

cher als das klassische 1-Boraallyl-Kation **12**: der sehr starke Elektronenmangel am C<sup>+</sup>-Zentrum in **11**\* führt zur Übertragung eines Hydrid-Ions, also zu einer Umlagerung, dem Extremfall<sup>[6]</sup> einer agostischen Wechselwirkung<sup>[16]</sup>.

Die mit **3u<sub>β</sub>**, **10<sub>β</sub>** und **11<sub>β</sub>** bzw. **10<sub>α</sub>** und **11<sub>α</sub>** isoelektronischen Dikationen **13<sub>α</sub>** bzw. **13<sub>β</sub>** mit planar-tetrakoordinierten C-Atomen sind 14.4 bzw. 14.6 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als das planare Allen-Dikation<sup>[17]</sup>. Die Realisierung von Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie erfordert also elektropositive Elemente: außer Metallen ist auch Bor geeignet.

Eingegangen am 19. August 1994 [Z 7249]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie · Borverbindungen · Methylenborane

- [1] R. Hofmann, W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992–4993; R. Hofmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181–194.
- [2] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419–5427; K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *ibid.* **1979**, *101*, 4843–4851.
- [3] a) G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 372–374; G. Erker, R. Schlund, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C15–C18; G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728–2729; I. Hyla, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwitter, G. Erker, *Organometallics* **1990**, *9*, 517–523; R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *ibid.* **1993**, *12*, 3828–3836.
- [4] Verbindungen des Typs **1** werden in der Literatur nicht explizit denen mit planar-tetrakoordinierten C-Atomen zugeordnet. Ihre C-H-β-agostische Wechselwirkung entspricht aber den C-E-β-agostischen Wechselwirkungen in **2**: Die β-C-M-Abstände – als Kriterium für die vierte Koordination des β-C-Atoms – sind in **1** nur wenig länger als die in **2**.
- [5] G. Erker, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1099–1104; M. Albrecht, G. Erker, C. Krüger, *Synlett* **1993**, 441–448, zit. Lit.; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4979–4986; R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 753–755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 754; G. Erker, D. Röttger, *ibid.* **1993**, *32*, 1691–1693 bzw. **1993**, *32*, 1623; P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, J. Kuhnigh, R. Goddard, G. Erker, *ibid.* **1994**, *106*, 213–215 bzw. **1994**, *33*, 197.
- [6] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009.
- [7] Die Konstitution von **9** folgt aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen seiner Gerüstatom mit denen bekannter nichtklassischer 1,2-Diboretane: D. Steiner, C. Balzerit, H.-J. Winkler, N. Stamatis, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2391–2394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2303–2306.
- [8] Kristallstrukturbestimmungen: Farblose Kristalle von **3a** und **3c** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei –60 bzw. 25 °C mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 154.178 pm) untersucht. **3a**: (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>) Kristallabmessungen 0.4 × 0.3 × 0.3 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Z = 4, a = 927.2(2), b = 2792.9(6), c = 1329.5(3) pm, β = 105.16(3)°, V<sub>0</sub> = 3323.0 × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 1.037 g cm<sup>-3</sup>; im Bereich bis 2θ = 110° wurden insgesamt 4370 Reflexe mit ω-Scans vermessen; alle 4162 unabhängigen Reflexe wurden nach LP-Korrektur (LP = Lorentz-Polarisation) für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur (μ = 14.1 cm<sup>-1</sup>). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen die F<sub>0</sub>-Daten mit voller Matrix verfeinert. Die meisten H-Atome, insbesondere das an die Boratome gebundene, konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, der Rest wurde berechnet. Das an B1 und B2 gebundene H1-Atom konnte mit isotropem Temperaturfaktor frei verfeinert werden. Die Standardabweichungen der Lageparameter von 2.2–2.4 pm und der niedrige Temperaturfaktor (U = 0.046(6) × 10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup> [= Å<sup>2</sup>]), zeigen die zweifelsfreie, gute Lokalisierung an. Alle anderen H-Atome wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinbezogen. Für alle schwereren Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Es resultierten wR<sub>2</sub> = 0.1112, entsprechend R = 0.0406 für 3482 Reflexe > 4σ(F<sub>0</sub>), die Restelektronendichte betrug max. 0.29 e Å<sup>-3</sup>. **3c**: (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>) Kristallabmessungen 0.6 × 0.3 × 0.3 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , Z = 2, a = 885.3(2), b = 1189.1(2), c = 1605.4(3) pm, α = 93.41(3), β = 96.07(3), γ = 92.89(3)°, V<sub>0</sub> = 1674.8 × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 1.048 g cm<sup>-3</sup>; im Bereich bis 2θ = 110° wurden insgesamt 4476 Reflexe mit ω-Scans vermessen; alle 4142 unabhängigen Reflexe wurden nach LP-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur (μ = 10.7 cm<sup>-1</sup>). Die Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **3a** führte zu wR<sub>2</sub> = 0.1479 bzw. R = 0.049 für 3686 Reflexe > 4σ(F<sub>0</sub>), die Restelektronen-

