

Präparation der Lipiddoppelschichten: Liposomen wurden aus Phosphatidylcholin und Phosphatidsäure (1:20) hergestellt. Die ATPasen  $CF_0F_1$  und  $EF_0F_1$  wurden unter Verwendung von Biobeads [18] in diese Liposomen inkorporiert. Die Substrate mit den Lipidmonoschichten wurden in Suspensionen dieser Liposomen bei 30 °C inkubiert. Lipid- und Proteinkonzentration betragen dabei  $1.4 \text{ mg mL}^{-1}$  und  $30 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$   $CF_0F_1$  bzw.  $EF_0F_1$ .

CV-, SWV- und CA-Messungen wurden durchgeführt bei 30 °C in einer Pufferlösung aus  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $K_2SO_4$ ,  $0.0005 \text{ mol L}^{-1}$  Tricin,  $0.0005 \text{ mol L}^{-1}$   $Na_2HPO_4$ ,  $0.0002 \text{ mol L}^{-1}$   $MgSO_4$ , pH = 7.4, in einer Meßzelle mit einem Silberstab als Gegen- und einer Ag/AgCl (ges. KCl)-Referenzelektrode mit einem Autolab-Instrument (ECO Chemie) und GPES3-Software. ATP wurde aus einer Stammlösung von Adenosin-5'-triphosphorsäure-Dinatriumsalz ( $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  mit NaOH eingestellt auf pH = 7.4) dosiert. Vorschubgeschwindigkeit und Potentialbereich in der CV betrug  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  bzw. 0.3 bis  $-0.2 \text{ V}$ . Frequenz und Potentialbereich in der SWV betrug 80 Hz bzw. 0.3 bis  $-0.8 \text{ V}$ . Potentialpulse in der CA wurden bei 0.2 und  $-0.7 \text{ V}$  angelegt, die Dauer der Potentialpulse betrug 0.07 s und die Dauer der einzelnen Strommessungen (current sampling) 0.0001 s.

Die SPRS-Untersuchung erfolgte in der Kretschmann-Konfiguration [19] mit dem Licht eines HeNe-Lasers ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ).

Eingegangen am 18. März,  
veränderte Fassung am 23. Mai 1995 [Z 7810]

**Stichworte:** ATPase · Elektrochemie · Enzyme · Lipidfilme · Membranproteine

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1991.
- [2] G. Puu, I. Gustafson, P.-A. Ohlsson, G. Olofsson, A. Sellström in *Progress in Membrane Technology* (Hrsg.: J. C. Gomez-Fernandez, D. Chapman, L. Rakker), Birkhäuser, Basel, 1991, S. 279.
- [3] M. Kühner, R. Tampe, E. Sackmann, *Biophys. J.* **1994**, *67*, 217.
- [4] J. Spinke, J. Yang, H. Wolf, M. Liley, H. Ringsdorf, W. Knoll, *Biophys. J.* **1992**, *63*, 1667.
- [5] C. Erdelen, L. Häußling, R. Naumann, H. Ringsdorf, H. Wolf, J. Yang, M. Liley, J. Spinke, W. Knoll, *Langmuir* **1994**, *10*, 1246.
- [6] H. Lang, C. Duschl, H. Vogel, *Langmuir* **1994**, *10*, 197.
- [7] H. Lang, B. Koenig, H. Vogel, WO-B 93/21528, 1992.
- [8] U. Rothe, H. Aurich, *Biotech. Appl. Biochem.* **1988**, *11*, 18.
- [9] J. D. Lear, Z. R. Wassermann, W. D. DeGrado, *Science* **1988**, *240*, 1179.
- [10] E. P. Enriquez, E. T. Samuelski, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *255*, 423.
- [11] E. J. Boekema, P. Fromme, P. Gräber, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1031.
- [12] G. Schmidt, P. Gräber, *Z. Naturforsch. C* **1987**, *42*, 231.
- [13] Y. Moriyama, A. Iwamoto, H. Hanada, M. Maeda, M. Futai, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 22141.
- [14] R. McCarthy, E. C. Racker, *J. Biol. Chem.* **1967**, *242*, 3435.
- [15] U. Junesch, P. Gräber, *Biochim. Biophys. Acta* **1987**, *893*, 275.
- [16] A. Jonczyk, J. Meienhofer, *Peptides Proc. Am. Pept. Symp.* **1983**, *8th*, 73–77.
- [17] C. D. Chang, A. M. Felix, M. H. Jimenez, J. Meienhofer, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1980**, *15*, 485.
- [18] P. Richard, J.-L. Rigaud, P. Gräber, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *193*, 921.
- [19] E. Kretschmann, *Z. Phys.* **1971**, *241*, 313.

