

molekularen Rezeptoren für lineare Alkylammonium-Ionen; gegenüber biologisch wichtigen Ammoniumsubstraten zeigen sie eine enzymartige Selektivität.^[15] An einer Steigerung ihrer Effektivität als biomimetische Werte wird derzeit gearbeitet.

Experimentelles

1b: Eine gerührte Suspension aus **1a**^[16] (0.405 g, 0.50 mmol), *p*-Toluolsulfonsäureisohexylester (1.923 g, 7.50 mmol) und wasserfreiem K_2CO_3 (1.037 g, 7.50 mmol) in wasserfreiem CH_3CN (50 mL) wurde unter N_2 16 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, und aus $CH_3CN-CH_2Cl_2$ umkristallisiert. **1b** fiel in einer Ausbeute von 72% an, Schmp. = 221–224 °C. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.94 (d, J = 6.6 Hz, $CHMe_2$, 30 H), 1.03 (s, tBu , 45 H), 1.32 (m, $OCH_2CH_2CH_2$, 10 H), 1.60 (sept, J = 6.6 Hz, $CHMe_2$, 5 H), 1.89 (m, $OCH_2CH_2CH_2$, 10 H), 3.25, 4.54 (d, J = 13.8 Hz, $ArCH_2Ar$, 10 H), 3.63 (t, J = 7.2 Hz, $OCH_2CH_2CH_2$, 10 H), 6.92 (s, ArH, 10 H); FAB (+)-MS: m/z (%) 1248 [100, ($M + NH_4$) $^+$].

Analog wurde **1c** aus **1a** und *p*-Toluolsulfonsäure-2-isopropoxyethylester in einer Ausbeute von 84% gewonnen, Schmp. = 180–185 °C (EtOH). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.02 (s, tBu , 45 H), 1.19 (d, J = 6.1 Hz, $CHMe_2$, 30 H), 3.26, 4.56 (d, J = 13.8 Hz, $ArCH_2Ar$, 10 H), 3.70 (sept, J = 6.1 Hz, $CHMe_2$, 5 H), 3.78–3.89 (m, OCH_2CH_2 , 20 H), 6.88 (s, ArH, 10 H); FAB (+)-MS: m/z (%) 1258 [100, ($M + NH_4$) $^+$].

Entsprechend wurden **1d** und **1e**^[17] durch Reaktion von **1a** mit den entsprechenden Bromessigsäurealkylestern gewonnen. Nach 24 h Erhitzen unter Rückfluß wurden die anorganischen Salze abfiltriert und mit $CHCl_3$ gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden bis zur Trockne eingeengt; danach wurde der ölige Rückstand (hauptsächlich der K^+ -Komplex)^[17] mit Petrolether versetzt. Nach Abfiltrieren von KBr und Abziehen des Lösungsmittels wurden die freien Calixarene erhalten.

1d: Ausbeute 70%, Schmp. = 184–186 °C (Hexan- CH_2Cl_2); 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.01 (s, tBu , 45 H), 1.27 (d, J = 6.2 Hz, $CHMe_2$, 30 H), 3.35, 4.84 (d, J = 14.5 Hz, $ArCH_2Ar$, 10 H), 4.62 (s, $OCH_2C=O$, 10 H), 5.08 (sept, J = 6.2 Hz, $CHMe_2$, 5 H), 6.87 (s, ArH, 10 H); FAB (+)-MS: m/z (%) 1333 [100, ($M + Na$) $^+$].

Die physikalischen und spektroskopischen Daten von **1e** stimmten mit den bereits beschriebenen überein.^[16]

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z 10551]

Stichwörter: Aminosäuren • Calixarene • Einschlußverbindungen • Molekulare Erkennung • Wirt-Gast-Chemie