dichte betrug max. 0.38 e Å<sup>-3</sup>. Auch hier konnte das H1-Atom analog **3a** klar lokalisiert werden (Standardabweichungen der Lageparameter 1.8–2.4 pm; U = 0.040(6) × 10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup> [= Å<sup>2</sup>]). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58730 angefordert werden.

- [9] E. D. Jemmis, G. Subramanian, G. N. Srinivas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7939–7941.
- [10] Eigene Rechnungen für CB<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zeigen [11], daß **3u<sub>β</sub>** nicht nur ein Energieminimum (i = 0) ist, sondern auch das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche. Das energetisch nächst höherliegende Isomer, das B-Borylmethylenboran H<sub>2</sub>C=B–BH<sub>2</sub> (C<sub>2v</sub>), ist 30.6 kcal mol<sup>-1</sup> (MP4/6-311G(2 df, 2 pd)/MP2/6-31G(d)) weniger stabil. Das tiefe Potentialminimum von **3u<sub>β</sub>** ergibt sich auch aus der berechneten Schwingungsfrequenz für die Out-of-plane-Mode des überbrückenden H-Atoms, die mit 504.7 cm<sup>-1</sup> (MP2/6-31G(d)) recht hoch liegt. Das Stammgerüst **3u<sub>β</sub>** ist also nach den Rechnungen energetisch sehr stabil.
- [11] S. Fau, G. Frenking, *THEOCHEM* **1995**, im Druck.
- [12] M. Kremp, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Keheyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3629–3630.
- [13] Auf ein planar-tetrakoordiniertes Boratom im α-agostisch verzerrten Borylmethylenboran **8u** (Schema 3) haben Bühl et al. kürzlich hingewiesen<sup>[14]</sup>. In **8u**<sup>[16]</sup> liegt das tetrakoordinierte Boratom 6.8 pm außerhalb der besten Ebene seiner vier Nachbaratome, seine Bindung zum Durylsubstituenten ist gegenüber der Ebene der Gerüstatom – wohl aus sterischen Gründen – um 6.4° abgewinkelt.
- [14] M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12385–12390.
- [15] Die Geometrien wurden auf MP2/6-31G\*-Niveau mit dem Programm GAUSSIAN 92 optimiert: Gaussian 92, Revision A, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [16] Die Struktur **11<sub>β</sub>** mit Abständen des Brücken-H-Atoms von 121.4 und 170.3 pm vom Bor- bzw. C-Atom (C–C 127.6, C–B 153.9 pm) ist der Übergangszustand für die 1,2-H-Umlagerung **11<sub>α</sub>** → **12**. Die Aktivierungsbarriere beträgt auf MP2/6-31G\* + ZPE-Niveau 3.7 kcal mol<sup>-1</sup>.
- [17] K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7935–7940, zit. Lit.

## Charakterisierung eines Oxo(porphyrinato)-mangan(IV)-Komplexes mit Röntgenabsorptionsspektroskopie\*\*

Khadija Ayougou, Eckard Bill, John M. Charnock, C. David Garner\*, Dominique Mandon, Alfred X. Trautwein\*, Raymond Weiss\* und Heiner Winkler

Zwei Oxo(porphyrinato)mangan(IV)-Komplexe, die durch Oxidation aus (Porphyrinato)mangan(III)-Komplexen und NaOCl oder NaOBr synthetisiert und isoliert wurden, können ein Sauerstoffatom auf Styrol oder Triphenylphosphan übertragen<sup>[1]</sup>. Nach EXAFS-Untersuchungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure) sind diese Verbindungen monomere

[\*] Prof. Dr. C. D. Garner, Dr. J. M. Charnock  
Department of Chemistry, The University of Manchester  
GB-Manchester, M13 9PL (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 61/275-4616

Prof. Dr. A. X. Trautwein, Dr. E. Bill, Dr. H. Winkler  
Institut für Physik der Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-23538 Lübeck  
Telefax: Int. + 451/500-4214

