

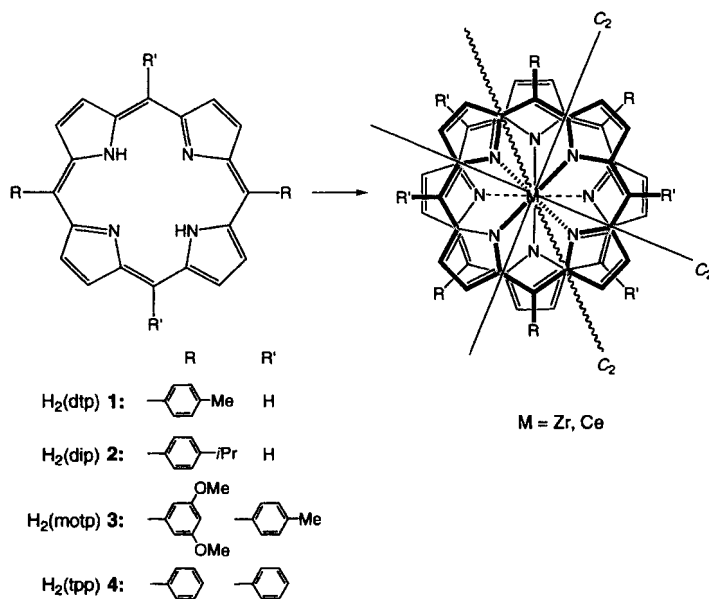
- [8] GIAO-MP2: a) J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; b) J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643. Das Verfahren wurde in ACESII implementiert (ACESII, ein ab-initio-Programm: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Quantum Theory Project*, University of Florida, FL, **1991**, **1992**). Die Abkürzung tpdz steht für Triple-Zeta-Plus-Polarization-Basisätze für Schweratome und Double-Zeta für Wasserstoff: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [9] Auch das antiaromatische Cyclopentadienyl-Kation ist energieärmer (um 12.3 kcal mol⁻¹) als die isomere quadratische C₅H₅⁺-Pyramide: M. N. Glukhovtsev, B. Reindl, P. von R. Schleyer, *Mendeleev Commun.* **1993**, 100–101.
- [10] P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337.
- [11] Ein Gallacyclopentadien mit einer langen Einfachbindung zwischen kurzen C-C-Doppelbindungen haben beschrieben: A. H. Cowley, F. P. Gabbai, A. Decken, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1429–1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1370.
- [12] Ein NH₂-Substituent am Boratom zwischen den C-Atomen von **5u** hat weder bei Konjugation mit dem B-Atom (B–N 149.7 pm, B–N–H 115.2°) noch bei Verdrillung um 90° (B–N 157.4 pm, B–N–H 104.5°) einen nennenswerten Einfluß auf die C–B–Abstände im Ring (150.2, 155.9 bzw. 150.4, 154.5 pm).
- [13] P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218.
- [14] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933; c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165–262.
- [15] A. Pasquarello, M. Schlüter, R. C. Haddon, *Science* **1992**, *257*, 1660–1661.
- [16] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfield, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [17] G. Subramanian, P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2824–2827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2638–2641.

Enantiomerentrennung bei chiralen Metallobis(porphyrinen): Untersuchungen zur Rotationsfähigkeit elektronisch gekoppelter Porphyrinliganden*

Kentaro Tashiro, Katsuaki Konishi und Takuzo Aida*

Sandwichkomplexe aus einem Metallatom und zwei Porphyrinliganden finden wegen ihrer einzigartigen Absorptions-, Emissions-^[1] und Redoxseigenschaften^[2] – eine Folge der starken π - π -Wechselwirkung zwischen den gegenüberliegenden Porphyrinliganden – große Aufmerksamkeit, und in diesem Zusammenhang interessiert auch die Rotationsfähigkeit der Porphyrinliganden in ihnen. Die bisherigen Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von Zirkonium- und Cerkomplexen hatten ergeben, daß die Porphyrinliganden in ihnen auch bei 110 °C kaum rotieren.^[3] Wir berichten hier über die erste Enantiomerentrennung bei chiralen Zirkonium- und Cerbis(porphyrinen) mit D_2 -Symmetrie sowie über deren Racemisierungsprofile, die zeigen, daß die Porphyrinliganden in Abhängigkeit vom zentralen Metallatom, vom sterischen Anspruch der Liganden und vom pH-Wert des Mediums rotieren können.