- [1] J. L. Sussman, M. Harel, F. Frolov, C. Oefner, A. Goldman, L. Toker, I. Silman, *Science* **1991**, *253*, 872–879.
- [2] a) F. Diederich in *Cyclophanes* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; b) P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. F. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9907–9919, zit. Lit.
- [3] a) C. D. Gutsche *Calixarenes* in *Monographs in Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; b) *Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**; c) V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745.
- [4] a) K. Araki, H. Shimizu, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1993**, 205–208; b) G. De Iasi, B. Masci, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6635–6638; c) M. Takeshita, S. Nishio, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4032–4034; d) A. Casnati, P. Jacopozzi, A. Pochini, F. Ugozzoli, R. Cacciapaglia, L. Mundolini, R. Ungaro, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 591–598; e) M. Takeshita, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1088–1097.
- [5] S. Pappalardo, M. F. Parisi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8724–8725.
- [6] D. R. Stewart, M. Krawiec, R. P. Kashyap, W. H. Watson, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 586–601.
- [7] Pentakis(ethoxyethoxy)-*p*-*tert*-butyl-calix[5]aren wurde durch Alkylierung von **1a** mit $EtOCH_2CH_2OTs$ und K_2CO_3 im Überschuß synthetisiert. Gelöst in $CDCl_3$ liegt zum Teil ein Gemisch der *cone*-

cone-Konformere im Verhältnis 19:1 bei 21 °C vor, die sich langsam ineinander umwandeln.

- [8] H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6442–6448.
- [9] G. M. Lein, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 448–455.
- [10] S.-K. Chang, M. J. Jang, S.-Y. Han, *Chem. Lett.* **1992**, 1937–1940.
- [11] S.-Y. Han, M.-H. Kang, Y.-E. Jung, S.-K. Chang, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 835–839.
- [12] Y. Kubo, S. Maruyama, N. Ohhara, M. Nakamura, S. Tokita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1727–1728.
- [13] E. Roberts, M. A. Sherman, *Neurochem. Res.* **1993**, *18*, 365–376.
- [14] a) L. W. Steffen, B. W. Steffen, *Clin. Chem.* **1976**, *22*, 381–383; *Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 132283p; b) J. L. Hoover-Plow, L. A. Miles, G. M. Fless, A. M. Scanu, E. F. Plow, *Biochemistry* **1993**, *32*, 13681–13687; c) J. M. Marshall, A. J. Brown, C. P. Ponting, *ibid.* **1994**, *33*, 3599–3606.
- [15] Plasminogen ist ein bekanntes Beispiel für ein Enzym, das spezifisch Lysin und Lysin-Analoga (ω -Aminosäuren) spaltet. a) F. J. Castellino, J. R. Powell, *Methods Enzymol.* **1981**, *80*, 365–378; b) siehe auch [14].
- [16] D. R. Stewart, C. D. Gutsche, *Org. Prep. Proc. Int.* **1993**, *25*, 137–139.
- [17] G. Barrett, M. A. McKervey, J. F. Malone, A. Walker, F. Arnaud-Neu, L. Guerra, M.-J. Schwing-Weill, C. D. Gutsche, D. R. Stewart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1475–1479.

Steuerung der Struktur supramolekularer Porphyrinaggregate

Anthony K. Burrell,* David L. Officer,*
David C. W. Reid und Kirstie Y. Wild

Die Bedeutung von Chlorinaggregaten im photosynthetischen Reaktionszentrum und bei Lichtsammelkomplexen hat ein beachtliches Interesse an der Herstellung von Porphyrinaggregaten hervorgerufen. Für die Organisation solcher Multiporphyrinsysteme werden unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt. Eine Vielfalt immer größerer Porphyrinoligomere wurde mit der herkömmlichen Methode der kovalenten Verknüpfung von Porphyrinen hergestellt.^[1] Der Einbau von Porphyrinen in supramolekulare Aggregate hat sich vor kurzem als attraktive Methode für die Bildung von Aggregaten herausgestellt, deren supramolekulare Struktur durch sorgfältige Auswahl der Materialien beeinflußt werden kann. Bisher gibt es jedoch noch kein Porphyrinaggregat, bei dem sich eine geordnete Struktur zu einer anderen „umschalten“ läßt. Hier berichten wir zum ersten Mal über ein Porphyrinaggregat, dessen Struktur durch eine nicht eingreifende Methode wie die Photolyse verändert werden kann.