## Ein neuartiger zweikerniger Cobalt-Sauerstoff-Komplex – eine Stufe auf dem Weg zur Sauerstoffaktivierung\*\*

Olivia M. Reinaud, Glenn P. A. Yap,  
Arnold L. Rheingold und Klaus H. Theopold\*

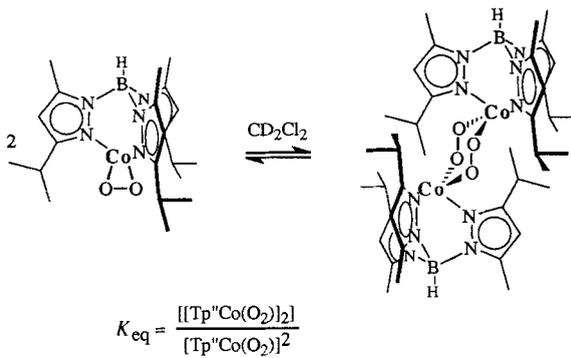
Die „Aktivierung“ von Sauerstoff durch dessen Koordination an Übergangsmetalle ist ein aktuelles Thema der chemischen Forschung<sup>[1]</sup>. Die Synthese und Charakterisierung neuer Sauerstoffkomplexe (Komplexe mit  $O_2$ -,  $O_2^-$ - oder  $O_2^{2-}$ -Liganden) ist daher ein Beitrag zur Suche nach katalytischen Oxidationen, die Luft als umweltverträgliches Oxidationsmittel nutzen<sup>[2]</sup>. Derartige Komplexe können auch als Modell für aktive Zentren von Biomolekülen dienen, die Transport und Umsetzung von Sauerstoff in lebenden Organismen ermöglichen. Wir beschreiben hier die Synthese eines Sauerstoffcobaltkomplexes mit einem bisher unbekanntem Strukturmotiv. Das Cobaltatom ist in ein sterisch anspruchsvolles Tris(pyrazolyl)borat eingebunden<sup>[3]</sup>, eine Klasse von Liganden, die zur Stabilisierung ungewöhnlicher Koordinationsweisen von Sauerstoffliganden neigen<sup>[4]</sup>.

