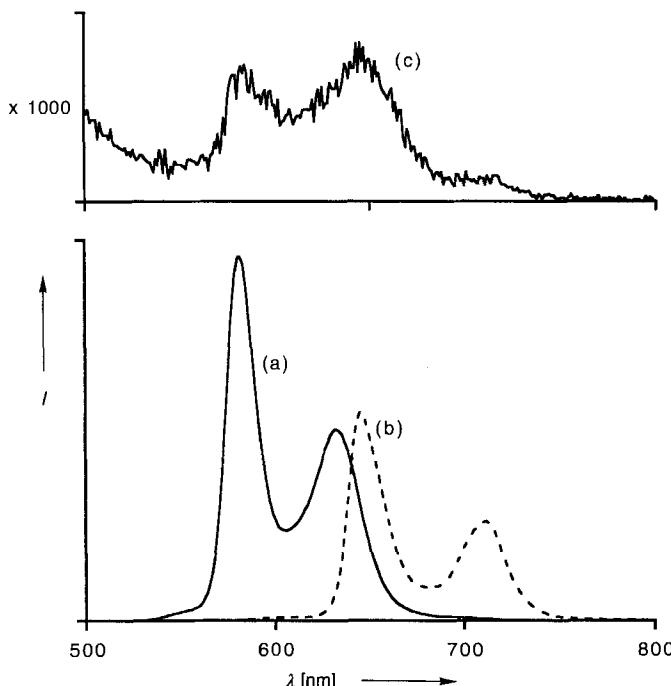


Abb. 6. Fluoreszenzemission (//willkürliche Einheiten) aufgetragen gegen Wellenlänge bei $1 \mu\text{m}$ in Dichlormethan für a) $\text{Zn}_4\text{-1}$ (durchgezogene Linie), b) $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ (gestrichelte Linie) und c) $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ (1000fach vergrößert).

Der Tetrazink-Komplex $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ ist eines der konformativ einheitlichsten und besten charakterisierten Modelle photosynthetischer Reaktionszentren, und er ist auch eine der vielseitigsten. Nichtkovalente Wechselwirkungen, die zu reversiblen Bindungen führen, werden oft als flexibler angesehen als kovalente Bindungen; dieses System jedoch zeigt, daß viele zusammenwirkende schwache Wechselwirkungen zu einem wohldefinierten supramolekularen Gebilde führen können. Es sollte möglich sein, eine Reihe von Tetrapyrind-Porphyrin-Liganden in das cyclische Tetramer zu inserieren, um eine Vielzahl von Modellen photosynthetischer Reaktionszentren zu erhalten, die identische Geometrien, aber unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen. Damit stünde ein wertvolles Werkzeug für photo-physikalische Analysen dieser Strukturen zur Verfügung.

Experimentelles

Bindungsstudien: Eine Lösung von $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ ($1.0 \mu\text{M}$ in CH_2Cl_2 , erhält auch 6.0 nm $\text{Zn}_4\text{-1}$) wurde in eine Lösung von $\text{Zn}_4\text{-1}$ (6.0 nm in CH_2Cl_2) in einer bei 30°C thermostatisierten 10-mm-Quarzküvette titriert. Die Absorptionen bei 412 und 427 nm wurden aufgenommen, und die Absorption bei 412 nm von der Absorption bei 427 nm subtrahiert, um Fehler durch die langsame Verschiebung der Grundlinie zu eliminieren. Die Ergebnisse wurden jeweils zweimal reproduziert. Als Spektrometer wurde ein Perkin-Elmer-Lambda-2-Gerät verwendet, das Absorptionsänderungen der Größenordnung 1×10^{-4} erfaßt.

Fluoreszenzmessungen: Alle Spektren wurden auf einem Spex-1680-0.22-m-Doppel-Spektrometer im Emissionsmodus aufgenommen, mit Anregung bei 411 nm und einer Konzentration von $1 \mu\text{M}$ des Tetramers in mit Argon gesättigtem Dichlormethan.

