รายงานฉบับสมบูรณ์

(1 สิงหาคม 2540 – 30 พฤศจิกายน 2543)

การศึกษาวิธีการสังเคราะห์ ,คุณสมบัติทางเคมี และความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ Metalloporphyrins

หัวหน้าโครงการ นางสาว รัชฎา บุญเต็ม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย ศิลปากร
นักวิจัยที่ปรึกษา ดร. ลัดดาวัลย์ ผดุงทรัพย์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

1. สรุปย่อ (executive summary)

(1) วัตถุประสงค์

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ Chromium porphyrin complex
2. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ Co(III)TPP polymer
3. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ Co(II)porphyrin dimer

(2) การดำเนินงานวิจัยและผลการวิจัย

การสังเคราะห์ Chromium porphyrin complex ซึ่งยังมีผู้ทำการศึกษาน้อย โดยนำ [Cr $(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$ มาทำปฏิกิริยากับ *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP) และ *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl) porphyrin (TCNPP) ใน *N,N*-dimethylformamide ที่อุณหภูมิ 155 °C พบว่าได้ Cr(II)TPP และ Cr(II)TCNPP เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา Cr(II)TPP ถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy , ^{1}H-NMR Spectroscopy และ X-ray Crystallography สำหรับ Cr(II)TCNPP ถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy , IR Spectroscopy และ X-ray Crystallography

การสังเคราะห์ Co(III)TPP polymer ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง TPPCo(III)Cl และ 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane ซึ่งทำหน้าที่เป็นลิแกนด์เชื่อมระหว่างโมเลกุลของ TPPCo(III) ไอออน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารสีเขียวซึ่งถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค UV-Visible Spectroscopy, ^{1}H และ ^{31}P{^{1}H}-NMR Spectroscopy (ที่อุณหภูมิห้อง) และ Variable Temperature ^{31}P-{^{1}H}-NMR Spectroscopy

หาวิธีการสังเคราะห์ Co(III)porphyrin dimer โดยใช้ 1,2-Bis(diphenylphosphino) ethane เป็นลิแกนด์เชื่อมระหว่างโมเลกุลของ TPPCo(III) ไอออน โดยเปลี่ยน porphyrin จาก *meso*-tetraphenylporphyrin เป็น capped porphyrin

บทคัดย่อ

$[Cr(CH_3COO)_2]_2$ ที่เตรียมได้ใหม่ๆ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับ *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP) และ *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin (TCNPP) ใน *N,N*-dimethylformamide ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์คือ *meso*-tetraphenylporphyrinatochromium(II) (Cr(II)TPP) (29.45 %) และ *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrinatochromium(II) (Cr(II)TCNPP) (36.51 %) ผลึกที่เหมาะสมสำหรับการนำไปทำ X-ray Crystallography ของสารประกอบทั้ง 2 ตัวนี้ได้จากเทคนิค slow diffusion ของเมทานอลไปยังสารละลายเข้มข้นในคลอโรฟอร์ม สำหรับโครงสร้างของ Cr(II)TPP นั้นพบว่า Cr(II) จะเกิดพันธะกับไนโตรเจนทั้ง 4 ตัวของ porphyrin ในตำแหน่ง equatorial สำหรับตำแหน่ง axial 1 ตำแหน่งของ Cr(II) จะเกิดพันธะกับออกซิเจนของเมทานอล และโครงสร้างของ complex ที่เกิดขึ้นจะเป็น square pyamid สำหรับ Cr(II)TCNPP Cr(II) จะเกิดพันธะกับไนโตรเจนทั้ง 4 ตัวของ porphyrin ในตำแหน่ง equatorial ในขณะที่ตำแหน่ง axial ทั้ง 2 ตำแหน่งของ Cr(II) จะเกิดพันธะกับไนโตรเจนของหมู่ cyanide ของโมเลกุล Cr(II)TCNPP 2 โมเลกุลที่อยู่ข้างเคียง สำหรับลักษณะการเกิดพันธะแบบนี้จะได้โครงสร้างที่เป็น 2- dimensional coordination polymer เกิดขึ้น

Abstract

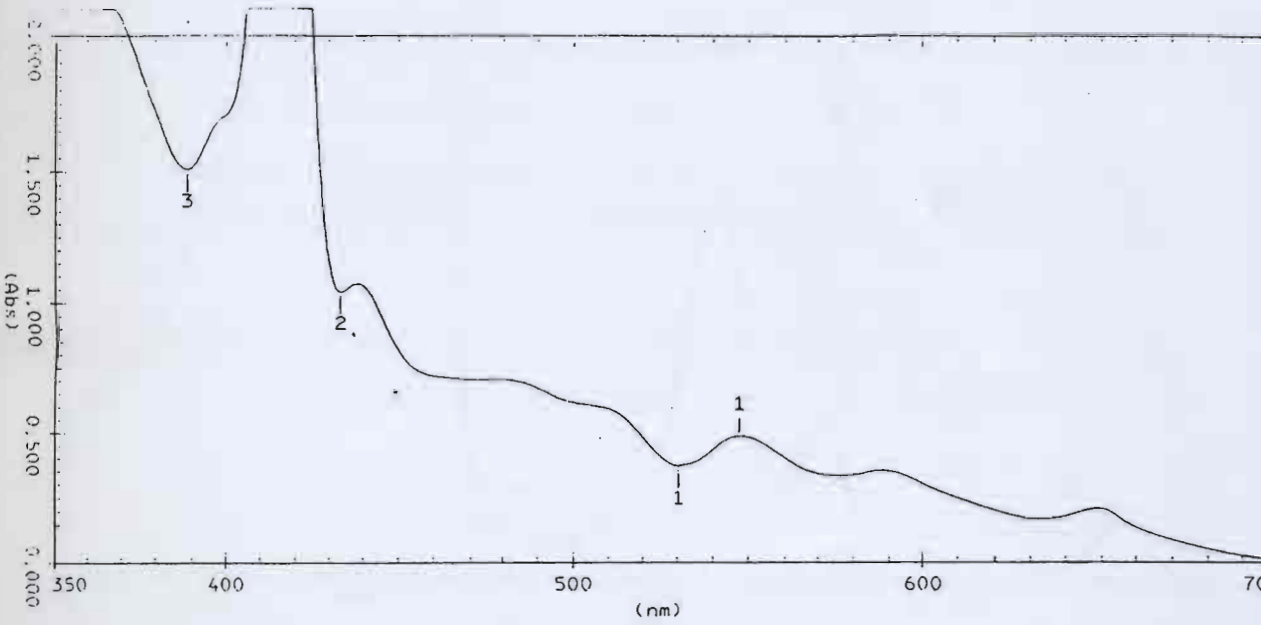
The freshly prepared $[Cr(CH_3COO)_2]_2$ can react with *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP) and *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin (TCNPP) in refluxing *N,N*,-dimethylformamide. This leads to two products, *meso*-tetraphenylporphyrinatochromium(II) (Cr(II)TPP) and *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrinatochromium(II) (Cr(II)TCNPP) in 29.45 and 36.51 % yield respectively. These two compounds could be crystallized from slow diffusion of methanol to their concentrated solution in chloroform. The crystal structure of the first compound reveals that chromium atom is bonded to four nitrogen atoms of porphyrin moiety in the equatorial positions and to the oxygen atom of methanol in the axial position. The compound adopts square pyramidal geometry. While the second compound, Cr(II)TCNPP adopts the octahedral geometry with four nitrogen atoms of porphyrin rings bonded to chromium atom in the equatorial sites and with two nitrogen atoms of cyanide groups of the adjacent molecules bonded to chromium atoms in the axial sites. This leads to the 2-dimensional coordination polymer of porphyrin molecules.

A. ผลงานที่จะตีพิมพ์

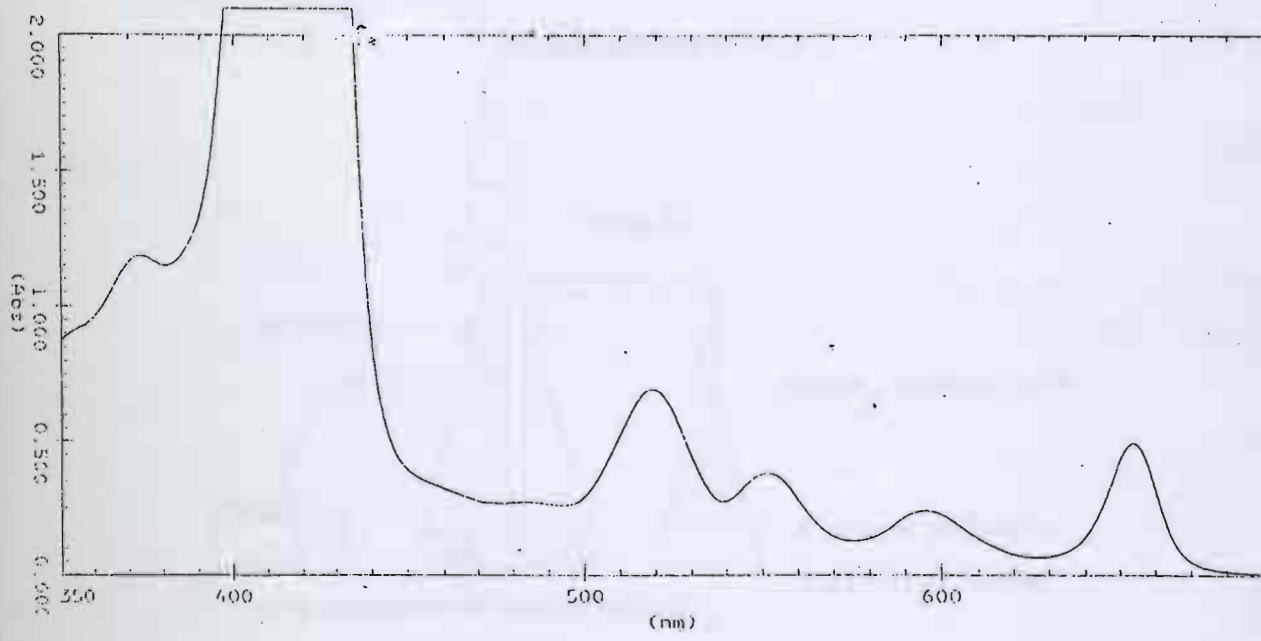
1. วิธีการสังเคราะห์ *meso*-tetraphenylporphyrinatochromium(II) (Cr(II)TPP)

1.1 การสังเคราะห์ *meso*-Tetraphenylporphyrin (TPP)[1]

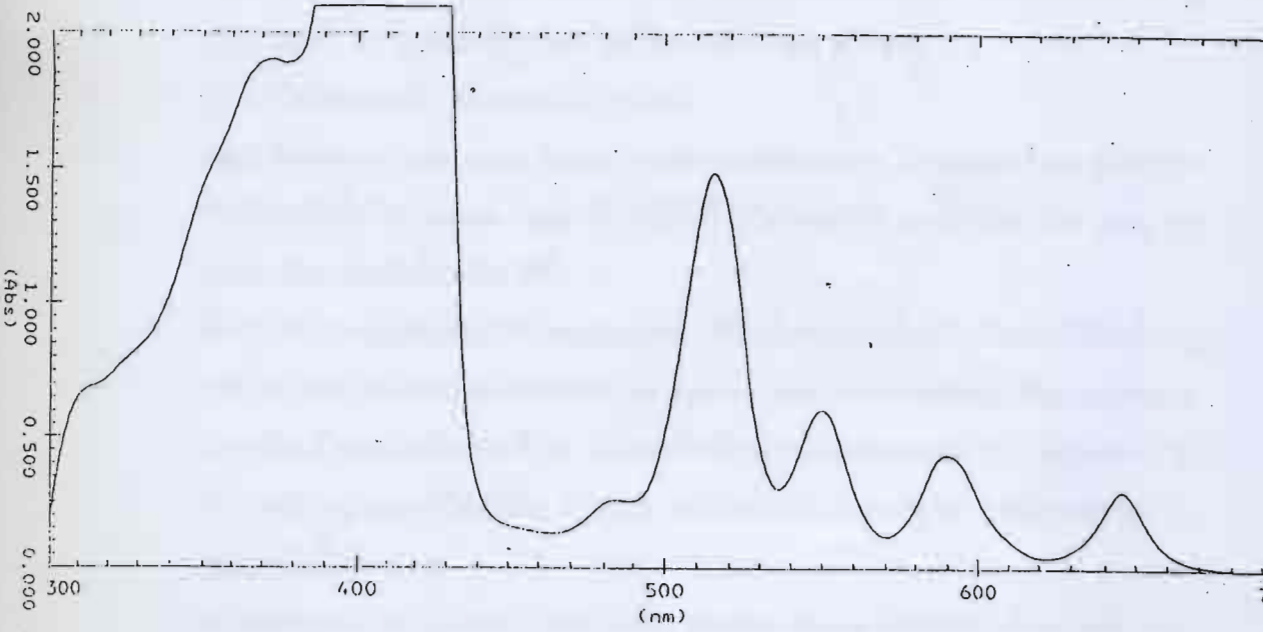
1. ทำการ reflux กรด propionic ปริมาณ 250 cm^3 ใน conical flask 2 คอ ขนาด 500 cm^3
2. เติม benzaldehyde 10.6 g (0.1 mol) และ pyrrole ที่กลั่นใหม่ ๆ 6.7 g (0.10 mol) ลงไปใน flask ข้อ 1 แล้ว reflux สารละลายผสมอีก 30 นาที
3. วัดการดูดกลืนแสงในช่วง UV-visible (โดยใช้กรด propionic เป็น reference) ได้ spectrum ดังรูปที่ 1
4. หยุดการ reflux แล้วทิ้งให้สารละลายผสมเย็น
5. เติมเมทานอลเย็นเพื่อตกตะกอน TPP กรองตะกอนด้วยกรวยกรองแบบ Büchner ล้างตะกอนด้วย เมทานอลเย็นหลาย ๆ ครั้งจะได้ผลึกสีม่วง
6. ตรวจสอบการดูดกลืนแสงในช่วง UV-visible ของผลึกสีม่วงที่ได้พบว่าได้ spectrum ดังรูปที่ 2 ซึ่งจาก spectrum พบว่า peak ที่ความยาวคลื่น 655 nm จะมีความเข้มมากกว่า peak ที่ความยาวคลื่น 595 nm ซึ่งลักษณะเช่นนี้เป็นตัวบ่งชี้ว่าผลึกสีม่วงที่ได้จะเป็นของผสมระหว่าง *meso*-tetraphenylporphyrin และ *meso*-tetraphenylchlorin (TPC)
7. *meso* -tetraphenylchlorin (TPC) จะถูกเปลี่ยนเป็น *meso* -tetraphenylporphyrin โดยนำมาทำปฏิกิริยากับ 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) โดยละลายผลึกสีม่วงที่ได้จากข้อ 5 ด้วยคลอโรฟอร์ม แล้วเติม DDQ 500 mg หลังจากนั้นกวนของผสมแล้วติดตามปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค UV-visible spectroscopy ถ้า TPC ถูกเปลี่ยนเป็น TPP หมด จะได้ spectrum ดังรูปที่ 3 หยุดกวนของผสมแล้วนำของผสมไประเหยเอาคลอโรฟอร์มออก
8. นำ residue ที่ได้จากข้อ 7 มาผ่าน flash column ที่บรรจุ silica gel แล้วชะด้วยคลอโรฟอร์มจะได้สารละลายสีม่วงแดงของ TPP นำสารละลายที่ได้ไประเหยคลอโรฟอร์มออกจะได้ TPP หนัก 3.59 g (23.9%)



<u>รูปที่ 1</u> แสดง UV-visible spectrum ของสารละลายผสมใน propionic acid



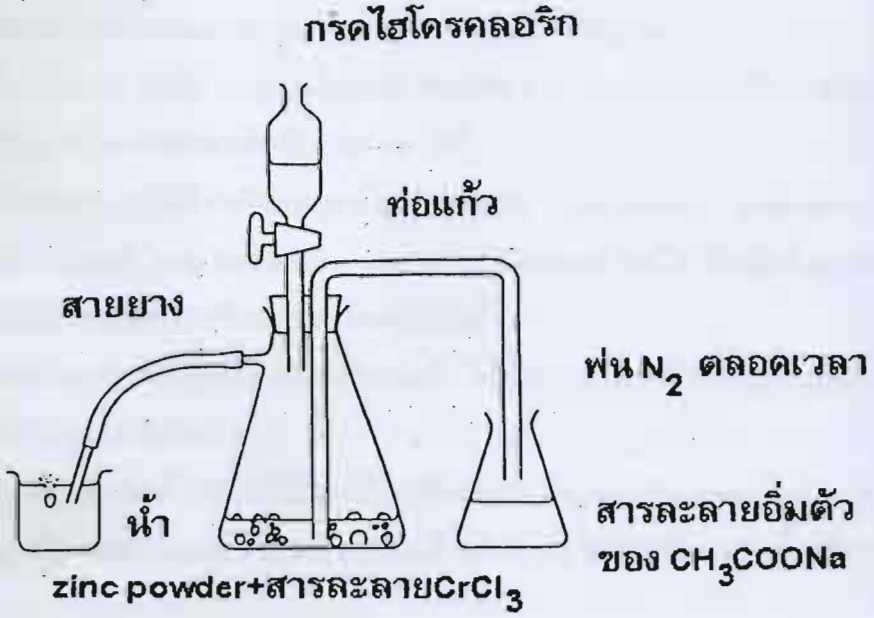
<u>รูปที่ 2</u> แสดง UV-visible spectrum ของของผสมในคลอโรฟอร์มก่อนทำปฏิกิริยากับ DDQ



<u>รูปที่ 3</u> แสดง UV-visible spectrum ของของผสมในคลอโรฟอร์มหลังจากทำปฏิกิริยากับ DDQ

