

Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, XXVIII [1]

Mononukleare Nitridomangan(V)-Porphyrine: die ersten Mangan-Stickstoff-Dreifachbindungen

Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands, XXVIII [1]

Mononuclear Nitridomanganese(V) Porphyrins: the First Manganese Nitrogen Triple Bonds

Johann W. Buchler*, Christine Dreher und Kiong Lam Lay

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

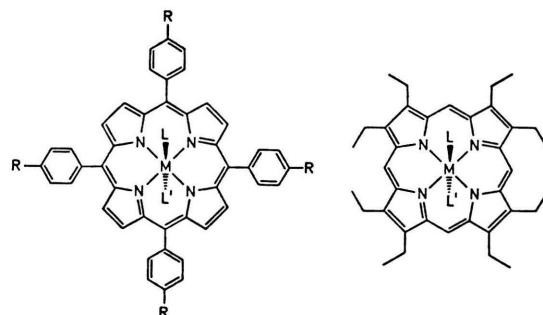
Z. Naturforsch. 37b, 1155–1162 (1982); eingegangen am 17. März 1982

Manganese Porphyrins, Nitridomanganese Complexes, Metal Nitrogen Triple Bonds

The first complexes containing a manganese-nitrogen triple bond, nitrido(octaethylporphyrinato)manganese(V) [MnN(OEP)_2]^{**} and nitrido[meso-tetra(*p*-tolyl)porphyrinato]manganese(V) [$\text{MnN(4,4',4'',4'''-Tol}_4\text{P}_4\text{O}_6\text{)}_2$], are prepared by hypochlorite oxidation of the corresponding methoxomanganese(III) porphyrins, Mn(OEP)OMe and $\text{Mn(4,4',4'',4'''-Tol}_4\text{P}_4\text{O}_6\text{)OMe}$, in the presence of ammonia. The red, pentacoordinated, diamagnetic species are identified by UV/VIS-, IR-, ¹H NMR, and mass spectra. While the isoelectronic oxochromium(IV) or oxomolybdenum(IV) porphyrins behave as weak oxidants or reductants, respectively, the nitridomanganese(V) unit in the square pyramidal environment is chemically remarkably stable.

Neutrale und geladene Komplexe mit Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindungen genießen in neuerer Zeit lebhaftes Interesse [2]. Terminale Nitridoliganden finden sich hauptsächlich in den Halogenokomplexen ReNCl_3 , MoNBr_3 , $[\text{MNCl}_4]^-$ ($\text{M} = \text{Mo, W, Re, Ru, Os}$), d.h. bevorzugt in der zweiten und dritten Übergangsmetallserie. Das erste Nitridometallporphyrin war ein zweikerniger μ -Nitridokomplex, $[\text{Fe}(\text{TPP})]_2\text{N}$ (**1a**) [3], dann folgten ein Nitridoosmium(VI)-Porphyrin, OsN(OEP)OMe (**3b**) [4], weiterhin die hier zu beschreibenden Nitridomangan(V)-Porphyrine, MnN(TTP) (**2c**) und MnN(OEP) (**3c**) [5], und schließlich das Tribromid MoN(TPP)Br_3 (**1d**) [6], jeweils mit terminalen Nitridoliganden.

Anlaß für unsere weitere Erforschung der Manganporphyrine bildete die gegenwärtige Suche nach Oxometalloporphyrinen, die als Cytochrom P-450-Modelle zur Hydroxylierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe herangezogen werden sollen [1, 7, 8]. Unter aeroben Bedingungen nimmt Mangan im Porphyrinsystem die Oxidationsstufe + 3 ein [9–11].



1 M TPP LL' (R=H) **3** M OEP LL'
2 M TTP LL' (R=CH₃)

M	L	L'	Bemerkungen
a	Fe	N/2	—
			μ -Nitridokomplex, Fe ^{III/IV}
b	Os	N	OMe
c	Mn	N	—
d	Mo	N	Br ₃
e	Mn	N ₃	—
f	Mn	N ₃	O/2
g	Mn	—	—
h	Mn	O	—
i	Mn	Cl	—
j	Mn	O	Cl
k	Mn	OMe	—
l	Cr	O	—
m	Ti	O	—
n	V	O	—
p	Mn	Cl	Py
o	Os	NH ₃	NH ₃
r	Pd	Cl	Cl
s	Pt	Cl	Cl
			Mn ^{III}
			Os ^{II}
			Pd ^{IV}
			Pt ^{IV}

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. W. Buchler.

** Verwendete Abkürzungen

(OEP)²⁻, (TTP)²⁻, (TPP)²⁻, resp. (OEPMe₂)²⁻: Dianionen des Octaethylporphyrins, meso-Tetra-(*p*-tolyl)porphyrins, meso-Tetraphenylporphyrins, resp. *a*,*γ*-Dimethyl-*a*,*γ*-dihydrooctaethylporphyrins.