Wie schon früher beschrieben, lieferte die Reaktion von pulverförmigem  $[Tp''Co(CO)]$  ( $Tp'' = \text{Hydrotris(3-isopropyl-5-methylpyrazolyl)borat}$ ) mit einem Überschuß an  $O_2$ -Gas den Sauerstoffkomplex  $[Tp''Co(O_2)]$ <sup>[5]</sup>. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindung zeigten, daß es sich hierbei zweifellos um ein Analogon des strukturell charakterisierten Komplexes  $[Tp'Co(O_2)]$  ( $Tp' = \text{Hydrotris(3-tert-butyl-5-methylpyrazolyl)borat}$ ) handelt<sup>[4b]</sup>, dem ersten Komplex mit einem symmetrisch side-on-gebundenen Superoxidoliganden. Im Gegensatz zum sehr beständigen  $Tp'$ -Komplex zerfiel das sterisch weniger gehinderte  $[Tp''Co(O_2)]$  in Lösung bei Raumtemperatur, wobei  $[Tp''Co(\mu-O_2)CoTp'']$  als Zwischenstufe auftrat, und schließlich ein Wasserstoffatom vom Liganden abstrahiert wurde; unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$  war  $[Tp''Co(O_2)]$  über Stunden stabil. Bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommene NMR-Spektren offenbarten noch einen weiteren Unterschied zu  $[Tp'Co(O_2)]$ . Kühlt man eine  $CD_2Cl_2$ -Lösung des  $Tp''$ -Komplexes stetig ab, so werden die fünf isotropisch verschobenen  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzsignale von paramagnetischem  $[Tp''Co(O_2)]$  durch eine Gruppe von Signalen im Bereich  $\delta = 0-10$  ersetzt, ein Hinweis auf das Entstehen einer diamagnetischen Verbindung. Diese spektroskopischen Veränderungen waren reversibel, und sie wurden von Farbänderungen begleitet; während die Lösung bei 270 K braun ist (auch für eine Lösung von  $[Tp'Co(O_2)]$  charakteristisch), erfolgt beim Kühlen auf 220 K ein Farbumschlag zu grün. Gleichartige Farbenwechsel wurden auch in Toluol, THF und Acetonitril beobachtet. Bei höheren Konzentrationen von  $[Tp''Co(O_2)]$  nahm der Anteil des diamagnetischen Komplexes zu. Aufgrund dieser Beobachtungen schlagen wir das Vorliegen eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts (Schema 1) zur Erklärung der spektroskopischen Veränderungen vor.

\*] Prof. Dr. K. H. Theopold, Dr. G. P. A. Yap, Prof. Dr. A. L. Rheingold  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Center for Catalytic Science and Technology  
University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)  
Telefax: Int. + 302/831-6335  
E-mail: theopold@strauss.udel.edu

Dr. O. M. Reinaud  
Laboratoire de Recherches Organiques de l'ESPCI associé au CNRS  
10 rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

\*\*] Diese Arbeit wurde durch das US Department of Energy (ER14273) sowie durch den CNRS und die NATO gefördert.



Schema 1. Das Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem  $[TpCo(O_2)]$ .

Beim Kühlen einer konzentrierten Lösung von  $[TpCo(O_2)]$  in Acetonitril auf  $-30^\circ C$  entstanden grüne Kristalle von  $\{[TpCo(O_2)]_2 \cdot 2CH_3CN\}$ , die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren; der Zweikernkomplex ist offenbar in diesem Solvens viel weniger löslich und kristallisiert bevorzugt aus. Die Molekülstruktur mit kristallographischer Inversionssymmetrie ist in Abbildung 1 gezeigt<sup>161</sup>. Jedes Cobaltatom ist an drei

