

Das (Z)-4-Boryl-1-borabutadien **7** in den Komplexen **6a, b** ist bindungstheoretisch vergleichbar mit dem H-verbrückten 1,3-Diboraallyl  $R^1C(R^2B)_2(\mu-H)^{[10]}$ , von dem es sich formal durch den Einbau einer H-C=C-Einheit ableitet.

### Experimentelles

**3b**: Zu einer Suspension von 2.03 g (42.6 mmol)  $NaK_{2.8}$  in Pentan werden bei 20 °C 7.5 g (21.4 mmol) **5b** getropft. Filtration und Destillation (35 °C/  $5 \times 10^{-3}$  Torr) liefern **3b** in 38% Ausbeute.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): Signale der C4-Protonen überlagert;  $\delta$  = 4.97 (m, 1H), 4.82 (m, 1H), 3.71 (sept, 1H), 3.62 (sept, 1H), 3.46 (sept, 1H), 3.28 (sept, 1H), 2.59 (m, 2H), 1.25 (d, 6H), 1.18 (d, 6H), 1.12 (d, 6H), 1.09 (d, 6H);  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ): ein borständiges C-Atom wurde nicht beobachtet;  $\delta$  = 163 (br.), 110.6, 57.0, 55.7, 46.6, 45.1, 35.0, 25.6, 24.7, 22.6, 22.5;  $^{11}B$ -NMR (29 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 53; EI-MS:  $m/z$  276 ( $M^+$ , 56%), 261 ( $M^+ - Me$ , 100), 232 ( $M^+ - iPr$ , 7).

**4b**: Kristallisation aus Hexan, Ausb.: 48%; Fp = 68 °C;  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ): Signale der  $CH_2$ -C-Protonen durch Methyl von *iPr* überlagert;  $\delta$  = 6.68 (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 3.64 (sept, 4H), 3.56 (sept, 4H), 2.45 (m, 2H), 1.27 (d, 24H), 1.22 (d, 24H);  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 160 (br.), 116.5, 48.0, 46.9, 33.1, 25.4, 24.8, 18 (br.);  $^{11}B$ -NMR (29 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 38; EI-MS:  $m/z$  476 ( $M^+$ , 28%), 461 ( $M^+ - Me$ , 26), 433 ( $M^+ - iPr$ , 100).

**5b**: Filtration, Destillation 92 °C/  $5 \times 10^{-3}$  Torr; Ausbeute: 82%;  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): Signale der  $CH_2$ -C-Protonen durch Methyl von *iPr* überlagert;  $\delta$  = 5.18 (s, 1H), 4.94 (s, 1H), 4.08 (sept, 1H), 4.01 (sept, 1H), 3.62 (sept, 1H), 3.42 (sept, 1H), 2.30 (m, 2H), 1.38 (d, 6H), 1.19 (d, 12H), 1.11 (d, 6H);  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 154 (br.), 116.2, 51.5, 47.9, 47.5, 45.7, 32.4, 23.3, 23.1, 22.2, 19.3, 19 (br.);  $^{11}B$ -NMR (29 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 37.5; EI-MS:  $m/z$  346 ( $M^+$ , 7%), 331 ( $M^+ - Me$ , 28), 303 ( $M^+ - iPr$ , 2).

**6a**: Zu einer Lösung von 0.69 g (3.69 mmol)  $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$  in Hexan werden bei -10 °C 1.10 g (3.99 mmol) **3a** gegeben. Nach Chromatographie (bei -40 °C,  $Al_2O_3$ , desaktiviert mit 5%  $H_2O$ ) verbleibt **6a** in 72% Ausbeute, Fp = 97 °C;  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_7D_8$ , 293 K):  $\delta$  = 4.63 (s, 5H), 3.62 (sept, 4H), 3.12 (C2-H und C4-H, d, 2H;  $^3J_{CH-AH}$  = 2.8 Hz), 2.32 (s, 3H), 1.2 (BH, t, br., 1H), 1.18 (d, 12H), 1.12 (d, 12H);  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_7D_8$ , 180 K):  $\delta$  = 4.51 (s, br., 5H), 4.10 (sept, br., 2H), 3.05 (s, br., 2H), 2.72 (sept, br., 2H), 2.35 (s, 3H), 1.10 (br., 24H);  $^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $C_7D_8$ , 293 K):  $\delta$  = 115.2, 81.0, 51.0, 47.6, 27.3, 24.8, 23.6;  $^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $C_7D_8$ , 180 K):  $\delta$  = 115.3, 80.0, 49.7, 44.0, 27.1, 25.1, 23.0;  $^{11}B$ -NMR (29 MHz,  $C_7D_8$ ):  $\delta$  = 35; EI-MS:  $m/z$  400 ( $M^+$ , 35%), 357 ( $M^+ - iPr$ , 100).