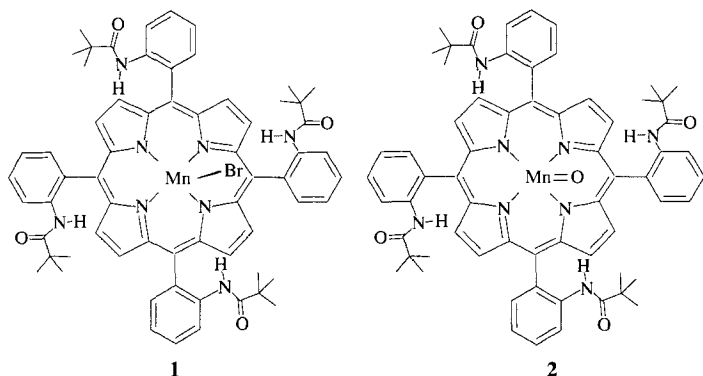
Prof. Dr. R. Weiss, K. Ayougou, Dr. D. Mandon  
Institut Le Bel (URA-CNRS 424), Université Louis Pasteur  
4, Rue B. Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88415363

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom European HCM Network MASIMO, von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (A.X.T., R.W.) und der Max-Planck-Gesellschaft (A.X.T., R.W.) gefördert. Der Direktor des Daresbury Laboratory stellte dankenswerterweise die meßtechnische Ausrüstung zur Verfügung.

sechsfach koordinierte (Porphyrinato)mangan(IV)-Komplexe mit einer genau bestimmten Mn-O-Bindungslänge von  $1.84 \pm 0.02 \text{ \AA}$  und einem Wassermolekül als sechstem Liganden<sup>[1]</sup>. Über die Bildung einer Oxo(porphyrinato)mangan(IV)-Verbindung bei der Reaktion eines (Porphyrinato)mangan(III)-Komplexes mit Kaliumpercarbonat wurde berichtet<sup>[2]</sup>. Einleitende Untersuchungen der entsprechenden Picket-fence-Porphyrinderivate mit Röntgenabsorptionsspektroskopie XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) belegen das Vorhandensein eines kurzen Mn-X-Abstands von  $1.67 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , der einer  $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Gruppe zugeordnet werden kann<sup>[2]</sup>.

Fünf- und sechsfach koordinierte High-spin-Oxo(porphyrinato)mangan(IV)-Derivate sind ebenfalls aus den entsprechenden Mangan(III)-Verbindungen und Persäuren oder durch elektrochemische Oxidation hergestellt worden<sup>[3–5]</sup>. Die  $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Gruppe in diesen Substanzen wurde durch die Zuordnung der Mn-O-Streckschwingung, die mit einer Kombination von FT-IR- und Resonanz-Raman-Spektroskopie gemessen wurde, nachgewiesen. Die EXAFS-Studien, die das Vorliegen einer kurzen Mn-O-Bindung belegen sollten, schlugen jedoch fehl<sup>[3]</sup>. Die bei der Umsetzung von Picket-fence-Bromo(porphyrinato)mangan(III)-Komplexen mit Kaliumpercarbonat entstandenen Porphyrine haben wir nochmals mit der XAS untersucht, um die  $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Einheit zweifelsfrei nachzuweisen und um detailliertere Informationen über die Mn-O-Bindungslänge zu erhalten. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichten wir hier.

Die Proben wurden als 4 mm Lösungen bei  $-70^\circ\text{C}$  spektroskopisch untersucht<sup>[2]</sup>. Dazu wurde Bromo[meso-tetra( $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -pivalamidophenyl)porphyrinato]mangan(III) [ $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}(\text{T}_{\text{piv}}\text{PP})$ ] **1**



[UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 361(66), 380(53), 475(117), 525(8), 581.5(13), 616.5(10) \text{ nm}$ , Abb. 1] mit einem sehr großen Überschuß ( $10^3:1$ ) an einer mit Kohlendioxid gesättigten THF/

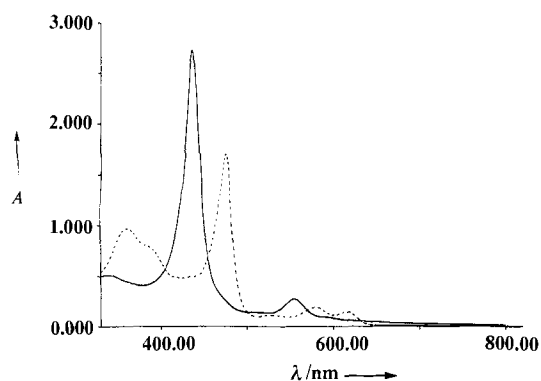


Abb. 1. UV/Vis-Spektren von **1** in THF (gestrichelte Linie) und von **2** in THF/DMF (durchgezogene Linie), das mit einem großen Überschuß ( $10^3:1$ ) an ( $\text{K}(222)\text{O}_2/\text{CO}_2$ ) hergestellt wurde.