Schon früher waren jedoch von Loach und Calvin auch höhere Oxidationsstufen nachgewiesen worden [9], entsprechende definierte Verbindungen kennt man aber erst seit kurzem, z.B. das aus $\text{Mn}(\text{TPP})\text{N}_3$ (**1e**) und Iodosylbenzol in Chlorbenzol entstehende μ -Oxobis[azidomangan(IV)-Porphyrin] [$\text{Mn}(\text{TPP})\text{N}_3\text{}_2\text{O}$] (**1f**) [12]. Das aus $\text{Mn}(\text{TPP})$ (**1g**) und Iodosylbenzol zugängliche $\text{MnO}(\text{TPP})$ (**1h**) [13] ist durch IR-Spektrum und Feldionendesorptions-Massenspektrum (FID-Spektrum) nur unvollständig charakterisiert. Ein aus $\text{Mn}(\text{TPP})\text{Cl}$ (**1i**) und Iodosylbenzol bei -40°C erhaltener Feststoff wird als Gemisch eines Mangan(V)-Komplexes, $\text{MnO}(\text{TPP})\text{Cl}$ (**1j**), und Iodbenzol angesehen, das beim Aufwärmen Norbornen quantitativ in Norbornenoxid überführt [7].

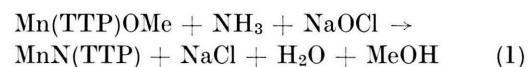
Darstellung von MnN(OEP) und MnN(TTP) (**2e** und **3e**)

Auch wir griffen die Arbeiten von Loach und Calvin [9] wieder auf und versuchten, durch Hypochlorit-Oxidation von Mangan(III)-Porphyrinen, z.B. **2k** oder **3k**, zu Oxomangan(IV)-Komplexen zu kommen. Als Anregung hierzu diente uns die eigene [1], auf anderem Wege auch von anderen Autoren durchgeführte Darstellung von Oxochrom-(IV)-Porphyrinen, z.B. $\text{CrO}(\text{TPP})$ (**2l**) [14, 15]. Die Hypochlorit-Zugabe geschah in Gegenwart von Ammoniak, um die Basizität des Mediums abzustumpfen. Die Ammoniakzugabe hatte einen unerwarteten Effekt. Beim Durchrühren der grünen Dichlormethan-Lösung von $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OMe}$ (**2n**) mit wäßrigem Ammoniak und Natriumhypochlorit bei Raumtemperatur änderte sich die Farbe langsam, bis als Oxidationsprodukt ein überraschend beständiger, roter Porphyrinkomplex erschien. Er wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxid und Kristallisation aus Dichlormethan in 81% Ausbeute analysenrein erhalten. In der Dünnschichtchromatographie erinnerte sein unpolares Laufverhalten sehr an die Oxometallporphyrine **2l**, **2m** und **2n** [1, 16].

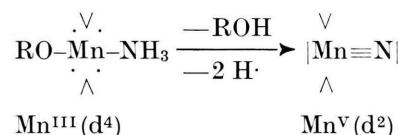
Im Gegensatz zu $\text{CrO}(\text{TPP})$ (**2l**) war der Komplex aber beständig gegen Alkohole, wirkte also nicht einmal als mildes Oxidationsmittel, während für $\text{MnO}(\text{TPP})$ sehr starkes Oxidationsvermögen erwartet wurde. Die Elementaranalyse zeigte dann die gänzliche Abwesenheit von Sauerstoff – um einen Oxokomplex konnte es sich also nicht handeln – und ein für Porphyrine zu hohes N/CH-Verhältnis, das für $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{Mn} = \text{MnN}(\text{TPP})$ paßte.

Ganz entsprechend erhielten wir dann aus braunem $\text{Mn}(\text{OEP})\text{OMe}$ (**3k**) in über 95% Ausbeute einen ebenfalls roten, beständigen Komplex der Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{Mn} = \text{MnN(OEP)}$.

Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgende Bruttogleichung beschreiben:



Der entscheidende Reaktionsschritt scheint in der Dehydrierung einer koordinativ an das Mn^{III} -Zentrum gebundenen NH_3 -Molekel zu bestehen:



Mangan(III)-Porphyrinkomplexe mit Stickstoff-donor-Liganden sind in festem Zustand bekannt, z.B. $\text{MnCl}(\text{TPP})\text{Py}$ (**1p**) [17], und sind auch in Lösung nachgewiesen worden [18]. Die Dehydrierung der Metall-Ammin-Gruppierung zum Nitridometallsystem hat in der von uns gefundenen Oxidation von $\text{Os}(\text{OEP})(\text{NH}_3)_2$ (**3q**) zu $\text{OsN}(\text{OEP})\text{OMe}$ (**3b**) ein Vorbild [4].

Spektroskopische Charakterisierung

Die im folgenden beschriebene spektroskopische Charakterisierung erweist, daß in $\text{MnN}(\text{TPP})$ und MnN(OEP) tatsächlich die Nitridometall(V)-Porphyrine **2e** und **3e** vorliegen. Sie sind unseres Wissens die ersten Mangankomplexe mit terminalem Nitridoliganden [2].

