

## **$\pi$ -Pyrrol-Metallkomplexe – der fehlende Koordinationstyp für Metall-Porphyrin-Wechselwirkungen\*\***

Mathias O. Senge\*

Die Metallkoordination durch Tetrapyrrolylsysteme ist eines der am besten untersuchten Gebiete der Porphyrinchemie. Metalloporphyrine sind Naturstoffe, die beim Elektronentransfer, bei der Atmung und bei der Photosynthese eine wichtige Rolle spielen. Gegenwärtig gewinnen sie auch als Katalysatoren an technischer Bedeutung. Zum tieferen Verständnis der von Metalloporphyrinen katalysierten Reaktionsmechanismen ist die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen peripher gebundenen Metallen und (Metallo)Porphyrinen notwendig.

Grundsätzlich sind vier Typen von Metall-Porphyrin-Wechselwirkungen denkbar (Schema 1):  $\sigma$ -Bindungen zwischen Me-

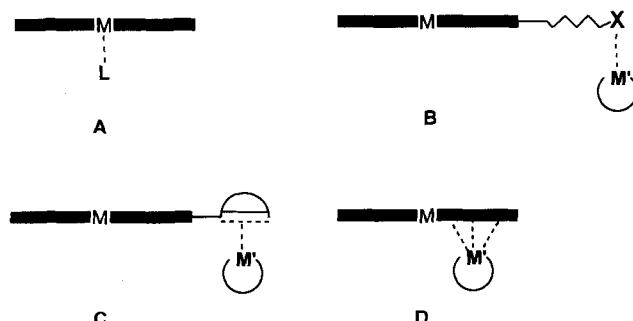
tallen gebildet, die sich in den axialen Positionen des Metalloporphyrins befinden (Typ A). Die metallorganische Porphyrinchemie beschränkte sich bislang auf diesen Typ der „axialen Koordinationschemie“<sup>[2]</sup>.

Beispiele für eine Metallkoordination durch andere Porphyrinfunktionen als die zentralen Stickstoffatome sind viel seltener. Für den Koordinationstyp B sind drei Bindungsarten beschrieben: 1. Die Einführung geeigneter peripherer Substituenten liefert eine zweite Metallbindungsstelle in Nachbarschaft zum Metallzentrum des Metalloporphyrins<sup>[3]</sup>. 2. Sind Heteroatome an der Porphyrinperipherie vorhanden, so können diese als Liganden für andere Metalle dienen<sup>[4]</sup>. 3. In ähnlicher Weise kann das Zentralmetall eines Metalloporphyrins des Typs B Bindungen mit einem Donor-Heteroatom eines zweiten Metalloporphyrins eingehen und so polymere<sup>[5a]</sup> oder selbstorganisierte Systeme bilden<sup>[5b, c]</sup>. Typische Beispiele sind Porphyrine mit *meso*-Pyridyl- oder *meso*-Nitrosubstituenten sowie die Chlorophyllaggregate.

Die Strukturtypen A und B sind durch  $\sigma$ -Bindungen zum Metall charakterisiert. Analog dazu sind zwei weitere Koordinationstypen unter Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen zum Metall denkbar. Die Beteiligung des  $\pi$ -Systems eines Porphyrin substituenten an der Metallkoordination wurde erstmals 1970 von Gogan und Siddiqui beschrieben (Schema 1, Typ C)<sup>[6a]</sup>. Die Reaktion von Zink(II)-tetraphenylporphyrin [Zn<sup>II</sup>(tpp)] mit Hexacarbonylchrom(0) lieferte den Tricarbonylchrom-Arenkomplex **1**, in dem die Tricarbonylchrom(0)-Einheit an einen *meso*-Phenylring  $\pi$ -gebunden vorliegt. Der entsprechende [Zn<sup>II</sup>(tpp)-{Cr(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Komplex wurde ebenfalls charakterisiert. Ein weiteres Beispiel für Typ C sind Ferrocenylporphyrine, die durch direkte Reaktion von Pyrrol mit Aldehyden unter Adler-Bedingungen hergestellt wurden: So lieferte Ferrocenylaldehyd Tetra-ferrocenylporphyrin **2**<sup>[6b]</sup> und 4-Ferrocenylbenzaldehyd Tetra-(4-ferrocenylphenyl)porphyrin **3**<sup>[6c]</sup>. Leider liegen bisher keine genauen Strukturdaten für diese interessanten Verbindungen vor.