Die Zirkonium- und Cerbis(porphyrine) liegen im festen Zustand mit quadratisch-antiprismatischer Struktur vor.^[4] Sandwichkomplexe, die sich von D_{2h} -symmetrischen freien Porphyrinbasen (**1**),^[5, 6] **2**^[5] und **3**^[5c] ableiten, sollten daher chiral sein (Symmetriegruppe D_2 , Schema 1), und ihre Enantiomere soll-



Schema 1. Die freien Porphyrinbasen **1**–**3** sollten bei der Reaktion mit Metallionen D_2 -symmetrische Metallobis(porphyrine) liefern.

ten sich trennen lassen, wenn die Rotation der Porphyrinliganden gegeneinander unterbunden wird. Wir synthetisierten mehrere chirale Komplexe wie [Zr(dtp)₂], [Zr(dip)₂], [Ce(dtp)₂] und [Ce(motp)₂] sowie die heteroleptischen Verbindungen [Zr(dtp)(dip)] und [Ce(motp)(tpp)] (Schema 1) und konnten [Zr(dtp)₂], [Zr(dip)₂] und [Ce(motp)₂] erfolgreich in ihre Enantiomere trennen: Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) von *rac*-[Zr(dtp)₂] und *rac*-[Zr(dip)₂] auf Cellulosetris(3,5-dimethylphenylcarbamate) als chiraler stationärer Phase mit Hexan/EtOH als Elutionsmittel ergab jeweils zwei etwa gleich intensive Signale. Die diesen Signalen entsprechenden Fraktionen waren optisch aktiv und lieferten perfekt spiegelbildliche Circular dichroismus (CD)-Spektren (Abb. 1A). Im Gegensatz dazu gab es bei [Ce(dtp)₂] unter ähnlichen Bedingungen kein Anzeichen für eine Enantiomerentrennung durch HPLC. Aber es gelang, die Enantiomere des sterisch anspruchsvolleren Tetraaryl-Analogons [Ce(motp)₂] zu trennen (Abb. 1B).

In Übereinstimmung mit früheren Berichten^[3] sind die chiralen Zirkoniumbis(porphyrine) [Zr(dtp)₂] und [Zr(dip)₂] sehr stabil gegen thermische Racemisierung. Beispielsweise verloren die CD-Signale von [Zr(dtp)₂] auch in refluxierendem Toluol innerhalb von 2 h nicht an Intensität. Im Gegensatz dazu racemisierte [Ce(motp)₂] bereits bei 10 °C in Benzol; die Halbwertszeit der optischen Aktivität betrug 7.5 h. Bei Temperaturerhöhung auf 35 und 50 °C verkürzten sich die Halbwertszeiten beträchtlich auf 45 bzw. 10 min. Aus dem thermischen Racemisierungsprofil von [Ce(motp)₂] wurden die Racemisierungskonstanten erster Ordnung zu 1.1×10^{-5} , 1.2×10^{-4} und 4.9×10^{-4} s⁻¹ bei 10, 35 bzw. 50 °C bestimmt und die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und ΔG_{286}^\ddagger zu 16.5 kcal mol⁻¹, –22.8 cal K⁻¹ mol⁻¹ bzw. 23.0 kcal mol⁻¹. Die Racemisierung von [Ce(motp)₂] wird als Ergebnis einer intramolekularen, nichtdissoziativen Ligandenrotation gewertet, da in einem Gemisch äquimolarer Mengen von [Ce(motp)₂] und [Ce(tpp)₂] in Benzol auch nach drei Tagen kein Ligandenaustausch unter Bildung eines heteroleptischen Sandwichkomplexes [Ce(motp)(tpp)] beobachtet wurde.^[7]

Wegen der gestaffelten Anordnung der Porphyrinliganden sollten die chiralen Metallobis(porphyrine) zwei nicht-äquivalente β -Pyrrolpositionen aufweisen. Im ¹H-NMR-Spek-

* Prof. T. Aida, K. Tashiro, Dr. K. Konishi
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5802-3363
E-mail: aida@chiral.t.u-tokyo.ac.jp

[**] Wir danken Dr. N. Morisaki und J. Tsuchiya für die massenspektrometrischen bzw. ESR-Messungen.