Bis auf einige bemerkenswerte Ausnahmen^[2] beruht die Mehrheit der selbstorganisierten Porphyrinaggregate auf Metall-Ligand-Wechselwirkungen.^[3] Größtenteils konzen-

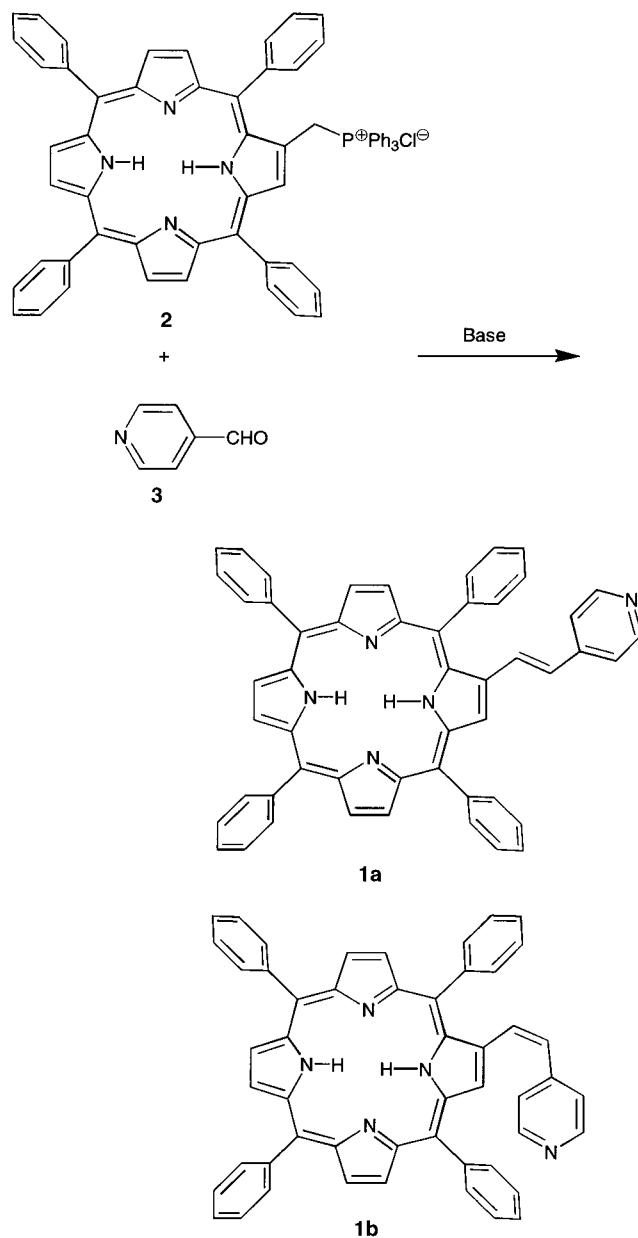
[*] Dr. A. K. Burrell, Dr. D. L. Officer, D. C. W. Reid, Dr. K. Y. Wild
Department of Chemistry, Massey University
Private Bag 11222, Palmerston North (Neuseeland)
Telefax: Int. + 6/350-5682
E-mail: A.K.Burrell@massey.ac.nz

[**] Diese Arbeit wurde vom Public Good Science Fund (MAU602), vom Research Institute of Innovative Technology for the Earth und vom Massey University Research Fund gefördert. DCWR dankt für ein Stipendium der Massey University, ein William-Georgetti-Stipendium und ein Freimaurer-Stipendium.

trieren sich diese Arbeiten auf die Koordinationschemie von *meso*-Pyridylporphyrinen, deren Aggregate von dimeren bis hin zu polymeren Komplexen reichen.^[3] Dabei sind geordnete Strukturen aus einer einzigen Komponente, die mit sich selbst in Wechselwirkung tritt, von besonderem Interesse. Üblicherweise verwendet man hierfür pyridylfunktionalisierte Metallocporphyrine, z. B. ein Zinkporphyrin, dessen Metallzentrum leicht durch einen anderen Liganden wie Pyridin koordiniert wird. Wenn das Zinkporphyrin selbst durch Pyridin funktionalisiert ist, können inter-^[4] oder intramolekulare^[5] Zink-Pyridin-Wechselwirkungen auftreten. Die Orientierung der Pyridineinheit bezüglich des Porphyrinmakrocyclus beeinflußt die resultierende Überstruktur beträchtlich; dabei können entweder dimere^[4f, 6] oder oligomere und polymere^[3j-1, 4] Verbindungen entstehen. Wir interessieren uns für die Herstellung von Porphyrinaggregaten durch koordinationschemische Methoden und für die Steuerung ihrer Überstrukturen durch einfache geometrische Veränderungen wie die *cis/trans*-Isomerisierung von Alkenen.