1.2 วิธีเตรียม $[Cr(CH_3COO)_2]_2 .2H_2O$[2]

1. จัดอุปกรณ์ดังรูป



<u>รูปที่ 4</u> แสดงอุปกรณ์การเตรียม $[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$

2. เตรียมสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมอะซีเตต โดยนำโซเดียมอะซีเตต 45 g ละลายในน้ำ 40 cm^3 แล้วใส่ใน flask ขนาด 250 cm^3 ตามรูปที่ 1
3. ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมอะซีเตต ใส่ผงสังกะสี 6 g $CrCl_3 .6H_2O$ 7.5 g และน้ำ 25 cm^3 ลงใน suction flask ตามรูปที่ 1
4. ใส่กรดไฮโดรคลอริก ใน separatory funnel
5. ค่อยๆ ไขกรดจาก separatory funnel อย่างช้าๆลงสู่ของผสม ใน suction flask จะสังเกตเห็นก๊าซเกิดขึ้นใน suction flask (ก๊าซนี้คือก๊าซไฮโดรเจน) และสารผสมใน flask จะค่อยๆเปลี่ยนจากสีเขียวเป็น สีฟ้า
6. เมื่อสารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้าโดยสมบูรณ์ ให้รีบปิดสายยางที่จุ่มในบีกเกอร์ที่ใส่น้ำ (ดูรูปที่ 4) จะทำให้เกิดแรงดันของเหลวใน suction flask ไหลผ่านท่อแก้วไปผสมกับสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมอะซีเตต (ที่ผ่านด้วยก๊าซไนโตรเจนตลอดเวลา เพื่อป้องกันไม่ให้ Cr(II) ถูกออกซิไดซ์เป็น Cr(III)) จะได้ตะกอนสีแดงอิฐของ $[Cr(CH_3COO)_2]_2 .2H_2O$ เกิดขึ้นใน flask
7. กรองตะกอน $[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$ ด้วย Büchner funnel ล้างตะกอนด้วยน้ำเย็น และตามด้วยเอทานอลและอีเทอร์
8. นำตะกอน $[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$ ไปทำปฏิกิริยาในข้อ 1.3 ทันที

1.3 ปฏิกิริยาระหว่าง *meso*-Tetraphenylporphyrin (TPP) และ $[Cr(CH_3COO)_2]_2 .2H_2O$

1. นำ TPP 200 mg (0.326 mmol) ใส่ใน flask 2 คอ ขนาด 250 cm^3 แล้วเติม *N,N*-dimethylformamide 150 cm^3 แล้วทำการ reflux สารละลาย
2. เติม $[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$ ที่เตรียมได้จากข้อ 1.2 (400 mg)ลงไปในสารละลายข้อ 1
3. reflux สารละลายผสมต่อเป็นเวลา 30 นาที
4. ตรวจสอบว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์โดยใช้เทคนิค UV-visible spectroscopy พบว่า characteristic peak ของ *meso* – tetraphenylporphyrin หายไป ซึ่งเป็นสิ่งที่แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยสมบูรณ์
5. เมื่อตรวจสอบว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว ให้หยุดปฏิกิริยา นำสารละลายผสมไประเหยจะได้ residue สีเขียว
6. นำ residue ที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิค column chromatography โดยมี silica gel เป็น solid support ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวชะ จะได้สารสีม่วงแดงซึ่งก็คือ Cr(II)TPP เป็นผลิตภัณฑ์หลัก
7. สารสีม่วงแดงที่ได้หนัก 64 mg

8. นำสารสีม่วงแดงนี้ไปตกผลึกโดยใช้เทคนิค slow diffusion ของเมทานอลไปยังสารละลายอิ่มตัวของสารนี้ในคลอโรฟอร์มจะได้ผลึกสีม่วงที่เหมาะสมสำหรับนำไปหาโครงสร้างโดยเทคนิค X-ray Crystallography ซึ่งข้อมูลทางโครงสร้างบ่งชี้ว่าสารนี้คือ (MeOH)Cr(II)TPP

2. วิธีการสังเคราะห์ *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrinatochromium(II)(Cr(II)TCNPP)

2.1 การสังเคราะห์ *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin (TCNPP)

1. ทำการ reflux กรด propionic ปริมาณ 60 cm^3 ใน conical flask 2 คอ ขนาด 250 cm^3
2. เติม 4-cyanobenzaldehyde 0.7868 g (6 mmol) และ pyrrole ที่กลั่นใหม่ ๆ 0.4025 g (6 mmol) แล้ว reflux สารละลายผสมต่ออีก 30 นาที จะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากใสเป็นสีม่วงเข้ม
3. ปล่อยให้ของผสมเย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วเติมเมทานอลเย็นลงไปจะเกิดตะกอนสีม่วงของ TCNPP กรองตะกอนด้วยกรวยกรองแบบ Büchner ล้างตะกอนที่ได้ด้วยเมทานอลเย็นหลาย ๆ ครั้ง จะได้ผลึกสีม่วงหนัก 510.5 mg (47.66%)

2.2 ปฏิกิริยาระหว่าง *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin (TCNPP) และ $[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$

1. นำ TCNPP 200 mg (0.280 mmol) ใส่ใน flask 2 คอ ขนาด 250 cm^3 แล้วเติม *N,N*-dimethylformamide 150 cm^3 แล้วทำการ reflux สารละลาย
2. เติม $[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$ ที่เตรียมได้จากข้อ 1.2 (350 mg)ลงไปในสารละลายข้อ 1
3. reflux สารละลายผสมต่อเป็นเวลา 30 นาที
4. ตรวจสอบว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์โดยใช้เทคนิค UV-visible spectroscopy พบว่า characteristic peak ของ *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin หายไป ซึ่งเป็นสิ่งที่แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยสมบูรณ์
5. เมื่อตรวจสอบว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว ให้หยุดปฏิกิริยา นำสารละลายผสมไประเหยจะได้ residue สีเขียว
6. นำ residue ที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิค column chromatography โดยมี silica gel เป็น solid support ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวชะ จะได้สารสีม่วงแดงซึ่งก็คือ Cr(II) TCNPP เป็นผลิตภัณฑ์หลัก
7. สารสีม่วงแดงที่ได้หนัก 78.10 mg (36.51%)
8. นำสารสีม่วงแดงนี้ไปตกผลึกโดยใช้เทคนิค slow diffusion ของเมทานอลไปยังสารละลายอิ่มตัวของสารนี้ในคลอโรฟอร์ม จะได้ผลึกสีม่วงที่เหมาะสมสำหรับนำไปหา

โครงสร้างโดยเทคนิค X-ray crystallography ซึ่งข้อมูลจากโครงสร้างบ่งชี้ว่าสารนี้คือ Cr(II)TCNPP

3. ข้อมูลทาง Spectroscopy ของ Cr(II)TPP และ Cr(II)TCNPP

3.1 Cr(II)TPP

a. UV-Visible Spectroscopy

นำสารละลาย Cr(II)TPP ในคลอโรฟอร์ม ไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วง UV-visible พบการดูดกลืนแสงที่ λ_{max}(logε) 422(5.73), 550(4.31), 593(3.65) นาโนเมตร

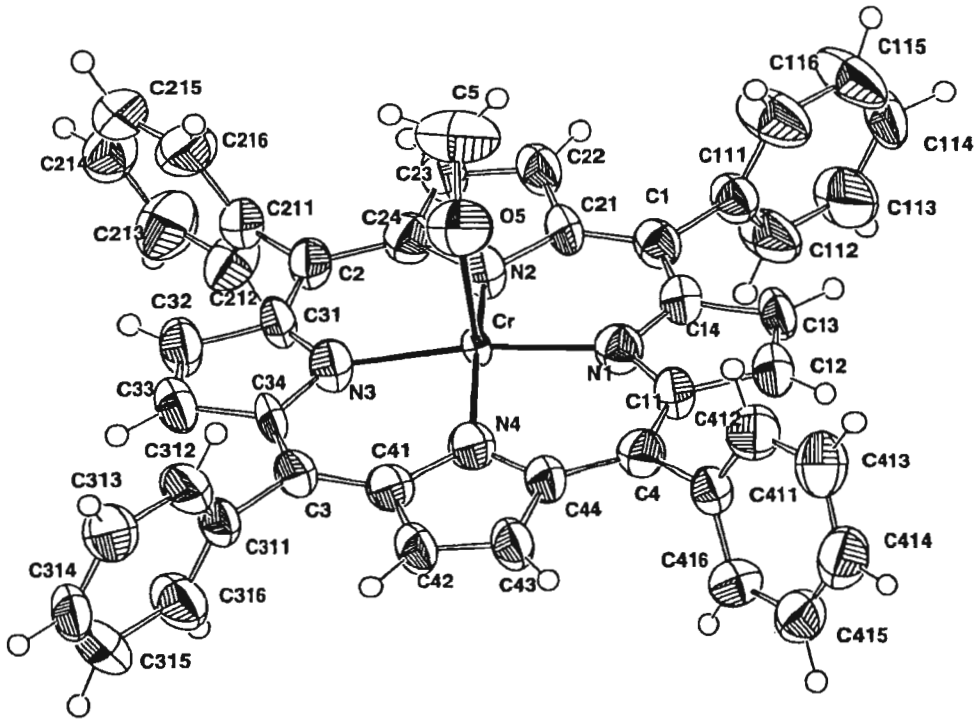
b. ^{1}H-NMR Spectroscopy

Cr(II)TPP เมื่อถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR Spectroscopy โดยใช้ deuterated chloroform เป็นตัวทำละลาย พบสัญญาณที่ δ 8.95(s, 8H, pyrrole), 8.22(m, 8H, *o*-Ph), 7.75(m, 12H, *m*- and *p*-Ph)

c. X-ray Crystallography

ผลึกเดี่ยวของ Cr(II) TPP ที่เหมาะสมต่อการทำ X-ray Cryatallography ได้จาก slow diffusion ของเมทานอลไปยังสารละลายเข้มข้นของ Cr(II)TPP ในคลอโรฟอร์ม ซึ่งผลึกที่ได้จะอยู่ในระบบ triclinic มี space group เป็น $P\bar{1}$ มีค่า a = 9.7337(3) Å b = 11.0833 (4) Å c = 18.0763(6) Å α = 75.2017(9) β = 74.3982(9) γ = 80.0800(8)

ข้อมูล X-ray diffraction data ถูกนำมาคำนวณโดยใช้วิธี heavy atom ของโปรแกรม XTAL version 3.6 ตำแหน่งของอะตอมที่ไม่ใช่ไฮโดรเจนของโครงสร้างนี้ได้จาก difference Fourier map โดยอะตอมเหล่านี้ถูก refine แบบ anisotropic โดยใช้วิธี full matrix least square และกำหนดให้ weight (w) = $\frac{1}{\sigma(F_o)}$ ตำแหน่งของอะตอมไฮโดรเจนได้จากการคำนวณ โดยกำหนดให้ระยะระหว่าง C และ H เป็น 0.95 Å และไม่ทำการ refine อะตอมไฮโดรเจนเหล่านี้ ไม่พบตำแหน่งอะตอมไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซีของเมทานอลจาก difference Fourier map หลังจากนั้นได้ทำการปลี่ยน weight (w) โดยให้ $w = \left[2.5 + \sigma^2 F + 0.0004 * F(rel)^2\right]^{-1}$ ซึ่งจะทำให้ค่า R และ goodness of fit มีค่าลดลง หลังจากทำ refinement โดยใช้ weight ใหม่จนกระทั่ง maximum shift error และ average shift error < 0.1 พบว่าค่า R = 0.086 Rw = 0.099 S = 1.02 สำหรับโครงสร้างของสารประกอบนี้จะเป็นดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 แสดง ORTEP PLOT ของ (MeOH)Cr(II)TPP

ซึ่งจากโครงสร้างจะเห็นว่า Cr(II) จะจับกับ N ทั้ง 4 ตัวของ porphyrin ring และที่ตำแหน่ง axial 1 ตำแหน่ง ของ Cr(II) จะจับกับ O ของเมทานอล ซึ่งลักษณะของโครงสร้างที่ได้จะเป็น square pyramid สำหรับความยาวพันธะระหว่าง Cr(II) กับ N และ Cr(II) กับ O จะเป็นดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1

พันธะ	ความยาวพันธะ (Å)
Cr-N1	2.038(8)
Cr-N2	2.049(8)
Cr-N3	2.056(9)
Cr-N4	2.051(7)
Cr-O5	2.249(6)

3.2 Cr(II)TCNPP

a. UV-Visible Spectroscopy

นำสารละลาย Cr(II)TCNPP ในคลอโรฟอร์มไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วง UV-visible พบการดูดกลืนแสงที่ λ_{max}(logε) 421(5.63), 548(4.27) นาโนเมตร

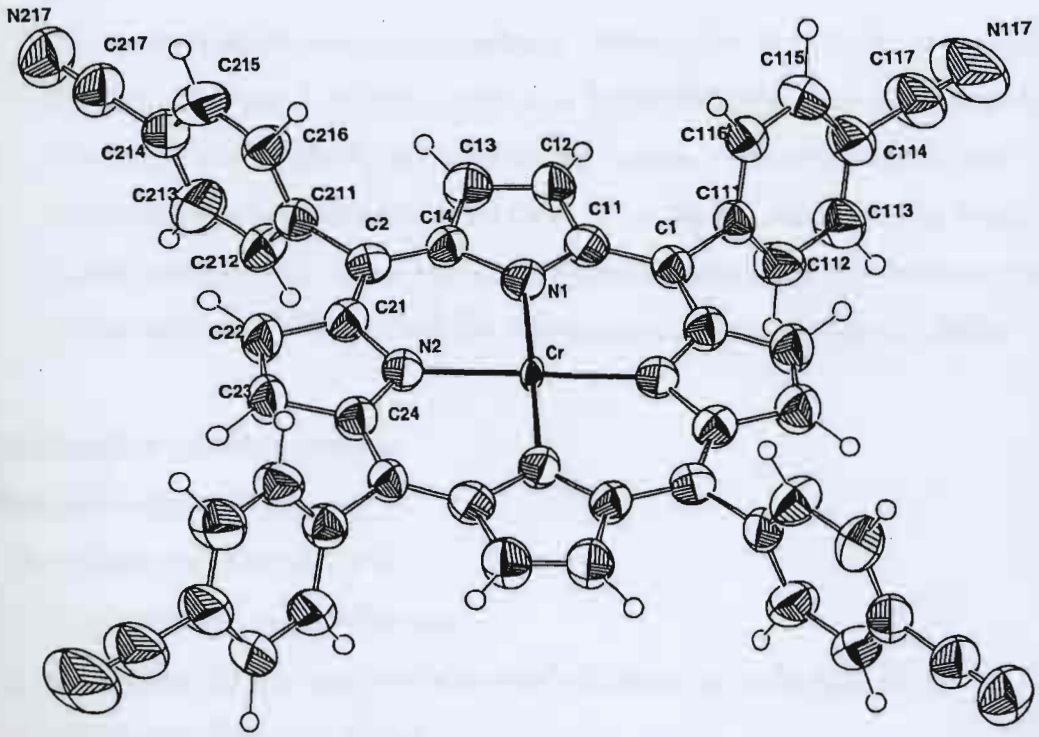
b. IR spectroscopy

นำผลึก Cr(II)TCNPP ไปบดผสมกับ KBr เพื่อทำเป็นแผ่น KBr Disc หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค IR spectroscopy พบ peak ที่ 2231 cm^{-1} ซึ่งตรงกับ stretching frequency ของหมู่ $C \equiv N$

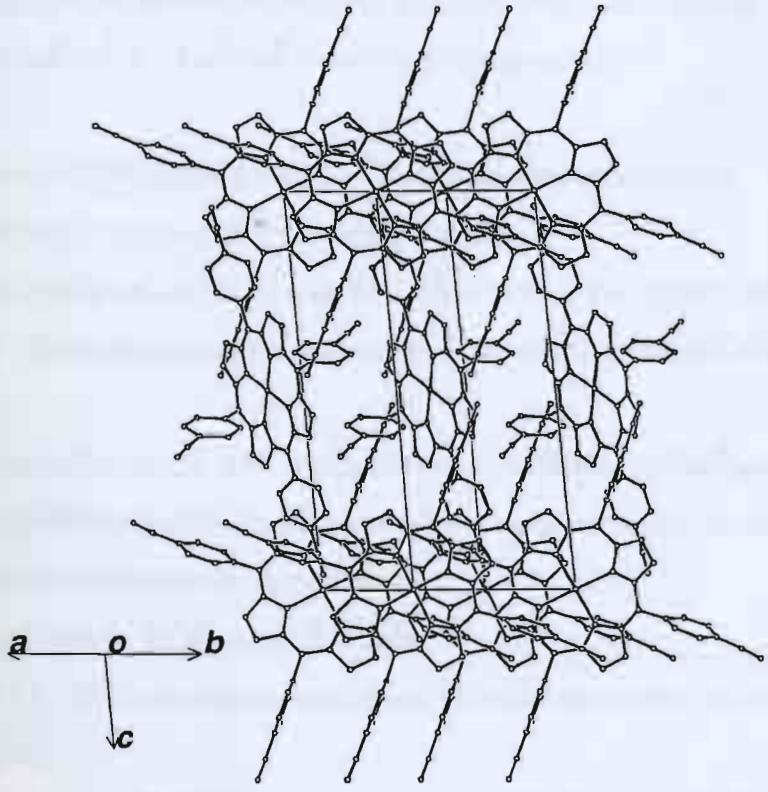
c. X-ray Crystallography

ผลึกเดี่ยวของ Cr(II)TCNPP ที่เหมาะสมต่อการทำ X-ray crystallography ได้จาก slow diffusion ของเมทานอลไปยังสารละลายเข้มข้นในคลอโรฟอร์ม ผลึกที่ได้จะอยู่ในระบบ monoclinic มี space group เป็น $P2_1/n$ มีค่า a = 9.7524(2) Å b = 9.4378(2) Å c = 21.28210(10) Å $\alpha = \gamma = 90.0000$ $\beta = 101.0865(6)$