DMF-Lösung von Kaliumsuperoxid  $\text{KO}_2$  als 222-Cryptat (222 = Cryptofix-Hexaoxadiabicyclohexacosan) versetzt<sup>[2]</sup>. Bei  $-70^\circ\text{C}$  zeigte das UV/Vis-Spektrum des in den Proben vorhandenen Mangankomplexes **2** Banden bei  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 436.5(196)$  und  $555.0(20) \text{ nm}$  (Abb. 1). Für die schnelle und vollständige Umwandlung von **1** in **2** ist der große Überschuß an ( $\text{K}(222)\text{O}_2/\text{CO}_2$ ) einerseits erforderlich, wie das Verfolgen der Reaktion mit UV/Vis-Spektroskopie belegt. Andererseits verhindert dieser große Überschuß die Aufnahme eines ESR-Spektrums von reinem **2**. Das X-Band-ESR-Spektrum einer so hergestellten Probe in einer gefrorenen THF/DMF-Lösung bei 4.2 K enthält ein starkes Signal bei einem  $g$ -Wert von ca. 2 und ein sehr schwaches Signal bei einem  $g$ -Wert von ca. 4. Das ESR-Spektrum einer THF/DMF-Lösung des Oxidationsmittels ( $\text{K}(222)\text{O}_2/\text{CO}_2$ ) zeigt, daß das intensive Signal bei  $g \approx 2$  von diesem Reagens stammt. Die schwächere Bande bei  $g \approx 4$  kann der oxidierten Form des  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplexes **1**, einer High-spin- $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Verbindung mit  $S = 3/2$ , zugeordnet werden, da  $d^3$ - $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplexe im High-spin-Zustand, bei denen der Nullfeld-Aufspaltungsparameter  $D$  groß ist, ESR-Spektren mit Signalen bei  $g \approx 4$  und  $g \approx 2$  ergeben<sup>[6]</sup>. Diese Signale, die durch das intensive Signal des Oxidationsmittels überlagert werden, können durch langsames Zugeben eines geringeren Überschusses (5:1) des Oxidationsmittels zu **1** sichtbar gemacht werden. Eine so hergestellte Probe ergibt das in Abbildung 2 dargestellte Spektrum; hier bleibt der größte Teil der Manganzentren im ESR-inaktiven  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zustand.

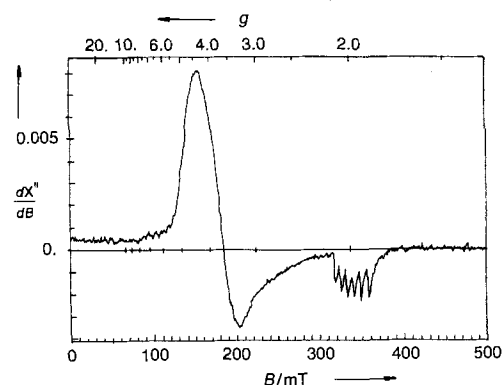


Abb. 2. ESR-Spektrum der Manganverbindung, die bei der Reaktion von **1** mit einem kleinen Überschuß (5:1) an ( $\text{K}(222)\text{O}_2/\text{CO}_2$ ) entsteht. Mikrowellenfrequenz 9.417 GHz,  $T = 10 \text{ K}$ , Mikrowellenleistung 200  $\mu\text{W}$ , Modulationsamplitude 1 mT.

Proben von **2**, die mit einem großen Überschuß an Oxidationsmittel ( $10^3:1$ ) hergestellt wurden, wurden in Aluminiumzellen mit Mylar-Fenstern gefüllt und bei 77 K eingefroren. Die Probenzelle wurde auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kryostatkopf montiert. Das Mangan-K-Kanten-XA-Spektrum wurde mit der Synchrotron-Strahlungsquelle des SERC Daresbury Laboratory bei 2 GeV und einem mittleren Strahlstrom von 150 mA aufgenommen. Die Daten wurden im Fluoreszenz-Meßverfahren am Meßstand 8.1 gesammelt, der mit einem Si(220)-Doppelkristall als fokussierendem Monochromator und einem vorfokussierenden Spiegel ausgerüstet ist. Der zweite Kristall wurde so eingestellt, daß der Synchrotronstrahl um 30 % reduziert wurde, um die spektrale Reinheit zu erhöhen.