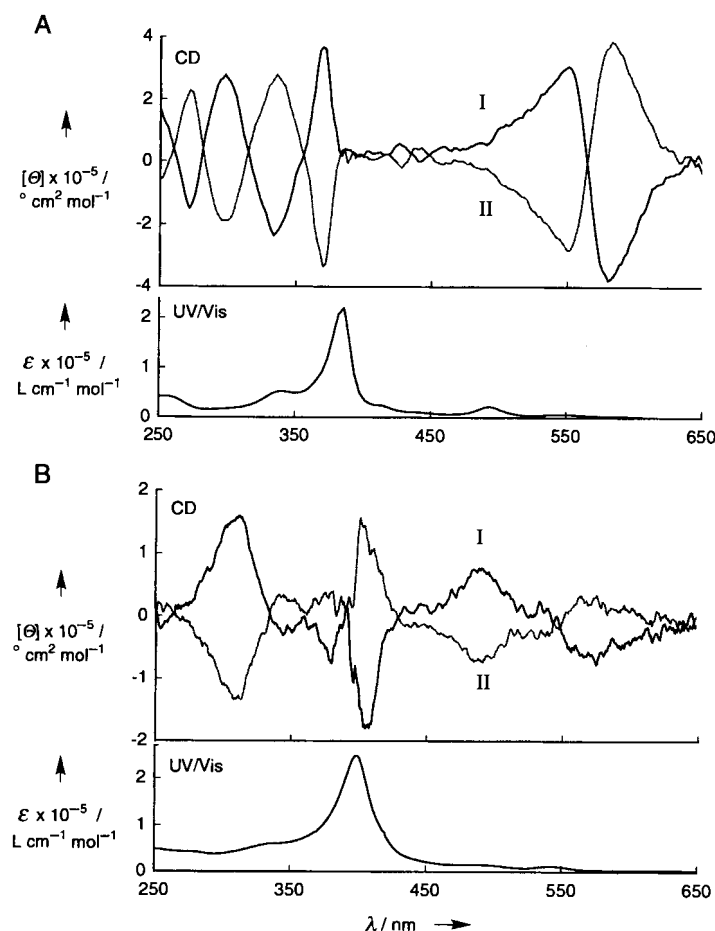


Abb. 1. CD- und UV/Vis-Spektren von [Zr(dtp)₂] in Hexan/EtOH (98/2 v/v) (A) und von [Ce(motp)₂] in THF bei 25 °C (B). I und II steht jeweils für die beiden durch HPLC erhaltenen Fraktionen der Metallobis(porphyrine).