Beispiele für den Koordinationstyp D (Schema 1), in dem das aromatische System des Porphyrins  $\pi$ -Bindungen zum Metall bildet, waren bis vor kurzem unbekannt. Im Gegensatz hierzu gibt es eine relativ gut untersuchte Organometallchemie „einfacher“ Pyrrolverbindungen. Obwohl N-Heterocyclen die  $\eta^1$ -Koordination mit Metall-Stickstoff- $\sigma$ -Bindung bevorzugen, gibt es eine Reihe von Verbindungen mit  $\eta^5$ -Koordination.

Viele der bekannten Pyrrol- $\pi$ -Komplexe leiten sich von dem entsprechenden Azacyclopentadienylanion ab, das isoelektrisch



Schema 1. Typen von Metall-Porphyrin-Wechselwirkungen.

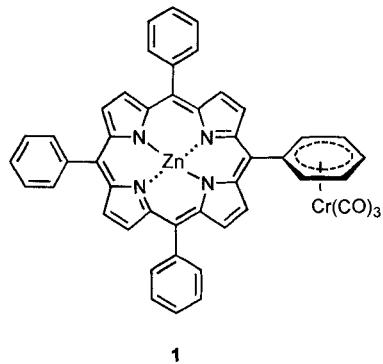
tall und Pyrrolstickstoffatomen (A) oder peripheren Seitenkettenfunktionen (B) sowie  $\pi$ -Bindungen zwischen Metall und peripheren aromatischen Systemen (C) oder direkt dem aromatischen Porphyrin- $\pi$ -System (D).

Freie Porphyrinbasen haben die Eigenschaft, fast jedes Metall zu komplexieren. Die Bindung der Metalle über N-Metall- $\sigma$ -Bindungen führt so zu den bekannten Metalloporphyrinen<sup>[1]</sup>. Dieses Gebiet der Porphyrinchemie umfasst nicht nur Studien zur Chelatisierung der Metallzentren, sondern auch die Untersuchung von Metall-Metall-Bindungen und metallorganischen Systemen. Im letzten Fall werden die M-C-Bindungen zu Zen-

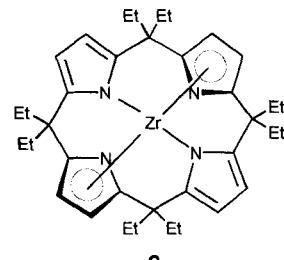
[\*] Dr. M. O. Senge

Institut für Organische Chemie (WE02) der Freien Universität  
Takustraße 3, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-4248  
E-mail: mosenge@chemie.fu-berlin.de

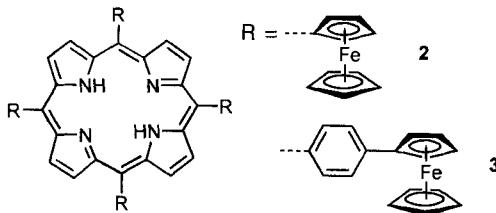
[\*\*] Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für ihre Unterstützung.



