

- 1988, 27, 1550; d) P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1396.
- [12] a) P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1036; b) P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131; c) P. R. Ashton, R. Ballardini, F. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J.-F. Marquis, L. Perez-Garcia, L. Prodi, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177; d) S. Boßmann, M. Seiler, H. Dürr, *J. Phys. Org. Chem.* **1992**, 5, 63; e) P. R. Ashton, D. Philip, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 181.
- [13] Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur in Wasser durchgeführt. Bei 2 und dem Vergleichskomplex Tris(4,4'-dimethylbipyridin)ruthenium(II) konnte durch 3, $c = 2,2 \cdot 10^{-2}$ M, nicht gequenchet werden.
- [14] Unter Verwendung der Stabilitätskonstante ($K_s = 100 \text{ M}^{-1}$) für den Komplex und den entsprechenden Konzentrationen von 1 und 3 (15facher Überschuss) wurde für die Grundzustandskomplexierung für $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$ und $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ ein Verhältnis von 3:7 abgeschätzt. Dieser Wert ist dem Anteil des gequenchten Photosensibilisators sehr ähnlich. Wir folgern daraus, daß die Stabilitätskonstanten für den Komplex von 1 und 3 im Grund- und angeregten Zustand ähnlich sind. Die Quenchkonstante, die für $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ erhalten wird, ist mit derjenigen für die Referenzsubstanz 2 identisch. Dementsprechend erfolgt der erste Elektronentransfer im supramolekularen Triaden-Donor-Komplex nur zum ersten Acceptor (V_1^{2+}), wobei das Redoxprodukt $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ gebildet wird.
- [15] Man beachte, daß, obwohl bei 75% der angeregten Triade im Verband Elektronentransfer erfolgt, nur 40% des Photoprodukts $\text{Ru}^{2+} \cdot \text{V}_1^{2+} \cdot \text{V}_2^{2+}$ über die langsame Route des intermolekularen Komplexes $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ rekombinieren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das primäre Redoxprodukt $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ ist. In dieser Zwischenstufe ist der Donor 3 nur schwach an der Triade gebunden, da eine der beiden den Komplex stabilisierenden Bipyridineinheiten reduziert ist. Die Dissoziation des Komplexes wird zur Konkurrenzreaktion zum intermolekularen vektoriellen Elektronentransfer, wodurch der supramolekulare Komplex wieder stabilisiert wird. Die Anreicherung von $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ wird also durch die Dissoziation des Komplexes $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ verursacht. Diese konkurriert mit dem intramolekularen Elektronentransfer, bei dem die stabile Zwischenstufe $\text{Ru}^{3+} \cdot \text{V}_1^{+} (\cdots \text{D}) \cdot \text{V}_2^{2+}$ gebildet wird (Schema 3).
- [16] I. Willner, Y. Eichen, M. Rabinovitz, R. Hoffmann, S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 637.
- [17] C. S. Wilcox in *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, New York, **1991**.

Ein mikroporöses Titanaluminiumsilicat ETAS-10, in dem die Al- und Ti-Atome einander ausweichen**

M. W. Anderson*, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira und J. Rocha

Kürzlich wurde die Struktur des mikroporösen, kristallinen Titansilicats ETS-10 aufgeklärt, die stark fehlgeordnet ist^[1, 2]. Das Gerüst läßt sich als zwei verwachsene Endglied-Strukturen beschreiben, die als Polymorph A und B bezeichnet werden und die beide eine dreidimensionale, aus Zwölfringen aufgebaute Struktur aufweisen. Polymorph A kristallisiert in einer chiralen Raumgruppe und enthält wie Zeolith- β einen spiralförmigen Kanal. Daher ist ETS-10 ein sehr interessantes, neues, mikroporöses Material mit großen Poren und einer von Zeolithen abweichenden chemischen Zusammensetzung.

[*] Dr. M. W. Anderson, A. Philippou
Department of Chemistry, UMIST
PO Box 88, GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Telefax: Int. + 61/236-7677
Z. Lin, A. Ferreira, J. Rocha
Department of Chemistry, University of Aveiro
P-3800 Aveiro (Portugal)

[**] Wir danken der Europäischen Kommission, die A. F. durch das Joule-II-Programm gefördert hat, der Shell für die Unterstützung von A. P. und dem Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC).