Eingegangen am 27. Dezember 1994 [Z 7587]

Stichworte: Photosynthese · Porphyrinoide · Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) J. A. Cowan, J. K. M. Sanders, G. S. Beddard, R. J. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 55–58; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D. K. Luttrull, A. A. Rehms, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, F. Gao, R. E. Belford, T. T. Trier, *Science* **1990**, 248, 199–201; c) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461; d) A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4577–4589; e) J. L. Sessler, V. L. Capuano, A. Harriman, *ibid.* **1993**, 115, 4618–4628; f) J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1993**, 115, 6109–6114; g) J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *ibid.* **1993**, 115, 10418–10419; h) V. S.-Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. J. Thien, *Science* **1994**, 264, 1105–11010.
- [2] a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, 318, 618–624; b) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849–871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848–869; c) J. Deisenhofer, H. Michel, *ibid.* **1989**, 101, 872–892 bzw. **1989**, 28, 829–847.
- [3] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161–1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1010–1121.
- [4] a) J. Davila, A. Harriman, L. R. Milgrom, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 136, 427–430; b) O. Wannerström, H. Ericsson, I. Raston, S. Svensson, W. Pimlott, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1129–1132; c) T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3054–3059; d) S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *ibid.* **1993**, 115, 7519–7520; e) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *ibid.* **1994**, 116, 9759–9760.
- [5] Das cyclische Porphyrintetramer $\text{Zn}_4\text{-1}$ wurde unter Verwendung von *meso*-Tetra(4-pyridyl)porphyrin ($\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$) als Templat synthetisiert: a) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 921–924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 907–910; b) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 469–475; c) H. L. Anderson, R. P. Bonar-Law, L. G. Mackay, S. Nicholson, J. K. M. Sanders, *Proc. NATO Science Forum on Supramol. Chem.*, Kluwer, **1992**, 359–374; d) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, unveröffentlicht.
- [6] Die Konformere des cyclischen Tetramers wandeln sich in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bis 100°C bezogen auf die ^1H -NMR-Zeitskala langsam ineinander um.
- [7] Die NMR-Spektren sind in Einklang mit einer D_{2d} -Symmetrie, da die Tautomerisierungen der N-H-Protonen in $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P}$ bezogen auf die NMR-Zeitskala schnell sind.
- [8] a) H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1714–1715; b) H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1478–1480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1400–1403.
- [9] Kristallstrukturdaten für $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1} \cdot (5\text{C}_6\text{H}_{12}) \cdot (3\text{CHCl}_3)$, $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Cl}_9\text{N}_{24}\text{O}_{32}\text{Zn}_4$, $M = 5287.26$, tetragonal, Raumgruppe $P4/nnc$ (Nr. 126), $a = 35.860(8)$ Å, $c = 29.244(6)$ Å, $Z = 4$, $V = 37606.02$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 0.934$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 11072$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.37$ mm $^{-1}$. Kristalle von $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ waren sehr zerbrechlich und verloren an der Luft rasch Lösungsmittel. Für die Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten wurde daher ein Kristall verwendet, der sich zusammen mit der Mutterlauge in einem versiegelten Lindemann-Röhrchen befand. Auf einem Phillips-PW1100-Diffraktometer mit $\omega/2\theta$ -Scans wurden im θ -Bereich 3 – 19° 16 183 Daten (7562 unabhängige Reflexe) aufgenommen. Die Struktur konnte mit Schwierigkeiten durch Direkte Methoden (SHELXS-86) gelöst werden; das Zentrum des Moleküls liegt auf einer Stelle mit S_4 -Symmetrie, das Grundgerüst der Struktur konnte nur mühsam durch viele aufeinanderfolgende Differenz-Fourier-Synthesen entzündet werden. Nur die ersten beiden Kohlenstoffatome jeder Methylpropanoat-Seitenkette (d. h. die beiden am nächsten zu den Zinkporphyrinen liegenden Kohlenstoffatome) wurden lokalisiert, und ein nicht aufgelöster Bereich mit ausgedehnter Elektronendichte in der Nähe des terminalen Atoms jeder zweiatomigen Kette trat auf. Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums der Kristalle von $\text{H}_2\text{-Py}_4\text{P} \cdot \text{Zn}_4\text{-1}$ in CD_2Cl_2 weist auf die Gegenwart von ungefähr drei Molekülen Chloroform und fünf Molekülen Cyclohexan pro Tetramer hin (d. h. 10.3 e pro asymmetrischer Einheit). Einzelne Lösungsmittelmoleküle konnten nicht identifiziert werden, aber in den Kanälen parallel zu den drei Zellachsen waren viele Bereiche ausgedehnter Elektronendichte vorhanden. Die höchsten verbleibenden Maxima wurden als Kohlenstoffatome in die Verfeinerung einbezogen, wobei die Besetzungsparameter so angepaßt wurden, daß sie der erwarteten Gesamtelektronendichte für Lösungsmittel und Seitenkette entsprachen. Die Struktur wurde unter Berücksichtigung aller unabhängigen Reflexe gegen F^2 (SHELXL-93) verfeinert. Wegen der geringen Zahl an Daten wurden geometrische Beschränkungen auf chemisch äquivalente Bindungen angewendet und die Phenyl- und Pyridylgruppen als planar angenommen. $wR_2 = [\sum w(F^2 - F_o^2)/\sum F_o^2]^{1/2} = 0.471$, $R_1 = \sum |F_o| - |F_c|/|\sum F_o| = 0.167$ (für 1202 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$), GOF gegen $F^2 = 0.893$ bei 532 Parametern.