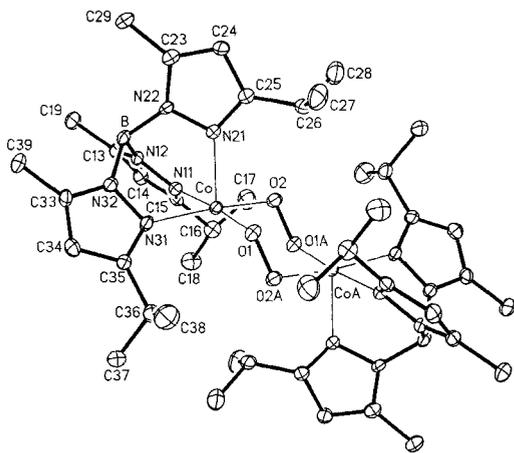


Abb. 1. Die Molekülstruktur von  $\{[TpCo(O_2)_2]_2 \cdot 2CH_3CN\}$  im Kristall; die Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $[\circ]$ : Co-O(1) 1.836(3), Co-O(2) 1.839(4), Co-N(11) 2.056(4), Co-N(21) 2.107(4), Co-N(31) 2.070(4), O(1)-O(2A) 1.354(5), Co-Co(A) 3.50; O(1)-Co-O(2) 88.8(2), Co-O(1)-O(2A) 110.4(3), Co-O(2)-O(1A) 110.9(3), O(1)-Co-N(11) 174.3(2), O(1)-Co-N(21) 95.5(2), O(1)-Co-N(31) 91.6(2), N(11)-Co-N(21) 89.8(2), N(11)-Co-N(31) 86.3(2), N(21)-Co-N(31) 90.9(2).

Stickstoffatome eines  $Tp$ -Liganden und an zwei Sauerstoffatome gebunden; der Koordinationspolyeder des Metallzentrums kommt einer idealen quadratischen Pyramide sehr nahe. Der Komplex enthält zwei Sauerstoffmoleküle ( $O_2$ ), von denen jedes die beiden Cobaltatome  $trans-\mu-\eta^1:\eta^1$ -koordinierend überbrückt; der so gebildete  $Co_2O_4$ -Ring liegt in der Sesselform vor. Dieses Strukturelement ist unseres Wissens einzigartig in der Koordinationschemie von  $O_2$ . Der O-O-Abstand von 1.354(5) Å liegt zwischen den Erwartungsbereichen von  $\mu$ -Superoxido- (1.24–1.32 Å) oder  $\mu$ -Peroxo-liganden (1.28–1.53 Å)<sup>171</sup>. Die Co-N-Bindungslängen (mittlerer Co-N-Abstand beträgt 2.08 Å) sind jedoch für an  $Co^{II}$ -Zentren gebundene Tris(pyrazolyl)borat-Gruppen charakteristisch. Darüber hinaus sind fünf-fach koordinierte  $Co^{III}$ -Komplexe sehr selten<sup>181</sup>, und uns ist kein stabiler  $Co^{III}$ -Komplex mit einem dieser sterisch anspruchsvollen  $Tp$ -Liganden bekannt. Daher glauben wir, daß die Struktur-

daten mit einer Beschreibung von  $\{[TpCo(O_2)_2]_2\}$  als  $Co^{II}$ -Superoxidokomplex in Einklang sind.

Thermochemische Parameter für die Wechselwirkung zwischen  $O_2$  und Übergangsmetallen sind wertvoll, und daher haben wir die Temperaturabhängigkeit des obengenannten Monomer/Dimer-Gleichgewichts ermittelt. Die relativen Konzentrationen von  $[TpCo(O_2)]$  und  $\{[TpCo(O_2)_2]_2\}$  wurden durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie über den Temperaturbereich 220–260 K bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in Form eines van't-Hoff-Graphs ist in Abbildung 2 gezeigt; daraus wurden die thermochemischen Parameter  $\Delta H = -14.5(5) \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S = -60(3) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  abgeleitet. Da die Reaktion vom Monomer zum Dimer der Öffnung zweier gespannter  $CoO_2$ -Ringe und der Bildung eines sechsgliedrigen Rings entspricht, liefert die Reaktionsenthalpie ein Maß für die Spannungsenergie pro Dreiring von ca.  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Wir haben auch die magnetische Suszeptibilität von  $[TpCo(O_2)]/\{[TpCo(O_2)_2]_2\}$ -Lösungen bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe der Evans-Methode gemessen<sup>191</sup>. Bei 270 K ist nur monomeres  $[TpCo(O_2)]$  NMR-spektroskopisch nachweisbar, und das effektive magnetische Moment beträgt  $3.3(1) \mu_B$ . Dieser Wert entspricht dem bei Raumtemperatur für  $[TpCo(O_2)]$  im festen Zustand gemessenen<sup>151</sup>; er ist mit zwei ungepaarten Elektronen ( $S = 1$ ), die durch starke antiferromagnetische Kopplung eines  $Co^{II}$ -Ions ( $S = 3/2$ ) mit dem Superoxidoliganden zustandekommen, in Einklang. Wird die Lösung gekühlt, fällt das magnetische Moment schnell, wobei gleichzeitig die NMR-Signale des Dimers auftreten. Obwohl diese Messungen nicht auf Temperaturen ausgedehnt werden konnten, bei denen der Cobaltkomplex ausschließlich in der dimeren Form vorliegt, so deutet die Extrapolation der magnetischen Daten doch auf diamagnetische Eigenschaften für das Dimer  $\{[TpCo(O_2)_2]_2\}$  hin. Die scharfen Resonanzsignale, die Abwesenheit isotropischer Verschiebungen und das Fehlen einer merklichen Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen des Zweikernkomplexes waren weitere Indizien für diese Annahme<sup>101</sup>. Der Co-Co-Abstand von 3.50 Å schließt eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung aus; stattdessen schlagen wir vor, daß der Diamagnetismus von  $\{[TpCo(O_2)_2]_2\}$  von einer starken antiferromagnetischen Kopplung zwischen den  $Co^{II}$ -Ionen im Low-spin-Zustand ( $S = 1/2$ ) und den benachbarten Superoxidoliganden ( $S = 1/2$ ) verursacht wird.

