

bener Feststoff entstehen, der den Zersetzungspunkten von $[Tp^{\prime\prime}Co(\mu-O_2)CoTp^{\prime\prime}]$ sehr ähnelt. Diese Beobachtungen legen nahe, daß $\{[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]_2\}$ auch eine Zwischenstufe beim Lösen von $[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]$ sein könnte. Sein Auftreten, gefolgt von der Abspaltung eines der beiden O_2 -Moleküle, bietet einen einfachen Reaktionsmechanismus für die Bildung von $[Tp^{\prime\prime}Co(\mu-O_2)CoTp^{\prime\prime}]$ an. Die Abspaltung von O_2 aus monomerem $[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]$ in einem vorgelagerten Gleichgewicht, gefolgt vom Ablösen der koordinativ ungesättigten $[Tp^{\prime\prime}Co]$ -Einheit durch $[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]$ ist weniger wahrscheinlich. Der erste Reaktionsablauf erklärt auch den überraschenden Unterschied in der Reaktivität von $[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]$ und dem sterisch stärker abgeschirmten $[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]$, da die dimere Form des letzteren offensichtlich viel weniger zugänglich ist. Dieser Reaktionsweg mag in der Tat die einzige erfolgversprechende Grundlage für das Design eines katalytischen Systems zur O_2 -Aktivierung sein, das von der gleichzeitigen Bindung eines O_2 -Moleküls an zwei Metallatome in Gegenwart eines Überschusses an O_2 abhängt.

Experimentelles

$[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]$: Eine analysenreine Probe von $[Tp^{\prime\prime}Co(CO)]$ (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 Cycles, bestehend aus Evakuierung und Sauerstoffbehandlung, durchgeführt. Der quantitativ erhaltene Feststoff war reines $[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]$.

$\{[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]_2\}$: Einkristalle von $\{[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]_2 \cdot 2CH_3CN\}$ wurden durch 2 d Kühlen einer Lösung von $[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]$ (50 mg) in 1 mL MeCN auf -30°C erhalten. Die Mutterlauge wurde abpipettiert und kaltes Öl zugegeben, um die Kristalle einzuhüllen und vor Lufteinwirkung 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 ($F > 4.0\sigma(F)$). Die Struktur wurde mit direkten Methoden mit Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmen gelöst.

Eingegangen am 27. April 1995 [Z 7935]

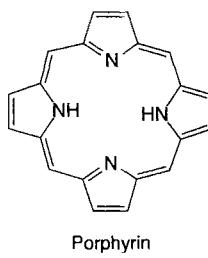
Stichworte: Cobaltverbindungen · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Superoxide · Tris(pyrazolyl)borat

- [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] $[Tp^{\prime\prime}Co(O_2)]_2 \cdot 2CH_3CN$: 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 3 , $Z = 2$, $R = 0.0563$, $R_w = 0.0680$. 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. Zangrandi, 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.

Octathioporphyrin-Kronenether: ein achtkerniger Ag^I-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 Porphyrazinen (Tetraazaporphyrinen, Schema 1)^[11]. Dieser Austausch beeinflußt bekanntermaßen die Bindung zu Metall-Ionen im zentralen Hohlraum^[12]. 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 Porphyrzin-octa-thiolat, berichtet, bei der erstmals ein derartiges Verhalten festgestellt wurde. Dabei kann jedes *meso*-N-Atom mit den zwei benachbarten peripheren S-Atomen als dreizähniger „*meso*-Taschen“-Ligand ein Dialkylzinnmolekül binden^[3]. 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 Kronenether-Einheiten, in dem die Kronenether und die *meso*-Taschen bemerkenswerterweise insgesamt acht Silber(I)-Ionen peripher binden^[4].