1

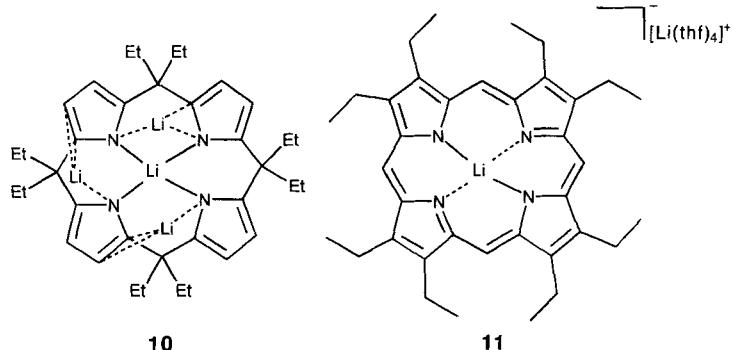


9



B

2



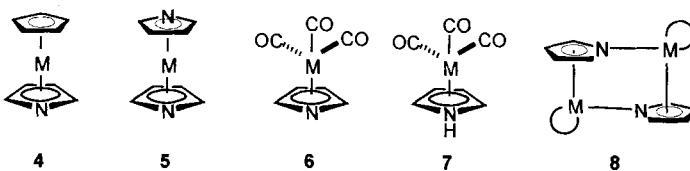
11

nisch zu Cyclopentadienyl (**Cp**) ist<sup>[7-11]</sup>. Sandwichkomplexe mit einer (**4**)<sup>[8a,c]</sup> oder zwei (**5**)<sup>[8b,c]</sup>  $\eta^5$ -Pyrrolylgruppen sowie Tricarbonyl( $\eta^5$ -pyrrolyl)komplexe **6**<sup>[9a]</sup> und Carboran-stabilisierte  $\eta^5$ -Pyrrolyldoppel- und -tripeldecker wurden hergestellt<sup>[10]</sup>. In den meisten Fällen konnten stabile Produkte des Diazametallocentyps **5** nur nach Abschirmung der nicht-bindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome erhalten werden. Dies wurde z.B. durch Verwendung sterisch anspruchsvoller  $\alpha$ -Substituenten oder N-alkylierter Derivate erreicht<sup>[8, 11]</sup>. Einige  $\pi$ -Pyrrolkomplexe mit neutralem Pyrrolliganden (**7**) sind jedoch bekannt<sup>[7, 9c]</sup>. Auch Verbindungen, die sowohl Metall-Stickstoff- $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungen enthalten, wurden synthetisiert (**8**)<sup>[9d]</sup>. Eine interessante Kombination des Strukturtyps A

vate **10** und **11** deutlich<sup>[14]</sup>. Das Porphyrinderivat **11** besteht aus einem  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ -Ion und einem Lithiumporphyrin-Anion, in dem das Lithiumatom an die vier Pyrrolstickstoffatome gebunden ist<sup>[14b]</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt der Porphyrinogenkomplex **10** drei Koordinationstypen für die vier Lithiumatome: Eines wird nur durch die Pyrrolstickstoffatome koordiniert, während die anderen drei über  $\eta^2$ -Bindungen mit jeweils einem Pyrrolring verbunden sind (entweder mit einer C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>- oder einer N-C<sub>a</sub>-Einheit). Zusätzlich sind diese Lithiumatome noch durch  $\sigma$ -Bindungen mit je einem Pyrrolstickstoffatom verknüpft<sup>[14a]</sup>.