Die Struktur von ETS-10 enthält eckenverknüpfte TiO_6 -Oktaeder und eckenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder. Es ergibt sich ein anionisches Gerüst, in dem jedes Ti^{IV} -Zentrum eine zweifach negative Ladung hervorruft. Diese Ladung wird durch Kationen, die nicht Teil des Gerüsts sind, kompensiert, im Falle von ETS-10, das nach der beschriebenen Methode hergestellt wurde, durch Na^+ - und K^+ -Ionen. Offensichtlich sind die K^+ -Ionen die wichtigste Komponente, die die Synthese in Richtung ETS-10, und nicht zu einer anderen Titansilicat-Phase steuert. Die wasserfreie Formel von ETS-10 ist $\text{M}_{2/m}^+ \text{TiSi}_5\text{O}_{13}$, wobei M ein Kation der Ladung m ist. Die Kationendichte in ETS-10 entspricht in etwa der von Zeolithen mit einem Si/Al-Verhältnis von 2,5, also Zeolith Y. ETS-10 ist somit sowohl für Kationenaustauschprozesse als auch für die Katalyse eine potentiell interessante Verbindung. Im Hinblick auf die Katalyse resultieren aus der hohen Gerüstladung und der Fähigkeit zum Kationenaustausch einerseits basische Eigenschaften. Andererseits könnten saure Eigenschaften durch die Bildung von verbrückenden Hydroxygruppen $\text{Ti}(\text{OH})$ -Si hervorgerufen werden. Um die sauren Eigenschaften weiter zu erhöhen, könnte Aluminium in die Si-Tetraederplätze eingebaut werden, wodurch zeolithartige Acidität erzeugt würde. Über die Bildung von ETAS-10 (Engelhard-Titano-Alumo-Silicat) wurde bereits berichtet^[3, 4]. Wir haben eine Reihe unterschiedlicher ETAS-10-Proben synthetisiert und uns mit den Positionen der Al-Atome sowie allgemeinen Betrachtungen zu Titanaluminiumsilicaten beschäftigt.

Substituiert man tetraedrisch umgebene Zentren im Gerüst eines Zeolithen gegen Al-Atome, so resultiert eine negative Gerüstladung. Wegen dieser negativen Ladung und der damit verbundenen elektrostatischen Abstoßung versuchen die Al-Atome einander auszuweichen. Dieses Verhalten ist durch die Loewenstein-Regel beschrieben^[5]. Diese schließt Al-O-Al-Verknüpfungen aus und führt dazu, daß alle Al-Atome dieselbe chemische Umgebung, $\text{Al}(\text{4Si})$, aufweisen. Wenn die Loewenstein-Regel gilt, kann man aus ^{29}Si -Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Spektren von strukturell einfachen Zeolithen wie Zeolith Y das Si/Al-Verhältnis im Gerüst gemäß Gleichung (a) berechnen^[6]. Dabei ist $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ die integrale Intensität des Resonanzsignals der Siliciumatome, die über Sauerstoffbrücken an n Aluminium-Nachbarn gebunden sind.

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{0.25 \sum_{n=0}^4 n I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (\text{a})$$

Eine Konsequenz der Loewenstein-Regel ist, daß das kleinstmögliche Si/Al-Verhältnis 1 ist, d. h. sich die Silicium- und Aluminiumatome im Gerüst abwechseln (wie in Zeolith A und in Sodalith). Interessanterweise führt die Fehlordnung der Aluminiumatome in pyrolytisch hergestellten Ultramarinen mit Sodalithstruktur zur Verletzung der Loewenstein-Regel^[7]. In hydrothermal hergestellten Sodalithen wird die Loewenstein-Regel jedoch eingehalten. Wir haben nun untersucht, ob in Titanaluminiumsilicaten die „direkte“ Nachbarschaft von Aluminium- und Titanzentren möglich ist, d. h. Al-O-Ti-Einheiten vorliegen.