Wir^[5] und andere^[6] 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 $HgCl_2$ ^[5a] und Ag^+ ^[5b] sowie exocyclische Komplexe von PdX_2 ($X = Cl, Br$)^[6a] sind bereits bekannt. Die Liganden **1** und **2** dienen auch als direkte Vorstufen von Octakis(alkylthio)tetraazaporphyrin-Kronenethern^[4, 7]. 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

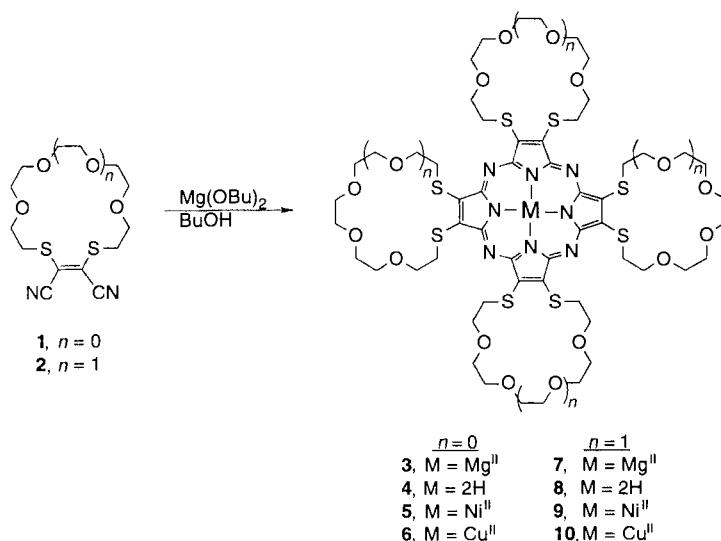
Department of Chemistry, Northwestern University

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.



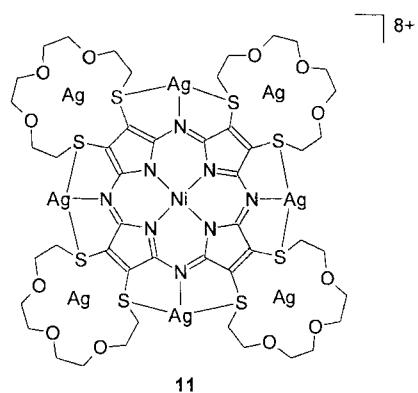
Schema 2. Synthese der Porphyrazin-Kronenether 3–10.

entsprechenden Dithiomaleonitril-Kronenether am Mg^{II} -Templat hergestellt (Schema 2)^[18]. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Linstead und Mitarbeitern zur Synthese von Octamethyltetraazaporphyrin^[19] erzielten wir für die Mg^{II} -Porphyrazine 3 und 7 die besten Ausbeuten (ca. 35%) mit Butanol als Lösungsmittel. Van Nostrum et al. gaben für eine ähnliche Synthese von 3 und 7 in Propanol Ausbeuten von 20–22 % an^[7]. Die metallfreien Porphyrazine 4 und 8 wurden aus den Mg -Porphyrazinen mit Trifluoressigsäure erhalten. Durch die anschließende Reaktion mit $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ oder $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in Chlorbenzol/DMF (5/1) waren die entsprechenden zentralmetallierten Porphyrazine 5 und 9 bzw. 6 und 10 in quantitativen Ausbeuten zugänglich (Tabelle 1).

Die Bindung von Ag^{I} , HgCl_2 , CdCl_2 und Pb^{II} an die Peripherie von in Chloroform/Methanol (3/1) gelöstem 5 wurden zunächst UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Bei der Umsetzung mit HgCl_2 und CdCl_2 fielen schwerlösliche Verbindungen aus, die nicht gut gereinigt werden konnten. Mit Pb^{II} erhielten wir keinen Hinweis auf eine Komplexierung. Bei der Zugabe von AgBF_4 in großem Überschuß trat dagegen eine leicht verfolgbare, deutliche Farbänderung von blau nach grünblau auf^[10]. Das

Spektrum der Ausgangsverbindung 5 weist starke $\pi-\pi^*$ -Banden bei 326 und 672 nm sowie einen $n-\pi^*$ -Übergang bei 485 nm auf, der auf die peripheren S-Atome zurückzuführen ist^[11]. Nach Zugabe der Ag^{I} -Ionen fehlt die Bande bei 485 nm, und die nicht-verschobenen $\pi-\pi^*$ -Banden sind schärfer. Das Fehlen der $n-\pi^*$ -Bande weist darauf hin, daß die Ag^{I} -Ionen von den peripheren S-Donoren koordiniert werden. Die Veränderungen der beiden $\pi-\pi^*$ -Übergänge sind anders als beim *meso*-koordinierten Zinnaddukt des Porphyrizinoctathiolats nur gering. Beim Zinnaddukt ist die Soret-Bande infolge der Stabilisierung des a_{1u} -Molekülorbitals durch die Koordination an die *meso*-N-Atome außerhalb des sichtbaren Bereiches. Demnach scheint 5 in Lösung Ag^{I} -Ionen lediglich über die Kronenetherbrücken und nicht über die *meso*-N-Atome zu koordinieren.