Als Einstieg in dieses Gebiet haben wir das Vinylpyridinfunktionalisierte Porphyrin **1** hergestellt. Das Produkt wurde in 82 % Ausbeute nach der Reaktion von **2**^[7] mit 4-Pyridincarbaldehyd **3** isoliert und ist eine Mischung aus *trans*-**1a** (62 %) und *cis*-**1b** (20 %), die durch sorgfältige Chromatographie aufgetrennt wurden (Schema 1). Die ¹H-NMR-Spektren von **1a** und **1b** sind mit den beschriebenen Strukturen in Einklang. Erwartungsgemäß ist **1a** das bevorzugt gebildete Isomer, doch beim Erwärmen in Chloroform oder bei Lichteinwirkung wandelt sich **1b** in **1a** um. In Analogie zur Struktur einer ähnlichen Verbindung^[1a] im Kristall sollten das Porphyringerüst, das Olefin und der Pyridinring von **1a** planar sein, wohingegen aus einfachen Molekülmodellen hervorgeht, daß eine planare Konformation für das *cis*-Isomer **1b** nicht möglich ist. Die unterschiedliche Geometrie der Alkene wirkt sich auf die Reaktivität der Porphyrine aus, zumal bei der Zugabe von Zn^{II}.

Bei der Reaktion von **1a** mit Zn(OAc)₂ wird Zn^{II} rasch in das Porphyrin eingebaut. Das Dünnschichtchromatogramm (DC) von [Zn(**1a**)] enthielt nicht, wie bei Metallocporphyrinen üblich, einen einzelnen Punkt, vielmehr trat mit fast allen gängigen Laufmitteln ein „Tailing“ über große Bereiche der DC-Platte auf. Das ¹H-NMR-Spektrum von [Zn(**1a**)] unterscheidet sich wesentlich von dem des Porphyrins **1a**: Die Signale der Pyridyl-H-Atome sind von $\delta = 7.19$ und 8.55 nach 5.20 bzw. 2.37 verschoben, was auf die Koordination des Zinkatoms durch Pyridin zurückzuführen ist.^[4] Eine derartige Koordination ist jedoch intramolekular nicht möglich und muß somit intermolekular sein, was auch durch eine Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Im Kristall von [Zn(**1a**)] (Abb. 1) liegt eine Kette von Porphyrinmolekülen vor.^[8] Das Pyridinmolekül ist um 30.2(4) $^{\circ}$ aus der Ebene des Zinkporphyringerüstes herausgedreht. Die Pyridinreste koordinieren als axiale Liganden über die Stickstoffatome an die Zinkatome der nächsten Moleküle, so daß im Festkörper ein Polymer resultiert. Der axiale Pyridinrest ist nicht genau orthogonal zur Ebene des Zinkporphyrins angeordnet, sondern um 64.6(6) $^{\circ}$ geneigt. Im Festkörper tritt noch ein weiteres Strukturmerkmal auf: Jede Porphyrinkette ist über einer weiteren gestapelt, wobei der mittlere Porphyrin-



Schema 1. Synthese von **1a** und **1b**.

Porphyrin-Abstand 3.8 Å beträgt, so daß Schichten aus gewellten Ketten resultieren.

Auch bei der Reaktion von **1b** mit Zn(OAc)₂ wird Zn^{II} in den Makrocyclus eingebaut, aber der Zinkkomplex unterscheidet sich vollkommen von [Zn(**1a**)]: Er ist im DC als einzelner Punkt detektierbar und ist wesentlich unpolarer als **1b** und [Zn(**1a**)]. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum geht hervor, daß der Pyridinrest ein porphyringebundenes Zinkatom komplexiert,^[4] da die Signale der Pyridyl-H-Atome von $\delta = 7.07$ und 8.24 in **1b** nach 5.18 bzw. 2.06 in [Zn(**1b**)] verschoben sind. Diese großen Änderungen der chemischen Verschiebungen können nur durch die Koordination des Pyridinrestes an das Zinkatom des Porphyringerüstes erklärt werden. Im Fast-atom-bombardment(FAB)-Massenspektrum tritt ein Peak auf, der einem dimeren Komplex $\{[Zn(1b)]_2\}$ entspricht. Es war schwierig, für eine Röntgenstrukturanalyse dieser