Die Fluoreszenz wurde mit einem 13-Elemente-Canberra-Festkörperdetektor registriert. Bei zwei untersuchten Proben wurden 16 Meßcyclen für die erste und 9 für die zweite aufgenommen. Die einzelnen Meßcyclen zeigten keine systematischen Abweichungen, jeder der Datensätze wurde getrennt für beide Proben aufsummiert und die resultierenden Profile anschlie-

ßend verglichen. Da beide Spektren in allen Charakteristika übereinstimmten, wurden letztlich alle 25 Einzelmessungen zu einem gemeinsamen Spektrum aufsummiert.

Subtrahiert man den Untergrund von den Daten (Abb. 3), so erhält man ein Spektrum mit einer Absorption bei einem mehr

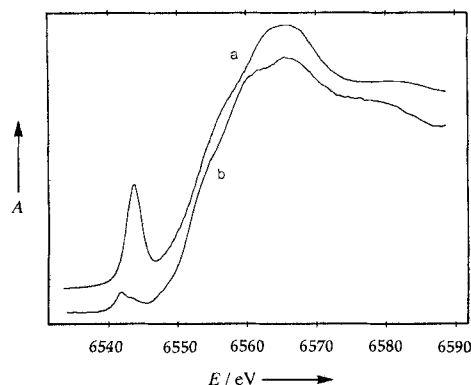


Abb. 3. Vergleich der Banden der Mangan-K-Kante mit denen vor der Kante von  $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}(\text{T}(4\text{-CH}_3\text{OP})\text{P})]$  (a) und **2** (b).

als 10 eV geringeren Energiewert als dem der Kante. Oxo- und Nitridoübergangsmetallkomplexe weisen häufig einen intensiven Übergang vor der Kante auf<sup>[7, 8]</sup>. Man beachte, daß der Peak von **2** vor der Kante signifikant weniger intensiv als die entsprechende Bande in den Spektren von  $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}(\text{T}(4\text{-CH}_3\text{OP})\text{P})]$ <sup>[8]</sup> (Abb. 3;  $\text{T}(4\text{-CH}_3\text{OP})\text{P}$  = Dianion von Tetra-(*p*-methoxyphenyl)porphyrin),  $[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{O}(\text{TPP})]$  und  $[\text{Cr}^{\text{V}}\text{N}(\text{TPP})]$ <sup>[9]</sup> (TPP = Dianion von Tetraphenylporphyrin) ist.  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexe zeigen ebenfalls einen schwachen Übergang vor der Kante, wobei die geringe Intensität auf die relativ lange Fe-O-Bindung ( $>1.6 \text{ \AA}$ ) zurückgeführt werden kann<sup>[9, 10]</sup>. Diese Interpretation ist mit den von uns erhaltenen Daten in Einklang.

Die Verschiebung der Mangan-K-Kante wurde relativ zu der von Mangan-Metallfolie gemessen, wobei die Kantenposition als Maximum der ersten Ableitung gewählt wurde. Dieses betrug +12.2 eV für **2** im Vergleich zu +13.6 eV für  $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}(\text{T}(4\text{-CH}_3\text{OP})\text{P})]$ <sup>[8]</sup>, +10.3 eV für  $\beta$ - und  $\gamma$ - $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})]$ <sup>[11]</sup> und +8.3 eV für  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{SO}_4]$ ; somit kann dem Manganzentrum in **2** die Oxidationsstufe IV zugeordnet werden.

Die isolierte EXAFS-Auftragung wurde im Bereich  $3 \leq k \leq 13 \text{ \AA}^{-1}$  mit den Programmen EXCURV 90 und 92<sup>[12]</sup> unter Verwendung der Curved-wave-Theorie<sup>[13–15]</sup> analysiert. Phasenverschiebungen wurden mit diesen Programmen unter Verwendung des Grundzustands und der  $X\alpha$ -Potentiale mit ab-initio-Methoden berechnet. Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse wurde durch den Vergleich mit den Mangan-K-Kanten der EXAFS-Plots von  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OCH}_3)_2(\text{TPP})]$ <sup>[6]</sup> und  $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}(\text{T}(4\text{-CH}_3\text{OP})\text{P})]$ <sup>[8]</sup> geprüft. Die kristallographisch bestimmten Metall-Ligand-Abstände der inneren Koordinationssphären dieser Komplexe konnten innerhalb von ca.  $0.03 \text{ \AA}$  reproduziert werden. Zur Simulation der EXAFS-Auftragung wurde zuerst eine Koordinationsumgebung mit typischen Strukturparametern für den oder die axialen Liganden sowie für den planaren Porphyrinring vorgegeben<sup>[6, 8, 16–19]</sup>. Anschließend wurden die Metall-Rückstreuer-Abstände  $r$ , die Debye-Waller-Faktoren ( $2\sigma^2$ ) und  $E_0$  variiert, bis die beste Anpassung an den experimentell bestimmten EXAFS-Plot erreicht war. Dabei mußte man eine Mehrfachstreuung der Atome des Porphyrinrings einführen, um eine gute Anpassung bei niedrigen  $k$ -Werten zu erreichen. Auf diese Weise wurde das Metall-