Massenspektren

Die Elektronenstoß-Massenspektren von $\text{MnN}(\text{TPP})$ und MnN(OEP) zeigten jeweils als intensivste Peaks die einfach und doppelt geladenen Molekül-Ionen und die aus diesen durch Abspaltung des axialen Stickstoffatoms entstehenden Tochterionen, die jeweils bei den folgenden Massenzahlen mit den in Klammern angegebenen Zuordnungen und relativen Intensitäten erschienen.

- 2e:** 737 [$\text{MnN}(\text{TPP})^+$, 47%],
723 [$\text{Mn}(\text{TPP})^+$, 100%],
368,5 [$\text{MnN}(\text{TPP})^{2+}$, 13%] und
361,5 [$\text{Mn}(\text{TPP})^{2+}$, 5%];

- 3c:** 601 [MnN(OEP)⁺, 100%],
587 [Mn(OEP)⁺, 29%],
301,5 [MnN(OEP)²⁺, 12%] und
294,5 [Mn(OEP)²⁺, 7%].

Das Massenspektrum von MnN(OEP) zeigte darüber hinaus mit geringerer Intensität die für OEP-Komplexe typischen zwei Peak-Gruppen, die durch die „Benzyl“-Fragmentierung der 8 peripheren Ethylgruppen ausgehend von den Ionen Mn(OEP)⁺ oder Mn(OEP)²⁺ entstehen [19].

¹H-Resonanzspektren

Die in Tab. I angegebenen Kernresonanz-Signale von MnN(TTP) und MnN(OEP) hatten Linienbreiten und chemische Verschiebungen, die für viele andere diamagnetische Metallporphyrine typisch sind und damit auch den Diamagnetismus dieser Verbindungen bewiesen [20, 21].

Tab. I. ¹H-NMR-Daten der Nitridomangan(V)-Porphyrine MnN (TTP) (**2c**) und MnN (OEP) (**3c**). (δ in ppm gegen int. TMS, Lösungsmittel CDCl₃, JEOL JNM-PS 100, 100 MHz).

2c Zuordnung		3c Zuordnung	
2,66	s, <i>p</i> -CH ₃ (Tol)	1,98	t, CH ₃ (Et)
7,56	d, <i>m</i> -H (Tol)	4,18	q, CH ₂ (Et)
8,12	d, <i>o</i> -H (Tol)	10,42	s, meso-H
8,95	s, peri-H		

Nach Scheer und Katz [20] gibt es eine ausgeprägte Neigung zur Erhöhung der chemischen Verschiebung mit zunehmender Oxidationszahl des Zentralmetalls; dies gilt besonders für die meso-Protonen (Methinbrücken) des OEP-Systems [20] und die peripheren Protonen der Pyrrolringe des TTP-Systems [21–25], d. h. jeweils für die direkt an den Porphyrinring gebundenen Protonen. Wie sich die Nitridomangan(V)-Porphyrine in diesen Verlauf einordnen, zeigt Tab. II. Offensichtlich liegen die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Protonensignale für Mn^V zwischen den sonst für zweiwertige bzw. vier- bis sechswertige Metall-Ionen gefundenen. Das Mn^V-Ion hat also „effektiv“ eine wesentlich geringere Oxidationszahl. Dies ist auf die außerordentlich starke π -Donorwirkung des dreifach gebundenen Nitridoliganden zurückzuführen – oder auf dessen im Vergleich zu den anderen, in Tab. II aufgeführten Axial-Liganden geringere

Tab. II. Chemische Verschiebung der direkt an den Porphyrinring gebundenen Protonen in einigen Metallporphyrinen [δ in ppm, Literaturdaten, in CDCl₃].

	Zweiwertige Metalle	Mn ^V	Vier- und sech- wertige Metalle mit Axial-Ligan- den
TTP- System, H-peri	Zn: 8,83 [21] Pt: 8,74 [23] Pd: 8,80 [21]	8,95	TiO: 9,22 [22] CrO: 9,21 [1] MoO: 9,16 [24] OsO ₂ : 9,16 [25] PtCl ₂ : 9,15 [23]
OEP- System, H-meso	Zn: 10,05 [20] Mg: 10,06 [16] Pd: 10,08 [20]	10,42	TiO: 10,48 [20] CrO: 10,56 [1] MoO: 10,58 [16] OsO ₂ : 10,75 [20]

Elektronegativität [2]. Die π -Donorwirkung des Nitridoliganden führt zu einer Bevölkerung der im Mn^V-Ion unbesetzten d_{xz}, d_{yz}-Orbitale, deren so induzierte Elektronendichte ihrerseits auf die e_g- π^* -Molekülorbitale des Porphyrinliganden abfließen kann, wie an anderen Beispielen früher gezeigt wurde [23, 26], und damit eine Hochfeldverschiebung der ¹H-Resonanz-Signale bewirkt.