Interessanterweise ist dimeres  $\{[TpCo(O_2)_2]_2\}$  thermisch weniger beständig als monomeres  $[TpCo(O_2)]$ . Während das Monomer im Festzustand bei Raumtemperatur völlig stabil ist, zersetzen sich die grünen Kristalle des Zweikernkomplexes bei dieser Temperatur schnell, wobei ein Gas ( $O_2$ ?) und ein rosafar-

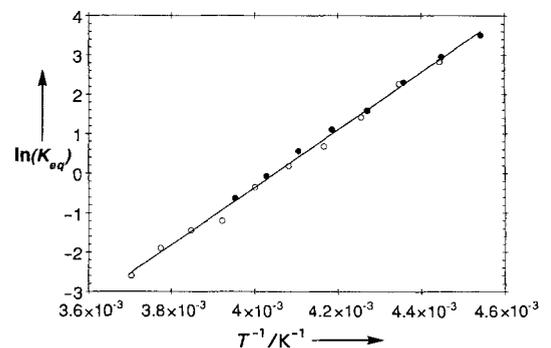


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}$  (siehe Schema 1).  $\circ$ :  $[Co] = 0.033 \text{ M}$ ,  $\bullet$ :  $[Co] = 0.40 \text{ M}$  in  $CD_2Cl_2$  bei  $25^\circ C$ . Resultate der van't-Hoff-Analyse:  $\Delta H = -14.5(5) \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = -60(3) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

bener Feststoff entstehen, der den Zersetzungsprodukten von  $[\text{Tp}^{\text{Co}}(\mu\text{-O}_2)\text{CoTp}^{\text{Co}}]$  sehr ähnelt. Diese Beobachtungen legen nahe, daß  $[\{\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)\}_2]$  auch eine Zwischenstufe beim Lösen von  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]$  sein könnte. Sein Auftreten, gefolgt von der Abspaltung eines der beiden  $\text{O}_2$ -Moleküle, bietet einen einfachen Reaktionsmechanismus für die Bildung von  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\mu\text{-O}_2)\text{CoTp}^{\text{Co}}]$  an. Die Abspaltung von  $\text{O}_2$  aus monomerem  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]$  in einem vorgelagerten Gleichgewicht, gefolgt vom Abfangen der koordinativ ungesättigten  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}]$ -Einheit durch  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]$  ist weniger wahrscheinlich. Der erste Reaktionsablauf erklärt auch den überraschenden Unterschied in der Reaktivität von  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]$  und dem sterisch stärker abgeschirmten  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]_2$ , da die dimere Form des letzteren offensichtlich viel weniger zugänglich ist. Dieser Reaktionsweg mag in der Tat die einzig erfolgversprechende Grundlage für das Design eines katalytischen Systems zur  $\text{O}_2$ -Aktivierung sein, das von der gleichzeitigen Bindung eines  $\text{O}_2$ -Moleküls an zwei Metallatome in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{O}_2$  abhängt.