Abbildung 1 zeigt die Verknüpfung der Atome im Gerüst von ETS-10^[1]. Für die folgenden Überlegungen ist es unwichtig, welches der beiden Polymorphe betrachtet wird, ebenso die in ETS-10 auftretende Fehlordnung – in jedem Falle ist die lokale Umgebung der Tetraederplätze davon unbeeinflusst. In ETS-10 liegen nur zwei unterschiedliche chemische Umgebungen der Siliciumzentren vor, $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ti})$ und $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Ti})$. Das Verhältnis dieser Umgebungen beträgt 4:1, wie man der Struktur in

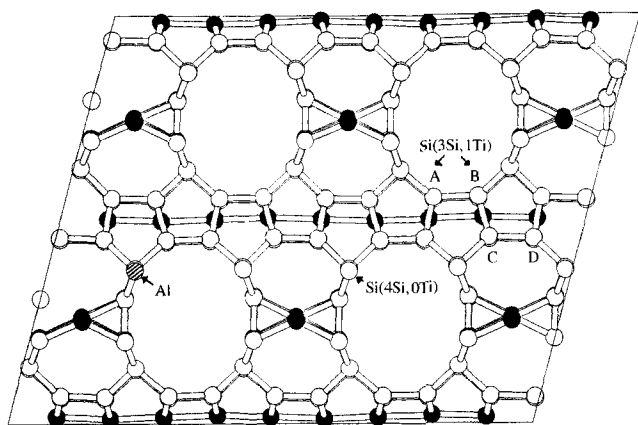


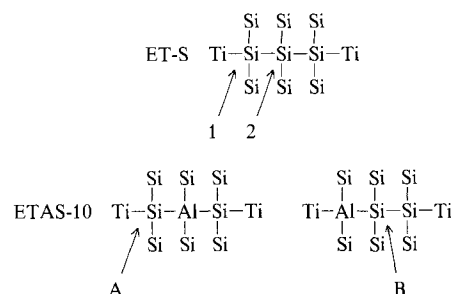
Abb. 1. Das Gerüst von ETS-10 (Si: weiß, Ti: schwarz). Die Sauerstoffatome werden nicht gezeigt; sie liegen etwa in der Mitte jeder Atomverbindungsline. Ein Aluminiumatom (schattiert) ist in einer Position gezeigt, die die „direkte“ Nachbarschaft zu Titanzentren vermeidet.

Abbildung 1 entnehmen kann und es das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 2a) experimentell belegt. Das Spektrum weist darüber hinaus nach, daß die $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ti})$ -Plätze in drei oder vier kristallographisch unterschiedliche Positionen aufgespalten sind, die in Abbildung 1 mit A–D bezeichnet werden. Für die meisten der folgenden Überlegungen kann diese kristallographische Ungleichheit vernachlässigt werden, d. h. die Betrachtung der chemischen Umgebungen reicht aus.

Die ^{29}Si - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von ETAS-10 sind in den Abbildungen 2b bzw. 2c dargestellt. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum weist nach, daß 98% des Aluminiums auf Tetraederplätzen eingebaut ist ($\delta = 60$, bezogen auf $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Ein kleiner Anteil oktaedrisch koordinierter Aluminiumzentren (ca. 2%) wird durch die Resonanzsignale zwischen $0 \geq \delta \geq -10$ angezeigt. Diese Aluminiumatome können sich innerhalb oder außerhalb des ETAS-10-Gerüsts befinden. Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum ist komplizierter. Erstens sind alle Signale im Spektrum von ETAS-10 wesentlich breiter als die von ETS-10. Dieses Phänomen wird auch bei Zeolithen beobachtet und im allgemeinen auf den Einfluß der zweitnächsten Nachbarn zurückgeführt.