Da die d_{xz}, d_{yz}-Orbitale in die Mangan-Stickstoff-Dreifachbindung einbezogen sind, verbleibt als einziges Orbital für die Aufnahme der beiden am Mn^V-Ion verbleibenden d-Elektronen das d_{xy}-Orbital, in das sie mit antiparallelen Spin eintreten und so ein diamagnetisches „low-spin“-d²-System ausbilden, das auch bei den weiter oben erwähnten Oxochrom(IV)- und Oxomolybdän(IV)-Porphyrinen vorliegt.

Axial unsymmetrische TTP-Komplexe haben normalerweise 2 Doublets für die *o*-Protonen der Tolylgruppen, da die Regionen oberhalb und unterhalb der Porphyrinebene diastereotop sind [22]. Dieser Effekt ist für pentakoordinierte Oxokomplexe, z. B. TiO(TTP) bei 0 °C [22] und MoO(TTP) bei 20 °C wahrnehmbar [24]. Beim Aufheizen der Substanzen setzt rasche Rotation der *p*-Tolylgruppen relativ zur Porphyrinebene ein. Die beiden Doublets der *o*-Protonen koaleszieren dann zu einem einzigen Doublett. Ebenso wie bei CrO(TTP) [1] findet man bei MnN(TTP) schon bei Raumtemperatur Koaleszenz und somit Beweglichkeit der *p*-Tolylgruppen. Für CrO(TTP) war Abkühlen auf –60 °C [1], für MnN(TTP) auf –40 °C erforderlich, um eine weitere Aufspaltung des *o*-Protonen-Doublets herbeizuführen (s. Abb. 2, Spuren A–C). Damit war das

Vorliegen einer axial unsymmetrischen Spezies für **2c** bewiesen.

Das Absinken der Rotationsbarriere der *p*-Tolylgruppen in der Reihenfolge $\text{MoO}(\text{TPP}) > \text{TiO}(\text{TPP}) > \text{CrO}(\text{TPP}) > \text{MnN}(\text{TPP})$ mag auf zunehmende Ver- spannungen innerhalb der Metallporphyrin-Einheit hindeuten, die im Sinne einer Rotationserleichterung wirken sollen [22].

Elektronenanregungsspektren

Die Elektronenspektren von $\text{MnN}(\text{TPP})$ (**2c**) und $\text{MnN}(\text{OEP})$ (**3c**) (Abb. 1, 2; Tab. III) erinnern sehr an die Spektren vieler anderer Metallporphyrine, deren Zentral-Ionen fast oder ganz abgeschlossene Elektronenschalen besitzen [27]. Gegenüber den

Tab. III. Elektronenanregungsspektren der Nitridometall(V)-Porphyrine $\text{MnN}(\text{TPP})$ (**2c**) und $\text{MnN}(\text{OEP})$ (**3c**) (UNICAM SP 800 B, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , Sch: Schulter).

Nr.	λ_{\max} ($\log \epsilon$ in Klammern) [nm]
2c	570(3,43), 536(4,28), 500(3,51; Sch), 421(5,58), 400(4,53; Sch)
3c	560(4,49), 522(4,17), 475(3,32), 402(5,35), 328(4,22)

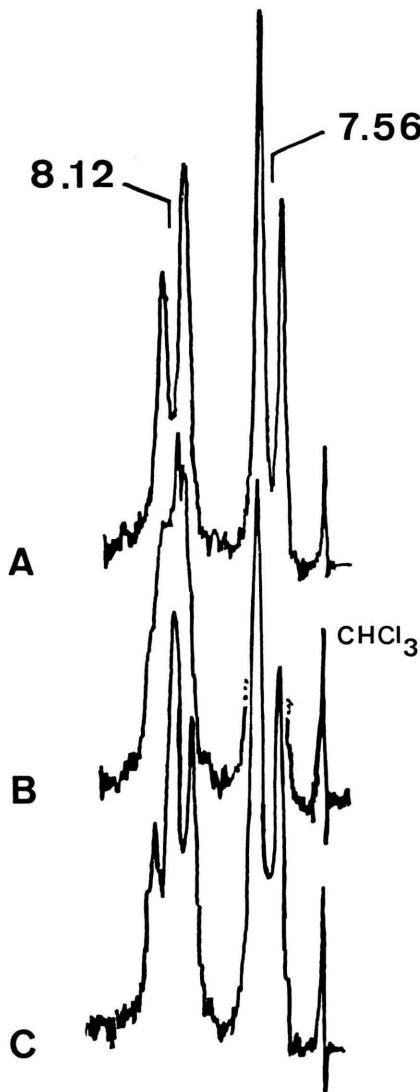


Abb. 1. Ausschnitt aus dem ^1H -Resonanzspektrum von $\text{MnN}(\text{TPP})$ (**2c**) zwischen 7,0 und 8,5 ppm bei A: -10°C , B: -20°C , C: -40°C (JNM-C 60-HL, 60 MHz, CDCl_3).