### Experimentelles

$[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]$ : Eine analysenreine Probe von  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{CO})]$  (500 mg, 1.07 mmol) wurde in einem Handschuhkasten zu einem feinen Pulver zerrieben. Das Pulver wurde in eine Glasampulle gefüllt, die anschließend für 2 h evakuiert wurde, um alle Lösungsmittelreste zu entfernen. Nach Einlassen von wasserfreiem Sauerstoff bei 0.8 atm ändert sich die Farbe des Pulvers schnell (innerhalb einer Minute) von grün nach braun; die Reaktion wurde 2 h lang fortgesetzt. Um eine quantitative Umsetzung sicherzustellen, wurden noch zwei Cyclen, bestehend aus Evakuierung und Sauerstoffbehandlung, durchgeführt. Der quantitativ erhaltene Feststoff war reines  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]$ .

$[\{\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)\}_2]$ : Einkristalle von  $[\{\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)\}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$  wurden durch 2 d Kühlen einer Lösung von  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]$  (50 mg) in 1 mL MeCN auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Die Mutterlauge wurde abpipettiert und kaltes Öl zugegeben, um die Kristalle einzuhüllen und vor Luftwirkung während der Röntgenstrukturuntersuchung zu schützen. Ein Kristall mit den Ausmaßen  $0.36 \times 0.38 \times 0.38$  mm wurde auf einem Siemens-P4-Diffraktometer bei 222 K montiert, und von 4917 gemessenen Reflexen wurden 3033 als beobachtet eingestuft ( $R > 4.0\sigma(F)$ ). Die Struktur wurde mit direkten Methoden mit Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmen gelöst.

Eingegangen am 27. April 1995 [Z 7935]

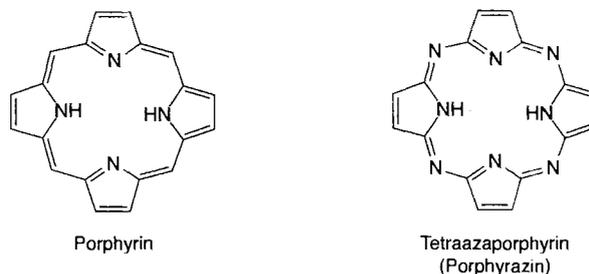
**Stichworte:** Cobaltverbindungen · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Superoxide · Tris(pyrazolyl)borat

- [1] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981; b) *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals* (Hrsg.: A. E. Martell, D. T. Sawyer), Plenum, New York, 1988; c) *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation*, (Stud. Surf. Sci. Catal. 1991, 66).
- [2] *Metal-Dioxygen Complexes: A Perspective* (Chem. Rev. 1994, 94, 597).
- [3] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 1993, 93, 943.
- [4] a) M. J. Baldwin, D. E. Root, J. E. Pate, K. Fujisawa, N. Kitajima, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10421; b) J. W. Egan, Jr., B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *ibid.* 1990, 112, 2445; c) K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *ibid.* 1994, 116, 12079.
- [5] O. M. Reinaud, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6979.
- [6]  $[\text{Tp}^{\text{Co}}\text{Co}(\text{O}_2)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ : monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 12.256(6)$ ,  $b = 13.868(4)$ ,  $c = 16.463(6)$  Å,  $\beta = 96.35(3)^\circ$ ,  $V = 3005(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0563$ ,  $R_w = 0.0680$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59113 angefordert werden.
- [7] R. R. Conry, K. D. Karlin in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, 1994, S. 1036.
- [8] a) L. G. Marzili, M. F. Summers, N. Bresciani-Pahor, E. Zangrando, J.-P. Charland, L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6880; b) S. Bruckner, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* 1969, 3, 308.
- [9] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1959, 2003; b) D. Ostfeld, I. A. Cohen, *J. Chem. Ed.* 1972, 49, 829; c) S. K. Sur, *J. Magnet. Res.* 1989, 82, 169.
- [10] I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin, Menlo Park, CA, 1986, S. 19.