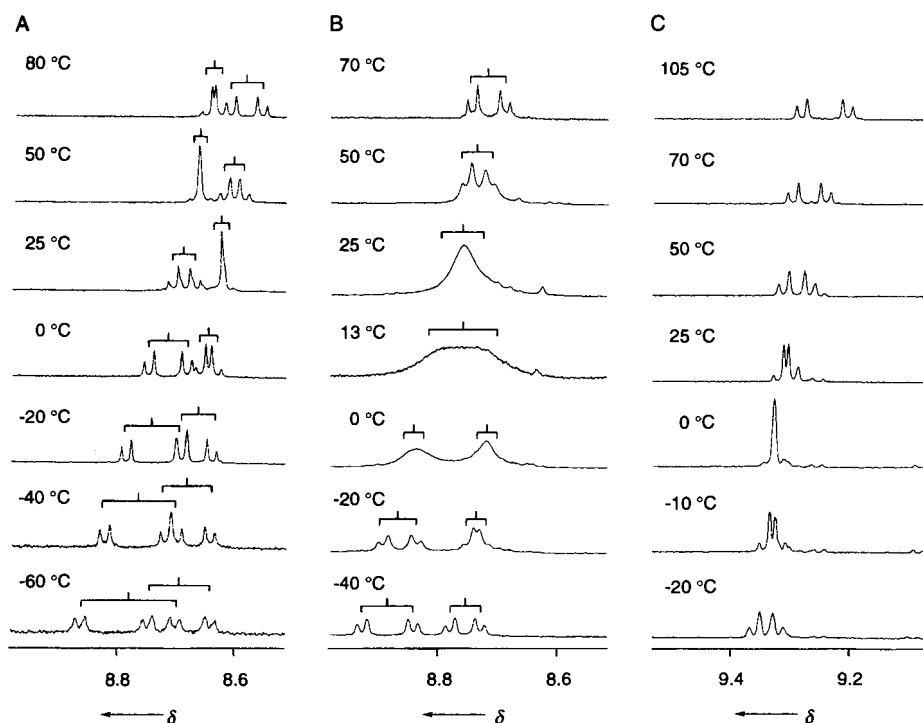


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrenprofile (β-Pyrrolprotonen) von A) [Zr(dtp)₂], B) [Ce(dtp)₂] und C) 1 in [D₈]Toluol bei verschiedenen Temperaturen.

trum bei -60 °C in [D₈]Toluol zeigte [Zr(dtp)₂] (Abb. 2 A) zwei Sätze von Dublettpaaren für die β-Pyrrolprotonen. Bei Temperaturerhöhung auf 110 °C wies jeder Signalsatz eine ähnliche Veränderung wie der der freien Base 1 (Abb. 2 C)^[8] auf, fiel aber nicht mit seinem Gegenstück zusammen. Auch beim thermisch in Rotation zu versetzenden [Ce(motp)₂] wurde kein Verschmelzen der Signale beobachtet, was darauf hinweist, daß die Ligandenrotation auf der NMR-Zeitskala sehr langsam ist. Im Gegensatz dazu zeigte [Ce(dtp)₂], das Schwierigkeiten bei der Enantiomerentrennung machte, als Folge einer schnellen Ligandenrotation eine eindeutige Koaleszenz der β-Pyrrolsignale bei etwa 13 °C (Abb. 2 B). Daraus wurde die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs der beiden Pyrroleinheiten zu 80 s^{-1} ^[9] ($\Delta G_{286}^\ddagger = 14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) berechnet. Dieser Wert entspricht einer Rotationsfrequenz von 20 Hz^[10] und ist um den Faktor 5×10^6 größer als der des sterisch stärker gehinderten Tetraaryl-Analogons [Ce(motp)₂] bei derselben Temperatur.

Wie bereits erwähnt ist die antiprismatische Koordinationsgeometrie von Zirkoniumbis(porphyrinen) thermisch stabil. In einer Protonensäure wie (CF₃)₂CHOH als Lösungsmittel jedoch verschwindet die optische Aktivität von [Zr(dtp)₂] sogar bei Raumtemperatur innerhalb von nur 3 min vollständig. Diese Racemisierung läuft auch in HCl/Dioxan, Toluolsulfonsäure (TsOH)/THF, CF₃CO₂H sowie CH₃CO₂H/Benzol ab, nicht aber in PhOH und MeOH. Durch Zugabe einer Base wie Et₃N konnte die Racemisierung völlig unterbunden werden. Beim Vermischen von optisch aktivem [Zr(dtp)₂] und [Zr(dip)₂] (1:1, jeweils $3 \times 10^{-6} \text{ M}$) in einer Lösung von TsOH ($9.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) in THF racemisierten beide ohne Bildung des Ligandenaustauschprodukts [Zr(dtp)(dip)],^[11] was wieder darauf hinweist, daß die säureinduzierte Racemisierung eine Folge der intramolekularen Porphyrinliganden-Rotation ist. Die Racemisierungsgeschwindigkeit von [Zr(dtp)₂] ($6 \times 10^{-6} \text{ M}$) in THF in Gegenwart von TsOH (3×10^{-5} bis $9 \times 10^{-4} \text{ M}$) hing von der Konzentration der Protonensäure ab: Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich

der TsOH-Konzentration mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $1.9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[12, 13]

Wir konnten somit unter Nutzung der optischen Aktivität von Metallobis(porphyrinen) mit D₂-Symmetrie eindeutig zeigen, daß die Porphyrinliganden in solchen Komplexen gegeneinander rotieren können, und zwar abhängig vom zentralen Metallatom und vom sterischen Anspruch der Liganden. Der größere Porphyrin-Porphyrin-Abstand in den Cerkomplexen könnte erklären, warum in ihnen die Ligandenrotation leichter möglich ist als in den Zirkoniumkomplexen.^[14] Schließlich weist die H⁺-induzierte Rotation der Porphyrinliganden auf eine neue Einsatzmöglichkeit für Metallobis(porphyrine) hin: als molekulare Schlösser mit der Protonensäure als Schlüssel.