ähnlich gebauten Oxometallporphyrinen sind jedoch die Spektren hypsochrom verschoben. Dies zeigt ein Vergleich der β -Banden in der TTP-Serie

$\text{MO}(\text{TPP})$, M = Ti, V, Cr, Mo [1, 21, 22, 24]:
 $546 < \lambda_{\beta} < 554 \text{ nm}$
 $\text{MnN}(\text{TPP}): \lambda_{\beta} = 536 \text{ nm}$

und der α -Banden in der OEP-Serie:

$\text{MO}(\text{OEP})$, M = Ti, V, Cr, Mo [1, 16]:
 $572 < \lambda_{\alpha} < 578 \text{ nm}$
 $\text{MnN}(\text{OEP}): \lambda_{\alpha} = 560 \text{ nm}$.

An anderer Orte [26, 27] ist eine solche hypsochrome Verschiebung mit einer d_{π} - p_{π} -Rückbindung vom Zentralmetall zum Porphyrinliganden in Verbindung gebracht worden. Demgemäß zeigen auch die Elektronenspektren, daß vom Mn^{V} -Ion d_{π} -Elektronendichte auf den Porphyrinliganden fließt. Diese Elektronenabgabe muß in Anbetracht der hohen formalen Oxidationszahl des Mangans auf die sehr starke Donorwirkung des Nitridoliganden zurückgeführt werden, die damit nicht nur in den ^1H -Resonanzspektren, sondern auch hier zum Ausdruck kommt. Das Nitridomangan(V)-Ion, MnN^{2+} , muß also im Sinne von Pearson als weiche Säure bezeichnet werden, etwa so weich wie Pd^{IV} oder Pt^{IV} , wenn man die Lage der β -Bande in $\text{Pd}(\text{TPP})\text{Cl}_2$ (**2r**) oder $\text{Pt}(\text{TPP})\text{Cl}_2$ (**2s**) mit 534 oder 537 nm heranzieht [23].

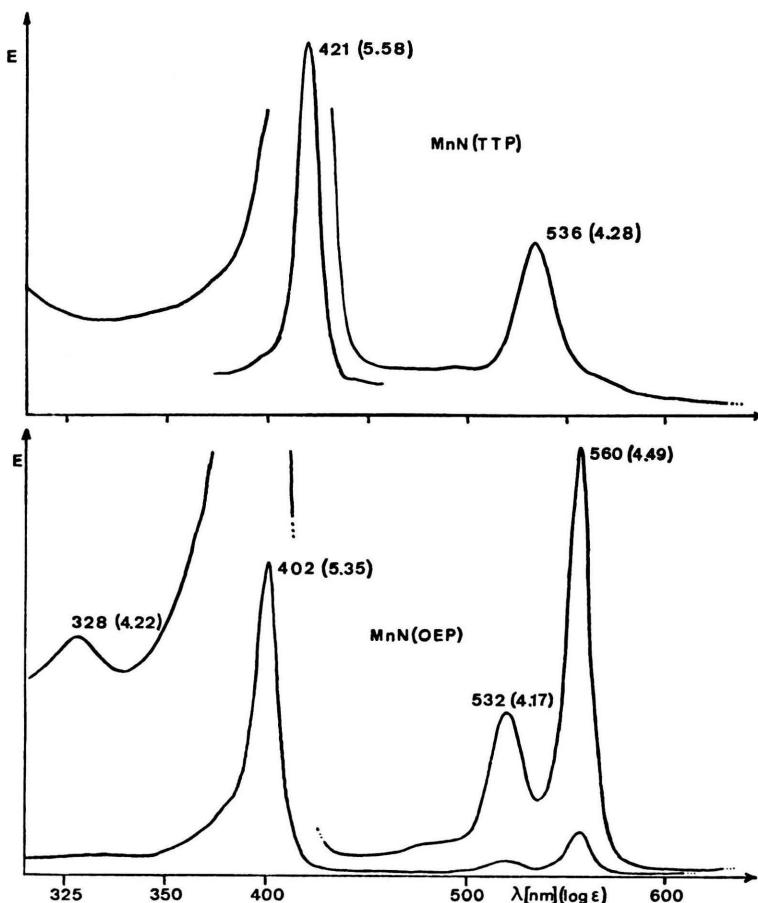


Abb. 2. Elektronenanregungsspektrum von $\text{MnN}(\text{TTP})$ (**2c**) und $\text{MnN}(\text{OEP})$ (**3c**) [UNICAM SP 800 B, CH_2Cl_2].