Durch langsames Einengen einer Lösung von 5 und AgBF_4 im Überschuß in Chloroform/Methanol im Dunkeln wurde der Komplex [11 · 8 BF_4^-] in Form blauer, rot reflektierender Kristalle erhalten, die in zwei Morphologien anfallen (Nadeln und Würfel). Beide Kristalltypen enthalten pro Porphyrizinmolekül mehr als acht Silber-Ionen. Wenn nur acht oder weniger Äquivalente AgBF_4 zugegeben wurden, erhielten wir kein kristallines Produkt.



Durch röntgenographische Studien mit [11 · 8 BF_4^-]^[12, 13] wurde erstmals die Struktur eines porphyrinartigen Kronenether-Makrocyclus charakterisiert, bei dem Metall-Ionen in die Kronen eingebaut sind, und weitaus interessantere Bindungs-

Tabelle 1. Elementaranalytische, spektroskopische (UV/Vis, $^1\text{H-NMR}$) sowie massenspektrometrische (HR-FAB-MS) Daten von 4–6, 8–10 und [11 · 8 BF_4^-].

Verbindung	Elementaranalyse [%] [a]			λ_{max} [nm] [b]	δ [c]	m/z [a]
	C	H	N		CH_2O	
4	48.14 (47.91)	5.69 (5.53)	8.90 (9.32)	346, 502, 644, 716	3.54 (32 H, m) 3.93 (16 H, t)	4.21 (16 H, t) (1203.264)
5	44.89 (45.13) [d]	5.13 (5.21)	8.90 (8.78)	326, 485, 672	3.58 (32 H, m) 3.94 (16 H, t)	4.20 (16 H, t) (1259.184)
6	43.94 (44.96) [d]	4.62 (5.19)	7.88 (8.74)	348, 498, 676		1264.182 (1264.178)
8	48.20 (48.75)	6.05 (6.00)	7.86 (8.13)	356, 504, 643, 716	3.62 (48 H, m) 4.01 (16 H, t)	4.31 (16 H, t) (1379.369)
9	46.38 (46.85)	5.57 (5.62)	7.69 (7.81)	324, 342 (sh), 486, 671	3.61 (48 H, m) 3.94 (16 H, t)	4.19 (16 H, t) (1435.294)
10	46.21 (46.69)	5.84 (5.60)	7.57 (7.78)	356, 495, 614 (sh), 672		1440.275 (1440.283)
11	19.36 (19.50) [e]	2.48 (2.57)	3.69 (3.25)	333, 605 (sh), 664		

[a] Berechnete Werte in Klammern. [b] 4–6, 8–10: in Chloroform; [11 · 8 BF_4^-]: in Methanol. [c] Die chemischen Verschiebungen der inneren NH-Protonen von 4 und 8 betragen $\delta = -2.31$ bzw. -2.18 . [d] Elementaranalyse des Monohydrats. [e] Die analytischen und kristallographischen Daten beider kristalliner Formen von [11 · 8 BF_4^-] stimmen mit zehn Ag^{I} -Ionen, von denen acht direkt an das Porphyrzin gebunden sind, sowie vier Wassermolekülen pro Makrocyclusmolekül überein.

verhältnisse enthüllt, als nach dem Verhalten in Lösung erwartet werden konnte. So sind beim nadelförmigen Kristall^[12] nicht vier, sondern acht Ag^I-Ionen an die Außenseite des Porphyrazins gebunden (Abb. 1)^[14]. Vier Ag^I-Ionen werden endocyclic von den Kronenetherseinheiten koordiniert, was mit unseren Rückschlüssen aus den optischen Spektren der Lösung übereinstimmt. Vier weitere Ag^I-Ionen befinden sich, durch je zwei peripher Thioether-S- und ein meso-N-Atom dreifach koordiniert, in den meso-Taschen; die Koordinationssphäre dieser Ag^I-Ionen wird durch O-Atome des Lösungsmittels vervollständigt. Da uns jeder Hinweis auf eine solche meso-Koordination in Lösung fehlt, gehen wir davon aus, daß die Bindung von Ag^I an die Kronenetherseinheiten von **5** im Vergleich dazu bevorzugt ist.