Experimentelles

1 [5, 6], 2 [5] und 3 [5c] wurden aus den entsprechenden Aldehyden und Dipyrromethan oder Pyrrol hergestellt. 3 wurde als dritte Fraktion von den sechs möglichen Regioisomeren durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit

CH_2Cl_2 als Elutionsmittel getrennt. – 2: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C , CHCl_3): $\delta = 10.33$ (s, 2H; *meso*), 9.41 (d, $^3J = 4.71$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 9.15 (d, $^3J = 4.71$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.22 (d, $^3J = 8.13$ Hz, 4H; *o*-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$), 7.69 (d, $^3J = 8.13$ Hz, 4H; *m*-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$), 3.32 (sept., $^3J = 6.84$ Hz, 2H; CHMe_2), 1.60 (d, $^3J = 6.84$ Hz, 12H; CH_3). – 3: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C , CHCl_3): $\delta = 8.95$ (d, $^3J = 4.70$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.88 (d, $^3J = 4.71$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.12 (d, $^3J = 7.91$ Hz, 4H; *o*-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.58 (d, $^3J = 7.91$ Hz, 4H; *m*-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.43 (d, $^4J = 2.35$ Hz, 4H; *o*-H in $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 6.92 (t, $^4J = 2.35$ Hz, 2H; *p*-H in $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 3.98 (s, 12H; OCH_3), 2.74 (s, 6H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); Hochauflösungs(HR)-MS (FAB) für $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$: ber. 762.3206 $[M^+]$, gef. 762.3208.

Zirconiumbis(porphyrine): Eine Lösung von **1** (1.73 g, 3.6 mmol) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ (2 Äquiv) in THF (190 mL, destilliert) wurde 3.5 h unter Rückfluß gekocht [15] und das dabei gebildete Lithiumsalz anschließend mit $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ (1.06 g, 3.6 mmol) 5 h in 1,2,4-Trichlorbenzol (360 mL, destilliert) unter Rückfluß erhitzt [16]. Säulenchromatographisch konnte an Kieselgel mit Hexan/ CHCl_3 (3/2) als Elutionsmittel $[\text{Zr}(\text{dtp})_2]$ als Fraktion I erhalten werden (120 mg, 6.2%). Analog wurde $[\text{Zr}(\text{dip})_2]$ mit **2** (83 mg, 0.15 mmol) statt **1** synthetisiert und als erste Fraktion bei der Blitzchromatographie an Kieselgel mit Hexan/ CHCl_3 (1/1) eluiert. Auf analogem Weg wurde $[\text{Zr}(\text{dtp})(\text{dip})]$ als zweite Fraktion isoliert, wenn ein Gemisch aus lithiiertem **1** und **2** (jeweils 0.20 mmol) mit $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ umgesetzt wurde (Hexan/ CHCl_3 (1/1)).

$[\text{Zr}(\text{dtp})_2]$: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C , PhCD_2H): $\delta = 10.21$ (br. s, 4H; *o*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 9.26 (s, 4H; *meso*), 8.71 (d, $^3J = 4.29$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.67 (d, $^3J = 4.29$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.62 (s, 8H; β -Pyrrol), 8.15 (br. s, 4H; *m*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 6.47 (br. s, 4H; *o*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 2.76 (s, 12H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), das Signal der *m*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ überlappte mit dem des Lösungsmittels; UV/Vis (THF): λ_{max} (e) = 342 (75900), 385.5 (302000), 494.5 (31600), 545.5 (10200), 704 nm (1410); HR-MS (FAB) für $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{Zr}$: ber. 1066.3049 $[M^+]$, gef. 1066.3092.