Zweitens treten alle Signale von ETS-10 auch im Spektrum von ETAS-10 auf. Neben den $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ti})$ -Signalen wird eine zusätzliche Gruppe von Signalen beobachtet, die um ca. 4 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Diese Signale ordnen wir den $\text{Si}(2\text{Si}, 1\text{Al}, 1\text{Ti})$ -Umgebungen zu (eine Verschiebung zu tieferem Feld um etwa 4 ppm wird beim Austausch eines Silicium-Nachbarn gegen ein Aluminiumatom erwartet^[6]). Es tritt jedoch kein Signal auf, das gegenüber dem $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Ti})$ -Signal um

ca. 4 ppm zu tieferem Feld verschoben ist, d. h. kein diesen Zentren benachbartes Siliciumatom wird gegen ein Aluminiumatom ausgetauscht. Diese Überlegungen sind in Schema 1 zusammengefaßt. Dies ist ein direkter Hinweis darauf, daß sich die Al- und Ti-Zentren in ETAS-10 ausweichen; Aluminium wird nur in $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Ti})$ -Plätze substituiert, so daß sie nie den Ti-Zentren „direkt“ benachbart sind (O-Atome werden nicht betrachtet). Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum belegt ebenfalls diesen Befund, denn man beobachtet nur ein Signal für eine Aluminium-Umgebung, dessen chemische Verschiebung der von $\text{Al}(4\text{Si})$ -Plätzen in Zeolithen ähnelt.



Schema 1. Die mit 1 und 2 bezeichneten Pfeile deuten auf die Siliciumzentren in ETS-10, die unterschiedliche chemische Umgebungen haben. Der mit A bezeichnete Pfeil deutet auf die Siliciumzentren $\text{Si}(2\text{Si}, 1\text{Ti}, 1\text{Al})$, deren Signale man im ^{29}Si -NMR-Spektrum von ETAS-10 erhalten hat; Pfeil B kennzeichnet $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$ -Zentren, für die kein NMR-Signal beobachtet wurde.

Eine exakte Analyse der Signalintensitäten in den Spektren, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird, ermöglicht die Si/Al- und Si/Ti-Verhältnisse nach den Gleichungen (b) bzw. (c) zu bestimmen. Solche Berechnungen zeigen, daß

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^{4-m} \sum_{m=0}^{4-n} I_{\text{Si}(n\text{Al}, m\text{Ti})}}{0.25 \sum_{n=0}^{4-m} \sum_{m=0}^{4-n} n I_{\text{Si}(n\text{Al}, m\text{Ti})}} \quad (\text{b})$$

$$\text{Si/Ti} = \frac{\sum_{n=0}^{4-m} \sum_{m=0}^{4-n} I_{\text{Si}(n\text{Al}, m\text{Ti})}}{0.25 \sum_{n=0}^{4-m} \sum_{m=0}^{4-n} m I_{\text{Si}(n\text{Al}, m\text{Ti})}} \quad (\text{c})$$

bei höheren Aluminiumkonzentrationen leichte Abweichungen von der Regel, daß sich Al- und Ti-Atome ausweichen, beobachtet werden. Für die in dieser Arbeit untersuchte Probe ergeben sich die Werte $\text{Si/Al} = 20.3$ und $\text{Si/Ti} = 4.8$. Diese stimmen gut mit den Ergebnissen einer unabhängig durchgeführten chemischen Analyse mit ICP-Atomemissionsspektroskopie überein.

Noch kann man das Phänomen, daß die Al- und Ti-Atome sich in Titanaluminiumsilicaten ausweichen, nicht zum allgemeinen Prinzip erklären, aber es erscheint logisch, daß Aluminium und Titan, wann immer möglich, nicht benachbart sein werden. Dies hat Konsequenzen für den Einbau von Aluminium in ETS-4^[3]. Obwohl eine vollständige Strukturuntersuchung an ETS-4 noch nicht durchgeführt wurde, wird angenommen, daß die Struktur mit der des Zorits verwandt ist^[8]. Alle Siliciumatome in der Zoritstruktur sind Titanatomen benachbart, d. h. eingebaute Aluminiumatome wären „direkt“ neben Titanzentren positioniert. Bislang konnten wir kein Aluminium in ETS-4 einbauen, vielleicht weil das Prinzip, daß Al- und Ti-Atome sich ausweichen, gültig ist.

In ETAS-10 wird jedenfalls bei kleinen bis mittleren Aluminiumkonzentrationen die „direkte“ Al-Ti-Nachbarschaften vermieden. Die dadurch gegebene Bevorzugung bestimmter Plätze für einzubauende Aluminiumatome wird auch bei höheren Aluminiumkonzentrationen beibehalten, obwohl die „Vermeidungsregel“ nicht mehr streng gilt.