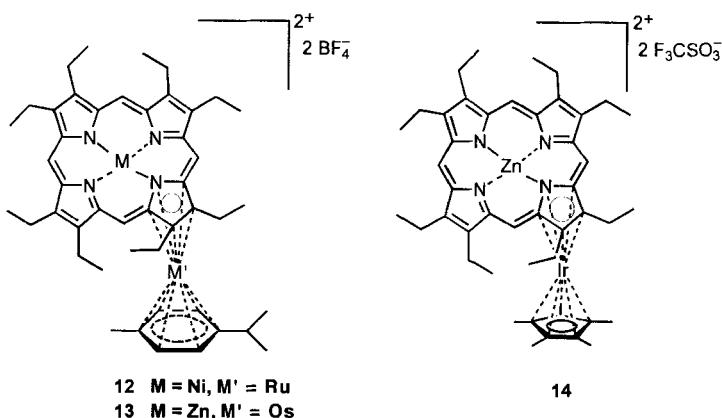
Das erste Beispiel für den Koordinationstyp D ( $\pi$ -Bindung zwischen dem aromatischen Porphyrinsystem und Metallen) wurde jetzt von Rauchfuss et al. vorgestellt<sup>[15]</sup>. Die Behandlung von [(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinato)nickel(II)] [ $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{oep})$ ] mit den Arenophilen [(cymen)Ru] ( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> oder [(cymen)Ru] ( $\text{F}_3\text{CSO}_3$ )<sub>2</sub> (cymen = *p*-Isopropyltoluol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur ergab einen grünen Komplex der Zusammensetzung [{(cymen)Ru}  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{oep})$ ] ( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> **12**. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte eindeutig eine sandwichartige Struktur mit ( $\eta^6$ -cymen)Ru-( $\eta^5$ -Pyrrol)- $\pi$ -Bindung unter Beteiligung einer der vier Pyrroleinheiten. Die Ebenen der Areneinheit und des  $\pi$ -gebundenen Pyrrolringes sind fast coplanar angeordnet und zeigen strukturelle Ähnlichkeiten zum Komplexkation [ $(\eta^6$ -cymen)Ru( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>N)]<sup>2+</sup><sup>[16]</sup>. Diese Ergebnisse wurden durch NMR-Spektroskopie bestätigt, die einen erheblich erniedrigten Ringstrom in **12** ergaben. Diese neuartige Typ von Sandwichkomplexen ist luftstabil, wird jedoch schon durch schwach koordinierende Solventien wie Acetonitril unter Freisetzung von [ $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{oep})$ ] zersetzt.

Ähnliche Arenkomplexe wurden durch Reaktion von  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{oep})]$  mit  $[(\text{cymen})\text{Os}]^{2+}$  oder  $[(\text{Cp}^*)\text{Ir}]^{2+}$  ( $\text{Cp}^* = \text{Penta-methylcyclopentadienyl}$ ) erhalten. Die Umsetzung von  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{oep})]$  mit diesen Reagentien lieferte die Verbindungen 13 bzw. 14. Letztere enthält eine  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\eta^5\text{-pyrrol})]$ -Einheit und verknüpft so die Porphyrinchemie mit der Cyclopentadienylchemie. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß Metalloporphyrine



mit einem Azaferrocen **5** wurde in einem Eisen(II)-porphyrin realisiert, das bisaxial durch die Pyrrolstickstoffatome der Aza-ferrocene koordiniert ist<sup>[12]</sup>.

Eine Zwischenstellung zwischen den Organometallderivaten des Pyrrols und denen der Porphyrine nehmen die Metallkomplexe der Porphyrinogene ein. Porphyrinogene sind formal Hexahydroporphyrine mit vier isolierten Pyrroleinheiten, die durch  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome getrennt sind. Solche Systeme wurden eingehend von Floriani und Mitarbeitern untersucht<sup>[13]</sup>. In Übergangsmetallkomplexen des Octaethylporphyrinogens treten sowohl Metall-Stickstoff- $\sigma$ - als auch Metall-( $\eta^5$ -Pyrrolyl)- $\pi$ -Bindungen auf. Dies wird durch die freie Drehbarkeit der Pyrrolringe um die  $C_m-C_a$ -Bindungen ermöglicht; als Beispiel sei das Zr-Derivat **9** genannt<sup>[13]</sup>. Die grundlegenden Unterschiede zwischen dem Porphyrinogen- und dem Porphyrinsystem werden auch durch einen Vergleich der Lithiumderi-



nur eine  $[(\text{aren})M]^{2+}$ -Einheit binden, da auch die Umsetzung mit dem Arenophil im Überschuss nur das 1:1-Addukt lieferte.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Porphyrinprodukte unterscheiden sich deutlich von denen der Edukte. So zeigten die UV/Vis-Spektren eine Verbreiterung und eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden. Charakteristisch ist eine langwellige Absorptionsbande um 680–770 nm (je nach  $[(\text{aren})M]^{2+}$ -Einheit); die Spektren ähneln denen von Chlorinen. Die Koordination von  $[(\text{aren})M]^{2+}$  löscht die Fluoreszenz von  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{oep})]$ . Somit beeinflusst die  $\pi$ -Komplexierung die Eigenschaften der Metallporphyrins stark. Die Untersuchung dieser und verwandter Verbindung könnte zur Aufklärung katalytischer Reaktionsmechanismen beitragen, an denen Metall-Metalloporphyrin-Wechselwirkungen beteiligt sind.