$[\text{Zr}(\text{dip})_2]$: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C , CHCl_3): $\delta = 9.82$ (br. d, 4H; *o*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$), 9.27 (s, 4H; *meso*), 8.68 (br. s, 8H; β -Pyrrol), 8.37 (br. s, 8H; β -Pyrrol), 8.15 (br. d, 4H; *m*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$), 7.10 (br. d, 4H; *m*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$), 6.21 (br. d, 4H; *o*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$), 3.32 (sept., $^3J = 6.84$ Hz, 4H; CHMe_2), 1.63 (d, $^3J = 6.84$ Hz, 24H; CH_3); UV/Vis (THF): λ_{max} = 344, 386.5, 495, 545.5, 704.5 nm; HR-MS (FAB) für $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{Zr}$: ber. 1178.4301 $[M^+]$, gef. 1178.4272.

$[\text{Zr}(\text{dtp})(\text{dip})]$: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25°C , C_6H_6): $\delta = 10.31$ (br. s, 4H; *o*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 9.34 (s, 4H; *meso*), 8.84–8.66 (m, 16H; β -Pyrrol), 8.31 (br. s, 2H; *m*-endo), 8.17 (br. s, 2H; *m*-endo), 6.56, 6.54 (br. s, 4H; *o*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 3.37 (sept., $^3J = 6.84$ Hz, 2H; CHMe_2), 2.77 (s, 6H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.75 (d, $^3J = 6.84$ Hz, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), die Signale der *m*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{iPr}$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ überlappt mit dem des Lösungsmittels; UV/Vis (THF): λ_{max} = 342.5, 386.5, 495, 547, 704.5 nm; HR-MS (FAB) für $\text{C}_{77}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Zr}$: ber. 1122.3675 $[M^+]$, gef. 1122.3648.

$[\text{Ce}(\text{dtp})_2]$: **1** (66 mg, 0.135 mmol) wurde mit $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (262 mg) in 1,2,4-Trichlorbenzol (12 mL) 3 h unter Rückfluß gekocht [17]. Säulenchromatographisch konnte an Aluminiumoxid mit Hexan/ CHCl_3 (2/1) als Elutionsmittel $[\text{Ce}(\text{dtp})_2]$ als Fraktion isoliert werden (4 mg, 5%). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -40°C , PhCD_2H): $\delta = 10.19$ (d, $^3J = 7.81$ Hz, 4H; *o*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 9.19 (s, 4H; *meso*), 8.93 (d, $^3J = 4.40$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.85 (d, $^3J = 4.40$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.78 (d, $^3J = 4.40$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.74 (d, $^3J = 4.40$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.20 (d, $^3J = 7.81$ Hz, 4H; *m*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.15 (d, $^3J = 7.81$ Hz, 4H; *m*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 6.64 (d, $^3J = 7.81$ Hz, 4H; *o*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 2.80 (s, 12H; CH_3); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (e) = 384 (148000), 482 (11500), 530.5 nm (7940); HR-MS (FAB) für $\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{CeN}_8$: ber. 1116.3056 $[M^+]$, gef. 1116.3085.

$[\text{Ce}(\text{motp})_2]$ und $[\text{Ce}(\text{motp})(\text{tpp})]$: **3** (50 mg, 0.065 mmol) wurde mit $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (126 mg) 14 h unter Rückfluß in 1,2,4-Trichlorbenzol (5 mL) umgesetzt. Durch Blitzchromatographie an Kieselgel mit CHCl_3 als Elutionsmittel ließ sich $[\text{Ce}(\text{motp})_2]$ als Fraktion II isolieren (5 mg, 9.3%). Ähnlich wurde $[\text{Ce}(\text{motp})(\text{tpp})]$ mit einem Gemisch aus **3** (65 mg, 0.083 mmol) und **4** (25 mg, 0.042 mmol) erhalten und als dritte Fraktion durch Säulenchromatographie mit CHCl_3 isoliert.

$[\text{Ce}(\text{motp})_2]$: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C , PhCD_2H): $\delta = 9.96$ (br. s, 4H; *o*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 9.47 (s, 4H; *o*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 8.91 (d, $^3J = 4.64$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 8.77 (d, 4H; β -Pyrrol), 8.76 (d, 4H; β -Pyrrol), 8.63 (d, $^3J = 4.39$ Hz, 4H; β -Pyrrol), 7.89 (br. s, 4H; *m*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 6.66 (br. s, 4H; *o*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 6.12 (s, 4H; *o*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 4.40 (s, 12H; *endo*- OCH_3), 3.26 (s, 12H; *exo*- OCH_3), 2.67 (s, 12H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), die Signale der *m*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ und *p*-H in $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$ überlappt mit dem des Lösungsmittels; UV/Vis (Benzol): λ_{max} (e) = 401.5 (257000), 482.5 (15800), 543.5 (12000), 635.5 nm (3240); HR-MS (FAB) für $\text{C}_{100}\text{H}_{84}\text{CeN}_8\text{O}_8$: ber. 1661.5232 $[M^+ + \text{H}]$, gef. 1661.5286.