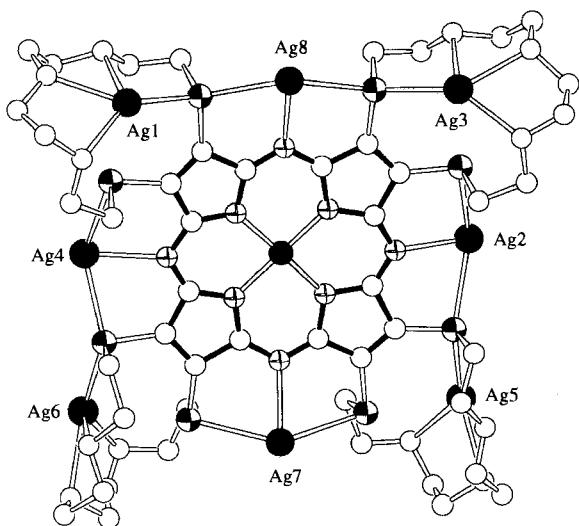


Abb. 1. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur des Porphyrazinkations **11** im Kristall. alle weiteren Atome des Komplexes **[11 · 8BF₄]** wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Jedes der vier Ag^I-Ionen in den Kronenethern wird durch ein S-Atom (Abstände im Mittel 2.55(1) Å; Bereich 2.50(1)–2.60(1) Å) und alle drei O-Atome des Makrocyclus (Mittelwert 2.52(3) Å; Bereich 2.39(3)–2.69(3) Å) koordiniert (Abb. 2a). Zusätzlich liegt noch eine schwächere Wechselwirkung mit dem verbleibenden S-Donatoratom vor (Mittelwert 2.98(1) Å; Bereich 2.95(1)–3.04(1) Å). Die Ag-S- und Ag-O-Bindungslängen liegen somit im charakteristischen Bereich und ähneln denen in den verwandten Ag^I-Komplexen der makrocyclischen Liganden **1**, **2**^[5b] und 1,4-Dithia-7,10,13-trioxacyclopentadecan^[15]. Jedes der vier Ag^I-Ionen in den meso-Taschen ist unsymmetrisch an die beiden S-Donatoratome gebunden (Abb. 2b). Die kurzen Ag_{meso}-S-Bindungslängen betragen im Mittel 2.69(1) Å (Bereich 2.65(1)–2.74(1) Å) und die längeren im Mittel 2.81(1) Å (Be-

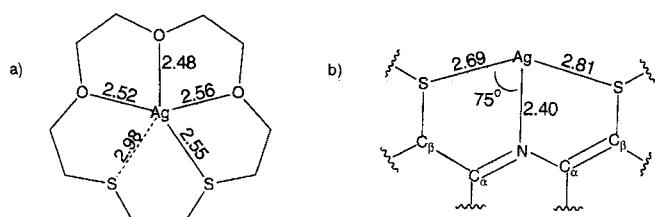


Abb. 2. Koordinationsgeometrie der Ag^I-Ionen in den Kronenetherseinheiten (a) und in den meso-Taschen (b) des Porphyrazinkations **11**; mittlere Bindungslängen in Å.

reich 2.71(1)–2.88(1) Å). Die Ag-N_{meso}-Bindungen sind mit im Mittel 2.40(3) Å (Bereich 2.37(3)–2.43(3) Å) nur geringfügig länger als bekannte Ag-N(Pyridin)-Abstände^[16].

Die Fähigkeit von S-substituierten Porphyrazinen, Metall-Ionen an zwei unterschiedlichen Bindungsstellen koordinieren zu können, beruht auf der Beweglichkeit der C_β-S-Bindung. Das läßt sich anhand des Abstandes zwischen den beiden S-Atomen an jeder Pyrroleinheit ermessen. Im zinnüberkappten Prophyrinazinoctathiolat, einem ausschließlich meso-koordinierten Komplex, beträgt der S-S-Abstand 3.74 Å. Dieser ist im nickelüberkappten Porphyrazinoctathiolat mit klassischer zweizähniger „Dithiolen“-Koordination eines Ni^{II}-Ions durch die beiden S-Atome an jedem Pyrrolring auf 3.25 Å verringert^[17]. Da 11 beide Bindungsarten im gleichen Molekül aufweist, sollten hier die S-S-Abstände zwischen diesen Werten liegen. Dies ist auch der Fall: Sie liegen zwischen 3.57 und 3.60 Å (im Mittel 3.58 Å) und sind damit ähnlich groß wie die im Octathiomethylporphyrazin ohne peripher koordinierte Metall-Ionen (S-S 3.53 Å)^[3b].