**6b**: Zu einer Lösung von 189 mg (1.11 mmol)  $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$  in Hexan werden bei -10 °C 290 mg (1.10 mmol) **3b** gegeben. Nach Chromatographie bei -78 °C ( $Al_2O_3$ , desaktiviert mit 5%  $H_2O$ ) verbleibt **6b** als luftempfindliches Öl in 42% Ausbeute.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ): BH nicht gefunden;  $\delta$  = 5.86 (d, 1H), 4.68 (s, 5H), 3.93 (sept, 2H), 3.32 (sept, 2H), 2.98 (dd, 1H), 1.51 (s, 3H), 1.23 (d, 6H), 1.18 (d, 6H), 1.06 (d, 12H);  $^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 102.1, 80.3, 50.4, 46.7, 25.2, 24.2, 23.9, 23.2, 22.9;  $^{11}B$ -NMR (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 46, 24; EI-MS:  $m/z$  400 ( $M^+$ , 38%), 357 ( $M^+ - iPr$ , 100).

Eingegangen am 10. April.  
veränderte Fassung am 18. September 1992 [Z 5296]

CAS-Registry-Nummern:

**3a**, 128270-31-5; **3b**, 144156-92-3; **4b**, 144156-90-1; **5b**, 144156-91-2; **6a**, 144156-93-4; **6b**, 144191-76-4; CIB( $NiPr_2$ ), 28049-80-1;  $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ , 69393-67-5; 2,4-Dilithio-1-buten, 118112-74-6.

- [1] W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 943.
- [2] W. Siebert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1977**, 25, 59.
- [3] Vergleichbar mit den beiden BHB-Brücken in  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(\eta^5-1,2-(CR)_2(BH)_3H_2)]$ : R. N. Grimes, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 847.
- [4] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 912; G. E. Herberich, U. Englert, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 23. Komplexbildung mit **3a-H<sub>2</sub>** als Brückenligand im „slipped“-Tippldecker-Komplex  $[(cod)Rh]_2-\mu,\eta^5,\eta^5-(3a-H_2)$ : G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, C1.
- [5] A. Maercker, K.-D. Klein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 83.
- [6] G. Gabbert, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1991**. Frühere Synthesversuche für I und 3: H. Seyffer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1986**; G. Knörzer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.
- [7]  $C_{21}H_{30}B_2CoN_2$ :  $M_r$  = 276.09,  $a$  = 6.391(2),  $b$  = 17.856(6),  $c$  = 17.021(6) Å,  $\beta$  = 93.57(3)°,  $V$  = 1939 Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z$  = 4, 1893 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma_I$ ). Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome anisotrop, die Methylprotonen in gefundenen Lagen, die restlichen Wasserstoffatome in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe,  $R$  = 0.063,  $R_w$  = 0.059 (232 Parameter) [11].

- [8]  $C_{21}H_{30}B_2CoN_2$ :  $M_r$  = 400.17,  $a$  = 10.142(4),  $b$  = 13.132(4),  $c$  = 18.038(4) Å,  $\beta$  = 99.15(4)°,  $V$  = 2372 Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z$  = 4, 3231 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma_I$ ). Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop, die Methylprotonen als Teil einer starren Gruppe,  $R$  = 0.043,  $R_w$  = 0.048 durchgeführt (313 Parameter) [11].
- [9] a) S. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1331; b) S. Channareddy, G. Linti, H. Nöth, *ibid.* **1990**, 102, 222 bzw. **1990**, 29, 199; c) S. W. Helm, G. Linti, H. Nöth, S. Channareddy, P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 73.
- [10] R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 788.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56441, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Spektroskopische Charakterisierung zweier Arten von Tetraarylporphyrin-Radikalkationen\*\*