tern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] H. L. Anderson, A. Bashall, K. Henrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 445–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 429–431.
 [11] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiao, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549–6557.
 [12] Sowohl der Wirt als auch der Gast absorbieren im selben Bereich des UV-Spektrums. Das verhindert nicht die Bestimmung von Bindungskonstanten, da die Extinktionskoeffizienten der absorbierenden Liganden bekannt sind, sondern ermöglicht vielmehr eine interne Überprüfung der Ligandenkonzentration.

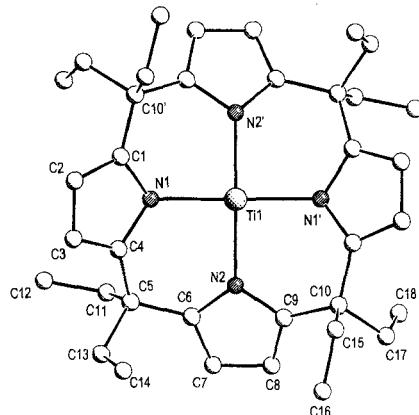
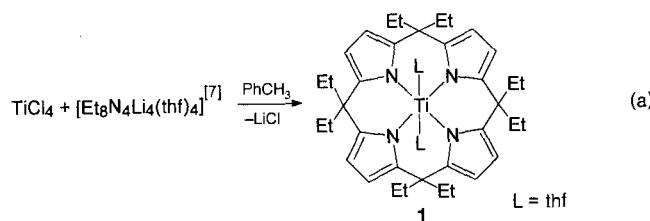


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** (SCHAKAL). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] (O1 und O2 sind die Sauerstoffatome der nicht gezeigten axialen thf-Liganden an Ti1): Ti1-O1 2.113(3), Ti1-O2 2.091(3), Ti1-N1 2.036(2), Ti1-N2 2.034(2). Ausgewählte Winkel [$^\circ$]: N1-Ti1-N2 89.9(1), O1-Ti1-O2 180.0(1), N2-Ti1-N2' 178.6(11), N1-Ti1-N2' 90.1(8), N1-Ti1-N1' 178.6(11). Symmetrieroberung für die gestrichenen Atome: $0.5 - x, y, -z$.

Ein Li_2Ti_2 -substituiertes Acetylen aus Ethylen durch Reaktion mit (*meso*-Octaethylporphyrinogen)titan**

Stefania De Angelis, Euro Solari, Carlo Floriani*,
 Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Die Chemie der Metallcarbide ist in viele Richtungen expandiert^[1]. Zu dieser Verbindungsklasse zählen auch Verbindungen, in denen lineare Kohlenstoffketten verschiedene metallorganische Fragmente verbrücken^[2]. Insbesondere Komplexe mit einer C_2 -Brücke, die auf einfache Weise – ausgehend von Acetylenen – erhalten werden können^[3], sind in den letzten Jahren recht zahlreich beschrieben worden^[4]. Wir berichten hier über die Ein-topfsynthese eines Komplexes mit einer C_2 -Brücke ausgehend von Ethylen. Die „nackte“ C_2 -Einheit befindet sich dabei in einer quadratisch-planaren Umgebung aus zwei Titan- und zwei Lithium-Kationen und wird durch zwei *meso*-Octaethylporphyrinogen-Tetraanionen ($\text{Et}_8\text{N}_4^{4-}$) stabilisiert^[5]. Die Ausgangsverbindung $[\text{Et}_8\text{N}_4\text{Ti}(\text{thf})_2]$ **1** wurde auf bekanntem Weg nach Gleichung (a) erhalten^[5], ihre Struktur ist in Abbildung 1 gezeigt^[6].