zentrum in  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OCH}_3)_2(\text{TPP})]$  in der Ebene des Porphyrins<sup>[6]</sup>, das in  $[\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}(4\text{-CH}_3\text{OP})\text{P}]$  jedoch  $0.388 \text{ \AA}$  außerhalb dieser Ebene lokalisiert<sup>[8]</sup>. Die Anzahl der unabhängigen Parameter in diesen Anpassungen wurde reduziert, indem die Koordinationszahl und die Abstände festgehalten sowie die Debye-Waller-Faktoren für die Paare von Kohlenstoffatomen der Pyrrolringe bei ca. 3 und  $4.2 \text{ \AA}$  jeweils auf die gleichen Werte gesetzt wurden. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde für die Simulation des EXAFS-Plots von **2** (Abb. 4) gewählt. Zusätz-

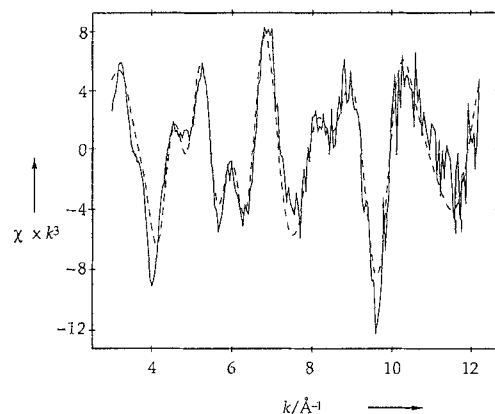


Abb. 4. EXAFS-Plot (durchgezogene Linie) von **2** und theoretisch angepaßte Kurve (gestrichelte Linie).

lich zu den Atomen des Porphyrinrings war zur Reproduktion der Merkmale bei niedrigem  $r$ -Wert (ca.  $1.70 \text{ \AA}$ ) in der Fourier-Transformierten der EXAFS-Daten (Abb. 5) ein leichtes Atom notwendig. Wurde dieses als Sauerstoffatom berücksichtigt, ver-

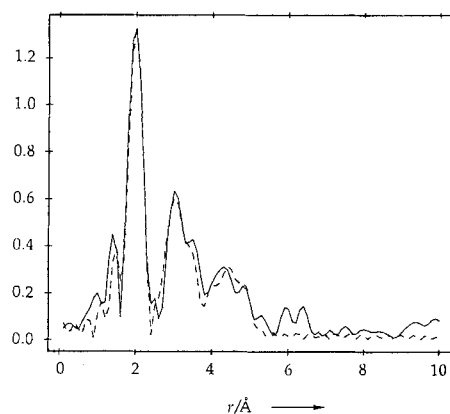


Abb. 5. Fourier-Transformierte des EXAFS von **2** (durchgezogene Linie) und theoretisch angepaßte Kurve (gestrichelte Linie)

besserte sich der Anpassungsindex ( $R$ -Faktor)<sup>[20]</sup> von 51.2 auf 39.0. Die Anzahl der unabhängigen Parameter der endgültigen Anpassung betrug 14. Es handelte sich dabei um sechs Paare von  $r$ - und  $2\sigma^2$ -Werten (siehe Tabelle 2) sowie  $E_0$  und die Verschiebung des Manganzentrums aus der Porphyrinebene. Die mögliche Koordination eines sechsten Liganden am  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zentrum in **2** im Abstand von ca.  $2.1 \text{ \AA}$  wurde ebenfalls untersucht. Ein zusätzlicher Ligand verbessert jedoch nicht den  $R$ -Faktor, so daß das  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zentrum in **2** als fünffach koordiniert betrachtet wird (Tabelle 1). Entsprechend berücksichtigen die endgültigen Simulationen der EXAFS-Daten (Tabelle 2, Abb. 3 und 4)

Tabelle 1. Koordinationszahl (CN), Spin und ermittelte M-O-Bindungslängen von Oxometalloporphyrinen [16–19, 22], Dimethoxo(tetraphenylporphyrinato)-mangan(IV) [6] und von einem makrocyclischen Tetraamidato-oxomangan(V)-Komplex [21].