ข้อมูล X-ray diffraction data ถูกนำมาคำนวณโดยวิธี direct method ของโปรแกรม XTAL version 3.6 พบว่าตำแหน่งของ Cr(II) อยู่ที่ special position (2a) และที่ตำแหน่ง special position นี้ยังเป็น crystallographic inversion center ด้วย ดังนั้นตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างนี้จะถูกกำหนดเพียงครึ่งหนึ่ง เนื่องจากอีกครึ่งหนึ่งนั้นสัมพันธ์กันด้วย symmetry ตำแหน่งของ Cr(II) นี้จะถูก fix ที่จุด 0,0,0 และจะไม่ refine ตำแหน่งของ Cr(II) ในขณะที่ตำแหน่งของอะตอมที่ไม่ใช่ไฮโดรเจนจะได้จาก difference Forrier map และอะตอมเหล่านี้จะถูก refine แบบ anisotropic โดยใช้วิธี full matrix least square และใช้ weight(w) = $\frac{1}{\sigma(F_o)}$ สำหรับตำแหน่งของอะตอมไฮโดรเจนจะได้จาก difference Forrier map เช่นเดียวกันและอะตอมเหล่านี้จะถูก refine แบบ isotropic ยกเว้น H116 จะไม่ถูก refine หลังจากนั้นได้ทำการปลี่ยน weight (w)โดยให้ w = $\left[1 + \sigma^2 F + 0.0004 * F(rel)^2\right]^{-1}$ ซึ่งจะทำให้ค่า R และ goodness of fit มีค่าลดลง หลังจากทำ refinement โดยใช้ weight ใหม่จนกระทั่ง maximum shift error และ average shift error < 0.1 พบว่าค่า R = 0.067 Rw = 0.077 S = 1.01 สำหรับโครงสร้างของสารประกอบนี้จะเป็นดังรูปที่ 6



(a)



(b)

<u>รูปที่ 6</u> a) แสดง ORTEP PLOT ของ Cr(II)TCNPP

b) แสดงการจัดเรียงตัวของแต่ละโมเลกุลของ Cr(II)TCNPP ใน unit cell

จากรูปที่ 6 จะเห็นว่าในตำแหน่ง equatorial ของ Cr(II) จะเกิดพันธะกับ N ทั้ง 4 อะตอม ของ *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin โดยระยะระหว่าง Cr(II) กับ N จะเป็นดังนี้ Cr-N1 = 2.043(3) Å Cr-N2 = 2.055(4) Å ในขณะที่ตำแหน่ง axial ทั้ง 2 ตำแหน่ง ของ Cr(II) จะเกิดพันธะกับ N อะตอมของหมู่ cyanide ของโมเลกุล Cr(II)TCNPP 2 โมเลกุลที่อยู่ข้างเคียง โดยระยะระหว่าง Cr(II) กับ N ของหมู่ cyanide จะเป็น 2.681(5) Å และ geometry ของ ligand รอบ Cr(II) นั้นจะเป็น octahedron สำหรับลักษณะการเกิดพันธะแบบนี้จะได้โครงสร้างที่เป็น 2-dimensional coordination polymer เกิดขึ้น

B. ผลงานที่ยังอยู่ในช่วงดำเนินการทดลอง

1. การสังเคราะห์ Co(III)TPP polymer

1.1 วิธีการสังเคราะห์ $[TPPCo(III)Cl]^3$

1. นำ [Co(II)TPP] 1 mmol ใส่ใน flask
2. เติมเมทานอล 400 cm^3 และ กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 6 cm^3 ลงใน flask ข้อ 1
3. กวนของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. กรองสารละลายเพื่อเอา [Co(II)TPP] ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก
5. นำ fiitrate ไประเหยจะได้ตะกอนตกลงมา ซึ่งตะกอนนี้คือ [TPPCo(III)Cl]
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำ 2 – 3 ครั้ง แล้วปล่อยให้แห้งใน dessicator

1.2 ปฏิกิริยาระหว่าง [TPPCo(III)Cl] และ 1,2 – Bis(diphenylphosphino)ethane

1. นำ [TPPCo(III)Cl] 50 mg (0.071 mmol) ใส่ใน flask
2. เติมคลอโรฟอร์ม 150 cm^3 ลงใน flask ข้อ 1 แล้วกวนจน [TPPCo(III)Cl] ละลายหมด
3. เติม 1,2 – Bis(diphenylphosphino)ethane 56.6 mg (0.142 mmol) ลงไปในสารละลาย ข้อ 2

4 กวนของผสมเป็นเวลา 30 นาที จะเห็นว่าสารละลายเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเขียว ตรวจสอบว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์โดยใช้เทคนิค UV-visible spectroscopy จะพบว่า spectrum ของสารละลายผสมจะแตกต่างจากสารตั้งต้น

5 ระเหยคลอโรฟอร์ม จะได้ residue สีเขียวเข้ม

6 สกัดเอา 1,2 – Bis(diphenylphosphino)ethane ที่มากเกินพอออกจาก residue โดยใช้ เฮกเซน

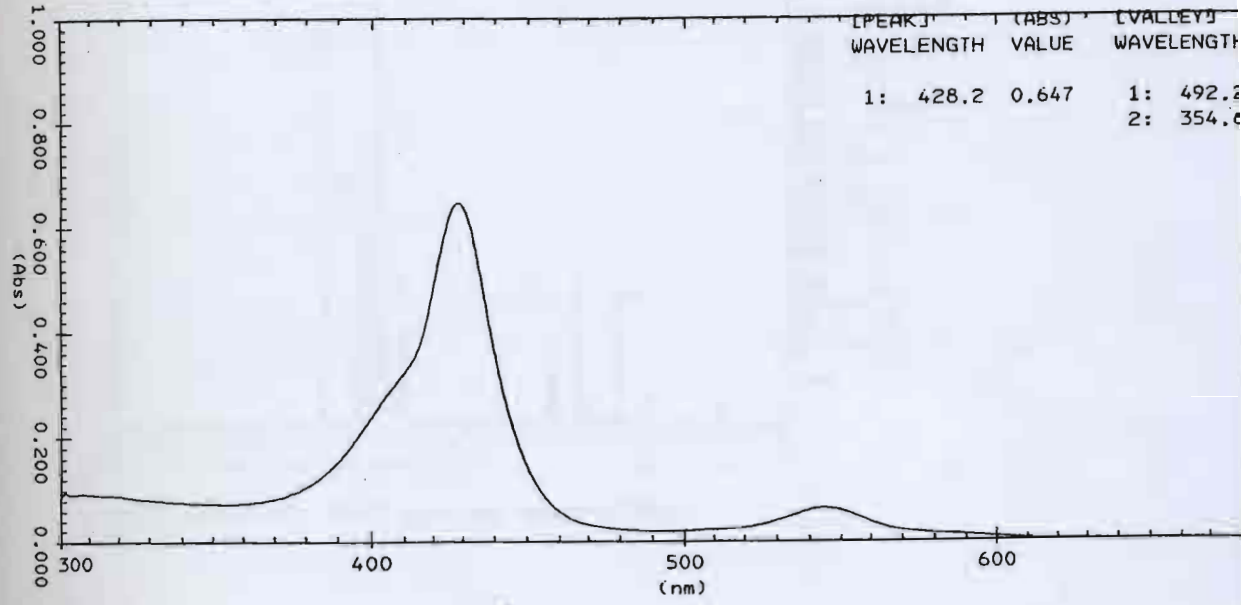
7 ตรวจสอบ residue โดยใช้วิธี spot TLC พบว่าสารสีเขียวไม่เคลื่อนที่แม้จะใช้ตัวชะที่มีขั้วมากๆเช่น acetone จึงไม่สามารถนำ residue นี้มาทำให้บริสุทธิ์โดยวิธี chromatography

8 นำ residue สีเขียวที่ได้ไปวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค $^{31}P\{^{1}H\}$ – และ ^{1}H – NMR spectroscopy ที่อุณหภูมิห้อง และ variable temperature ^{31}P-NMR spectroscopy โดยใช้ $CDCl_3$ เป็นตัวทำละลาย ซึ่งจะได้กล่าวถึงผลการวิเคราะห์ในรายละเอียดต่อไป

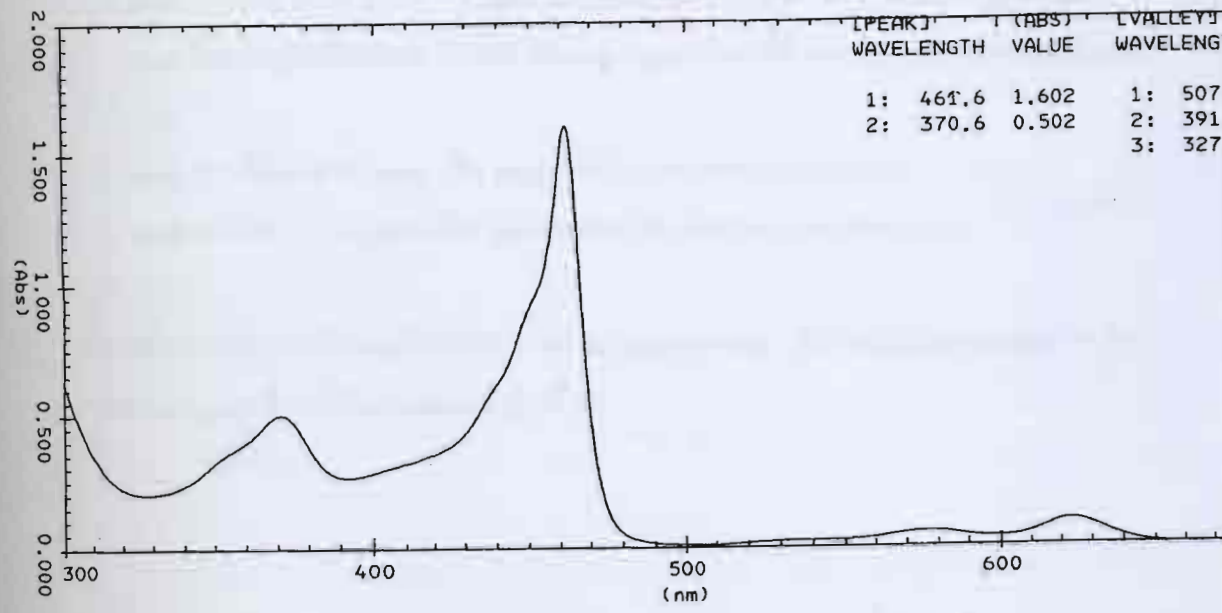
2. ข้อมูลทาง spectroscopy ของ Co(III)TPP polymer

2.1 โดยใช้เทคนิค UV-Visible spectroscopy

พิจารณา UV-visible spectrum ของ [TPPCo(III)Cl] (รูปที่ 7) และ UV-visible spectrum ของสารสีเขียวซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 1.2 (รูปที่ 8)



รูปที่ 7 แสดง UV-Visible spectrum ของ [TPPCo(III)Cl]

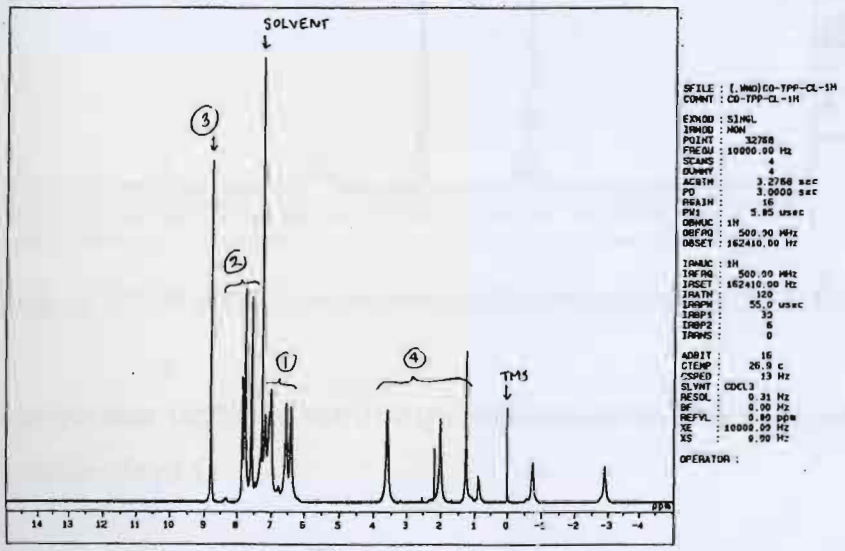


รูปที่ 8 แสดง UV-Visible spectrum ของสารสีเขียวซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 1.2

จากรูปจะเห็นได้ว่า Soret Band (band ที่มีความเข้มมากที่สุด) ของสารสีเขียวจะอยู่ที่ความยาวคลื่น 461.8 nm ซึ่งมากกว่าความยาวคลื่นของ Soret band ของสารตั้งต้น ([TPPCo (III)Cl]) การเกิด red shift ของ Soret Band ของสารผลิตภัณฑ์นี้แสดงให้เห็นว่าสารผลิตภัณฑ์มีความเป็นขั้วมากขึ้น[4]

2.2 โดยใช้เทคนิค ^{1}H – และ $^{31}P\{^{1}H\}$ – NMR Spectroscopy

พิจารณา ^{1}H –NMR spectrum ของสารสีเขียว ในรูปที่ 9

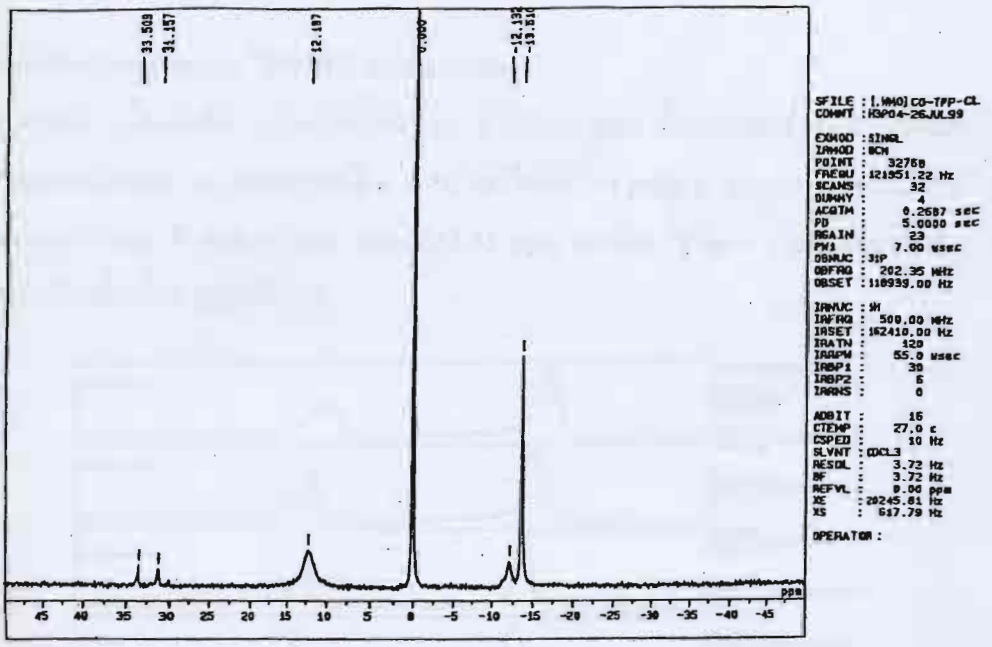


<u>รูปที่ 9</u> แสดง ^{1}H – NMR spectrum ของสารสีเขียว

จาก ^{1}H –NMR spectrum จะได้ว่า[5,6,7]

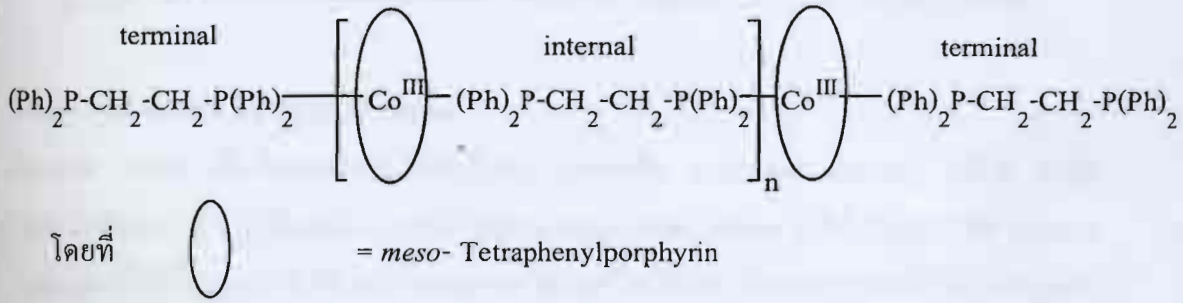
1. peak (1) และ (2) ที่ δ = 6 – 8 ppm เป็น peak ของโปรตอนของ phenyl ring ซึ่ง phenyl ring นี้จะมีอยู่ทั้งที่อะตอม P ของ linking ligand และที่ตำแหน่ง meso ของ porphyrin ring
2. peak (3) ที่ δ = 8.78 ppm เป็น peak ของโปรตอนของ pyrrole ring
3. peak (4) ที่ δ = 1 – 4 ppm เป็น proton ของ CH_2- ของ diphosphine ligand

สารตัวอย่างนี้ถูกนำไป run $^{31}P\{^{1}H\}$ – NMR spectroscopy เพื่อยืนยันสัญญาณของ ^{31}P ใน linking ligand ซึ่งจะได้ spectrum ดังรูปที่ 10