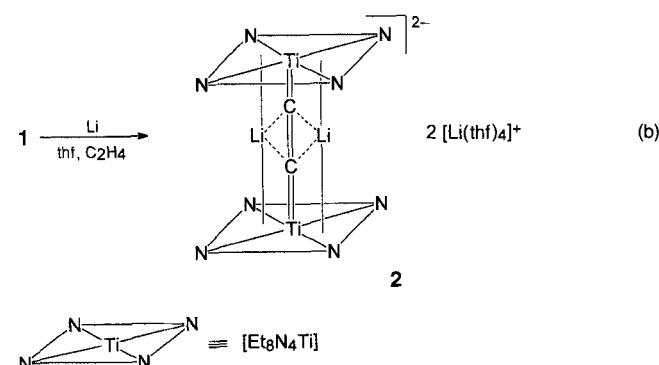
Der Komplex weist eine kristallographische C_2 -Achse auf, die durch das Titan-Kation und die Sauerstoffatome beider thf-Moleküle verläuft. Das $\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^1$ -gebundene Porphyrinogen^[5d] nimmt eine sattelförmige Konformation ein, wobei die Pyrrol-Ringe bezüglich des N_4 -Gerüsts abwechselnd nach oben und unten geneigt sind. Die dabei resultierenden Diederwinkel N1,C1-C4 und N2,C6-C9 betragen 149.5(1) bzw. 149.8(1) $^\circ$. Die N-Ti-Bindungslängen liegen im unteren Bereich der für derartige Verbindungen bekannten Ti^{IV} -N-Abstände^[5].

[*] Prof. Dr. C. Floriani, S. De Angelis, Dr. E. Solari
 Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
 BCH 3307, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
 Telefax: Int. + 21/692-39 05

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli
 Dipartimento di Chimica, Università di Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Nr. 20-40268.94) und von Ciba Geigy (Basel, Schweiz) gefördert.

Die Reduktion von **1** in thf in einer C_2H_4 -Atmosphäre mit Li-Metall im Überschuss bei Raumtemperatur führt zur Bildung von Verbindung **2** in Form roter Kristalle [Gl. (b)]. Diese Reak-



tion könnte einen generellen Weg zu Metallcarbiden oder μ -Kohlenwasserstoffkomplexen zeigen, bei dem direkt vom entsprechenden Kohlenwasserstoff-Gerüst ausgegangen werden kann. Komplex **2** ist paramagnetisch mit $\mu_{\text{eff}} = 1.80 \mu_{\text{B}}$ pro Titanzentrum bei 290 K. Die beiden Lithium-Kationen sind sandwichartig von zwei $[\text{Et}_8\text{N}_4\text{Ti}]$ -Einheiten umgeben (gekennzeichnet als A und B; die Werte für die Einheit B sind jeweils in eckigen Klammern angegeben), wobei die Titanzentren über σ -Bindungen an alle Pyrrolringe gebunden sind (Abb. 2)^[8]. Aus dieser Anord-

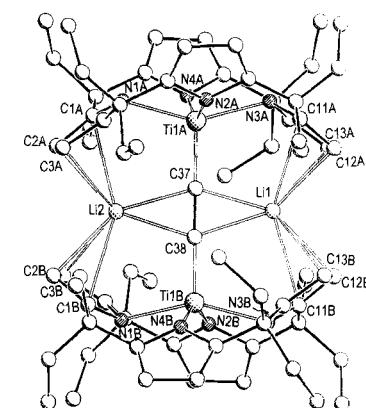


Abb. 2. Molekülstruktur des Anions in **2** (SCHAKAL). Die Fehlordnung wurde der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Bindungslängen [\AA] für die A[B]-Einheit: Ti1A-C37 1.809(9), Ti1B-C38 1.757(7), Li1-C37 2.221(25), Li1-C38 2.292(25), Li2-C37 2.304(25), Li2-C38 2.266(24), C37-C38 1.301(11), Ti1-N1 2.113(9) [2.115(10)], Ti1-N2 2.127(11) [2.133(10)], Ti1-N3 2.115(9) [2.140(10)], Ti1-N4 2.122(11) [2.091(12)]. Winkel [$^\circ$]: Ti1A-C37-C38 178.7(9), Ti1B-C38-C37 178.7(8).