## Octathioporphyrazin-Kronenether: ein achtkerniger $\text{Ag}^+$ -Komplex mit Koordination der Ionen in *meso*-Taschen\*\*

John W. Sibert, Steven J. Lange, Charlotte L. Stern,  
A. G. M. Barrett\* und Brian M. Hoffman\*

Ersetzt man die *meso*-CH-Einheiten in Porphyrinen durch isoelektronische N-Atome, so gelangt man zu den verwandten Porphyrzinen (Tetraazaporphyrinen, Schema 1)<sup>[1]</sup>. Dieser Austausch beeinflusst bekanntermaßen die Bindung zu Metall-Ionen im zentralen Hohlraum<sup>[2]</sup>. Es wurde dagegen kaum beachtet, daß die *meso*-N-Atome wegen ihrer freien Elektronen-



Schema 1.

paare, die in der Ebene des Makrocyclus liegen und nach außen weisen, weitere Metall-Ionen an der Peripherie des Makrocyclus koordinieren können. Wir haben vor kurzem über die Struktur einer Verbindung, ein peripher metalliertes Porphyrzinoctathiolat, berichtet, bei der erstmals ein derartiges Verhalten festgestellt wurde. Dabei kann jedes *meso*-N-Atom mit den zwei benachbarten peripheren S-Atomen als dreizähliger „*meso*-Taschen“-Ligand ein Dialkylzinnmolekül binden<sup>[3]</sup>. Angesichts des hohen Koordinationsvermögens der Thiolato-Atome konnte man nicht notwendigerweise auf einen wesentlichen Bindungsbeitrag der *meso*-N-Atome schließen. Daß dieser tatsächlich recht hoch ist, zeigen wir hier am Beispiel eines Octakis-(alkylthio)tetraazaporphyrins mit vier Kronenethereinheiten, in dem die Kronenether und die *meso*-Taschen bemerkenswerterweise insgesamt acht Silber(I)-Ionen peripher binden<sup>[4]</sup>.

Wir<sup>[5]</sup> und andere<sup>[6]</sup> berichteten über die Synthese und Koordinationschemie von Kronenethern wie **1** und **2**, die sich vom Dithiomaleonitril herleiten (Schema 2). Wegen des gleichzeitigen Vorliegens weicher S- und harter O-Donoren sind diese Kronenether besonders befähigt, Ionen schwerer Metalle zu koordinieren. Endocyclische Komplexe von  $\text{HgCl}_2$ <sup>[5a]</sup> und  $\text{Ag}^+$ <sup>[5b]</sup> sowie exocyclische Komplexe von  $\text{PdX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[6a]</sup> sind bereits bekannt. Die Liganden **1** und **2** dienen auch als direkte Vorstufen von Octakis-(alkylthio)tetraazaporphyrin-Kronenethern<sup>[4, 7]</sup>. So wurden diese durch die bereits beschriebene Cyclisierung der

[\*] Prof. Dr. A. G. M. Barrett  
Department of Chemistry  
Imperial College of Science, Technology and Medicine  
South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 44/7159-45805  
E-mail: barrett@ic.ac.uk

Prof. Dr. B. M. Hoffman, Dr. J. W. Sibert, S. J. Lange, C. L. Stern  
Department of Chemistry, Northwestern University  
Evanston, IL 60208 (USA)  
Telefax: Int. + 708/491-7713  
E-mail: bmh@mercury.chem.nwu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9408561) unterstützt.