Wie am Beispiel des zinnüberkappten Porphyrazinoctathiolats erstmals zu sehen war, können Heteroatome an den C_β-Atomen des Pyrrolringes mit den meso-N-Atomen dreizähnige Bindungstaschen bilden, in denen Metall-Ionen leicht koordiniert werden können. Dies ist nach den obigen Befunden bei thiolat- und alkylthiosubstituierten Porphyrazinen gleichermaßen der Fall. Daher sind Porphyrazine nicht einfach als modifizierte Porphyrine, sondern als eine eigenständige Verbindungsklasse mit ungewöhnlichen Eigenschaften aufzufassen. Aus der Beschäftigung mit funktionalisierten Porphyrazinen sollte eine reichhaltige Koordinationschemie von Liganden mit meso-Taschen erwachsen.

Experimentelles

4: Eine Suspension aus 30 mg (1.23 mmol) Mg-Spänen in Butanol (8–10 mL) wurde mit etwas Iod (Initiator) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die gebildete Mg-Butanolat-Suspension wurde anschließend mit 1.0 g (3.3 mmol) festem **1** versetzt. Dabei schlug die Farbe der Lösung rasch nach gelb, dann grün und nach einigen Minuten schließlich nach blau um. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff 18 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel dann unter verminderter Druck abgedampft. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, filtriert und das Filtrat an Kieselgel (MeOH/CHCl₃, 1/20) chromatographiert. Das so erhaltene Mg-Porphyrzin **3** wurde ohne weitere Reinigung in reiner Trifluoressigsäure (10 mL) aufgenommen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach gab man die Lösung auf Eis und neutralisierte mit wässriger Ammoniaklösung. Der dabei erhaltenen Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser sowie Methanol gewaschen. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CH₃OH/CHCl₃, 3/100) erhielt man reines **4** in 35–40% Ausbeute (bezogen auf **1**) als blauen Feststoff. Das Porphyrzin **8** wurde analog aus dem Kronenether **2** erhalten.

5 (M = Ni) und 6 (M = Cu): Das 21H,23H-Porphyrzin **4** (150 mg) wurde in Gegenwart eines großen Überschusses an M(OAc)₂ (M = Ni, Cu) in Chlorbenzol/DMF (5/1; 10 mL) unter N₂ bei 100 °C 18 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt, der feste Rückstand in Methanol aufgenommen und anschließend filtriert. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (CH₃OH/CHCl₃, 3/100) wurde das Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Ausgehend von **8** wurden die Porphyrazine **9** und **10** analog hergestellt.

[**11 · 8BF₄**]: Eine Lösung von **5** (40 mg) in CHCl₃/MeOH (3/1; 50 mL) wurde bei Raumtemperatur mit AgBF₄ (> 10 Äquiv.) versetzt, wobei ein sofortiger Farbumschlag von blau nach grünblau eintrat. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels unter Lichtausschluß wurde [**11 · 8BF₄**] in Form blauer, rot reflektierender Kristalle erhalten.

Ein eingegangen am 2. Mai 1995 [Z 7952]

Stichworte: Koordination · Kronenether · Porphyrazine · Silberverbindungen

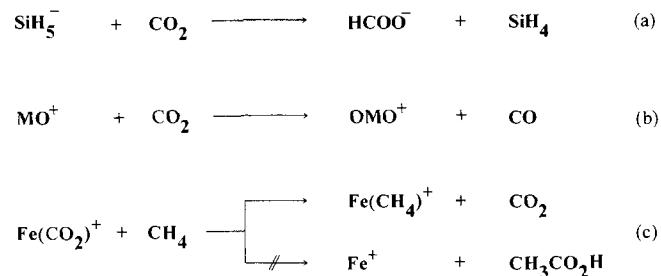
[1] *Phthalocyanines: Properties and Applications* (Hrsg.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH, New York, 1989.