$[\text{Ce}(\text{motp})(\text{tpp})]$: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C , CHCl_3): $\delta = 9.66$ (br. s, 4H; *o*-endo-H in Ph), 9.44 (br. s, 2H; *o*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 8.92 (s, 2H; *o*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 8.40 (d, $^3J = 4.39$ Hz, 4H; β -Pyrrol in motp), 8.34 (s, 4H; β -Pyrrol in tpp), 8.29 (d, $^3J = 4.39$ Hz, 4H; β -Pyrrol in motp), 8.22 (br. s, 4H; β -Pyrrol in tpp), 8.16 (br. s, 4H; *m*-endo-H in Ph), 7.92 (br. s, 2H; *m*-endo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.71 (t, 4H; *p*-H in Ph), 7.08 (br. s, 2H; *m*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 6.87 (t, $^4J = 2.20$ Hz, 2H; *p*-H in $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 6.40 (br. s, 4H; *o*-exo-H in Ph), 6.30 (br. s, 2H; *o*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 4.43 (s, 6H; *endo*- OCH_3), 3.52 (s, 6H; *exo*- OCH_3), 2.72 (s, 6H;

$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), das Signal der *m*-exo-H in $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$ überlappte mit dem des Lösungsmittels; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 398, 487, 542, 628.5 nm; HR-MS (FAB) für $\text{C}_{94}\text{H}_{68}\text{CeN}_8\text{O}_4$: ber. 1513.4496 $[M^+ + \text{H}]$, gef. 1513.4581.

Die Enantiomerentrennung von $[\text{Zr}(\text{dtp})_2]$, $[\text{Zr}(\text{dip})_2]$ und $[\text{Ce}(\text{motp})_2]$ wurde mit einem HPLC-Gerät vom Typ JASCO TWINCLE, ausgestattet mit einem variablen Wellenlängendetektor Jasco875-UV, bei einem Durchsatz von 1.0 mL min^{-1} bei Raumtemperatur mit $40 \mu\text{L}$ einer CCl_4 -Lösung des Racemats durchgeführt; die 0.46/25-cm-HPLC-Säule war mit Kieselgel, das mit Cellulose-tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) belegt war, als stationärer Phase gepackt. Die Retentionszeiten der Enantiomere betrugen 6.7 und 8.8 min (Hexan/EtOH 98/2) für $[\text{Zr}(\text{dtp})_2]$, 5.6 und 8.6 min (Hexan/EtOH 98/2) für $[\text{Zr}(\text{dip})_2]$ sowie 11.0 und 13.6 min (Hexan/EtOH 92/8) für $[\text{Ce}(\text{motp})_2]$.

Die Racemisierung der Metallobis(porphyrine) wurde CD-spektroskopisch verfolgt. Die Protonensäure-induzierte Racemisierung wurde in Gegenwart von Hydrochinon durchgeführt ($4.5 \times 10^{-2} \text{ M}$), um die Oxidation der Komplexe zu verhindern [18]; die CD-Spektren wurden nach Zugabe von Et_3N zum System aufgenommen.

Eingegangen am 16. Oktober 1996,
veränderte Fassung am 2. Januar 1997 [Z 9660]