Experimentelles

ETAS-10 mit Si/Al = 20: Eine alkalische Lösung wurde durch Mischen von 11.78 g einer Natriumsilicat-Lösung (Na₂O: 8 Gew.-%, SiO₂: 27 Gew.-%) mit 2.5 g H₂O, 0.48 g NaOH und 0.45 g KF hergestellt. Eine Ti/Al-Lösung wurde durch Hinzufügen von 5.72 g TiCl₃ (1.9 m TiCl₃-Lösung in 2.0 m HCl) zu einer Lösung aus 5.08 g H₂O, 0.48 g NaOH, 0.46 g KF, 0.49 g KCl und 0.36 g NaAlO₂ erhalten. Die alkalische Silicatlösung und die Ti/Al-Lösung wurden danach unter starkem Rühren vereinigt. Dem entstandenen Gel wurden 0.1 g ETS-10 als Impfkristalle beigegeben. Das Gel mit einem molaren Ti/Al-Verhältnis von 2 wurde in einem Autoklaven sechs Tage bei 200 °C unter dem sich aufbauenden Druck behandelt. Das kristalline Produkt wurde filtriert, bei Raumtemperatur mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet.

²⁹Si-MAS-NMR: $\delta = -90.8$ [Si(1 Al, 1 Ti)], -92.9 [Si(1 Al, 1 Ti)], -94.8 [Si(0 Al, 1 Ti)], -96.7 [Si(0 Al, 1 Ti)], -104.4 [Si(0 Al, 0 Ti)]. Die Si(1 Al, 1 Ti)- und Si(0 Al, 1 Ti)-Positionen unterscheiden sich kristallographisch.

MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-MSL-400-Spektrometer aufgenommen. Für die ²⁹Si-NMR-Spektren wurde ein 3.5 μ s-45°-Puls angewendet. Die Verweilzeit zwischen den Pulsen betrug 35 s. Für die ²⁷Al-NMR-Spektren wurde ein 0.6 μ s- π /18-Puls verwendet. Die Verweilzeiten zwischen den Pulsen betrug 0.5 s.

Eingegangen am 17. September,
veränderte Fassung am 18. November 1994 [Z 7325]

Stichworte: Aluminiumverbindungen · Mikroporosität · Siliciumverbindungen · Titanverbindungen

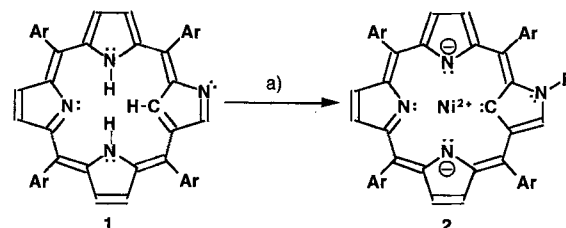
- [1] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, 367, 347.
- [2] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Philos. Mag.*, im Druck.
- [3] S. M. Kuznicki, US-A 4 853 202 (1989).
- [4] S. M. Kuznicki, A. K. Thrush, EP-A-0405978A1 (1990).
- [5] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1953**, 39, 92.
- [6] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4889.
- [7] J. Klinowski, S. W. Carr, S. E. Tarling, P. Barnes, *Nature* **1987**, 330, 56.
- [8] P. A. Sandormiskii, N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1979**, 24, 686.

N-Fehlgeordnete Porphyrine und Singulett-Carbene – besteht ein Zusammenhang?*

Abhik Ghosh*

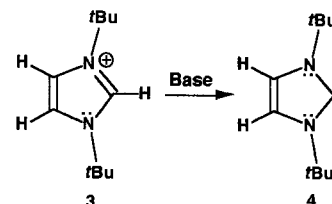
Eine bedeutende und unerwartete Entwicklung in der Porphyrinchemie war die Isolierung von 2-Aza-21-carba-5,10,15,20-tetraarylporphyrinen, die als Nebenprodukte bei einer Standardmethode zur Synthese von Tetraarylporphyrinen entstehen^[1, 2]. Das Interesse an diesen neuen Verbindungen, beispielsweise **1**, die auch als N-fehlgeordnete Porphyrine (N-

confused porphyrins) bezeichnet werden, konzentriert sich auf ihre Eigenschaften als vierzähliger Ligand, der Komplexe wie **2** mit Metall-Kohlenstoff-Bindung bilden kann (Schema 1)^[1]. Allerdings findet man weder in der Originalarbeit^[1] noch in einer kritischen Stellungnahme^[3] zu diesem Verbindungstyp eine Erklärung für die unerwartet labile zentrale C-H-Bindung in **1**.