<u>รูปที่ 10</u> $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR spectrum ของ Co(III)TPP polymer ใน $CDCl_3$ ที่อุณหภูมิห้อง

จาก spectrum ในรูปที่ 10 จะสนับสนุน proposed structure ที่เป็น inorganic polymer ของสารสีเขียวดังรูป 11



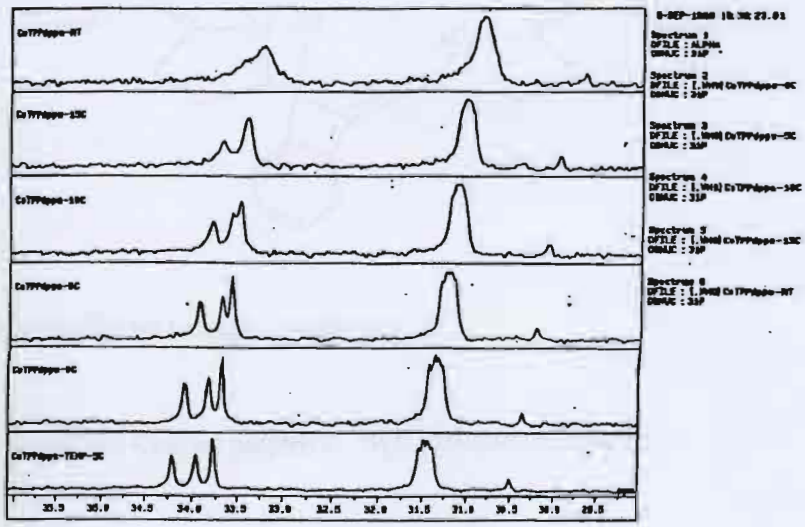
<u>รูปที่ 11</u> proposed structure ของสารสีเขียว

โดยที่

1. δ = – 13.51 ppm เป็นสัญญาณของอะตอมฟอสฟอรัสที่ไม่เกิดพันธะกับโลหะของ terminal 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane
2. δ = 12.19 ppm เป็นสัญญาณของอะตอมฟอสฟอรัสของ internal 1,2-Bis(diphenyl phosphino)ethane ที่เชื่อมระหว่าง Co(III)TPP 2 unit
3. δ = 31.16 และ δ = 33.51 ppm จะเป็นสัญญาณของอะตอมฟอสฟอรัสที่เกิดพันธะกับโลหะของ terminal 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane

2.3 Variable Temperature ^{31}P-NMR Spectroscopy

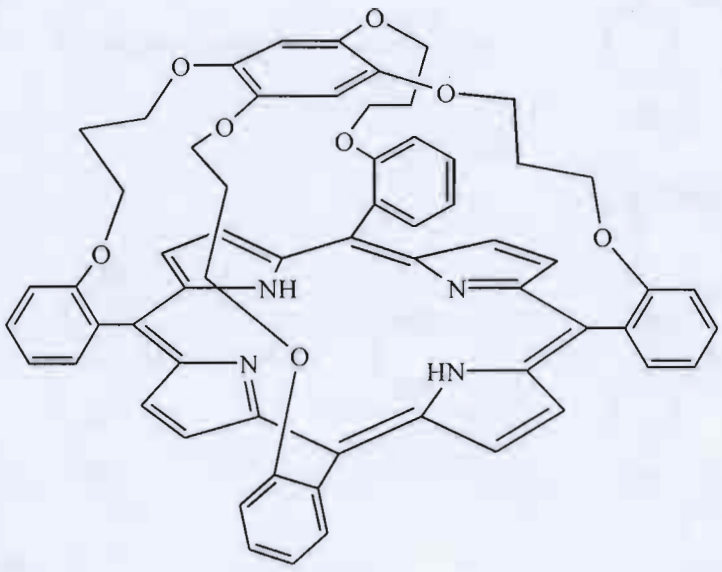
จากรูปที่ 10 ในหัวข้อ 2.2 จะเห็นว่า peak ที่ δ12.19 ppm นั้นจะค่อนข้างกว้าง จึงได้ทำการลดอุณหภูมิขณะ run NMR ลงเป็น –5 °C แต่ก็ยังพบว่า peak ที่ δ12.19 ppm นั้นยังกว้างอยู่ ในขณะที่ Peak ที่ δ31.16 ppm และ δ33.51 ppm จะเกิดการ split รวมทั้งมีการ shift ของ peak บ้างเล็กน้อย (ดูรูปที่ 12)



รูปที่12 ^{31}P{^{1}H}-NMR spectrum ของ Co(III)TPP polymer ใน $CDCl_3$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

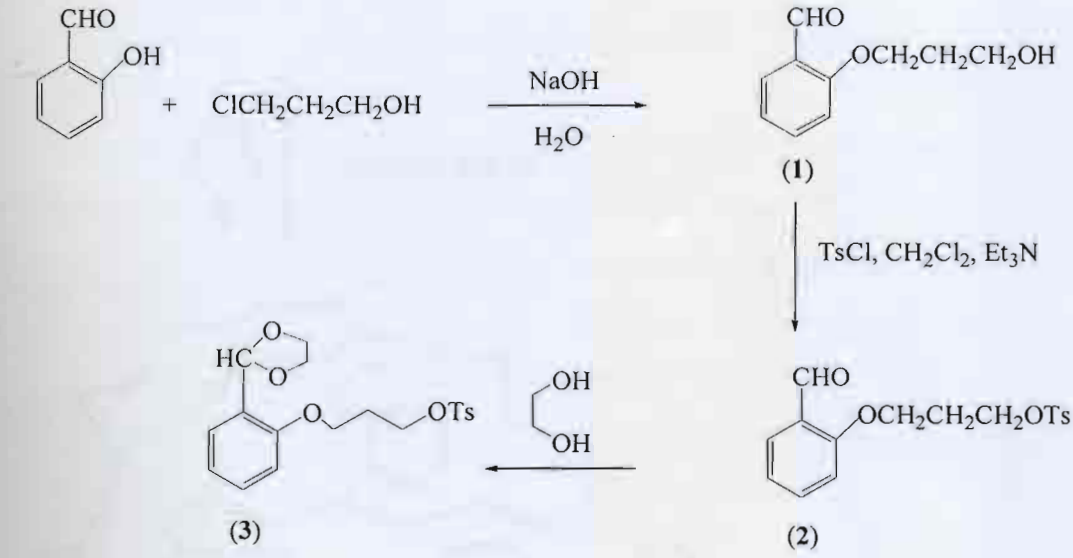
3. หาวิธีการสังเคราะห์ Co(III)TPP dimer

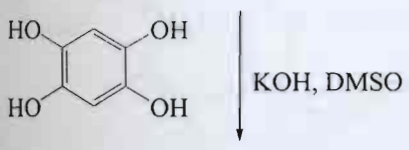
เนื่องจาก Co(III) เป็นไอออนของโลหะที่สามารถเกิดเป็น octahedral complex ได้ง่าย ดังนั้น เมื่อ TPP Co(III) Cl ทำปฏิกิริยากับ 1,2-Bis (diphenylphosphine)ethane จะได้ Co(III)TPP polymer ซึ่ง polymer ที่ได้นี้จะถูกนำไปศึกษาลักษณะทางโครงสร้างได้ยาก จึงพยายามทำให้ได้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง โดยพยายาม block ตำแหน่ง axial 1 ตำแหน่งของ Co(III) ไว้ ดังนั้น Co(III) จะเหลือตำแหน่ง axial เพียง 1 ตำแหน่งที่สามารถเกิดพันธะกับอะตอมฟอสฟอรัสของ 1,2-Bis (diphenyl-phosphine)ethane ได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็ควรเป็น Co(III)TPP dimer สำหรับวิธีการ block ตำแหน่ง axial 1 ตำแหน่งของ Co(III) ทำได้โดยใช้ porphyrin ที่มีลักษณะเป็น capped porphyrin ดังรูป



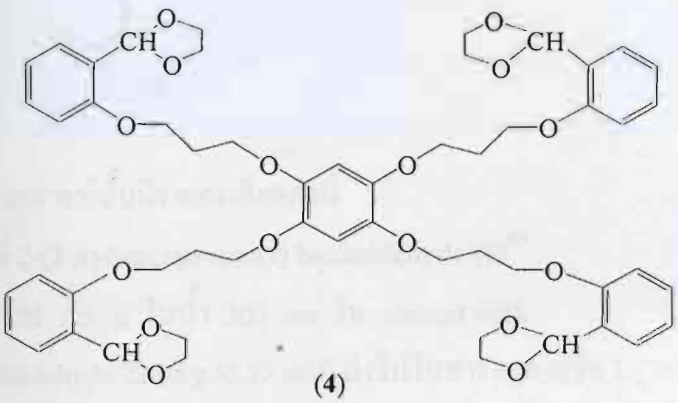
รูป 13 แสดงโครงสร้างของ capped porphyrin

สำหรับวิธีการสังเคราะห์ Capped porphyrin สรุปได้ดังแผนภาพต่อไป



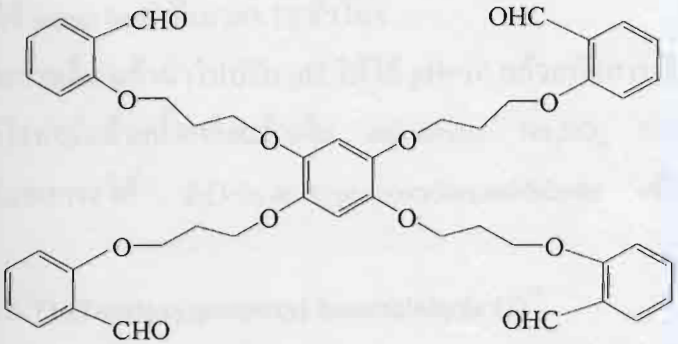


KOH, DMSO

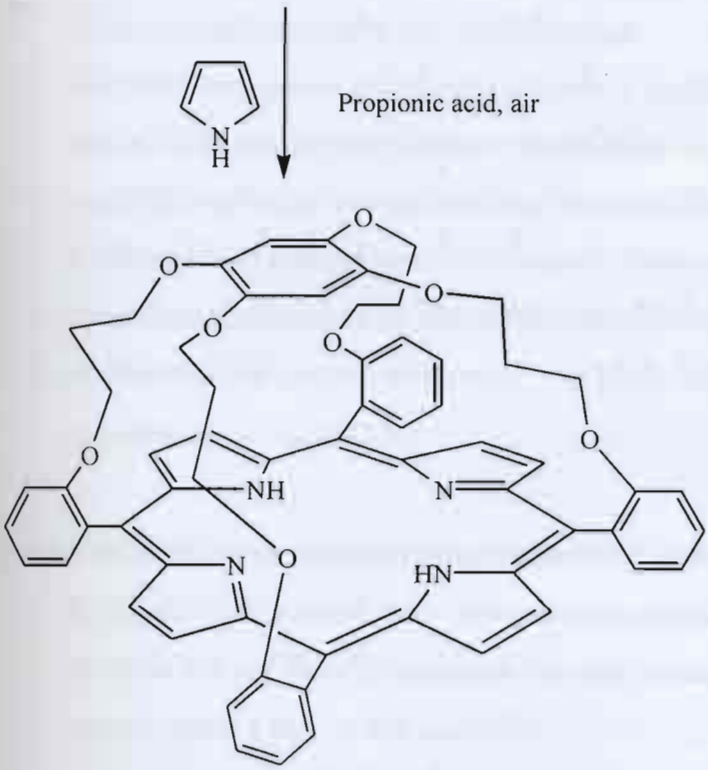


(4)

PyOTs, 15%H_2O/Acetone



(5)



(6)

สำหรับวิธีการสังเคราะห์นั้นมีรายละเอียดดังนี้

1. การสังเคราะห์ 2-(3-hydroxypropoxy) benzaldehyde (1)[8,9]

1. ละลาย NaOH 7.5 g ในน้ำ 300 cm^3 ใน conical flask
2. เติม salicylaldehyde 22.88 g (0.19 mol) ลงไปในสารละลายข้อ 1
3. ค่อย ๆ เติม 3-chloropropanol 21 g (0.22 mol) ลงไปในสารละลาย ข้อ 2 โดยใช้ dropping funnel พร้อมทั้งกวนสารละลายไปด้วย
4. นำ condenser มาต่อเชื่อมกับ flask ที่บรรจุสารละลายผสมในข้อ 3 แล้วให้ความร้อนแก่สารละลายโดยใช้ steam bath เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. ทิ้งให้สารละลายเย็น แล้วนำไปปรับ pH ให้ได้ pH=10 แล้วสกัดสารละลายด้วยคลอโรฟอร์ม ล้างชั้นคลอโรฟอร์มด้วยน้ำเกลือแล้วเติม anhydrous Na_2SO_4 กรองแล้วนำไประเหยเอาคลอโรฟอร์มออกจะได้ 2-(3-hydroxypropoxy)benzaldehyde ซึ่งมีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลือง

2. การสังเคราะห์ 2- [3-(Tosyloxy)propoxy] benzaldehyde (2)[10]

1. ผสม 2-(3-hydroxypropoxy)benzaldehyde 24.82 กรัม (0.138 mol) กับ p-toluenesulfonyl-chloride 52.58 g (0.276 mol) ในขวดก้นกลม 3 คอ ขนาด 500 cm^3 ที่ต่อกับเทอร์โมมิเตอร์

ท่อนำก๊าซไนโตรเจน และ dropping funnel แล้วเติมไดคลอโรมีเทน 300 cm^3 ลงไป แล้วทำให้สารละลายมีอุณหภูมิเป็น 5 °C โดยใช้ ice bath

2. ค่อยๆเติม triethylamine ลงไปในสารละลายข้อ 1 โดยใช้ dropping funnel พร้อมทั้งกวนสารละลายไปด้วย ควบคุมอุณหภูมิของสารละลายให้ต่ำกว่า 10 ° C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
3. หยุดปฏิกิริยาแล้วนำสารละลายใส่ลงในกรวยแยกแล้วล้างสารละลายด้วยน้ำ น้ำเกลือ แล้วตามด้วยน้ำอีกครั้งหนึ่งหลังจากนั้นนำชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์มาทำให้แห้งด้วย Na_2SO_4
4. ระเหยไดคลอโรมีเทนออก จะได้สารที่มีลักษณะเป็นน้ำมันสีน้ำตาล
5. ตกผลึกสารที่ได้ด้วยกรดอะซิติกและน้ำ จะได้ผลึกไม่มีสีของ 2-[3-(Tosyloxy)propoxy] benzaldehyde 47.3 g (97.2 %)

3. การสังเคราะห์ 2-[2-[3-(Tosyloxy)propoxy]phenyl]-1,3-dioxolane (3)[10]

1. นำสาร (**2**) 16.71 g (0.050 mol) และ p-toluenesulfonic acid 0.12 g ใส่ใน conical flask 2 คอ ขนาด 250 cm^3 ที่ต่อกับ Dean-stark trap และ condenser แล้วเติม benzene 150 cm^3 และ ethylene glycol 4.67 g (0.075 mol) ลงไป
2. reflux สารละลายผสมในข้อ 1 เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
3. ทิ้งให้สารละลายเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องแล้วเติม triethylamine 5 cm^3 และ ethyl acetate 50 cm^3
4. ล้างชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยน้ำ 2 ครั้ง ครั้งละ 150 cm^3 แล้วเติม anhydrous Na_2SO_4 ลงไปแล้วกรอง ระเหยตัวทำละลายออกจะได้น้ำมันสีเหลืองอ่อน ซึ่งก็คือ 2-[2-[3-(Tosyloxy) propoxy]phenyl]-1,3-dioxolane (3) หนัก 14.7 g (78 %)

4. การสังเคราะห์ 1,2,4,5 – tetrahydroxybenzene [11]

1. ละลาย $Na_2S_2O_3$ 3 g ในน้ำ 15 cm^3 ใน conical flask 2 คอ ที่ต่อกับท่อนำก๊าซไนโตรเจนและ condenser
2. แล้วเติม 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone 0.15 g (1.07 mmol) ลงไปในสารละลายข้อ 1
3. เติมอีเทอร์100 cm^3 ทำการพ่นก๊าซไนโตรเจนลงไปในสารละลายแล้ว reflux สารละลายผสมเป็นเวลา 30 นาที
4. เทสารละลายใส่ในกรวยแยก แยกชั้นน้ำออก ไขชั้นอีเทอร์ ลงใน flask แล้วเติม anhydrous Na_2SO_4
5. ระเหยอีเทอร์ออกจะได้ 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene 0.12 g (78.98 %)

5. **การสังเคราะห์ 1,2,4,5-tetrakis{3-[2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenoxy]propoxybenzene (4)**[10]

1. นำ conical flask 2 คอ ขนาด 250 cm^3 มาต่อกับท่อนำก๊าซไนโตรเจน
2. เติม DMSO 150 cm^3 ลงไปใน conical flask ในข้อ 1 แล้วพ่นก๊าซไนโตรเจนลงไปใน DMSO
3. เติม 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene ที่เตรียมได้ใหม่ๆ ลงไป 0.12 g (0.845 mmol) พร้อมกับกวนสารละลายตลอดเวลา
4. เติมผง KOH 0.81 g (14 mmol)
5. หลังจากกวนสารละลายเป็นเวลา 5 นาที ให้เติมสารประกอบ (**3**) 2.56 g (6.77 mmol) ที่ละลายใน degassed DMSO ลงไปในสารละลายที่ได้จากข้อ 4
6. กวนสารละลายต่ออีก 5 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน
7. เทสารละลายลงไปในน้ำเกลืออิ่มตัวปริมาณ 80 cm^3 แล้วตั้งสารละลายทิ้งไว้ 1 คืน
8. จะได้ตะกอนที่มีลักษณะกึ่งของแข็ง กรองตะกอนที่ได้แล้วละลายของแข็งในคลอโรฟอร์ม ล้างสารละลายที่ได้ด้วยน้ำแล้วทำให้สารละลายแห้งด้วย anhydrous Na_2SO_4
9. ระเหยคลอโรฟอร์มออกแล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลืองมาทำให้บริสุทธิ์โดยวิธี column chromatography โดยในช่วงแรกจะชะด้วยคลอโรฟอร์มซึ่งสารที่ถูกชะออกมาเป็น fraction แรก จะเป็นสารตั้งต้น ซึ่งก็คือสารประกอบ (**3**) ส่วนสารประกอบ (**4**) จะถูกชะโดยใช้ 2 % เมทานอลในคลอโรฟอร์ม จะได้สารที่มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลือง

6. **การสังเคราะห์ 1,2,4,5-Tetrakis [3-(2-formylphenoxy)propoxy]benzene (5)**[10]

1. ผสมสารประกอบ (**4**) 0.77 g และ pyridinium p-toluenesulfonate(5 mg) ใน conical flask แล้วเติม 15 % water-acetone 40 cm^3
2. reflux สารละลายเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
3. ระเหยตัวทำละลายออกมาจะได้ของแข็งสีเหลือง กรองของแข็งที่ได้ ล้างของแข็งด้วยน้ำ แล้วทิ้งให้แห้งในอากาศจะได้สารประกอบ (**5**)

7. **การสังเคราะห์ H(OCCCOPor)-Capped Porphyrin (6)**[10]

1. นำสารประกอบ (**5**) 0.543 g (0.68 mmol) ละลายในกรด propionic 300 cm^3 ในconical flask 2 คอ ขนาด 500 cm^3 ที่ต่อกับ condenser
2. reflux สารละลายแล้วเติม pyrrole ที่กลั่นใหม่ๆ 365 mg (5.45 mmol) ลงไปแล้ว reflux สารละลายต่ออีก 1.5 ชั่วโมง
3. ระเหยกรด propionic ออกจะได้ residue สีม่วงดำ ละลาย residue นี้ในคลอโรฟอร์ม 250 cm^3 และ triethylamine 25 cm^3 แล้ว stir สารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4. กรองสารละลายผ่าน celite แล้วระเหยตัวทำละลายออก
5. นำ residue ที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์โดยเทคนิค column chromatography โดยค่อยๆ เพิ่มขั้วของตัวชะ จากคลอโรฟอร์มจนถึง 3 % เมทานอล ในคลอโรฟอร์มจะได้ fraction ที่เป็นสีม่วงออกมา ตกผลึกซ้ำโดยใช้คลอโรฟอร์ม/เมทานอล จะได้สารประกอบ (**6**) 88 mg (13.2 %)

<u>เอกสารอ้างอิง</u>

1. a) Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J., and Korsakoff, L., *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 476.

   b) Lindsay, J. S., Schreiman, I. C., Hsu, H. C., Kearney, P. C., and Marguerettaz, A. M., *J. Org., Chem.*, 1987, **52**, 827.

   c) Falvo, R. E., Mink, L.M., and Marsh, D. F., *J. Chem. Educ.*, 1999, 237.
2. Jolly, W. L., 'The synthesis and Characterization of Inorganic Compounds' Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1970, 442.
3. Sugimoto, H., Ueda, N., and Mori, M., *Bull.Chem. soc. Jpn.*, 1981, **54**, 3425.
4. Smith, K. M., "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1975**, 188.
5. Huet, J., Gaudemer, A., Boucly-Goester, C., and Boucly, P., *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 3413.
6. Lin, M. and Marzilli, L.G., *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5309.
7. Setsune, J.I., et.al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 639.
8. Almog, J., Baldwin, J. E., Dyer, R. L., Peters, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 226.
9. Almog, J., Baldwin, J. E., Crossley, M. J., Debernardis, J. F., Dyer, R. L., Huff, J. R., Peters, M. K., *Tetrahedron*, 1981, **37**, 3589.
10. Ma, W., Slebodnick, C., and Ibers, J. A., *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 6349.
11. Anslow, W. K., Raistnick, H., *J. Chem. Soc.*, 1939, 1446.

<u>กิตติกรรมประกาศ</u> ขอขอบคุณ Dr. Pak-hing Leung (มหาวิทยาลัยแห่งชาติสิงคโปร์) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการหามวลโมเลกุลของสารโดยเทคนิค Fast Atomic Bombardment Mass Spectrometry และศูนย์เครื่องมือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความอนุเคราะห์ในการ Run NMR และ Chemical Analysis

Synthesis and Structural Characterization of methanol solvate of *meso*-Tetraphenylporphyrinatochromium(II) and *meso*-Tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrinatochromium(II)

Radchada Buntem,[A] *Narongsak Chaichit,*[B] *Uncharee Tooptakong,*[A] *Laddawan Pdungsap*[C] *and Chaveng Pakawatchai*[D]

[A] Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakorn Pathom, 73000 Thailand.

[B] Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasart University, Pathum Thani, 12121 Thailand.

[C] Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand.

[D] Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla, 90112 Thailand

The freshly prepared $[Cr(CH_3COO)_2]_2$ can react with *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP) and *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin (TCNPP) in refluxing *N,N*,-dimethylformamide. This leads to two products, *meso*-tetraphenylporphyrinato-chromium(II) (Cr(II)TPP) and *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrinatochromium (II) (Cr(II)TCNPP) in 29.45 and 36.51 % yield respectively. These two compounds could be crystallized from slow diffusion of methanol to their concentrated solution in chloroform. The crystal structure of the first compound reveals that chromium atom is bonded to four nitrogen atoms of porphyrin moiety in the equatorial positions and to the oxygen atom of methanol in the axial position. The compound adopts square pyramidal geometry. While the second compound, Cr(II)TCNPP adopts the

octahedral geometry with four nitrogen atoms of porphyrin rings bonded to chromium atom in the equatorial sites and with two nitrogen atoms of cyanide groups of the adjacent molecules bonded to chromium atoms in the axial sites. This leads to the 2-dimensional coordination polymer of porphyrin molecules.

Keywords. Porphyrin; chromiumporphyrin, coordination polymer, solvated complex

Introduction

Metal-porphyrin complexes have been an area of active interests since they have been employed as active catalysts.[1-5] Among these, the chromium porphyrin complexes were used as catalysts for biomimetic hydrocarbon oxidations.[6-8] Two conventional methods for inserting a chromium centre into a porphyrin macrocycle are by using chromium hexacarbonyl [9] and chromous chloride.[10] Surprisingly the first method gave chromium-porphyrin complexes with no carbonyl group in the axial position while the second method afforded chromium-porphyrin complexes with the chloride in the axial site. In both methods, the oxidation state of chromium was increased. We have developed a new method of introducing a chromium centre without changing the oxidation state of the chromium ion by using chromous acetate ($[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$). When freshly prepared chromous acetate was added to a refluxing *N,N*-dimethylformamide (DMF) solution of *meso*-tetraphenylporphyrin (H_2TPP), the *meso*-tetraphenylporphyrinatochromium(II) complex was obtained in moderate yield. *meso*-Tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrinatochromium(II) was synthesized in a similar manner using *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin (H_2TCNPP) as a source of porphyrin. These two complexes are very stable in air, an observation very different from the previous analogous complexes. For instance, the toluene solvate of *meso*-

tetraphenylporphyrinatochromium(II) was reported to be very air-sensitive[11] while *meso*-tetraphenylporphyrinatochromium(II) underwent aerial oxidation to *meso*-tetraphenylporphyrinato-oxochromium(IV).[12] The X-ray structures of the new compounds, *meso*-tetraphenylporphyrinatochromium(II) and *meso*-tetrakis(4-cyano-phenyl)porphyrinatochromium(II) complexes revealed that Cr(II) was stabilized by the porphyrin ring. We now report details of the synthetic method, the spectroscopic characterization and crystallographic structures of these two compounds in this communication.

Experimental

Reagents: Chromous acetate ($[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$),[13] H_2TPP[14] and H_2TCNPP[14] were synthesized according to literature methods. All solvents used in this experiment were dried and purified prior to use. Silica gel used for column chromatography was silica gel 60 (0.063- 0.2 mm) from Merck.

Instruments: UV-visible spectra were measured on chloroform solution with a Shimadzu UV-2100 spectrophotometer. Infrared spectra were recorded on KBr discs with a Nicolet Impact 400 spectrophotometer. ^1H magnetic resonance spectra were recorded on (D)chloroform solutions at 500 MHz with a JEOL JNM-A500 spectrometer. The X-ray intensity data were collected with a Siemens CCD 1K diffractometer.

Synthesis of *meso*-tetraphenylporphyrinatochromium(II) complex

The synthetic method was adapted from the method described by Adler.[15] To H_2TPP (200 mg) in refluxing DMF(100 ml) was added an excess of freshly prepared $[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$ (400 mg). The mixture was refluxed for another 30 minutes.

After this period of time, the reaction was checked by visible spectroscopy which indicated complete absence of the characteristic peaks due to the porphyrin free base. The reaction mixture was then evaporated under *vacuuo*. The resulting solid residue was chromatographed on a column of silica gel (90 g) packed in chloroform. Elution with chloroform gave a red violet band containing *meso*-tetraphenylporphyrinato-chromium(II) complex (64 mg, 29.45 % based on Cr(II)TPP). This compound was crystallized by the diffusion of methanol to a concentrated solution in chloroform to give (MeOH)Cr(II)TPP. (A satisfactory elemental analysis could not be obtained) λ_{max} (log ε) 422 (5.73), 550(4.31), 593(3.65) nm. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 8.95(s, 8H, pyrrole), 8.22(m, 8H, *o*-Ph) 7.75 (m, 12H, *m*- and *p*-Ph).

Synthesis of *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrinatochromium(II) complex

To H_2TCNPP (200 mg) in refluxing DMF(100 ml) was added an excess of freshly prepared $[Cr(CH_3COO)_2]_2.2H_2O$ (350mg). The mixture was refluxed for another 30 minutes. After this period of time, the reaction was checked by visible spectroscopy which indicated complete absence of the characteristic peaks due to the porphyrin free base. The reaction mixture was then evaporated under *vacuuo*. The resulting solid residue was chromatographed on a column of silica gel (90 g) packed in chloroform. Elution with chloroform gave a red violet band containing the *meso*-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrinatochromium(II) complex (78.10 mg, 36.51 %). This compound was crystallized by the diffusion of methanol to a concentrated solution in chloroform. (A satisfactory chemical analysis could not be obtained.) λ_{max} (log ε) 421 (5.63), 548 (4.27) nm. ν_{max} 2231 cm^{-1} (CN). Due to solubility problem of the crystallised solid of CrTCNPP, a good NMR spectrum could not be obtained.

Solution and Refinement of the Structure

(MeOH)Cr(II)TPP

Crystals of (MeOH)Cr(II)TPP suitable for X-ray analysis were grown from chloroform-methanol by the solvent diffusion method. To prevent desolvation, the crystal was mounted in a capillary tube under the mother liquor. The crystal is triclinic, space group $P\bar{1}$. The structure of (MeOH)Cr(II)TPP was solved by the heavy atom method using XTAL program version 3.6.[16] All non-hydrogen atoms were found from the difference Fourier maps and refined anisotropically by the full-matrix least squares procedure with the weight $w = \frac{1}{\sigma(F_O)}$. All hydrogen atoms were located geometrically ($r_{C\text{-}H}$= 0.95 Å) and included in the refinement as fixed contributors. The hydroxyl hydrogen atom of methanol could not be found from the difference Fourier maps. Therefore its position was not included in the structural refinement. The weight was then changed to $\left[2.5 + \sigma^2 F + 0.0004 * F(rel)^2\right]^{-1}$ and the refinement was carried out until maximum shift/error and average shift/error < 0.1. The final values of the discrepancy indices were $R = \Sigma\|F_o| - |F_c\| / \Sigma|F_o| = 0.086$ and $Rw = [\Sigma w\| F_O| - | F_C\|^2 /]^{1/2} \Sigma w(F_o^2)]^{1/2} = 0.099$. The largest peak in the final difference map was 0.8883 e $Å^{-3}$ and this was in the region of the chromium atom.

Cr(II)TCNPP

Crystals of Cr(II)TCNPP suitable for x-ray analysis were grown from chloroform-methanol by solvent diffusion. Systematic absences were observed for h0l, h+l = 2n+1 (n-glide ⊥ b) and 0k0, k= 2n+1, consistent with the space group $P2_1/n$. The structure was solved by the direct method using the XTAL program version 3.6.[16] It was found that the chromium atom lies at the special position (2a) on a crystallographic inversion centre and thus only one half of the molecule is unique. The position of the chromium atom was fixed at 0,0,0. The other non-hydrogen atoms were found from the difference Fourier maps and refined anisotropically by the full matrix least squares procedure with the weight w = $\frac{1}{\sigma(F_O)}$. All hydrogen atoms were located from difference Fourier maps and refined isotropically except H116 which could not be refined. The weight was then changed to $\left[1+\sigma^2 F+0.0004*F(rel)^2\right]^{-1}$ and the refinement was carried out until maximum shift/error and average shift/error < 0.1. This led to the final R-value of 0.067 and Rw of 0.077.

Results and Discussions

Crystal Structure

(MeOH)Cr(II)TPP

The non-hydrogen positional and isotropic displacement parameters of this compound are listed in Table 3. The crystal structure is shown in the ORTEP plot in figure 1. The deviations in Å of ring atoms from the least square plane of porphyrin mean plane are presented in figure 2. The least square plane was defined and numbered as in Table 4. From figure 2, it was clearly shown that the individual subunits of the ligand (pyrrole and phenyl rings) retain planarity to within 0.05 Å. The dihedral angles between the

mean plane of porphyrin and the planes of pyrrole rings are shown in Table 5 while those between the mean plane of porphyrin and the planes of phenyl rings are listed in Table 6.

From Table 5, it is clear that the pyrrole ring number 2 is tilted more than other pyrrole rings. While the pyrrole ring number 3 is tilted less than other pyrrole rings. The dihedral angles between porphyrin mean plane and the phenyl rings are varied between 79-111°. The chromium atom lies in the TPP macrocycle with a displacement of 0.212(1) Å above the porphyrin mean plane and is coordinated to the four porphine nitrogens. Methanolic oxygen is bonded to the axial site of the chromium metal centre. The structure of this compound adopts a square pyramidal geometry. The arrangement of each (MeOH)Cr(II)TPP molecule in the unit cell is shown in figure 3.

The individual bond lengths and angles of (MeOH)Cr(II)TPP are tabulated in Table 7. The average Cr-N distance is 2.049 Å which is quite larger than the average Cr-N distance in the toluene solvate of *meso*-tetraphenylporphyrinatochromium(II) (Cr-N = 2.033 Å).[17] The axial Cr(II)-methanolic oxygen bond distance is 2.249(6) Å which is longer than the Cr(III)-tetrahydrofuran oxygen bond distance (2.069(10) Å) found in (THF)Cr(III)(OPh)(TPP).[18] Due to the ambiguity in the position of the methanolic hydrogen atom, there may be some uncertainty that the chromium ion in this compound is in the +3 oxidation state and the methoxide oxygen in stead of the methanolic oxygen is bonded to the axial site of the chromium ion. Since an extremely short chromium-phenoxide oxygen bond distance of 1.943(10) Å was reported in (THF)Cr(III)(OPh)(TPP), a Cr-O bond distance of 2.249(6) Å in (MeOH) Cr(II)TPP may lend good support to the neutrality of methanol molecule.

Cr(II)TCNPP

The atomic coordinates and associated thermal parameters of this compound are listed in Table 8. The crystal structure of Cr(II)TCNPP is shown in the ORTEP plot in figure 4. The deviations in Å of ring atoms from the least square plane of porphyrin mean plane are presented in figure 5. The least square plane was defined and numbered as in Table 9.

The individual subunits of the ligand (pyrrole and phenyl rings) retain planarity to within 0.03 Å. The dihedral angles between the mean plane of porphyrin and the plane of pyrrole and phenyl rings are shown in Table 10. From this table, it is clear that the pyrrole ring number 2 is more tilted from the mean plane of porphyrin than the pyrrole ring number 3. The dihedral angles between the porphyrin mean plane and the phenyl rings are quite varied, 65.3(2)° (in the case of phenyl ring number 4) and 86.7(1)° (in the case of phenyl ring number 5).

The chromium atom lies in the TCNPP macrocycle with a displacement of 0.068(3) Å above the porphyrin mean plane and is coordinated to the four porphine nitrogens. The Cr(II) centre of this compound is in plane more than that in (MeOH)Cr (II)TPP. This may be due to the balance between the axial interacting forces of two cyanide groups bonded to the axial sites of Cr(II). The stereoview of this structure is shown in figure 6 and 7. The coordination of cyanide groups of the two adjacent porphyrin rings to the axial sites of Cr(II) centres leads to the self-assembly of two dimensional coordination polymers of the porphyrin macrocycles. The interporphyrin polymeric framework in this compound results from the propagated metal-ligand interaction with each monomeric unit being linked to 4 neighbouring porphyrin units. This utilizes two trans-related cyano substituents to coordianate with the metal centre of two adjacent porphyrins along one axis, while the metal ion at the centre of each

TCNPP binds two cyano groups of other monomeric units in the axial sites. Adjacent porphyrin species which link to each other are at a different orientation to facilitate coordination with the dihedral angle between their mean planes being near 120° which is quite similar to the previous analogous compound, Zn(II)TCNPP.[19]

The individual bond lengths and angles in compound Cr(II)TCNPP are listed in Table 11. This compound adopts an octahedral geometry with two cyanide nitrogens bonded to Cr(II) in the axial sites. The average Cr-porphyrinato nitrogen bond distance is 2.049 Å which is quite long compared to the 2.027(13) Å Cr-porphyrinato nitrogen bond distance observed in six-coordinate $Cr(py)_2(TPP)$.[20] The average axial bond distance of Cr(II)TCNPP (2.681 Å) is quite long compared to that observed in $Cr(II)(py)_2(TPP)$ (2.131 Å).[20] A similar trend is also found between Zn (II)TCNPP (Zn-cyanide nitrogen bond distances are in the range 2.7-2.8 Å)[19] and (py) Zn(II)(TPyP) (Zn-pyridine nitrogen bond distance is 2.143 Å).[21] This observation clearly showed that the cyanide nitrogens are weakly bonded to the Cr(II) centre. The axial coordination of Cr(II)TCNPP leads to the dense packing of the Cr(II)TCNPP molecules and this may account for the poor solubility of the crystalline solid.