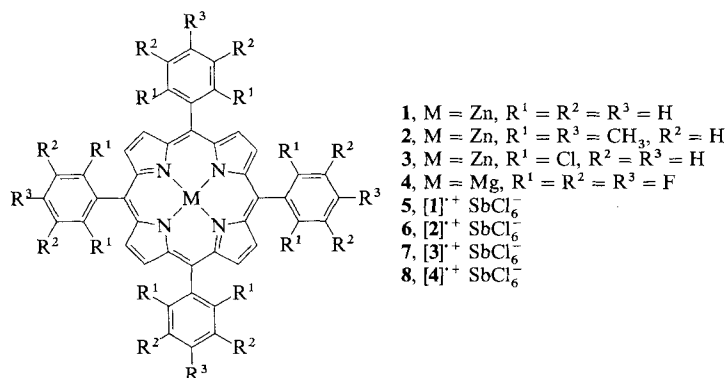
Von Zeev Gross\* und Claudia Barzilay

Die Charakterisierung von Metalloporphyrinen mit Metall-Ionen in hohen Oxidationsstufen ist noch immer eine Herausforderung und wichtig für das Verständnis Häm-abhängiger Enzyme<sup>[1, 2]</sup>. Zu ihnen gehören Katalasen (CAT), Peroxidasen (besonders Meerrettich-Peroxidase (HRP) und Cytochrom-c-Peroxidase (CCP)), Chloroperoxidasen und Cytochrom-P-450-Enzyme, wobei die durch Zwei- und Ein-elektronenoxidation (von  $Fe^{III}$  ausgehend) entstehenden Intermediate als Verbindung I bzw. II bezeichnet werden. Eine Vielzahl spektroskopischer Methoden, darunter UV/VIS-, ESR-, NMR- und Resonanz-Raman(RR)-Spektroskopie<sup>[3]</sup>, wurde zur Charakterisierung der Zwischenstufe herangezogen, die bei der Zweielektronenoxidation von (TMP)FeCl (2, M = Fe statt Zn) isoliert wird<sup>[4]</sup>. Auf der Grundlage dieser und ähnlicher Studien wird allgemein angenommen, daß im Verlauf der Oxidation von (TMP)FeCl, unter Bildung eines Oxocisen(IV)-Zentrums nur ein Elektron vom Metall-Ion entfernt wird, während das zweite von Porphyrinliganden stammt, so daß dieser zum Radikalkation oxidiert wird. Die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Porphyrin-Radikal und Metallzentrum werden durch einen Vergleich von auf den ersten Blick ähnlichen Verbindungen offensichtlich. Während im Oxidationsprodukt von (TMP)FeCl die beiden paramagnetischen Zentren stark ferromagnetisch miteinander wechselwirken<sup>[4, 5]</sup>, ist in den entsprechenden Produkten von (TDCPP)FeCl (3, Fe statt Zn) und HRP die Wechselwirkung nur schwach und antiferromagnetisch<sup>[5, 6]</sup>; im Falle von CCP wird eine Aminosäure und nicht das Porphyrin oxidiert<sup>[7]</sup>, in Chloroperoxidase ist die Wechselwirkung antiferromagnetisch und mittelstark<sup>[8]</sup>, und in Cytochrom-P-450 schließlich konnte Verbindung I noch nicht nachgewiesen werden. Ein weiteres Problem besteht darin, daß sich in Porphyrin-Radikalkationen das ungepaarte Elektron in einem von zwei eng benachbarten Orbitalen,  $A_{2u}$  sowie  $A_{1u}$  (in  $D_{4h}$ -Symmetrie), aufhalten kann. Da sich diese Orbitale in ihrer Spindichteverteilung beträchtlich voneinander unterscheiden, muß die Wechselwirkung zwischen Porphyrin-Radikal und Metallzentrum in Abhängigkeit der symmetrischen Verhältnisse variieren<sup>[9]</sup>. Ein frühes Beispiel, das die

[\*] Dr. Z. Gross, C. Barzilay  
Department of Chemistry  
Technion, Israel Institute of Technology  
Technion City, Haifa 32000 (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Koebner-Klein Endowment Fund, dem New York Metropolitan Research Fund, dem Pollard Biochemical Engineering Fund und dem Fund for Promotion of Research at the Technion gefördert.