Porphyrin	CN [a]	Spin S	M-O- Abstand [Å]	Methode	Lit.
[Ti <sup>IV</sup> O(OEP)]	5	0	1.613(5)	X-ray	16
[V <sup>IV</sup> O(OEP)]	5	1/2	1.620(2)	X-ray	17
[Cr <sup>IV</sup> O(TPP)]	5	0	1.572(6)	X-ray	18
[Mn <sup>IV</sup> O(T <sub>pp</sub> ,PP)]	5	3/2	1.69 ± 0.03	EXAFS	
[Fe <sup>IV</sup> O(THF)(T <sub>pp</sub> ,PP)]	6	1	1.604(19)	X-ray	19
[Fe <sup>IV</sup> O(1-Melm)(TPP)]	6	1	1.64 ± 0.03	EXAFS	22
[Mn <sup>IV</sup> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TPP]	6	3/2	1.829(2)	X-ray	6
[Mn <sup>V</sup> O(η <sup>4</sup> -L)] [Et <sub>4</sub> N]	5	0	1.555(4)	X-ray	21

[a] CN = Koordinationszahl.

Tabelle 2. Interpretation der EXAFS-Daten (Mangan-K-Kante) von 2.

Atom	CN [a]	r [Å] [b]	2σ <sup>2</sup> [Å <sup>2</sup> ]
O	1	1.69 [c]	0.005
N	4	2.00 [c]	0.003
C [d]	8	3.00	0.003
C [e]	4	3.35	0.011
C [d]	8	4.17	0.013
C [f]	4	4.82	0.026

[a] Koordinationszahl, festgesetzt auf den angegebenen Wert. [b] Mn-Atom-Abstände. [c] Geschätzte Ungenauigkeit ± 0.03 Å. [d] Pyrrol-Kohlenstoffatom. [e] meso-Kohlenstoffatom. [f] α-Kohlenstoffatom der Pivalamidphenyl-Substituenten.

die Mehrfachstreuung der Propyridinatome und die Lokalisierung des Mn-Zentrums 0.5 Å außerhalb der Ebene dieses Liganden<sup>[16–18]</sup>. Die endgültigen Metall-Ligand-Abstände betragen Mn-O 1.69 ± 0.03 Å und Mn-N 2.00 ± 0.03 Å.

Die Ergebnisse der XAS-Untersuchung sind in Einklang mit dem postulierten, fünffach koordinierten Oxomangan(IV)-Derivat 2, in dem die Mn-O-Bindungslänge 1.69 ± 0.03 Å beträgt. Dieser Wert ist mit den Ergebnissen der einleitenden Untersuchung<sup>[2]</sup> vereinbar und geringfügig kürzer als der Mn-O-Abstand von 1.84 ± 0.02 Å, der für den Porphyrinmangan-Komplex mit einem Wassermolekül als sechsten Liganden bestimmt wurde<sup>[11]</sup>. Weiterhin werden in Tabelle 1 die M-O-Bindungslängen der bislang strukturell charakterisierten Oxo(porphyrinato)-metallkomplexe mit den Mn-O-Abständen in Dimethoxo(porphyrinato)mangan(IV) ohne Oxoligand verglichen. Die relativ intensitätsschwache Absorption vor der Kante (Abb. 3) für den Mn<sup>IV</sup>=O-Komplex 2 ist mit der relativ langen Mn-O-Bindung, d. h. wie bei den Cr=O-, Cr=N- und Fe=O-Komplexen<sup>[9]</sup> zu erklären. Die im Vergleich zu den M-O-Bindungen in Low-spin-Cr<sup>IV</sup>=O- und Fe<sup>IV</sup>=O-Porphyrinderivaten verlängerte Mn<sup>IV</sup>=O-Bindung in 2 ist höchstwahrscheinlich auf den High-spin-Zustand von 2 und – wie Spiro et al. zeigten<sup>[4]</sup> – auf die besondere Stabilität und geringe Polarisierbarkeit der halbgefüllten  $t_{2g}$ -Unterschale zurückzuführen. Kürzlich ist ein makrocyclischer anionischer Tetraamidato-oxomangan(V)-Komplex durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden<sup>[21]</sup>. Der in diesem fünffach koordinierten Low-spin-Mangan(V)-Derivat (S = 0) gefundene Mn=O-Abstand von 1.555(4) Å ist wie erwartet kleiner als der Abstand von 1.69 Å in 2.