Infrarotspektren

Daß die Nitridomangan(V)-Komplexe **2c** und **3c** den Oxochrom(IV)-Komplexen **2l** und **3l** isoster sind, erkennt man am Vergleich der IR-Spektren. In **2c** und **2l** oder **3c** und **3l** findet man sämtliche Banden hinsichtlich Lage und relativer Intensität übereinstimmend, mit einer Ausnahme: Anstelle der CrO -Bande bei 1020 cm^{-1} in **2l** oder bei 1015 cm^{-1} in **3l** tritt je eine andere Bande in Erscheinung. Diese liegt für **2c** bei 1049 cm^{-1} oder für **3c** bei 1048 cm^{-1} und damit in dem für terminale Nitridoliganden typischen Bereich von $948\text{--}1123 \text{ cm}^{-1}$ [2]. Sie wird daher der $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung zugeordnet. Die $\text{Os}\equiv\text{N}$ -Bande ist in **3b** bei 1008 cm^{-1} gefunden worden [4].

Ausblick

In Tab. IV sind die inzwischen bekannten, quadratisch pyramidal konfigurierten mononuklearen

Tab. IV. Oxo- und Nitridometallgruppen, die bisher in quadratisch-pyramidalen, einkernigen Metallporphyrinkomplexen in Substanz isoliert und analysiert (Fettdruck) oder nachgewiesen bzw. postuliert sind (Normaldruck).

IV	V	VI	VII	VIII
$\text{d}^0 \text{ TiO}^{2+}$		MoN^{3+}		
$\text{d}^1 \text{ VO}^{2+}$	$\text{CrO}^{3+}, \text{CrN}^{2+}$			
d^2	$\text{CrO}^{2+}, \text{MoO}^{2+}$	$\text{MnO}^{3+}, \text{MnN}^{2+}$		
d^3		MnO^{2+}		FeO^{3+}
d^4				FeO^{2+}

Oxo- und Nitridometallporphyrine in Abhängigkeit der Gruppennummer des Zentral-Ions und der d-Elektronenkonfiguration zusammengestellt. Für das Verständnis des eingangs erwähnten Cytochroms P-450 ist erwähnenswert, daß das Oxidationsvermögen der Oxokomplexe mit Zunahme der d-Elektronenzahl in der Diagonale folgendermaßen zunimmt: $\text{TiO}^{2+} \sim \text{VO}^{2+} < \text{CrO}^{2+} \ll \text{MnO}^{2+} \sim \text{FeO}^{2+}$

[1]. Die Titanyl- und Vanadylkomplexe (d^0 , d^1) haben praktisch kein Oxidationsvermögen, Chromylkomplexe (d^2) oxidieren Alkohole [1], während Manganyl- und Ferrylkomplexe (d^3 , d^4) bereits Alkene und Kohlenwasserstoffe angreifen [7, 8, 12, 14, 28] und deshalb kaum zu isolieren sind (Oxidation von Lösungsmitteln und des Porphyrin-Liganden!).

Die Molybdän-Spezies MoN^{3+} (Mo^{VI}) und MoO^{2+} (Mo^{IV}) sind als einzige Vertreter der 2. Übergangsmetallreihe erwartungsgemäß keine sehr starken Oxidationsmittel im Porphyrin-System – die Mo^{IV} -Komplexe autoxidieren im Gegenteil leicht zu beständigen Mo^{V} -Porphyrynen.

Die noch nicht rein erhaltenen Porphyinkomplexe mit den Baugruppen CrO^{3+} [28, 29] und MnO^{3+} [7, 30] sind trotz d^1 - bzw. d^2 -Konfiguration starke Oxidationsmittel, vermutlich wegen der hohen Oxidationsstufe des Zentralmetalls. Die inzwischen dargestellten Nitridochrom(V)-Porphyryne [31] und die hier behandelten Nitridomangan(V)-Porphyryne sind wegen des starken Donoreffekts der Nitridogruppe viel beständiger und bilden ein interessantes Bindeglied zu den hochaktiven Manganyl- und Ferryl-Spezies.

Versucht man, das Mn^{V} -Ion in **3c** z.B. mit Natriumanthracenid zu reduzieren, so wird der Porphyrring angegriffen. Die Methylierung der so entstandenen Spezies liefert in mäßiger Ausbeute α,γ -Dimethyl- α,γ -dihydrooctaethylporphinatotridomangan(V), $\text{MnN(OEPMe}_2)$, als beständige, gut kristallisierende Verbindung [32]. Dieser Reaktionsverlauf zeigt die geringe Oxidationswirkung der $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Gruppe sehr deutlich.

Während **2e** und **3e** zu kleine Kristalle bildeten, lieferte das neue $\text{MnN(OEPMe}_2)$ für eine Röntgenstrukturanalyse hinreichend große Kristalle. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung werden an anderem Orte beschrieben [32]; hier sei nur der sehr kurze $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Abstand von 151 pm mitgeteilt, der die aus spektralen Daten abgeleitete starke Kovalenz der $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Bindung erneut hervorhebt.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Chemikalien

Manganacetat, $\text{Mn(OAc)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, stammte von E. Merck, Aluminiumoxid (Stufe I, neutral) von WOELM Pharmaceuticals. meso-Tetra(p-tolyl)-porphyrin [$\text{H}_2(\text{TPP})$] wurde nach Literaturmethode [25] hergestellt. Octaethylporphyrin [$\text{H}_2(\text{OEP})$] von

STREM Chemicals, Andover/Mass./USA, liefert. Wäßrige Natriumhypochlorit-Lösung (13% aktives Chlor) war eine Spende der BASF AG.