Bedeutung dieser Überlegung betont und die Beziehung zwischen oxidierten Enzymen und ihren synthetischen Analoga herausstellt, ist die Ähnlichkeit der Elektronenspektren der Radikalkationen der Zink- und Magnesiumkomplexe von Tetraphenylporphyrin (TPP) und Octaethylporphyrin (OEP) mit denen der Verbindungen **1** von HRP bzw. CAT sowie deren Beziehung zu den zwei möglichen magnetischen Orbitalen  $A_{2u}$  und  $A_{1u}$  [10].



Da OEP und TPP recht unterschiedliche Strukturen haben, wurden große Anstrengungen zur Isolierung der zwei Radikaltypen jeder Porphyrinklasse unternommen. Im Falle von OEP gelang dies mehreren Arbeitsgruppen [10, 11], doch wurde unseres Wissens stets davon ausgegangen, daß in allen bisher untersuchten Tetraarylporphyrin-Radikalen das ungepaarte Elektron in einem  $A_{2u}$ -Orbital lokalisiert ist. Wir berichten nun von Ergebnissen, die belegen, daß in oxidierten, phenylsubstituierten Tetraphenylporphyrinen das magnetische Orbital in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Substituenten sowohl  $A_{2u}$  als auch  $A_{1u}$  sein kann.

Die Radikalkationen **5–8** wurden quantitativ durch Oxidation von ZnTPP **1**, ZnTMP **2**, ZnTDCPP **3** und MgTpFPP **4** mit PH-SbCl<sub>6</sub> (PH = Phenoxathiin-Radikalkation) dargestellt und als schwarze Feststoffe isoliert [12]. Im festen Zustand sind die Verbindungen tagelang stabil, und in entgastem Lösungsmittel von CHCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die die für Porphyrin-Radikalkationen typische grüne Farbe aufweisen, zersetzen sie sich nur langsam. Durch Zugabe von *n*Bu<sub>4</sub>NI läßt sich das nichtoxidierte Ausgangsmaterial zurückgewinnen, was die Möglichkeit irreversibler Oxidation zu Isoporphyrinen ausschließt. Alle spektroskopischen Daten des ZnTPP-Oxidationsproduktes **5** stimmen mit den bereits publizierten von ZnTPP<sup>•+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> überein [13].

Die vier Komplexe **5–8** wurden durch ESR-, UV/VIS- und IR-Spektroskopie charakterisiert [10, 14–16]. Die ESR-Spektren (Abb. 1) teilen die vier Verbindungen klar in zwei Gruppen, wobei die Spektren von ZnTPP<sup>•+</sup> **5** und ZnTMP<sup>•+</sup> **6** fast gleich, aber verschieden von denen von ZnTDCPP<sup>•+</sup> **7** und MgTpFPP<sup>•+</sup> **8** sind, die wiederum einander gleichen. Im Falle von  $A_{2u}$ -Radikalkationen erwartet man wegen der hohen ungepaarten Spindichte an den vier äquivalenten Stickstoffatomen und an den *meso*-Kohlenstoffatomen ein ESR-Spektrum mit neun Linien, die durch die Wechselwirkung der C-Spinzentren mit den Phenylprotonen verbreitert sind. Wie die Spuren a und b von Abbildung 1 zeigen, erfüllen **5** und **6** diese Erwartungen und liefern damit den Nachweis, daß das magnetische Orbital  $A_{2u}$ -Symmetrie aufweist (die größere Auflösung im Spektrum von **6** ähnelt qualitativ der in Spektren, die von selektiv *ortho*- und *para*-deutertem ZnTPP<sup>•+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> aufgenommen wurden) [17]. Auch das breite, recht unspezifische VIS-Spektrum von **6** (durchgezogene Linie in Abb. 2) ist mit bereits veröf-

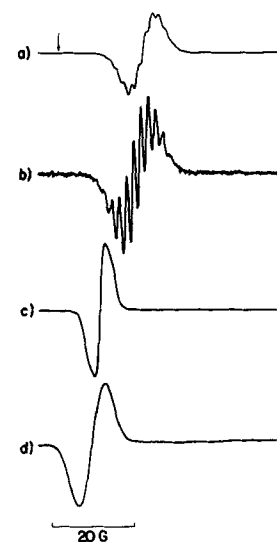


Abb. 1. ESR-Spektren bei Raumtemperatur: a) **5**, b) **6**, c) **7**, d) **8**. Der Pfeil markiert die Position von  $g = 2.0015$  ( $Mn^{2+}$  in MgO). Die  $g$ -Werte von **5**, **6**, **7** und **8** betragen 2.0050, 2.0068, 2.0117 bzw. 2.0126.

fentlichten Daten von  $A_{2u}$ -Radikalkationen in Übereinstimmung [10].