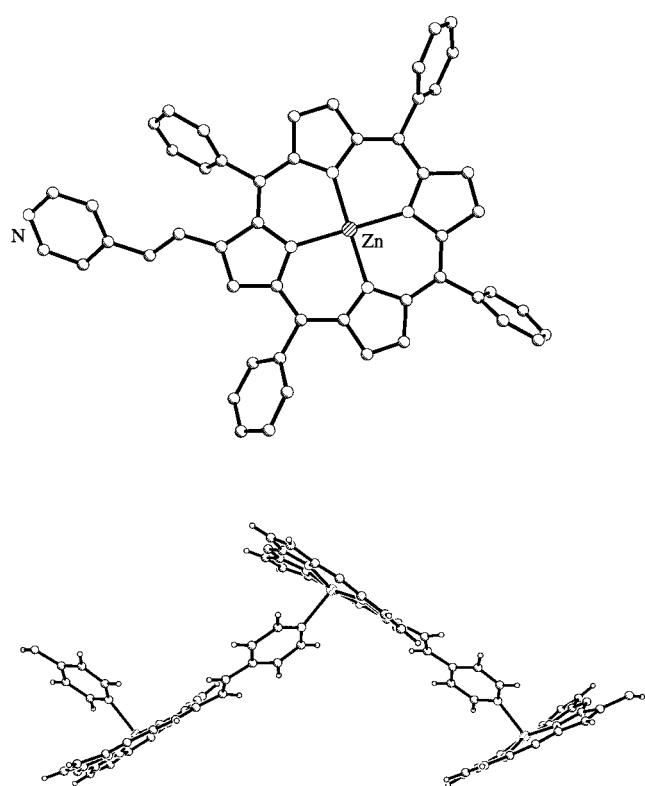


Abb. 1. Struktur eines Moleküls von $[\text{Zn}(\mathbf{1a})]$ (oben) und ein Ausschnitt aus der kettenförmigen Gesamtstruktur (unten). Die Phenylringe wurden in der unteren Darstellung zur besseren Übersicht weggelassen.

Verbindung geeignete Einkristalle zu erhalten, doch wurden Kristalle nach Zugabe einer kleinen Menge an Anthracen erhalten. $[[\text{Zn}(\mathbf{1b})]_2]$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$;^[9] aus der Struktur der Verbindung ist deutlich ersichtlich, daß sie dimer vorliegt (Abb. 2). Jeder Pyridinrest koordiniert an

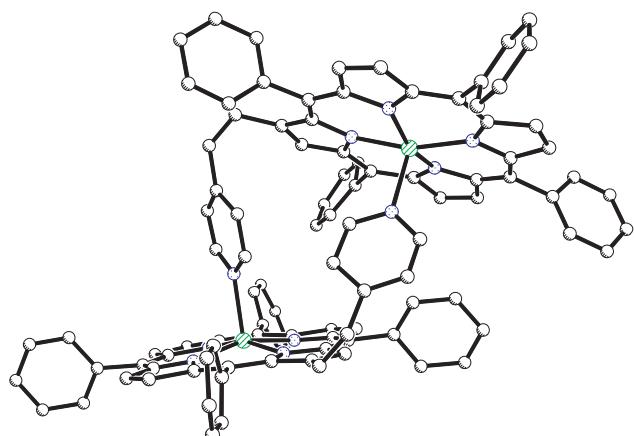
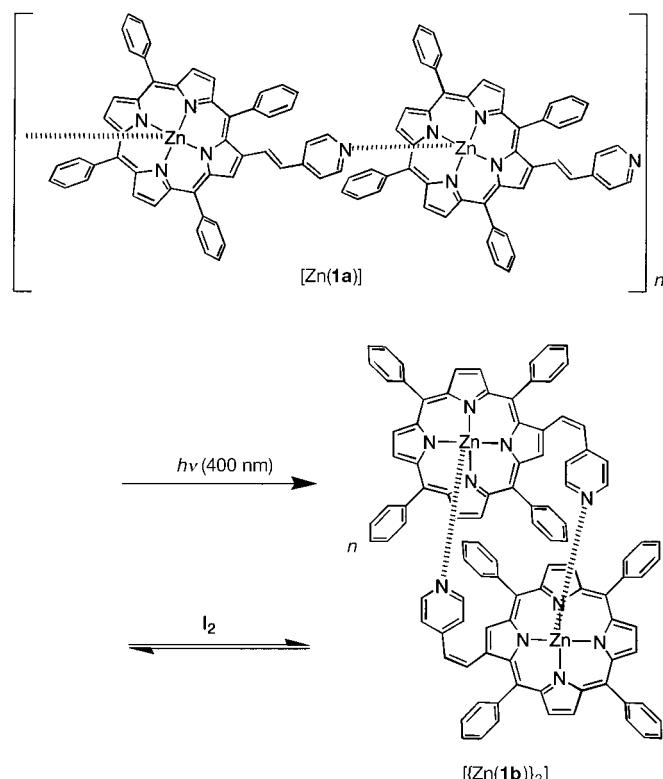