Verwendete Geräte

Massenspektren wurden mit einem Varian-MAT-CH 5- bzw. Varian-MAT-311 A-Massenspektrometer bei einer Quellentemperatur von 200–250 °C, die IR-Spektren mit einem PERKIN-ELMER-397-Gerät in KBr aufgenommen. Die übrigen Geräte sind in Tab. I und III aufgeführt.

Elementaranalysen

Ausführung durch Analytische Laboratorien (vormals A. Bernhardt), D-5251 Elbach. Die Proben wurden bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet.

Methoxo[tetra(p-tolyl)porphinato]mangan(III) – $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OMe}$ (2k)

In einer Soxhlet-Apparatur wurden 670 mg (1 mmol) $\text{H}_2(\text{TPP})$ aus einer Hülse zu einer siedenden Lösung von 1 g (4 mmol) $\text{Mn(OAc)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 1 g wasserfreiem NaOAc in 300 ml Toluol/Eisessig (1:1) über 18 h extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und die Lösung des Rückstandes in CH_2Cl_2 filtriert, mit Wasser gewaschen, mit 50 ml einer 10-proz. Natronlauge 1 h gerührt, von der Lauge getrennt, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 an einer Säule aus Al_2O_3 (III, n, 40×3 cm) chromatographiert. Dabei wurde zunächst etwas unumgesetztes $\text{H}_2(\text{TPP})$, dann mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1) der grüne Mn^{III} -Komplex eluiert. Diese Fraktion wurde i. Vak. eingedampft und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umkristallisiert. Man erhielt 660 mg (87%) dunkelgrüne Kristalle von $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OMe}$.



Ber. C 77,97 H 5,21 N 7,42 O 2,12 Mn 7,28,
Gef. C 77,72 H 5,20 N 7,30 O 2,26 Mn 7,27*.
* Verbrennungsrückstand als Mn_2O_3 .

Elektronenspektrum in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1), $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 603$ (3,88), 570 (3,91), 520 (3,66), 470 (4,88), 421 (4,57), 402 (4,67), 382 (4,67). – IR (KBr): 2765 (CH-OMe), 1075 (CO), 445 (MnO) cm^{-1} .

Methoxo(octaethylporphinato)mangan(III), $\text{Mn(OEP)}\text{OMe}$ (3k)

Genau entsprechend der vorstehenden Darstellung von $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OMe}$ wurden 267 mg (0,5 mmol) $\text{H}_2(\text{OEP})$ mit $\text{Mn(OAc)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ metalliert und aufgearbeitet. Man erhielt 247 mg (80%) in Lösung olivbraunes, im festen Zustand braunes $\text{Mn(OEP)}\text{OMe}$, das mit $\text{Mn(OEP)}\text{OAc}$ verunreinigt war.

$\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{MnO}$, $\text{Mn(OEP)}\text{OMe}$ (618,75),
 $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{MnO}_2$, $\text{Mn(OEP)}\text{OAc}$ (646,76).

Elektronenspektrum in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1), λ_{max} (Banden I–V): 572, 545, 459, 417, 367 nm; Intensitätsreihenfolge: V > III > IV > II > I. – IR (KBr): 2740 (CH-OMe), 1640 (CO-OAc) cm^{-1} .

Wegen der im IR-Spektrum erkennbaren Acetat-Verunreinigung wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet. Der Axial-Ligand ist für die Oxidation zu Mn^{V} unerheblich.

Nitrido[tetra(p-tolyl)porphinato]mangan(V), $\text{MnN}(\text{TPP})$ (2e)

Eine Lösung von 151 mg (0,2 mmol) $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OMe}$ in 100 ml CH_2Cl_2 wurde mit 1 ml 6 N währ. NH_3 versetzt und mit 1 ml NaOCl-Lösung gerührt, bis eine Farbänderung von grün nach rot eintrat (ca. 8–10 min). Die Lösung wurde mit Wasser neutral gewaschen und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in CH_2Cl_2 wurde an einer Säule aus Al_2O_3 (III, n, 30×3 cm) chromatographiert. Das einzige rote Eluat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Man erhielt 119 mg (81%) roter Kristalle von $\text{MnN}(\text{TPP})$. Aus Benzol erschienen monokline Prismen. Am Säulenkopf der Chromatographie blieben Mn^{III} -Porphyrine haften.

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{Mn}$ (737,79)

Ber. C 78,14 H 4,92 N 9,49 Mn 7,45, O 0,00 Cl 0,00, Gef. C 78,32 H 5,08 N 9,49 Mn 7,02*, O 0,42 Cl 0,05.