**Stichworte:** Arenkomplexe · Porphyrinoide ·  $\pi$ -Pyrrolkomplexe · Sandwichkomplexe

[1] a) J. W. Buchler in *The Porphyrins*, Vol. 1 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, S. 389; b) W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* 1987, 64, 1.

[2] P. J. Brothers, J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 1986, 19, 209; R. Guilard, C. Lecomte, K. M. Kadish, *Struct. Bonding (Berlin)* 1987, 64, 205; J. W. Buchler,

C. Dreher, F. M. Künzel, *ibid.* 1995, 84, 1; R. Guilard, K. M. Kadish, *Chem. Rev.* 1988, 88, 1121.

- [3] a) M. J. Gunter, L. N. Mander, G. M. Laughlin, K. S. Murray, K. J. Berry, P. E. Clark, D. A. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 1470; b) S. J. Rodgers, C. A. Koch, J. R. Tate, C. A. Reed, C. W. Eigenbrot, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3647.
- [4] C. Franco, G. McLendon, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 2370; B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3606.
- [5] a) A. M. Shachter, E. B. Fleischer, R. C. Haltiwanger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 960; M. O. Senge, K. M. Smith, *ibid.* 1994, 923; b) S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1096; c) H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *ibid.* 1996, 108, 810 bzw. 1996, 35, 772.
- [6] a) N. J. Gogan, Z. U. Siddiqui, *Chem. Commun.* 1970, 284; *Can. J. Chem.* 1972, 50, 720; b) R. G. Wollmann, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 3079; c) E. S. Schmidt, T. S. Calderwood, T. C. Bruice, *ibid.* 1986, 25, 3718.
- [7] Übersichten: D. L. Kershner, F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 79, 279; N. Kuhn, *Bull. Soc. Chim. Belge* 1990, 99, 707.
- [8] a) R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 796; b) N. Kuhn, K. Jendral, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* 1991, 124, 87; H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, *ibid.* 1993, 126, 2657; N. Kuhn, M. Köckerling, S. Stubenrauch, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1368; N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, *Angew. Chem.* 1992, 104, 766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 778; W. J. Kelly, W. E. Parthun, *Organometallics* 1992, 11, 4348; N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, S. Stubenrauch, C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* 1993, 456, 97; c) M.-G. A. Shvekhegger, *Russ. Chem. Rev.* 1996, 65, 41.
- [9] a) K. K. Joshi, P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 362; W. A. Herrmann, I. Schweitzer, P. S. Skell, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, B. Nuber, *Chem. Ber.* 1978, 111, 2423; N. Kuhn, S. Stubenrauch, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* 1992, 440, 289; b) J. Zakrzewski, *ibid.* 1987, 326, C17; H. Felkin, J. Zakrzewski, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3374; c) K. Öfele, E. Dotzauer, *J. Organomet. Chem.* 1971, 30, 211; d) N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* 1989, 122, 2275; N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1143.
- [10] K. J. Chase, R. F. Bryan, M. K. Woode, R. N. Grimes, *Organometallics* 1991, 10, 2631.
- [11] N. Kuhn, J. Kreutzberg, E.-M. Lampe, D. Bläser, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* 1993, 458, 125.
- [12] J. Zakrzewski, M. Cesario, J. Guilhem, C. Giannotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 3059.
- [13] a) Übersicht: C. Floriani, *Pure Appl. Chem.* 1996, 68, 1; b) S. Isoz, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* 1996, 15, 337.
- [14] a) S. De Angelis, E. Solaro, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 2467; b) J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2707.
- [15] K. K. Dailey, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1833.
- [16] F. Kvetok, V. Allured, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* 1994, 13, 60.