Acknowledgement

We are grateful for the financial support of the Thailand Research Fund which made this work possible. We thank Dr. Pak-hing Leung (the National University of Singapore) and the Scientific and Technological Research Equipment Centre (Chulalongkorn University) for spectroscopic analysis. Dr. Surachai Nimgirawath and Dr. Somkiat Thadaniti are also thanked for helpful discussions and encouragement.

References

1. Groves, J. T., Nemo, T. E., and Myers, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1032.
2. Groves, J. T., Kruper Jr., W. J., and Haushalter, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6375.
3. Hill, C. L., and Schardt, B. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6374.
4. a) Groves, J. T., and Nemo, T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6243.
   b) Bortolini, O., and Meunier, B., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1984, 1967.
5. Lai, T-S, Kwang, H-L, Che, C-M, and Peng, S-M, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 2373.
6. Groves, J. T., and Kruper Jr., W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7613.
7. Groves, J. T., Kruper Jr., W. J., Haushalter, R. C., and Butler, W. M., *Inor. Chem.*, 1982, **21**, 1363.
8. Groves, J. T., and Haushalter, R. C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 1165.
9. Tsutsui, M., Ichikawa, M., Vohwinkel, F., and Suzuki, K., *J. Am. Chem Soc.*, 1966, **88**, 854.
10. Summerville, D. A., Jones, R. D., Hoffman, B. M., and Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 8195.
11. Scheidt, W. R., and Reed, C. A., *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 710.
12. Budge, J. R., Gatehouse, B. M. K., Nesbit, M. C., and West, B. O., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 370.
13. Jolly, W. L., 'The synthesis and Characterization of Inorganic Compounds' Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1970, 442.
14. a) Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J., and

Korsakoff, L., *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 476.

b) Lindsay, J. S., Schreiman, I. C., Hsu, H. C., Kearney, P. C., and Marguerettaz, A. M., *J. Org., Chem.*, 1987, **52**, 827.

c) Falvo, R. E., Mink, L.M., and Marsh, D. F., *J. Chem. Educ.*, 1999, 237.

15. Adler, A. D., Longo, F. R., Kampas, F., and Kim, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 2443.
16. Hall, S. R., du Boulay, D. J., and Olthof-Hazekamp, R. (1999) Eds. *Xtal 3.6 System*, University of Western Australia.
17. Scheidt, W. R., and Reed, C. A., *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 710.
18. Balch, A. L., Latos-Grażyński, L., Noll, B. C., Olmstead, M. M., and Zovinka, E. P., *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1148.
19. Kumar, R. K., Balasubramanian, S., and Goldberg, I., *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 541.
20. Scheidt, W. R., Brinegar, A. C., Kirner, J. F., and Reed, C. A., *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3610.
21. Collins, D. M., and Hoard, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3761.

Table 1 Crystal data and structure refinement for [(MeOH)Cr(II)TPP] and [Cr(II) TCNPP]

	[(MeOH)Cr(II)TPP]	[Cr(II)TCNPP]
Formula	$C_{45}H_{32}N_4OCr$	$C_{48}H_{24}N_8Cr$
Formula weight	696.77	764.77
Temperature (K)	293	293
Radiation	MoKα	MoKα
Crystal system, space group	triclinic, $P\bar{1}$	monoclinic, $P2_1/n$
a (Å)	9.7337(3)	9.7524(2)
b (Å)	11.0833(4)	9.4378(2)
c (Å)	18.0763(6)	21.28210(10)
α (°)	75.2017(9)	90.0000
β (°)	74.3982(9)	101.0865(6)
γ (°)	80.0800(8)	90.0000
Volume ($Å^3$)	1804.7(1)	1922.27(6)
Z	2	4
Calculated density (g cm^{-3})	1.28	1.32
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.356	0.687
Extinction coefficient	-	9.54
F(000)	724	1568
θ_{max}	30.48	30.52
Index ranges	$-13 \leq h \leq 3$, $-15 \leq k \leq 11$, $-23 \leq l \leq 23$	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 12$, $-21 \leq l \leq 29$
Reflections collected	6239	5522
Observed reflections	3653	3280
Unobserved reflections	2586	2242
Refinement method	full matrix least squares	full matrix least squares
Reflection weights	$\left[2.5+\sigma^2F+0.0004*F(rel)^2\right]^{-1}$	$\left[1+\sigma^2F+0.0004*F(rel)^2\right]^{-1}$
Number of variables	460	304
S	1.02	1.01
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.086$, $wR_2 = 0.099$	$R_1 = 0.067$, $wR_2 = 0.077$
R indices (all data)	$R_1 = 0.155$, $wR_2 = 0.14$	$R_1 = 0.109$, $wR_2 = 0.117$
Largest diff. Peak and hole (e $Å^{-3}$)	0.88 and -0.73	0.97 and –0.30

Table 3 Non-hydrogen positional and isotropic displacement parameters for (MeOH)Cr(II)TPP

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq) A**2
Cr	0.26423(8)	0.1957(1)	0.24995(6)	* 0.0203(7)
N(1)	0.3960(6)	0.2299(7)	0.3111(4)	* 0.050(6)
N(2)	0.1492(6)	0.3674(8)	0.2565(5)	* 0.055(6)
N(3)	0.1561(6)	0.1788(7)	0.1705(4)	* 0.050(6)
N(4)	0.4069(6)	0.0450(7)	0.2232(5)	* 0.053(6)
O(5)	0.1227(6)	0.0835(7)	0.3556(4)	* 0.073(6)
C(1)	0.2675(7)	0.4300(9)	0.3448(5)	* 0.050(7)
C(11)	0.5145(7)	0.1530(9)	0.3302(5)	* 0.046(7)
C(12)	0.5710(8)	0.208(1)	0.3797(6)	* 0.062(8)
C(13)	0.4874(8)	0.3153(9)	0.3896(5)	* 0.053(7)
C(14)	0.3770(7)	0.3298(9)	0.3471(5)	* 0.053(7)
C(2)	-0.0219(7)	0.3658(9)	0.1768(5)	* 0.050(7)
C(21)	0.1607(7)	0.4474(9)	0.3026(5)	* 0.051(7)
C(22)	0.0444(8)	0.545(1)	0.3032(6)	* 0.059(8)
C(23)	-0.0360(8)	0.529(1)	0.2570(6)	* 0.061(8)
C(24)	0.0298(7)	0.4172(9)	0.2275(6)	* 0.055(7)
C(3)	0.2878(7)	-0.0165(9)	0.1353(5)	* 0.048(7)
C(31)	0.0392(7)	0.2566(9)	0.1516(5)	* 0.050(7)
C(32)	-0.0145(8)	0.207(1)	0.0993(6)	* 0.063(8)
C(33)	0.0707(8)	0.101(1)	0.0874(6)	* 0.059(8)
C(34)	0.1785(7)	0.0824(9)	0.1324(5)	* 0.051(7)
C(4)	0.5760(7)	0.0458(9)	0.3034(5)	* 0.049(7)
C(41)	0.3953(7)	-0.0332(9)	0.1764(5)	* 0.051(7)
C(42)	0.5115(7)	-0.1334(9)	0.1761(6)	* 0.057(7)
C(43)	0.5917(7)	-0.1154(9)	0.2220(5)	* 0.056(7)
C(44)	0.5259(7)	-0.0050(9)	0.2516(5)	* 0.049(7)
C(5)	-0.002(1)	0.141(1)	0.4006(8)	* 0.11(1)
C(111)	0.2685(8)	0.5300(9)	0.3872(5)	* 0.052(7)
C(112)	0.329(1)	0.637(1)	0.3478(6)	* 0.08(1)
C(113)	0.336(1)	0.727(1)	0.3861(8)	* 0.10(1)
C(114)	0.279(1)	0.711(1)	0.4663(8)	* 0.08(1)
C(115)	0.218(1)	0.607(1)	0.5059(7)	* 0.10(1)
C(116)	0.210(1)	0.516(1)	0.4658(7)	* 0.09(1)
C(211)	-0.1494(7)	0.440(1)	0.1476(6)	* 0.051(8)
C(212)	-0.1317(8)	0.543(1)	0.0870(8)	* 0.07(1)
C(213)	-0.248(1)	0.613(1)	0.0591(8)	* 0.09(1)
C(214)	-0.3818(9)	0.577(1)	0.0927(8)	* 0.08(1)
C(215)	-0.4021(8)	0.474(1)	0.1540(7)	* 0.08(1)
C(216)	-0.2853(8)	0.405(1)	0.1803(6)	* 0.073(9)
C(311)	0.2910(7)	-0.1159(9)	0.0904(5)	* 0.047(7)
C(312)	0.2395(9)	-0.228(1)	0.1297(6)	* 0.067(8)
C(313)	0.2399(9)	-0.320(1)	0.0891(7)	* 0.075(9)
C(314)	0.2968(9)	-0.302(1)	0.0101(7)	* 0.068(9)
C(315)	0.348(1)	-0.192(1)	-0.0294(6)	* 0.09(1)
C(316)	0.346(1)	-0.096(1)	0.0113(6)	* 0.073(9)
C(411)	0.7013(7)	-0.0284(9)	0.3347(6)	* 0.049(7)
C(412)	0.6808(8)	-0.089(1)	0.4126(6)	* 0.064(8)
C(413)	0.795(1)	-0.158(1)	0.4442(7)	* 0.07(1)
C(414)	0.9303(9)	-0.171(1)	0.3945(8)	* 0.07(1)
C(415)	0.9511(8)	-0.110(1)	0.3162(7)	* 0.067(9)
C(416)	0.8380(7)	-0.039(1)	0.2866(6)	* 0.060(8)

Table 4 The least square plane of (MeOH)Cr(II)TPP

Least square plane	Atoms defining the plane
1	24 atoms of the porphyrin core
2	N1 C11 C12 C13 C14
3	N2 C21 C22 C23 C24
4	N3 C31 C32 C33 C34
5	N4 C41 C42 C43 C44
6	C111 C112 C113 C114 C115 C116
7	C211 C212 C213 C214 C215 C216
8	C311 C312 C313 C314 C315 C316
9	C411 C412 C413 C414 C415 C416

Table 5 The dihedral angles between the mean plane of the porphyrin ring and the planes of the pyrrole rings of (MeOH)Cr(II)TPP

Plane number	Plane number	Angle (degree)
1	2	2.2(3)
1	3	2.0(3)
1	4	1.1(3)
1	5	2.0(3)

Table 6 The dihedral angles between the mean plane of the porphyrin ring and the planes of the phenyl rings of (MeOH)Cr(II)TPP

Plane number	Plane number	Angle (degree)
1	6	97.5(3)
1	7	79.6(3)
1	8	100.6(3)
1	9	110.6(3)

Table 7 The selected bond lengths and angles of (MeOH)Cr(II)TPP

Bond Distances	(Angstroms)	Bond Distances	(Angstroms)	Bond Distances	(Angstroms)
Cr-N(1)	2.038(8)	C(2)-C(24)	1.43(2)	C(114)-C(115)	1.34(2)
Cr-N(2)	2.049(8)	C(2)-C(31)	1.38(1)	C(115)-C(116)	1.40(2)
Cr-N(3)	2.056(9)	C(2)-C(211)	1.51(1)	C(211)-C(212)	1.37(2)
Cr-N(4)	2.051(7)	C(21)-C(22)	1.43(1)	C(211)-C(216)	1.37(1)
Cr-O(5)	2.249(6)	C(22)-C(23)	1.35(2)	C(212)-C(213)	1.40(1)
N(1)-C(11)	1.379(9)	C(23)-C(24)	1.45(1)	C(213)-C(214)	1.36(1)
N(1)-C(14)	1.38(1)	C(3)-C(34)	1.39(1)	C(214)-C(215)	1.37(2)
N(2)-C(21)	1.40(1)	C(3)-C(41)	1.40(1)	C(215)-C(216)	1.38(1)
N(2)-C(24)	1.37(1)	C(3)-C(311)	1.52(2)	C(311)-C(312)	1.37(1)
N(3)-C(31)	1.37(1)	C(31)-C(32)	1.45(2)	C(311)-C(316)	1.36(1)
N(3)-C(34)	1.37(1)	C(32)-C(33)	1.35(1)	C(312)-C(313)	1.40(2)
N(4)-C(41)	1.39(1)	C(33)-C(34)	1.45(1)	C(313)-C(314)	1.36(2)
N(4)-C(44)	1.37(1)	C(4)-C(44)	1.43(2)	C(314)-C(315)	1.35(2)
O(5)-C(5)	1.42(1)	C(4)-C(411)	1.51(1)	C(315)-C(316)	1.43(2)
C(1)-C(14)	1.40(1)	C(41)-C(42)	1.44(1)	C(411)-C(412)	1.37(1)
C(1)-C(21)	1.41(1)	C(42)-C(43)	1.35(2)	C(411)-C(416)	1.38(1)
C(1)-C(111)	1.50(2)	C(43)-C(44)	1.44(1)	C(412)-C(413)	1.41(1)
C(11)-C(12)	1.46(2)	C(111)-C(112)	1.36(1)	C(413)-C(414)	1.39(1)
C(11)-C(4)	1.38(1)	C(111)-C(116)	1.36(1)	C(414)-C(415)	1.38(2)
C(12)-C(13)	1.35(1)	C(112)-C(113)	1.37(2)	C(415)-C(416)	1.38(1)
C(13)-C(14)	1.45(1)	C(113)-C(114)	1.38(2)		
Bond Angles	(degrees)	Bond Angles	(degrees)	Bond Angles	(degrees)
N(1)-Cr-N(2)	89.7(3)	C(1)-C(14)-C(13)	124(1)	C(4)-C(44)-C(43)	125.6(7)
N(1)-Cr-N(3)	169.5(2)	C(24)-C(2)-C(31)	124.6(7)	C(1)-C(111)-C(112)	120.5(9)
N(1)-Cr-N(4)	89.2(3)	C(24)-C(2)-C(211)	116.4(9)	C(1)-C(111)-C(116)	121.3(9)
N(1)-Cr-O(5)	95.1(3)	C(31)-C(2)-C(211)	119(1)	C(112)-C(111)-C(116)	118(1)
N(2)-Cr-N(3)	89.5(3)	N(2)-C(21)-C(1)	124.8(8)	C(111)-C(112)-C(113)	121(1)
N(2)-Cr-N(4)	168.0(3)	N(2)-C(21)-C(22)	109.8(8)	C(112)-C(113)-C(114)	120(1)
N(2)-Cr-O(5)	96.7(2)	C(1)-C(21)-C(22)	125(1)	C(113)-C(114)-C(115)	119(1)
N(3)-Cr-N(4)	89.4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	108(1)	C(114)-C(115)-C(116)	120(1)
N(3)-Cr-O(5)	95.4(3)	C(22)-C(23)-C(24)	107.1(8)	C(111)-C(116)-C(115)	121(1)
N(4)-Cr-O(5)	95.3(2)	N(2)-C(24)-C(2)	124.9(9)	C(2)-C(211)-C(212)	120.3(7)
Cr-N(1)-C(11)	126.8(7)	N(2)-C(24)-C(23)	110(1)	C(2)-C(211)-C(216)	121.3(9)
Cr-N(1)-C(14)	126.5(5)	C(2)-C(24)-C(23)	125.4(8)	C(212)-C(211)-C(216)	118.4(8)
C(11)-N(1)-C(14)	106.5(8)	C(34)-C(3)-C(41)	126(1)	C(211)-C(212)-C(213)	121.4(8)
Cr-N(2)-C(21)	126.7(6)	C(34)-C(3)-C(311)	117.4(8)	C(212)-C(213)-C(214)	119(1)
Cr-N(2)-C(24)	126.7(8)	C(41)-C(3)-C(311)	116.8(7)	C(213)-C(214)-C(215)	121(1)
C(21)-N(2)-C(24)	105.7(7)	N(3)-C(31)-C(2)	127(1)	C(214)-C(215)-C(216)	119.7(8)
Cr-N(3)-C(31)	125.7(7)	N(3)-C(31)-C(32)	109.1(9)	C(211)-C(216)-C(215)	121(1)
Cr-N(3)-C(34)	126.7(5)	C(2)-C(31)-C(32)	123.6(8)	C(3)-C(311)-C(312)	120.1(8)
C(31)-N(3)-C(34)	107.4(8)	C(31)-C(32)-C(33)	107.3(8)	C(3)-C(311)-C(316)	120.8(9)
Cr-N(4)-C(41)	126.4(5)	C(32)-C(33)-C(34)	107(1)	C(312)-C(311)-C(316)	119(1)
Cr-N(4)-C(44)	127.6(7)	N(3)-C(34)-C(3)	125.8(9)	C(311)-C(312)-C(313)	120.8(9)
C(41)-N(4)-C(44)	105.9(7)	N(3)-C(34)-C(33)	109.0(7)	C(312)-C(313)-C(314)	121(1)
Cr-O(5)-C(5)	121.6(6)	C(3)-C(34)-C(33)	125(1)	C(313)-C(314)-C(315)	119(1)
C(14)-C(1)-C(21)	125(1)	C(11)-C(4)-C(44)	125.3(7)	C(314)-C(315)-C(316)	121(1)
C(14)-C(1)-C(111)	117.5(9)	C(11)-C(4)-C(411)	117.6(9)	C(311)-C(316)-C(315)	120(1)
C(21)-C(1)-C(111)	117.4(7)	C(44)-C(4)-C(411)	117.0(8)	C(4)-C(411)-C(412)	119.8(6)
N(1)-C(11)-C(12)	109.0(8)	N(4)-C(41)-C(3)	125.1(7)	C(4)-C(411)-C(416)	121.8(8)
N(1)-C(11)-C(4)	126.0(9)	N(4)-C(41)-C(42)	109.7(8)	C(412)-C(411)-C(416)	118.4(8)
C(12)-C(11)-C(4)	124.9(7)	C(3)-C(41)-C(42)	125(1)	C(411)-C(412)-C(413)	121.6(8)
C(11)-C(12)-C(13)	107.6(8)	C(41)-C(42)-C(43)	106.8(9)	C(412)-C(413)-C(414)	119(1)
C(12)-C(13)-C(14)	107(1)	C(42)-C(43)-C(44)	107.6(7)	C(413)-C(414)-C(415)	119.3(9)
N(1)-C(14)-C(1)	126.3(9)	N(4)-C(44)-C(4)	124.4(8)	C(414)-C(415)-C(416)	120.8(8)
N(1)-C(14)-C(13)	109.7(7)	N(4)-C(44)-C(43)	110.0(9)	C(411)-C(416)-C(415)	120.9(9)