Die hohe Reaktivität der Oxo(porphyrinato)mangan(IV)-Komplexe gegenüber Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen beruht wahrscheinlich ebenfalls auf dem High-spin-Zustand dieser Verbindungen<sup>[2–4]</sup>. Die höhere Stabilität des Picket-fence-Porphyrinderivats relativ zu der anderer Por-

phyrine (H<sub>2</sub>TPP, H<sub>2</sub>TPFPP, H<sub>2</sub>TMP<sup>[2, 3, 5]</sup>) deutet an, daß die Oxogruppe der Mn=O-Einheit von 2 wahrscheinlich in einem hydrophoben Hohlraum lokalisiert ist, der durch die Pivalamidgruppen des Porphyrins gebildet wird.

Eingegangen am 1. August 1994 [Z 7198]

**Stichworte:** ESR-Spektroskopie · Manganverbindungen · Metalloporphyrine · Porphyrinoide · Röntgenabsorptionsspektroskopie

- [1] O. Bortolini, M. Ricci, B. Meunier, P. Friant, I. Ascone, J. Goulon, *Nouv. J. Chim.* **1986**, *10*, 39–49.
- [2] M. Schappacher, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1189–1190.
- [3] J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3812–3814.
- [4] R. S. Czernuszewicz, Y. O. Su, M. K. Stern, K. A. Macor, D. Kim, J. T. Groves, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4158–4165.
- [5] J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628–8638.
- [6] M. J. Gamenzind, F. J. Hollander, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4301–4308.
- [7] T. D. Tullius, W. O. Gilliam, R. M. K. Carlson, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5670–5676.
- [8] Diese Substanz wurde nach der Methode von C. L. Hill, F. J. Hollander, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7318–7319 hergestellt.
- [9] J. E. Penner-Hahn, M. Benfatto, B. Hedman, T. Takahashi, S. Doniach, J. T. Groves, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2255–2259.
- [10] J. E. Penner-Hahn, T. J. McMurphy, M. Renner, L. Latos-Grazynsky, K. S. Eble, I. M. Davis, A. L. Balch, J. T. Groves, J. H. Dawson, K. O. Hodgson, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 12761–12764.
- [11] P. Mackle, J. M. Charnock, C. D. Garner, F. C. Meldrum, S. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8471–8472.
- [12] N. Binsted, J. W. Campbell, S. J. Gurman, P. C. Stepheson, *SERC Daresbury Laboratory, EXCURV 90 and 92 Programs* **1990**, **1992**.
- [13] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B: Solid State* **1975**, *11*, 2795–2811.
- [14] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C* **1984**, *17*, 143–151.
- [15] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C* **1986**, *19*, 1845–1861.
- [16] R. Guillard, J. M. Latour, C. Lecompte, J. C. Marchon, J. Protas, D. Ripoll, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1228–1237.
- [17] F. S. Molinaro, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2278–2283.
- [18] J. T. Groves, W. J. Kruper, Jr., R. C. Haushalter, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1363–1368.
- [19] M. Schappacher, R. Weiss, R. Montiel-Montoya, A. X. Trautwein, A. Tabard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3736–3838.
- [20] N. Binsted, R. W. Strange, S. S. Hasnain, *Biochemistry* **1992**, *31*, 12117–12125.
- [21] T. J. Collins, R. D. Powell, C. Sleboznick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 899–901.
- [22] J. E. Penner-Hahn, K. S. Eble, T. J. McMurphy, M. Renner, A. L. Balch, J. T. Groves, J. H. Dawson, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7819–7825.

## Effiziente heterogene Biokatalysatoren durch den Einschluß von Lipasen in hydrophoben Sol-Gel-Materialien

Manfred T. Reetz\*, Albin Zonta und Jörg Simpelkamp

Lipasen gehören zu den am meisten verwendeten Enzymen in der Organischen Chemie<sup>[1]</sup>. In wäßrigen Emulsionen katalysieren sie die chemo-, regio- und stereoselektive Verseifung von Carbonsäureestern, und als Suspension in organischen Lösungsmitteln<sup>[2]</sup> katalysieren sie die Rückreaktion und bewirken selektive Veresterungen<sup>[1]</sup>. Um die Stabilität und Aktivität der Lipasen zu erhöhen und zugleich die Rückgewinnung zu erleichtern, wurde ihre Immobilisierung mehrfach untersucht<sup>[3–5]</sup>. Wir berichten nun über den Einschluß von Lipasen in hydro-

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Biochem. A. Zonta, Dr. J. Simpelkamp  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-2985