Im Gegensatz dazu sind die VIS-Spektren von **7** (gestrichelte Linie in Abb. 2) und **8** (nicht gezeigt, aber dem von **7** sehr ähnlich) mit ihren starken Rotverschiebungen bislang nur bei OEP<sup>•+</sup> und ähnlichen Verbindungen mit magnetischem  $A_{1u}$ -Orbital beobachtet worden [15]. Da für diese

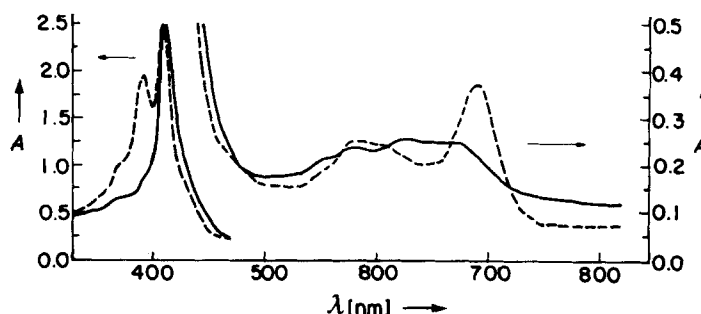


Abb. 2. Elektronenspektren von **6** (durchgezogene Linie) und **7** (unterbrochene Linie). Die Spektren von **5** und **8** sind denen von **6** bzw. **7** sehr ähnlich.  $A$  = Absorbanz.

Radikale sowohl Theorie als auch Experiment keine ungepaarte Spindichte an den Stickstoffatomen oder den *meso*-Kohlenstoffatomen, jedoch an den  $\alpha$ -(mehrheitlich) und  $\beta$ -Pyrrol-Kohlenstoffatomen voraussagen [18], sollten sich die ESR-Spektren von **7** und **8** (Spuren c und d in Abb. 1) stark von denen der Verbindungen **5** und **6** unterscheiden. Die Spektren von **7** und **8** müssen nicht notwendigerweise denen von OEP<sup>•+</sup> gleichen, da jenen die *meso*-Protonen und diesem Pyrrolprotonen fehlen. Vielmehr beruhen die breiten Singulets in den ESR-Spektren von **7** und **8** darauf, daß die größte Spindichte an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der Pyrroleinheiten lokalisiert ist, wobei Kopplungen zu den  $\beta$ -Wasserstoffatomen der Pyrroleinheiten nicht aufgelöst werden können. Darüber hinaus ist die beeindruckende Übereinstimmung der Spektren von **7** und **8** ein starker Hinweis auf vernachlässigbar geringe ungepaarte Spindichte an den *meso*-Positionen, da sonst die Fluorsubstituenten in **8** große Kopplungen verursachen sollten, die das Spektrum drastisch beeinflussen würden.

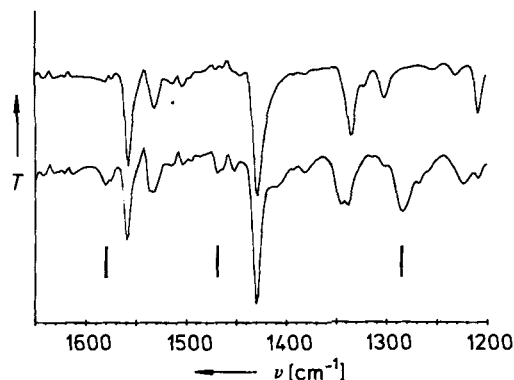


Abb. 3. FTIR-Spektren von 7 (unten) und seiner neutralen Vorstufe 3 (oben). Die senkrechten Striche bezeichnen neu auftretende Banden in 7. T = Durchlässigkeit.