Abb. 2. Molekülstruktur von $[[\text{Zn}(\mathbf{1b})]_2]$.

das Zinkatom des anderen Porphyrinmoleküls; die beiden Porphyrinebenen sind um $32(1)^\circ$ gegeneinander geneigt. Vermutlich paßt sich die Verbindung durch diese Verzerrung an die geometrischen Bedürfnisse der *cis*-Alkenverknüpfung an.

Die Verknüpfung der beiden Untereinheiten des $[[\text{Zn}(\mathbf{1b})]_2]$ -Komplexes über die Pyridinreste scheint zu einer hohen Stabilität des Dimers zu führen, wie auch der intensive Molekülionenpeak im FAB-Massenspektrum deutlich macht; es gibt keine Anhaltspunkte für eine Trennung in Monomere. Im Unterschied dazu verhält sich das polymere $[\text{Zn}(\mathbf{1a})]$ in Lösung dynamisch; hier liegt eine Mischung aus Oligomeren vor. Ein weiterer Beweis für die Stabilität der dimeren Form $[[\text{Zn}(\mathbf{1b})]_2]$ ist die Überführung von $[\text{Zn}(\mathbf{1a})]$ (*trans*) in $[[\text{Zn}(\mathbf{1b})]_2]$ (*cis*) bei Bestrahlung mit UV-Licht (Schema 2).



Schema 2. Umwandlung von $[\text{Zn}(\mathbf{1a})]$ in $[[\text{Zn}(\mathbf{1b})]_2]$.

Andere Methoden zur Isomerisierung waren unterschiedlich erfolgreich. So wird eine Mischung aus $[\text{Zn}(\mathbf{1a})]$ und $[[\text{Zn}(\mathbf{1b})]_2]$ erhalten, wenn Lösungen von reinem $[\text{Zn}(\mathbf{1a})]$ oder $[[\text{Zn}(\mathbf{1b})]_2]$ mit Iod behandelt werden. Die Alkeneinheit in $\mathbf{1a}$ und $\mathbf{1b}$ ermöglicht es, die supramolekulare Struktur ihrer Derivate zu beeinflussen. Dies wird entweder ausgehend vom entsprechenden *cis*- oder *trans*-Alken erreicht wie in der klassischen supramolekularen Chemie oder – wichtiger noch – durch eine Konfigurationsänderung der Alkeneinheit im Komplex von *trans* nach *cis* (oder umgekehrt), die ein effektives Umschalten von einer supramolekularen Struktur zur anderen bewirkt. Somit sollte es möglich sein, den molekularen Aufbau dieser supramolekularen Strukturen zu steuern und dabei nach Belieben bestimmte Eigenschaften an- oder auszuschalten.