Table 8 Non-hydrogen positional and isotropic displacement parameters for Cr(II)TCNPP

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq) A**2
Cr	0	1	0	* 0.0288(5)
N(1)	0.0915(3)	0.8214(3)	0.0434(2)	* 0.052(2)
N(2)	-0.0478(3)	1.0666(3)	0.0852(2)	* 0.052(2)
C(1)	0.1641(4)	0.7078(4)	-0.0500(2)	* 0.051(3)
C(11)	0.1539(4)	0.7137(4)	0.0150(2)	* 0.053(3)
C(12)	0.2146(5)	0.6137(5)	0.0634(2)	* 0.064(3)
C(13)	0.1901(5)	0.6598(4)	0.1201(3)	* 0.065(3)
C(14)	0.1127(4)	0.7912(4)	0.1078(2)	* 0.051(3)
C(2)	0.0663(4)	0.8724(4)	0.1543(2)	* 0.052(3)
C(21)	-0.0100(4)	0.9996(4)	0.1435(2)	* 0.053(3)
C(22)	-0.0568(5)	1.0822(5)	0.1924(3)	* 0.066(4)
C(23)	-0.1209(5)	1.1987(5)	0.1630(2)	* 0.064(3)
C(24)	-0.1156(4)	1.1887(4)	0.0961(2)	* 0.051(3)
C(111)	0.2377(4)	0.5826(4)	-0.0713(2)	* 0.052(3)
C(112)	0.3601(5)	0.6019(4)	-0.0950(2)	* 0.065(3)
C(113)	0.4255(5)	0.4877(5)	-0.1185(3)	* 0.073(4)
C(114)	0.3702(5)	0.3527(4)	-0.1158(3)	* 0.069(3)
C(115)	0.2517(5)	0.3307(4)	-0.0905(3)	* 0.067(3)
C(116)	0.1856(4)	0.4454(4)	-0.0686(2)	* 0.061(3)
C(117)	0.4348(7)	0.2361(6)	-0.1433(4)	* 0.106(5)
N(117)	0.4825(8)	0.1462(6)	-0.1679(4)	* 0.170(7)
C(211)	0.1023(4)	0.8200(4)	0.2214(2)	* 0.053(3)
C(212)	0.2300(5)	0.8537(5)	0.2595(3)	* 0.067(4)
C(213)	0.2664(5)	0.8038(6)	0.3217(3)	* 0.072(4)
C(214)	0.1734(5)	0.7168(4)	0.3461(2)	* 0.063(3)
C(215)	0.0445(6)	0.6823(5)	0.3086(3)	* 0.071(4)
C(216)	0.0093(5)	0.7343(5)	0.2466(3)	* 0.070(4)
C(217)	0.2134(6)	0.6649(5)	0.4106(3)	* 0.076(4)
N(217)	0.2509(6)	0.6245(5)	0.4615(3)	* 0.099(4)

Table 9 The least square plane of Cr(II)TCNPP

Least square plane	Atoms defining the plane
1	C1 C11 C12 C13 C14 N1 C2 C21 C22 C23 C24 N2
2	N1 C11 C12 C13 C14
3	N2 C21 C22 C23 C24
4	C111 C112 C113 C114 C115 C116
5	C211 C212 C213 C214 C215 C216

Table 10 The dihedral angles between the mean plane of the porphyrin ring and the planes of the pyrrole rings and the phenyl rings of Cr(II)TCNPP

Plane number	Plane number	Angle (degree)
1	2	1.2(2)
1	3	0.8(1)
1	4	65.3(2)
1	5	86.7(1)

Table 11 The selected bond lengths and angles of Cr(II)TCNPP

Bond Distances	(Angstroms)	Bond Distances	(Angstroms)
Cr-N(1)	2.043(3)	C(21)-C(22)	1.444(7)
Cr-N(2)	2.055(4)	C(22)-C(23)	1.357(6)
Cr-N(217)	2.681(5)	C(23)-C(24)	1.439(7)
Cr-N(1)	2.043(3)	C(111)-C(112)	1.394(7)
Cr-N(2)	2.055(4)	C(111)-C(116)	1.397(6)
Cr-N(217)	2.681(5)	C(112)-C(113)	1.393(7)
N(1)-C(11)	1.381(5)	C(113)-C(114)	1.390(6)
N(1)-C(14)	1.377(6)	C(114)-C(115)	1.381(8)
N(2)-C(21)	1.378(6)	C(114)-C(117)	1.446(8)
N(2)-C(24)	1.370(5)	C(115)-C(116)	1.386(7)
C(1)-C(11)	1.408(7)	C(211)-C(212)	1.387(6)
C(1)-C(111)	1.497(6)	C(211)-C(216)	1.397(7)
C(1)-C(24)	1.400(6)	C(212)-C(213)	1.384(8)
C(11)-C(12)	1.438(6)	C(213)-C(214)	1.396(8)
C(12)-C(13)	1.345(8)	C(214)-C(215)	1.391(7)
C(13)-C(14)	1.449(6)	C(214)-C(217)	1.440(8)
C(14)-C(2)	1.393(7)	C(215)-C(216)	1.388(8)
C(2)-C(21)	1.408(5)	C(117)-N(117)	1.14(1)
C(2)-C(211)	1.488(6)	C(217)-N(217)	1.140(8)
Bond Angles	**(degrees)**	**Bond Angles**	**(degrees)**
N(1)-Cr-N(2)	90.4(1)	C(14)-C(2)-C(211)	116.7(3)
N(1)-Cr-N(217)	86.1(1)	C(21)-C(2)-C(211)	117.4(4)
N(1)-Cr-N(1)	180.0000	N(2)-C(21)-C(2)	125.4(4)
N(1)-Cr-N(2)	89.6(1)	N(2)-C(21)-C(22)	109.6(3)
N(1)-Cr-N(217)	93.9(1)	C(2)-C(21)-C(22)	125.0(4)
N(2)-Cr-N(217)	86.7(2)	C(21)-C(22)-C(23)	106.6(5)
N(2)-Cr-N(1)	89.6(1)	C(22)-C(23)-C(24)	107.6(4)
N(2)-Cr-N(2)	180.0000	N(2)-C(24)-C(23)	109.4(4)
N(2)-Cr-N(217)	93.3(2)	N(2)-C(24)-C(1)	125.3(4)
N(217)-Cr-N(1)	93.9(1)	C(23)-C(24)-C(1)	125.2(4)
N(217)-Cr-N(2)	93.3(2)	C(1)-C(111)-C(112)	120.0(3)
N(217)-Cr-N(217)	180.0000	C(1)-C(111)-C(116)	121.3(4)
N(1)-Cr-N(2)	90.4(1)	C(112)-C(111)-C(116)	118.7(4)
N(1)-Cr-N(217)	86.1(1)	C(111)-C(112)-C(113)	120.8(4)
N(2)-Cr-N(217)	86.7(2)	C(112)-C(113)-C(114)	119.1(5)
Cr-N(1)-C(11)	126.9(3)	C(113)-C(114)-C(115)	121.0(4)
Cr-N(1)-C(14)	126.1(3)	C(113)-C(114)-C(117)	118.6(5)
C(11)-N(1)-C(14)	106.8(3)	C(115)-C(114)-C(117)	120.4(4)
Cr-N(2)-C(21)	125.9(3)	C(114)-C(115)-C(116)	119.5(4)
Cr-N(2)-C(24)	127.2(3)	C(111)-C(116)-C(115)	120.9(4)
C(21)-N(2)-C(24)	106.7(4)	C(114)-C(117)-N(117)	176.7(8)
C(11)-C(1)-C(111)	117.3(3)	C(2)-C(211)-C(212)	120.3(4)
C(11)-C(1)-C(24)	125.6(4)	C(2)-C(211)-C(216)	120.7(4)
C(111)-C(1)-C(24)	117.1(4)	C(212)-C(211)-C(216)	118.9(5)
N(1)-C(11)-C(1)	125.4(4)	C(211)-C(212)-C(213)	121.2(5)
N(1)-C(11)-C(12)	109.0(4)	C(212)-C(213)-C(214)	119.4(5)
C(1)-C(11)-C(12)	125.5(4)	C(213)-C(214)-C(215)	120.3(5)
C(11)-C(12)-C(13)	108.0(4)	C(213)-C(214)-C(217)	118.6(4)
C(12)-C(13)-C(14)	107.0(4)	C(215)-C(214)-C(217)	121.1(5)
N(1)-C(14)-C(13)	109.2(4)	C(214)-C(215)-C(216)	119.6(5)
N(1)-C(14)-C(2)	125.9(3)	C(211)-C(216)-C(215)	120.7(5)
C(13)-C(14)-C(2)	124.9(4)	C(214)-C(217)-N(217)	177.1(7)
C(14)-C(2)-C(21)	125.9(4)	C(217)-N(217)-Cr	122.8(5)

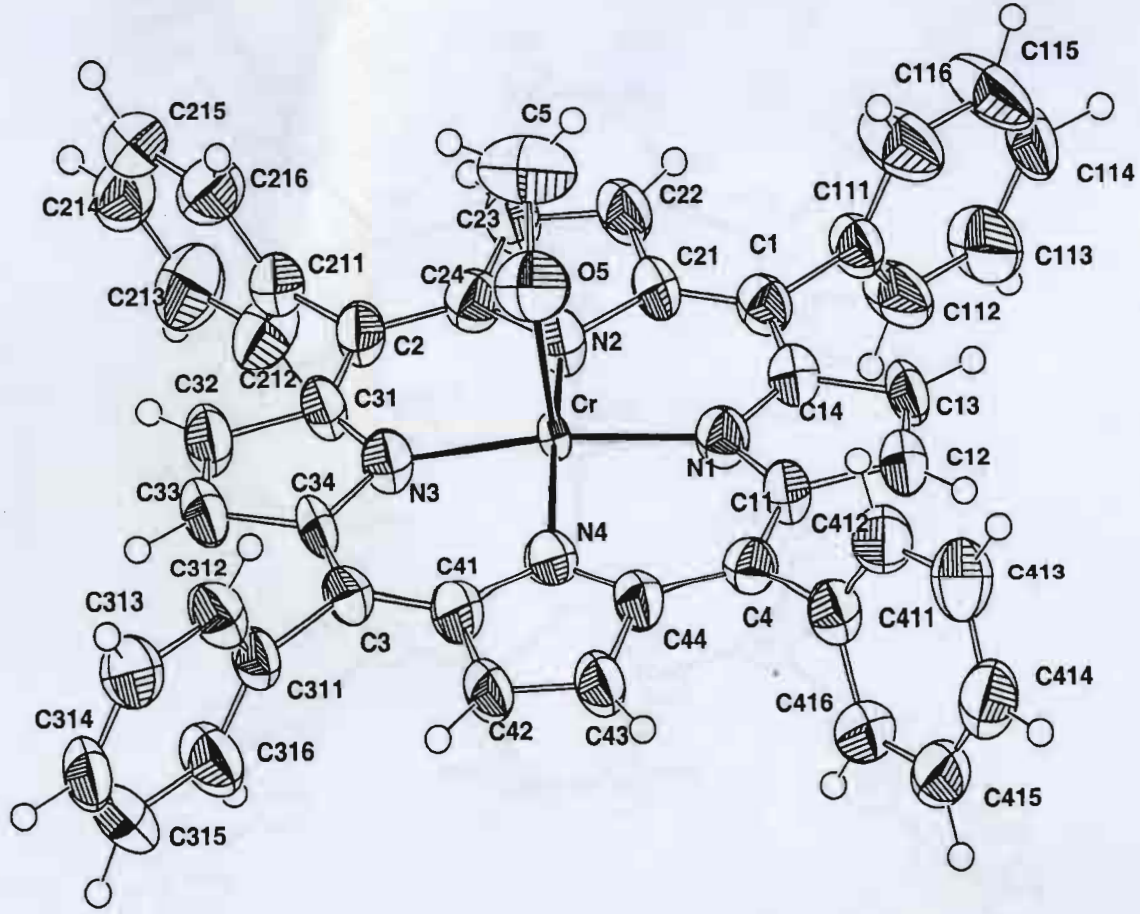


Figure 1 The ORTEP plot of (MeOH)Cr(II)TPP

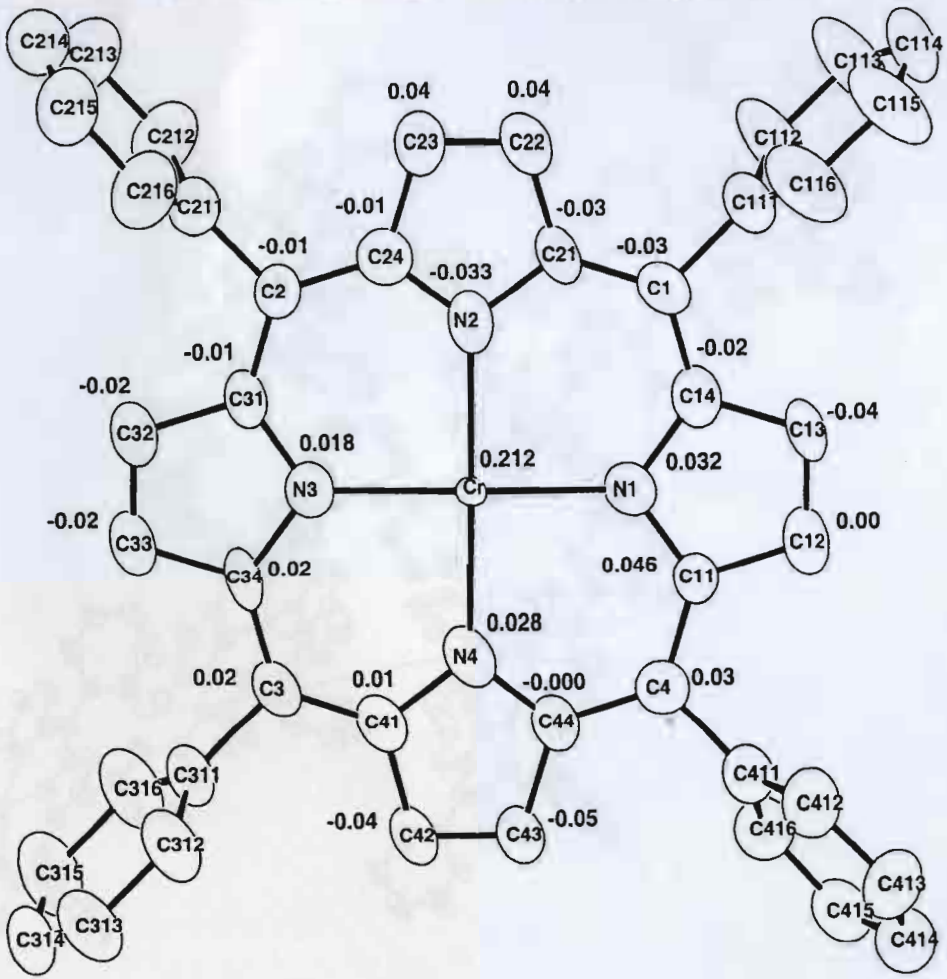


Figure 2 Structure and numbering scheme for (MeOH)Cr(II)TPP. Superscripted numbers are deviations in Å of ring atoms from the least square plane of the porphyrin mean plane (-4.6522*X* - 4.9232*Y* + 9.8167*Z* - 0.0484 = 0)