Die Untersuchung der IR-Spektren von Porphyrin-Radikalkationen zeigt, daß Banden im Bereich  $1270\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$  diagnostisch für TPP- $A_{2u}$ -Radikalkationen sind, während diese Banden im Falle des OEP- $A_{1u}$ -Radikalkations bei  $1520\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden<sup>[15]</sup>. Versuche, diese Absorptionen bei 6 und 8 nachzuweisen, wurden durch intensive Banden der nichtoxidierten Vorstufen 2 und 4 in diesem Bereich des Spektrums verhindert, so daß in Abbildung 3 nur die Spektren von 7 und seiner Vorstufe 3 wiedergegeben sind. Wie der Vergleich dieser Spektren zeigt, tritt beim Übergang von 3 nach 7 eine neue starke Bande bei  $1283\text{ cm}^{-1}$  auf und zwei sehr schwache Absorptionen bei  $1467$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Diese spektroskopischen Eigenschaften von 7 sind somit, trotz seiner Klassifizierung als  $A_{1u}$ -Radikalkation, denen von 5 bemerkenswert ähnlich und nicht etwa denen von OEP<sup>•+</sup>. Daraus mag man schließen, daß die Lage der IR-Banden von Porphyrin-Radikalkationen nicht von der elektronischen Konfiguration, sondern eher von Strukturparametern abhängt. Zu ähnlichen Folgerungen gelangte man kürzlich bei der Untersuchung der IR-Spektren zweier Arten von Cobalt-OEP-Radikalkationen<sup>[15]</sup>.

Wir konnten zeigen, daß Radikalkationen von Tetraarylporphyrinen mit magnetischen  $A_{1u}$ -Orbital dargestellt werden können. Dies wird verständlich, wenn man die hohe Spindichte an den meso-Kohlenstoffatomen in  $A_{2u}$ -Radikalen bedenkt, die durch elektronenziehende Substituenten wie in 7 und 8 ungünstig wird<sup>[19]</sup>. Unsere Ergebnisse liefern weiteren Einblick in Faktoren, die die strukturellen und elektronischen Möglichkeiten von „Verbindungen I“ Häm-abhängiger Enzyme und ihrer synthetischen Analoga beeinflussen. Für jeden axialen Liganden oder für jede Geometrie, in der das Metallzentrum aus der Porphyrinebene versetzt oder in der die Planarität des Porphyringerüsts aufgehoben ist, ist die Interaktion des paramagnetischen Metallzentrums mit dem Porphyrin-Radikalkation wesentlich geringer für ein  $A_{1u}$ - als für ein  $A_{2u}$ -Orbital, da in ersterem die Spindichte an den Stickstoffatomen vernachlässigbar gering ist. Zur Überprüfung, ob dies generell gilt, untersuchen wir gegenwärtig die oxidierten Eisen- und Mangankomplexe der hier beschriebenen Porphyrine.

Eingegangen am 30. Juli 1992 [Z 5490]

- [1] B. Morgan, D. Dolphin, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 64, 115.
- [2] H. Fujii, K. Ichikawa, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1110; W. R. Scheidt, H. Song, K. J. Haller, M. K. Safo, R. D. Orosz, C. A. Reed, P. G. Debrunner, C. E. Schulz, *ibid.* **1992**, 31, 941; J. W. Buchler, A. De Cian, S. Elschner, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 107; A. Nanthakumar, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4460.
- [3] a) RR-Spektroskopie: S. Hashimoto, Y. Tatsuno, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 8096; J. R. Kincaid, A. J. Schneider, K.-J. Paeng,