Experimentelles

1a und **1b**. Zu einer Lösung von **2** (135 mg, 0.146 mmol) und **3** (16 μ L, 0.168 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (67 μ L, 0.448 mmol) gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktionsmischung chromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Ethylacetat 19/1), wobei ein *cis/trans*-Isomeren-gemisch der Produkte erhalten wurde ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu ca. 1:3 bestimmt). Eine Flash-chromatographische Trennung mit dem gleichen Laufmittel lieferte zwei Hauptfraktionen: Die erste enthielt **1b**, das nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Methanol als violetter Feststoff anfiel (21 mg, 20%): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.70$ (br.s, 2H; NH), 6.23 und 6.67 (2 d, je 1H, $^3J = 12.1$ Hz; H_{Alken}), 7.07 (d, 2H, $^3J = 5.8$ Hz; $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$), 7.58–7.82 (m, 12H; $\text{H}_{\text{m,pPh}}$), 8.09 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz; H_{oPh}), 8.16 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz; H_{oPh}), 8.21–8.27 (m, 6H; H_{oPh} , $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$), 8.47 (s, 1H; H_{Pyrr}), 8.77–8.85 (m, 6H; H_{Pyrr}); UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 428, 523, 563, 600, 657$ nm. Die zweite Fraktion enthielt **1a**, das nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Methanol als violetter Feststoff erhalten wurde (65 mg, 62%): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.59$ (br.s, 2H; NH), 7.11 (d, 2H, $^3J = 6.1$ Hz; $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$), 7.19 (s, 2H; H_{Alken}), 7.74–7.85 (m, 12H; $\text{H}_{\text{m,pPh}}$), 8.19–8.28 (m, 8H; H_{oPh}), 8.55 (d, 2H, $^3J = 6.1$ Hz; $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$), 8.74–8.85 (m, 6H; H_{Pyrr}), 9.02 (s, 1H; H_{Pyrr}); UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 428, 523, 563, 600, 657$ nm; HR-MS: ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{N}_5$ (M^+): 718.2971; gef.: 718.2947.

[**Zn(1a)**]: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.37$ (br.s, 2H; $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$), 5.20 (br.s, 2H; $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$), 6.09 und 6.31 (2 d, je 1H, $^3J = 16.1$ Hz; H_{Alken}), 7.21–7.27 (m, 3H; $\text{H}_{\text{m,pPh}}$), 7.68–7.79 (m, 11H; $\text{H}_{\text{o,m,pPh}}$), 8.08–8.24 (m, 6H; H_{oPh}), 8.57–8.60 (m, 2H; H_{Pyrr}), 8.79–8.83 (m, 5H; H_{Pyrr}); UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 433, 558, 563, 621, 758$ nm; HR-MS: ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{Zn}^+$ ($\text{M}^+ + \text{H}$): 780.2106; gef.: 780.2095 (monomeres Fragment).

[**Zn(1b)**]: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.06$ (d, 2H, $^3J = 6.1$ Hz; $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$), 5.18 (d, 2H, $^3J = 6.1$ Hz; $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$), 5.28 und 6.28 (2 d, je 1H, $^3J = 11.8$ Hz; H_{Alken}), 7.31–7.43 (m, 6H; $\text{H}_{\text{m,pPh}}$), 7.71–7.93 (m, 10H; $\text{H}_{\text{o,m,pPh}}$), 8.10–8.36 (m, 4H; H_{oPh}), 8.44 (d, 1H, $^3J = 4.6$ Hz; H_{Pyrr}), 8.67–8.81 (m, 2H; H_{Pyrr}), 8.94 und 8.99 (m, AB, 4H, $^3J = 4.6$ Hz; H_{Pyrr}); UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 429, 527, 564, 603$ nm; HR-MS: ber. für $\text{C}_{102}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{Zn}^+$ ($\text{M}^+ + 4$): 1562.4368; gef.: 1562.4329.

Eingegangen am 15. August 1997 [Z 10822]