[2] Siehe beispielsweise J. P. Fitzgerald, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, L. May, G. A. Brewer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2006.

[3] a) C. S. Velazquez, W. E. Broderick, M. Sabat, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7408; b) C. S. Velazquez, G. A. Fox, W. E.

- Broderick, K. A. Andersen, O. P. Anderson, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *ibid.* **1992**, *114*, 7416.
- [4] a) J. W. Sibert, S. J. Lange, C. Stern, B. M. Hoffman, A. G. M. Barrett, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc., 206th National Meeting* (Chicago, IL), **1993**, INOR 60; b) A. G. M. Barrett, Vortrag beim Macrocycles Group Meeting der Royal Society of Chemistry (UK), University of Warwick, Großbritannien, **1994**.
- [5] a) J. W. Sibert, S. J. Lange, C. Stern, B. M. Hoffman, A. G. M. Barrett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1751; b) J. W. Sibert, S. J. Lange, B. M. Hoffman, D. J. Williams, A. G. M. Barrett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2300.
- [6] a) H.-J. Holdt, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 477; b) H.-J. Holdt, J. Teller, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 249.
- [7] C. F. van Nostrum, F. B. G. Benneker, N. Veldman, A. L. Spek, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 109.
- [8] C. J. Schramm, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 383.
- [9] M. E. Baguley, H. France, R. P. Linstead, M. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3521.
- [10] Van Nostrum et al. beobachteten bei der Zugabe von bis zu 6 Äquiv. Ag⁺ zum Porphyrin Änderungen im sichtbaren Bereich des Spektrums von 7. Sie schreiben die Aufnahme von mehr als 4 Äquiv. Ag⁺ der Bildung eines dimeren Sandwichkomplexes zu, in dem sich die Metall-Ionen zwischen zwei Porphyrinazinmolekülen befinden^[7].
- [11] P. Doppelt, S. Huille, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 607.
- [12] Kristallstrukturdaten: triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 15.377(8)$ Å, $b = 17.685(6)$, $c = 19.002(7)$ Å, $\alpha = 104.94(3)$, $\beta = 95.57(4)$, $\gamma = 99.71(4)$ °, $V = 4867(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.161 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 4.20 \text{ cm}^{-1}$. Blauer, plättchenförmiger Kristall ($0.48 \times 0.14 \times 0.02$ mm), Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo_K-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å. Datensammlung: $T = 153$ K, $\omega\text{-}\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 45.9^\circ$, 14110 gemessene Reflexe, davon 13512 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.065$), 6424 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ verwendet. Die analytische Absorptionskorrektur ergab Transmissionsfaktoren zwischen 0.74 und 0.96; Lorentz und Polarisationskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Texsan 5.0). Die Ag-, Ni-, S- und O-Atome des Makrocyclus wurden anisotrop, alle weiteren Atome isotrop verfeinert. Die Positionen der Porphyrinazinatome und die periphere Koordination von acht Ag-Ionen stehen zweifelsfrei fest. Die maximale Restelektronendichte betrug $2.90 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.109$, $R_w = [(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)]^{1/2} = 0.136$, 632 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] Es wurden zusätzlich Kristalle mit kubischer Morphologie isoliert. Kristallstrukturdaten: kubisch, $a = b = c = 30.200(5)$ Å.
- [14] Weitere Ag⁺-Ionen, die nicht an Porphyrinazinmoleküle gebunden sind, liegen kokristallisiert im Gitter vor.
- [15] A. J. Blake, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1074.
- [16] Aktuelle Beispiele finden sich in: a) G. Smith, A. N. Reddy, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2425; b) S. O. Sommerer, B. L. Westcott, K. A. Abboud, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 48; c) H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, Y.-S. Ho, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 65.
- [17] C. S. Velazquez, T. F. Baumann, M. M. Olmstead, H. Hope, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9997.