- ibid.* **1989**, 111, 735; b) Mößbauer- und ESR-Spektroskopie: E. Bill, X.-Q. Ding, E. L. Bominaar, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. Mandon, R. Weiss, A. Gold, K. Jayaraj, W. E. Hatfield, M. L. Kirk, *Eur. J. Biochem.* **1990**, 188, 665; c) NMR-Spektroskopie: A. L. Balch, L. Latos-Grazynski, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2983; d) UV-Spektroskopie: Lit. [4]; e) Elektrochemie: T. S. Calderwood, W. A. Lee, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8272.
- [4] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2884; J. T. Groves, Y. Watanabe, *ibid.* **1986**, 108, 507.
- [5] A. Gold, K. Jayaraj, P. Doppelt, R. Weiss, E. Bill, X.-Q. Ding, E. L. Bominaar, A. X. Trautwein, H. Winkler, *New J. Chem.* **1989**, 13, 169.
- [6] J. E. Roberts, B. M. Hoffman, R. Rutter, L. P. Hager, *J. Biol. Chem.* **1981**, 256, 2118.
- [7] B. M. Hoffman, J. E. Roberts, C. H. Kang, E. Margoliash, *J. Biol. Chem.* **1981**, 256, 6556.
- [8] R. Rutter, L. P. Hager, H. Dhonau, M. Hendrick, M. Valentine, P. Debrunner, *Biochemistry* **1984**, 23, 6809.
- [9] Schematische Darstellungen der Spindichteverteilung in den beteiligten Orbitalen finden sich in: M. Gouterman, *The Porphyrins*, Vol. III (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, 93. Ergebnisse neuerer Rechnungen mit umfassender Diskussion finden sich in Lit. [18] und [19b].
- [10] D. Dolphin, R. H. Felton, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 26.
- [11] M. Satoh, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Iwazumi, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 298, zit. Lit.
- [12] Die Verbindungen 1–4 wurden nach der Lindsey-Methode zur Darstellung von Porphyrinen (J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 828) und Metallinsertion in Dimethylformamid (DMF) synthetisiert (A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2443). Die Komplexe 5–8 wurden durch Zugabe von frisch hergestelltem, festem Phenoxathiin Hexachloroantimonat (P. Gans, J.-C. Marchon, C. A. Reed, J.-R. Rignard *Nouv. J. Chim.* **1981**, 5, 203) unter Argon zu einer trockenen, mit Argon gesättigten Lösung der entsprechenden neutralen Zink oder Magnesium-Porphyrine in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dargestellt. Die Produkte kristallisierten innerhalb weniger Minuten, wurden filtriert, mit Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet.
- [13] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3451.
- [14] J. Fajer, M. S. Davis in *The Porphyrins*, Vol. IV (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, Kapitel 4.
- [15] E. T. Shimomura, M. A. Phillippi, H. M. Goff, W. F. Scholz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6778.
- [16] Die Komplexe 5 und 8 wurden ESR-spektroskopisch als trockene und sauerstofffreie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Lösungen (abgeschmolzene Quarzküvetten) in einem E4-Varian-Spektrometer mit einer Mikrowellenleistung von 5 mW untersucht. UV/VIS-Spektren wurden mit einem HP-8452-Spektrophotometer aufgenommen. FTIR-Spektren der Verbindungen wurden als KBr- und NaCl-Preßlinge an Nicolet-520- und Bruker-IFS-48-Instrumenten gemessen.
- [17] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, R. H. Felton, L. Vegh, D. Dolphin, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, 206, 349.
- [18] S. Nakashima, H. Ohya-Nishiguchi, N. Hirota, H. Fujii, I. Morishima, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5207.
- [19] a) Studien zum molekularen Circular dichroismus (MCD) der nicht-oxidierten Zink-Porphyrine haben ergeben, daß die Lage der betreffenden Orbitale von ähnlichen Substituenteneffekten abhängig ist: J. D. Keegan, E. Bunnenberg, C. Djerassi *Spectrochim. Acta* **1984**, 40A, 287. b) Es konnte kürzlich gezeigt werden, daß auch die Substitution der  $\beta$ -Wasserstoffatome der Pyrroleinheiten von CoTPP mit verschiedenen Substituenten die relative Lage der Orbitale beeinflusst: R. A. Binstead, M. J. Crossley, N. S. Hush *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1259.

## KCeSe<sub>4</sub>: eine neue Lanthanoidpolychalcogenid-Festkörperverbindung\*\*

Von Anthony C. Sutorik und Mercouri G. Kanatzidis\*

Aufgrund des wachsenden Interesses sowohl an Metallpolychalcogenid-Festkörperverbindungen als auch an ihren

[\*] Prof. Dr. M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik  
Department of Chemistry and  
Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem NASA Graduate Student Researchers Program gefördert. Die Autoren danken auch Isaac S. Sutorik und Gregori Kanatzidis für viele anregende und fruchtbare Diskussionen.