Stichworte: Cer · Chiralität · Porphyrinoide · Sandwichkomplexe · Zirconium

- a) O. Bilsel, J. Rodriguez, D. Holten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3508–3512; b) O. Bilsel, J. Rodriguez, D. Holten, G. S. Girolami, S. N. Milam, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4075–4077; c) O. Bilsel, J. H. Buchler, P. Hammerschmitt, J. Rodriguez, D. Holten, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 415–421.
- J. W. Buchler, B. Scharbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4272–4276.
- a) G. S. Girolami, P. A. Gorlin, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 626–627; b) J. W. Buchler, V. Eiermann, H. Hanssum, G. Heinz, H. Rüterjans, M. Schwarzkopf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 589–595; c) J. W. Buchler, G. Heinz, *ibid.* **1996**, *129*, 201–205.
- a) J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3652–3659; b) G. S. Girolami, S. N. Milam, K. S. Suslick, *ibid.* **1988**, *110*, 2011–2012; c) K. Kim, W. S. Lee, H.-J. Kim, S.-H. Cho, G. S. Girolami, P. A. Gorlin, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2652–2656; d) D. Y. Dawson, H. Brand, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9797–9798.
- a) R. Chong, P. S. Clezy, A. J. Liepa, A. W. Nichol, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 229–238; b) P. S. Clezy, G. A. Smythe, *ibid.* **1969**, *22*, 239–249; c) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828–836.
- J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989–6992.
- Dünnschichtchromatographisch verfolgt; die R_f -Werte von $[\text{Ce}(\text{motp})_2]$, $[\text{Ce}(\text{tpp})_2]$ und $[\text{Ce}(\text{motp})(\text{tpp})]$ auf einer Kieselgelplatte mit CHCl_3 als Elutionsmittel sind 0.2, 0.8 bzw. 0.6.
- Mit Hilfe von NOESY-Experimenten wurden die Signale von **1** bei $\delta = 9.36$ und 9.32 (-20°C) den β -Pyrrolprotonen nahe den *meso*-Aryl- bzw. *meso*-H-Substituenten zugeordnet. Beide Signalaare werden bei Temperaturerhöhung hochfeldverschoben, wobei sie sich bei 0°C überkreuzen.
- Bei -60°C erreicht die Differenz der Resonanzfrequenzen ($\delta\nu$) der austauschenden β -Pyrrolprotonen ein Plateau, aus dem die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs (k_{ex}) bei der Koaleszenztemperatur mit Hilfe der Gutowsky-Gleichung berechnet wurde: $k_{\text{ex}} = (\pi/\sqrt{2})\Delta\nu$ (S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1228–1234).
- Berechnet als $k_{\text{ex}}/4$, da die Pyrroleinheiten bei jeder Vierteldrehung des Porphyrinliganden ausgetauscht werden.
- Dünnschichtchromatographisch verfolgt; die R_f -Werte von $[\text{Zr}(\text{dtp})_2]$, $[\text{Zr}(\text{dip})_2]$ und $[\text{Zr}(\text{dtp})(\text{dip})]$ auf einer Kieselgelplatte mit Hexan/ CHCl_3 (1/1) als Elutionsmittel sind 0.39, 0.49 bzw. 0.44.
- Berechnet gemäß $v_{\text{rac}} = k_{\text{rac}}[\text{Zr}(\text{dtp})_2]/[\text{TsOH}] ee/100$ mit ee in %.
- Wir schlagen als mögliche Zwischenstufe der Ligandenrotation einen monoprotonierten Komplex vor, wie er bei einigen tervalenten Metallobisporphyrinen (La^{III} , Sm^{III} , Lu^{III}) beschrieben worden ist: a) J. W. Buchler, M. Kihn-Botulinski, J. Löffler, B. Scharbert, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 545–553; b) G. A. Spyroulias, A. G. Coutsolelos, C. P. Raptoulou, A. Terzis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2476–2479; c) G. A. Spyroulias, A. G. Coutsolelos, *ibid.* **1996**, *35*, 1382–1385.
- Die mittleren 4N_2 -Flächenabstände in $[\text{Zr}(\text{oep})_2]$ und $[\text{Ce}(\text{oep})_2]$ betragen 2.53 bzw. 2.75 Å: J. W. Buchler, A. De Cian, S. Elschner, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 107–115 und Lit. [4a].
- J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2707–2713.
- J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1051–1058.
- J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, P. Hammerschmitt, J. Löffler, B. Scharbert, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2219–2228.
- Die Zirconiumbis(porphyrine) werden laut UV/Vis- und EPR-Spektren in Gegenwart von Protonensäuren zu den entsprechenden Radikalkationen oxidiert ($g = 2.0026$, $a^{\text{N}} = 0.5\text{G}$). Ohne TsOH fand in Gegenwart von Hydrochinon keine Racemisierung statt.