Stichwörter: Isomerisierungen · Porphyrinoide · Supramolekulare Chemie · Zink

- [1] a) A. K. Burrell, D. L. Officer, D. C. W. Reid, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 986–988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 900–902; b) D. L. Officer, A. K. Burrell, D. C. W. Reid, *Chem. Commun.* **1996**, 1657–1658, zit. Lit.; c) R. Gauler, N. Risch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 223–224.
- [2] a) C. A. Hunter, R. K. Hyde, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2064–2067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1936–1939; b) J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 704–714; c) G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239–241; d) C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337–338; e) J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2954–2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2782–2785, zit. Lit.
- [3] a) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315; b) H. Yuan, L. Thomas, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2808–2817; c) N. Kariya, T. Imamura, Y. Sasaki, *ibid.* **1997**, *36*, 833–839; d) E. Alessio, M. Macchi, S. Heath, L. G. Marzilli, *Chem. Commun.* **1996**, 1411–1412; e) K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, A. Ichimura, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1625–1635; f) J. Wojaczynski, K. Latos-Grazynski, *ibid.* **1996**, *35*, 4812–4818; g) A. V. Chernook, U. Rempel, C. von Borczyskowski, A. M. Shulga, E. I. Zenkevich, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *254*, 229–241; h) G. M. Godziela, D. Tilotta, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2142–2146; i) J. Wojaczynski, K. Latos-Grazynski, *ibid.* **1995**, *34*, 1044–1053; j) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729; k) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3606–3607; l) M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 923–924.
- [4] a) E. B. Fleischer, A. M. Shachter, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3763–3769; b) H. Krupitsky, S. Stein, I. Goldberg, C. E. Strouse, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, *18*, 177–192; c) X. L. Chi, A. J.

Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2567–2569; d) A. M. Shachter, E. B. Fleischer, R. G. Kaltwanger, *ibid.* **1988**, 960–961; e) Y. Kuroda, Y. Kato, H. Ogoishi, *ibid.* **1997**, 469–470; f) R. T. Stibrany, J. Vasudevan, S. Knapp, J. A. Potenza, T. Emge, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3980–3981; g) S. Anderson, H. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1196–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1096–1099.

- [5] M. A. Bobrik, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3383–3390.
- [6] J. Vasudevan, R. T. Stibrany, J. Bumby, S. Knapp, J. A. Potenza, T. J. Emge, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11676–11677.
- [7] E. E. Bonfanti und D. L. Officer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8531–8534.
- [8] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Zn(1a)}] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{53}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_3\text{Zn}$):^[10] Roter Block, Kristallabmessungen $0.23 \times 0.3 \times 0.25$ mm³, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 28.063(6)$, $b = 18.737(4)$, $c = 19.028(4)$ Å, $\beta = 118.65(3)$ °, $V = 8780(3)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$ g cm⁻³, $\mu = 0.610$ mm⁻¹, $T = 293(2)$ K; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -Scan; 4191 gemessene Reflexe, davon 4083 unabhängig, $R(\text{int}) = 0.0277$. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (alle Atome außer H anisotrop) mit dem Programm SHELLXL-97:^[11] $R = 0.0626$, $wR^2 = 0.1736$ für 1942 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, GOF = 0.962. Max./min. Restelektronendichte 0.948/–0.282 e Å⁻³. Keine Absorptionskorrektur.
- [9] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Zn(1b)}] \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{Zn}$):^[10] Roter Block, Kristallabmessungen 0.23 × 0.14 × 0.12 mm³, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 25.410(5)$, $b = 13.114(4)$, $c = 28.920(6)$ Å, $\beta = 107.54(4)$ °, $V = 9189(4)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.378$ g cm⁻³, $\mu = 0.698$ mm⁻¹, $T = 293(2)$ K; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -Scan; 5761 gemessene Reflexe, davon 5607 unabhängig, $R(\text{int}) = 0.2001$. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (alle Atome außer H anisotrop) mit dem Programm SHELLXL-97:^[11] $R = 0.0643$, $wR^2 = 0.1459$ für 1218 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, GOF = 0.867. Max./min. Restelektronendichte 0.323/–0.618 e Å⁻³. Keine Absorptionskorrektur.
- [10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100641“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELLXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

Definierte oberflächengebundene Rutheniumkomplexe mit molekularem Stickstoff**

Hans Miessner* und Klaus Richter

Rutheniumverbindungen gelten als aussichtsreich für die Entwicklung neuer Katalysatoren zur Ammoniaksynthese, und es sind in jüngster Zeit einige Arbeiten erschienen, in denen über die Adsorption und die Aktivierung von Stickstoff an Rutheniumkatalysatoren berichtet wird.^[1] Die Wechselwirkung von molekularem Stickstoff mit Übergangsmetall-

[*] Dr. H. Miessner, Prof. Dr. K. Richter
Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaftlich-Technischen Forschung in Berlin-Adlershof e. V.
Rudower Chaussee 5, Geb. 2.6, D-12489 Berlin
Telefax: Int. + 30/6392 4831
E-mail: I.U.T@t-online.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.