nischen Chemie und der Biochemie haben in den vergangenen Jahren zu enormen Fortschritten auf dem Gebiet der CO₂-Aktivierung geführt^[2]. So wurden beispielsweise katalytische Systeme entwickelt, mit denen sich CO₂ effizient zu Ameisensäure hydrieren lässt, wenngleich bislang nur im Labormaßstab^[3]. Ein weitgehend ungelöstes Problem ist allerdings die Kupplung von CO₂ mit Alkanen RH zu den entsprechenden Carbonsäuren RCO₂H, was nicht zuletzt an der ungünstigen Energiebilanz dieser Reaktion liegt. So ist beispielsweise die Bildung von Essigsäure aus Kohlendioxid und Methan unter Standardbedingungen endergonisch und in der Gasphase sogar 9 kcal mol⁻¹ endotherm^[4]. Die Reaktion lässt sich nur durch Ausnutzen von Lösungsmittelleffekten oder durch Komplexierung der Reaktionspartner und Produkte an Metallzentren bewerkstelligen^[1]. Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase haben sich wiederholt als geeignet erwiesen, um die Elementarschritte metallorganischer Reaktionen zu untersuchen^[5]. Zur Reaktivität von CO₂ wurden bislang jedoch nur wenige Studien durchgeführt, von denen einige in Schema 1 aufgeführt sind.



Schema 1.

Anionen wie SiH₅⁻ können Kohlendioxid unter Hydridtransfer zu Formiat reduzieren [Schema 1, Reaktion (a)][6]. Für Kationen liegen entsprechende Ergebnisse nicht vor und sind auch kaum zu erwarten. Hingegen lässt sich CO₂ von „nackten“ Metallkationen M⁺ oder von kationischen Oxiden MO⁺ zu Kohlenmonoxid reduzieren [Reaktion (b)], wenn die Bindungsenthalpie der neu gebildeten M-O-Bindung 127 kcal mol⁻¹ übersteigt^[7]. Kürzlich gelang es Schwarz und Schwarz, den Komplex Fe(CO₂)⁺ zu isolieren und seine Eigenschaften zu untersuchen^[8a]. Leider verhält sich der Komplex gegenüber molekularem Wasserstoff gänzlich unreakтив, und mit Methan findet lediglich der langsame Austausch des CO₂-Liganden gegen CH₄ statt [Reaktion (c)]. Für die erhoffte Kupplung von CO₂ und CH₄ unter Bildung von Essigsäure gibt es keinerlei Anzeichen. Freilich ist dieses Ergebnis wenig überraschend, weil auch nacktes Fe⁺ in seinem Grundzustand keine exothermen Reaktionen mit Methan eingeht^[5a, b] und der schwach gebundene Ligand CO₂ die elektronische Struktur des Metalls kaum beeinflusst^[8b, c]. Jedoch könnte ein Metallkation, das sowohl mit Methan als auch mit Kohlendioxid reagiert, zu deren simultaner Aktivierung und mithin zu einer C-C-Kupplung in der Lage sein. Wie früher bereits gezeigt wurde, reagieren Kationen der dritten Übergangsreihe, Ta⁺, W⁺, Os⁺, Ir⁺ und Pt⁺, exotherm mit Methan zu den entsprechenden Carbenkomplexen MCH₂⁺, wobei molekularer Wasserstoff freigesetzt wird^[9]. Von diesen Metallen sind lediglich für Ta⁺ und W⁺ die Metalloxidbindungen M⁺-O stark genug für eine exotherme Reduktion von CO₂^[4]. So entsteht aus W⁺ in Gegenwart von CO₂ zuerst das Monoxid WO⁺ und als Folgeprodukt WO₂⁺^[9d]. Nackte Ta⁺-Ionen sind hochreaktiv und aktivieren selbst reaktionsträge Moleküle wie O₂^[10a], NH₃^[10b], Benzol^[10c] und SF₆^[10d]. Die Reaktion von Ta⁺ mit CO₂ ist bislang noch nicht untersucht worden.

Kupplung von Kohlendioxid und Methan durch einen Tantalkomplex in der Gasphase**

Ralf Wesendorp und Helmut Schwarz*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von CO₂ und seine Verwendung als C₁-Baustein in chemischen Reaktionen ist für Chemiker seit langem eine Herausforderung, die die Natur mit der Photosynthese eindrucksvoll gelöst hat^[1]. Intensive Forschung in der Metallorga-

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. R. Wesendorp

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – Abkürzungen: ICR = Ionen-cyclotronresonanz, FERETS = front-end resolution enhancement (using) tailored sweeps, CID = collision induced dissociation, ADO = averaged dipole orientation.