Schema 1. Ar = *p*-Tolyl; a) NiCl₂ · 6 H₂O, CHCl₃/EtOH, Rückfluß, 0.5 h.

Wir möchten hier auf die auffallende Analogie zwischen der bemerkenswerten C-H-Acidität N-fehlgeordneter Porphyrine und derjenigen von völlig anderen organischen Verbindungen, nämlich den von Arduengo et al. beschriebenen stabilen, „abfüllbaren“ Carbenen wie **4**, eingehen, die durch Deprotonierung von *N,N*-Dialkylimidazolium-Ionen wie **3** hergestellt werden^[4]. Komplex **2** kann formal als Nickel(II)-stabilisiertes Carben betrachtet werden. Wir nehmen ferner an, daß die bisher nicht begründete C-H-Acidität von **1** oder ihrer N-protonierten Form, **1-H**⁺, auf die Stabilität und Aromatizität des Liganden von **2** zurückzuführen ist.



Ist unsere Annahme im wesentlichen richtig, so hat sie weitreichende Bedeutung für die Elektronenstruktur und die chemische Reaktivität N-fehlgeordneter Porphyrine. Um die Richtigkeit der hier postulierten Analogie zu prüfen und um eine erste theoretische Vorstellung von der Elektronenstruktur N-fehlgeordneter Porphyrine zu erhalten, haben wir für die Verbindungen **5–9** leistungsfähige ab-initio^[5] und LDF(local density functional)-Rechnungen^[6] durchgeführt. Die Verbindungen **5** und **8** sind die unsubstituierten Analoga von **1** bzw. **2**. Das Porphyrinisomer **6** ist die freie Base des Liganden von Komplex **8** und das Carbentautomer von **5**. Der Zinkkomplex **7** wurde gewählt, um die Wechselwirkung zwischen dem Carbenliganden **6** und einer Lewis-Säure mit vollbesetzter Schale, wie es Zn²⁺-Ionen sind, zu untersuchen. Bei den LDF-Rechnungen für **5–8** einschließlich der Geometrieoptimierungen wurden Doppel-Zeta-plus-Polarisation(DZP)-Basissätze, das Von-Barth-Hedin-Austauschkorrelationsfunktional^[7] und eine C_s-Symmetrieeinschränkung verwendet. Ab-initio-Rechnungen mit der Hartree-Fock(HF)-Methode und der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung für die organischen Moleküle **5** und **6** sowie die freie unsubstituierte Porphyrinbase **9** wurden mit LDF-optimierten Geometrien, im allgemeinen reduzierten Doppel-Zeta(DZ)-Basissätzen^[8, 9] und direkten Methoden zur Bestimmung der Elektronenstruktur^[10], die eine Datenspeicherung für die Elektronenabstoßungsintegrale überflüssig machen, durchgeführt.

In der optimierten Geometrie von **6** ist der C-C-C-Winkel am Carbenzentrum mit nur 104.2° für ein zweifach koordiniertes Kohlenstoffatom extrem klein und charakteristisch für Singu-

[*] Dr. A. Ghosh
Department of Chemistry and Minnesota Supercomputer Institute (MSI)
University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (Chemistry) und 55415 (MSI) (USA)
Neue Adresse:
Department of Chemistry, University of California
Riverside, CA 92521 (USA)
Telefax: Int. + 909/787-4713
E-mail: mf10105@sc.msc.edu oder mf10105@sk.msc.edu.

[**] Für diese Arbeit wurde uns vom MSI und Prof. Jan Almlöf großzügig Rechenzeit zur Verfügung gestellt.