* Verbrennungsrückstand als Mn_2O_3 .

Nitrido(octaethylporphinato)mangan(V), MnN(OEP) (2e)

Eine Lösung von 124 mg (~ 0,2 mmol) $\text{Mn}(\text{OEP})\text{OMe}$ in 100 ml CH_2Cl_2 wurde mit 1 ml 6 N währ. NH_3 versetzt und mit 1 ml NaOCl-Lösung gerührt, bis eine Farbänderung von braun nach rot eintrat. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in CH_2Cl_2 wurde an einer Säule aus Al_2O_3 (III, n, 30×3 cm) chromatographiert. Das rote Eluat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus CH_2Cl_2 kristallisiert: 118 mg (~ 97%) rote Kristalle. Braune Mn^{III} -Komplexe verblieben am Säulenkopf.

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{Mn}$ (601,72)

Ber. C 71,86 H 7,37 N 11,64 Mn 9,13 O 0,00, Gef. C 71,48 H 7,32 N 11,86 Mn 9,30* O 0,05.

* Differenz zu 100%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Prof. Dr. P. Paetzold und Herrn Dr. H. Maisch (Aachen) sind wir für NMR- und Massenspektren, Herrn Doz. Dr. J. Veith (Darmstadt) für weitere Massenspektren dankbar.

- [1] Als Mitteilung XXVII gilt: J. W. Buchler, K. L. Lay, L. Castle und V. Ullrich, Inorg. Chem. **21**, 842 (1982).
- [2] K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93**, 451 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 413 (1981).
- [3] W. R. Scheidt, D. A. Summerville und I. A. Cohen, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6623 (1976).
- [4] A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouterman und P. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **102**, 198 (1980).
- [5] J. W. Buchler und K. L. Lay, Chemiedozententagung, Erlangen 1980; s. auch Ref. [2].
- [6] K. Dehnicke, H. Prinz, W. Kafitz und R. Kujanek, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 20.
- [7] J. T. Groves, W. J. Kruper (Jr.) und R. C. Haushalter, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6375 (1980).
- [8] C. L. Hill und B. C. Schardt, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6374 (1980).
- [9] P. A. Loach und M. Calvin, Biochemistry **2**, 361 (1963).
- [10] L. J. Boucher, Coordin. Chem. Rev. **7**, 289 (1972).
- [11] J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock und H. H. Schneehage, Chem. Ber. **106**, 2710 (1973).
- [12] B. Schardt, F. J. Hollander und C. L. Hill, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981**, 765.
- [13] I. Willner, J. W. Otvos und M. Calvin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1980**, 964.
- [14] J. T. Groves, W. J. Kruper (Jr.), R. C. Haushalter und W. M. Butler, Inorg. Chem. **21**, 1363 (1982).
- [15] J. R. Budge, B. M. Gatehouse, M. C. Nesbit und B. O. West, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981**, 370.
- [16] J. W. Buchler, G. Eikelmann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage und D. Weck, Liebigs Ann. Chem. **745**, 135 (1971).
- [17] J. F. Kirner und W. R. Scheidt, Inorg. Chem. **14**, 2081 (1975).
- [18] K. M. Kadish und S. Kelly, Inorg. Chem. **18**, 2968 (1979).
- [19] H. Budzikiewicz, in D. Dolphin: The Porphyrins, Vol. III, S. 401, Academic Press, New York 1978.
- [20] H. Scheer und J. J. Katz, in K. M. Smith (ed.): Porphyrins and Metalloporphyrins, S. 460, Elsevier, Amsterdam 1975.
- [21] H. Stoppa, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1976.
- [22] S. S. Eaton und G. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6594 (1977).
- [23] J. W. Buchler, K. L. Lay und H. Stoppa, Z. Naturforsch. **35b**, 433 (1980).
- [24] T. Diebold, B. Chevrier und R. Weiss, Inorg. Chem. **18**, 1193 (1979).
- [25] J. W. Buchler und M. Folz, Z. Naturforsch. **32b**, 1439 (1977).
- [26] J. W. Buchler, W. Kokisch und P. D. Smith, Struct. Bonding [Berlin] **34**, 79 (1978).

- [27] M. Gouterman, in D. Dolphin (ed.): *The Porphyrins*, Vol. III, S. 1, Academic Press, N.Y. 1978.
- [28] J. T. Groves und W. J. Kruper (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7613 (1979).
- [29] J. T. Groves und R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1165.
- [30] R. Dagani, *Chem. Eng. News* **60**, 59 (1982).
- [31] K. Gersonde, A. Raap, K. L. Lay, C. Dreher und J. W. Buchler, *Inorg. Chem. Manuskript eingereicht*.
- [32] J. W. Buchler, C. Dreher, K. L. Lay, J. Y. Lee und W. R. Scheidt, *Inorg. Chem. Manuskript eingereicht*.