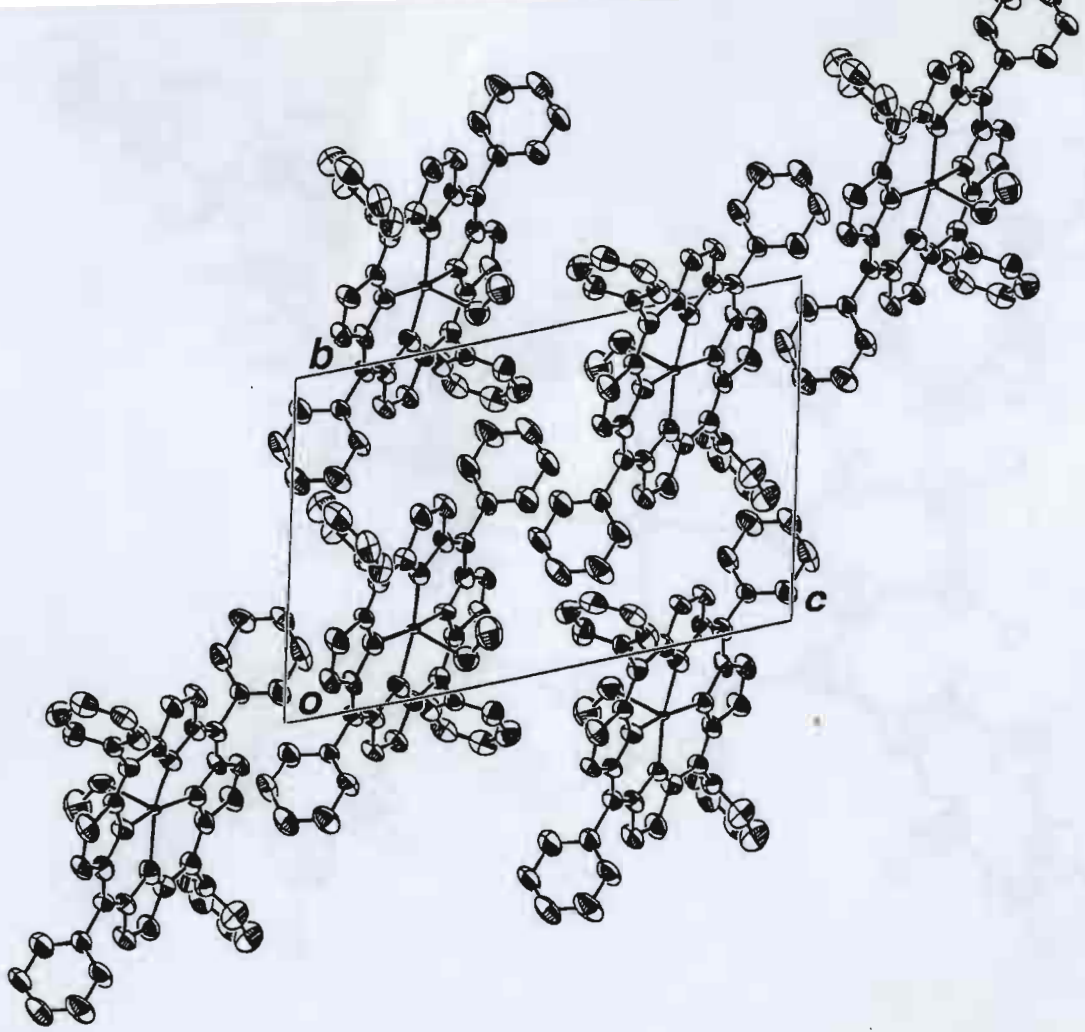


Figure 3 An ORTEP projection of the unit cell contents of (MeOH)Cr(II)TPP

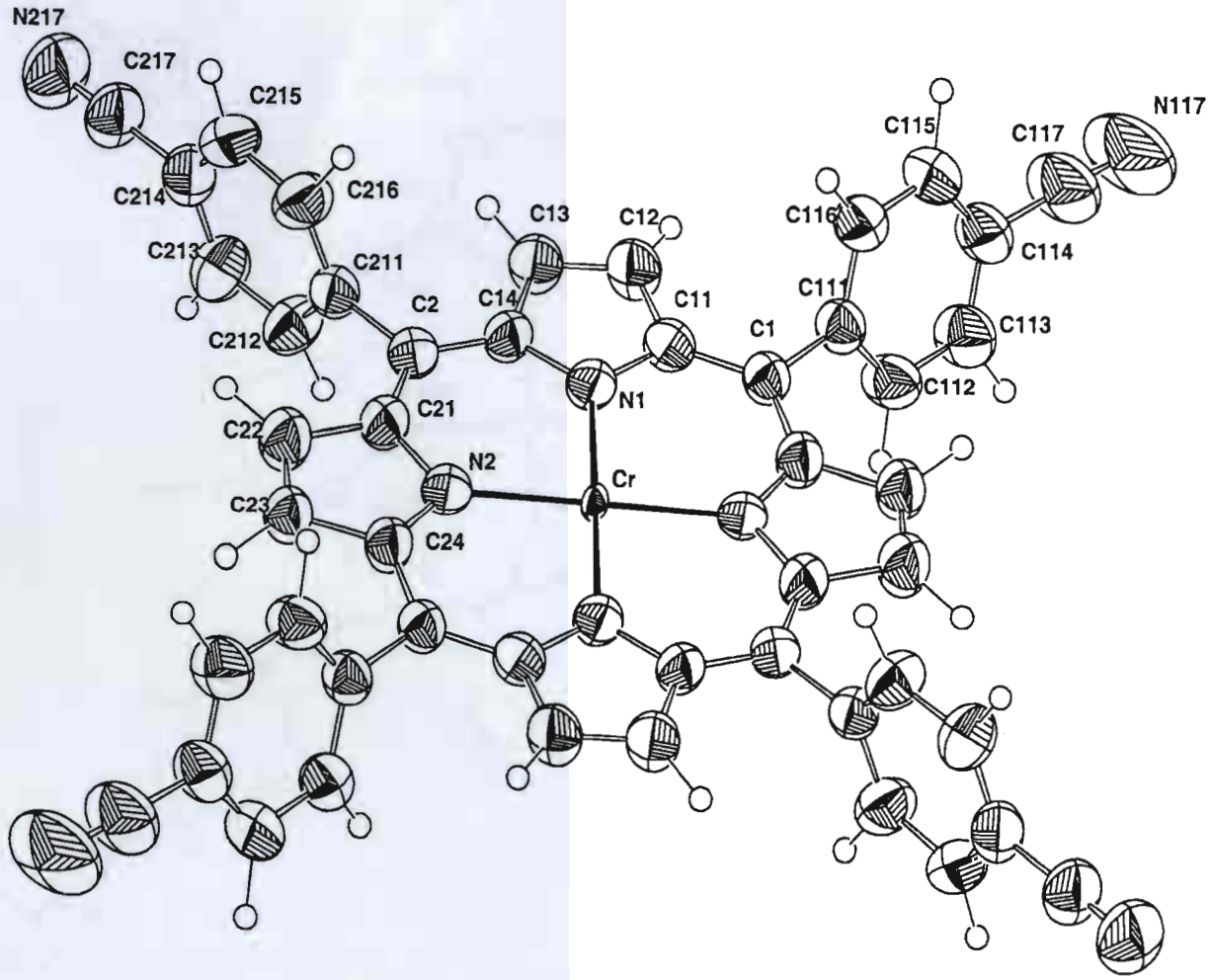


Figure 4 The ORTEP plot of Cr(II)TCNPP

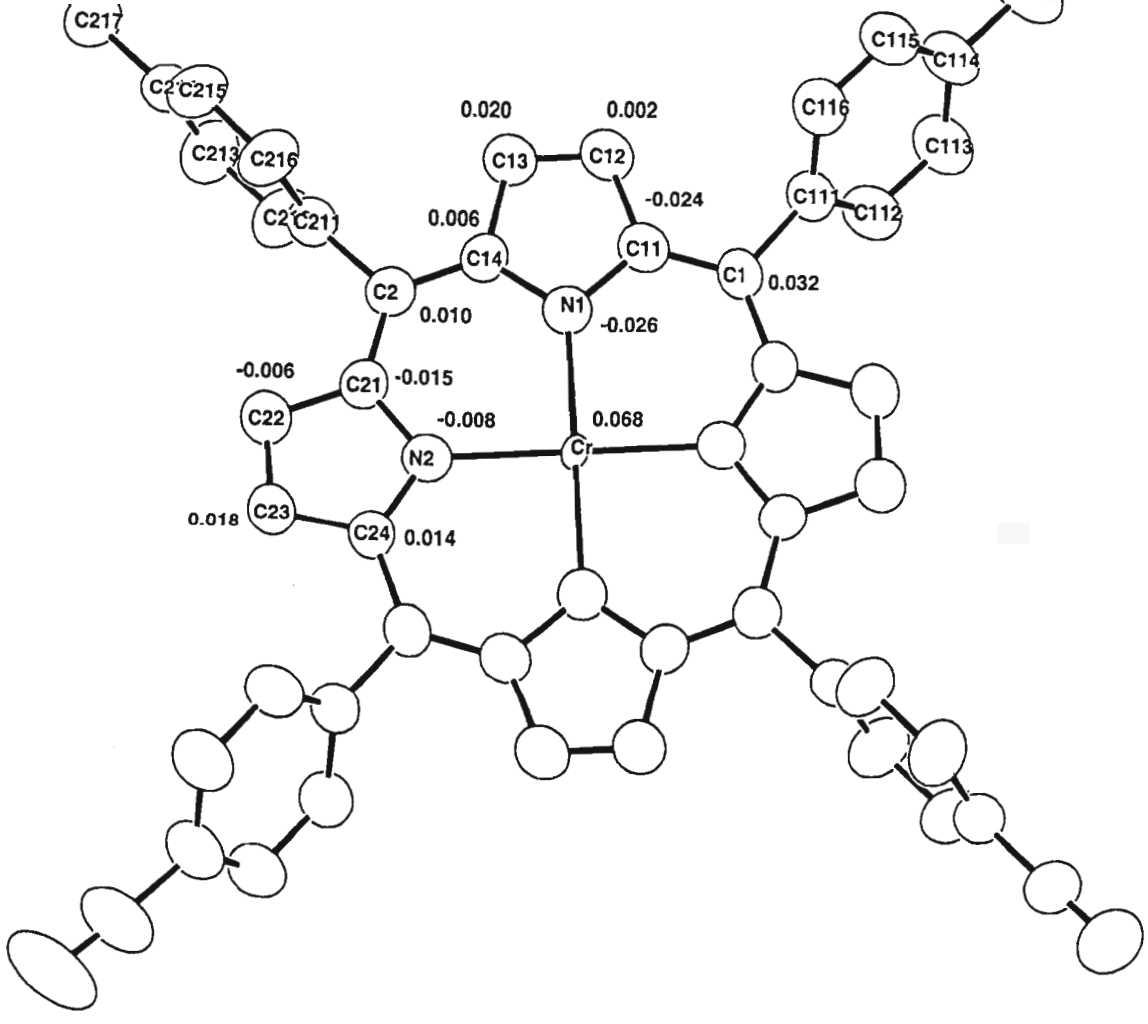


Figure 5 Structure and numbering scheme for Cr(II)TCNPP. Superscripted numbers are deviations in Å of ring atoms from the least square plane of the porphyrin mean plane ($8.2609X + 4.7634Y + 0.0122Z - 4.6950 = 0$)

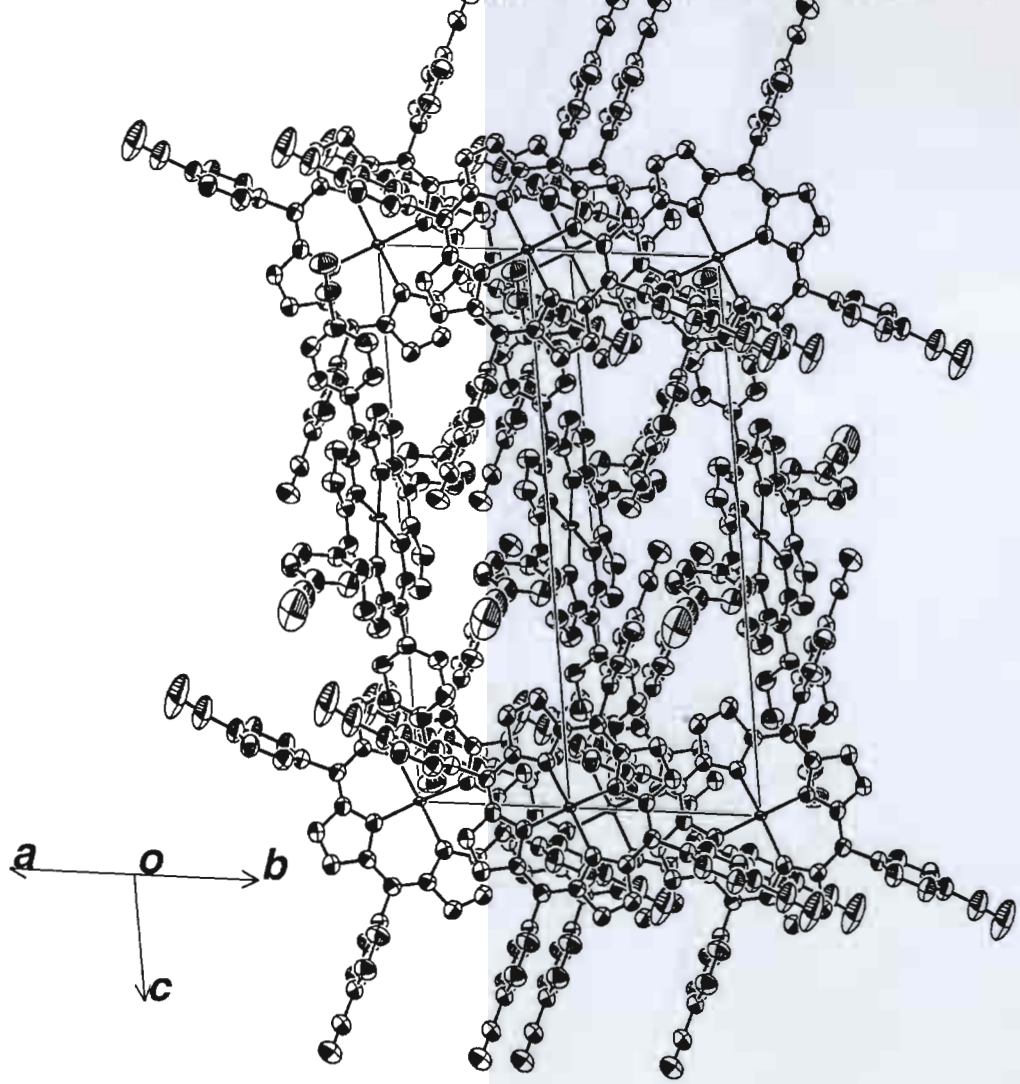


Figure 6 An ORTEP projection of the unit cell contents of Cr(II)TCNPP

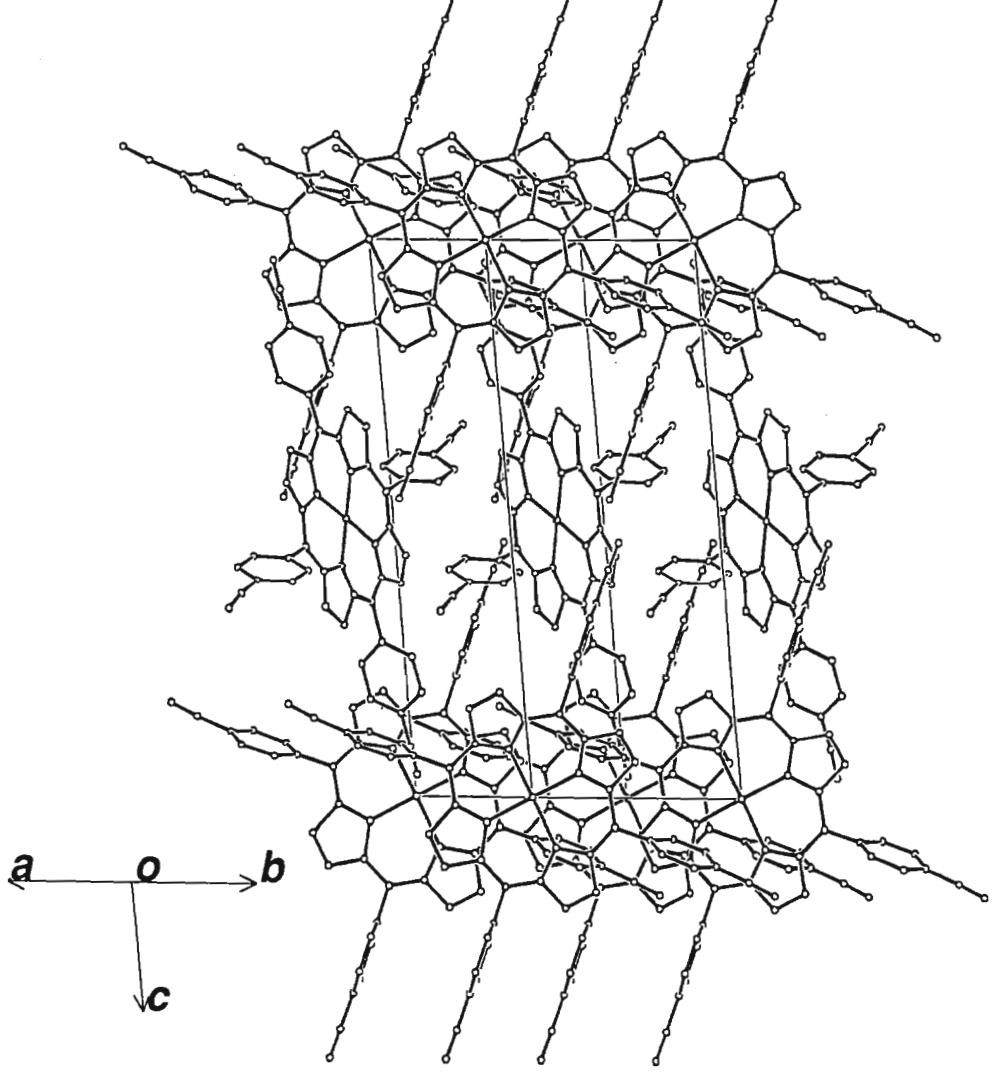


Figure 7 An arrangement of each Cr(II)TCNPP molecule in the unit cell