

## CO- und CN<sup>-</sup>-Liganden in einem klassischen metallorganischen Komplexmodell für reine Eisen-Hydrogenasen\*\*

Erica J. Lyon, Irene P. Georgakaki,  
Joseph H. Reibenspies und Marcetta Y. Dahrenbourg\*

Wie bei der gut charakterisierten [NiFe]-Hydrogenase<sup>[1]</sup> deuten IR-spektroskopische Untersuchungen<sup>[2]</sup> und Kristallstrukturanalysen von reinen [Fe]-Hydrogenasen, die aus *Clostridium pasteurianum*<sup>[3]</sup> und *Desulfovibrio desulfuricans*<sup>[4]</sup> isoliert wurden, darauf hin, daß das aktive Zentrum zweiatomige Liganden, CN<sup>-</sup> und CO, enthält. Die in Abbildung 1 gezeigte Strukturformel vereint Merkmale des Dieisenzentrums beider reinen [Fe]-Hydrogenase-Strukturen. So war

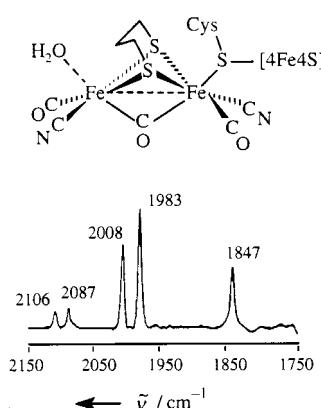


Abbildung 1. Oben: Das zweikernige Eisenzentrum von reinen [Fe]-Hydrogenasen als eine Verschmelzung von zwei bekannten Strukturen.<sup>[3, 4]</sup> Unten: Ausschnitt (Dreifachbindungsreich) des IR-Spektrums von der oxidierten Form von *Desulfovibrio vulgaris*. (Spektrum wiedergegeben nach Lit. [2].)

z.B. in der erstgenannten Struktur die S-S-Verknüpfung nicht als Kohlenwasserstoffbrücke (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ausgewiesen,<sup>[3]</sup> während für die andere der dritte überbrückende Ligand nicht als CO-Gruppe angegeben wurde,<sup>[4]</sup> eine Folgerung, die mit IR-Spektren einer reinen [Fe]-Hydrogenase aus einer weiteren Quelle, *Desulfovibrio vulgaris*, im Einklang steht (Abbildung 1, unten).<sup>[2]</sup> Während die Ähnlichkeit der Peptidsequenz am H-Cluster in den unterschiedlichen reinen [Fe]-Hydrogenasen dieses Mischen der Strukturen befürworten würde,<sup>[4]</sup> könnten die Änderungen in der ν(CO)- und ν(CN)-Region

[\*] Prof. Dr. M. Y. Dahrenbourg, E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, Dr. J. H. Reibenspies  
Department of Chemistry  
Texas A&M University  
College Station, TX 77843 (USA)  
Fax: (+1) 409-845-0158  
E-mail: marcetta@mail.chem.tamu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 9812355 für diese Arbeit und CHE 85-13273 für das Röntgendiffraktometer und das Kristallographie-Computersystem) und die R. A. Welch Foundation unterstützt. E.J.L. wurde durch ein National Institutes of Health Training Grant gefördert (5-T32-GM08523; Graduate Training in Biological Chemistry). Wir danken Prof. Donald J. Dahrenbourg und Dr. Juan Fontecilla-Camps für hilfreiche Diskussionen sowie Prof. Simon Albracht für die Erlaubnis zur Wiedergabe des IR-Spektrums des Enzyms.

des IR-Spektrums bei verschiedenen Manipulationen des Proteins<sup>[2]</sup> auf möglicherweise unterschiedliche Formen der zweikernigen Einheit des aktiven Zentrums hindeuten. Die Entwicklung organometallischer Komplexe als Modelle für die spektroskopische Untersuchung ist deshalb ein wichtiges Ziel, da die Schwingungsspektroskopie ein sehr nützliches Hilfsmittel zur Bestimmung der elektronischen Faktoren ist, die die Struktur und Reaktivität in der traditionellen Organometallchemie kontrollieren.

Die Ähnlichkeit zwischen dem klassischen organometallischen Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2]^-$  und dem Eisenzentrum der [NiFe]-Hydrogenase<sup>[5]</sup> scheint gleichermaßen bei einem homo-zweikernigen organometallischen Mimetikum des einzigartigen Dieisenzentrums in den reinen [Fe]-Hydrogenasen zu bestehen. Der Komplex  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (pdt = SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S) gehört zu einer gut untersuchten Gruppe von  $[(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x]$ -Komplexen, die thermodynamische Senken in der Chemie niedervalenter Eisen-Thiolat-Komplexe darstellen. Hier berichten wir über seine Molekülstruktur und Untersuchungen zur CO-Labilität und Reaktivität, die zur Herstellung spektroskopisch relevanter mono- und dianionischer Cyanodimetallkomplexe führt.

Aus Pentan wurden orangefarbene, plättchenförmige Kristalle von  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  erhalten (Raumgruppe  $P2_1/m$ ).<sup>[7]</sup> Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 2 (oben) wiedergegeben. Die Abstände und Winkel gleichen

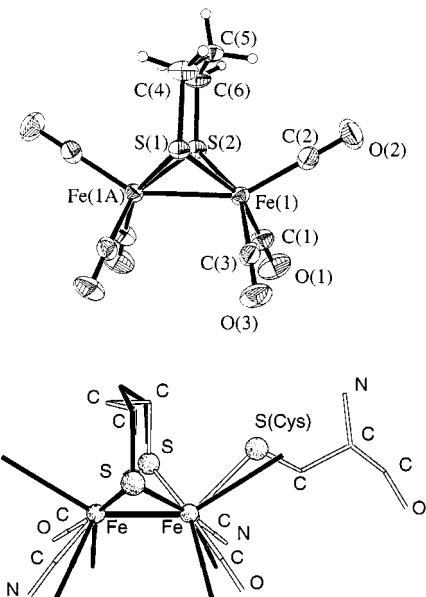
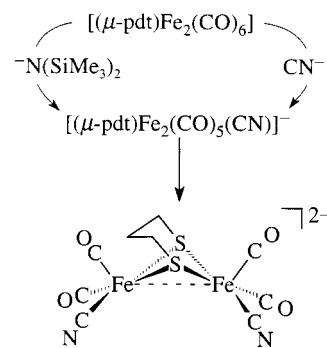


Abbildung 2. Oben: Molekülstruktur von  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Fe(1)-Fe(1A) 2.5103(11), Fe(1)-S(1) 2.2542(10), Fe(1)-S(2) 2.2491(10), S(1)-C(4) 1.823(4), S(2)-C(6) 1.818(4), C(4)-C(5) 1.451(7), C(6)-C(5) 1.470(7), Fe(1)-C(1) 1.801(3), Fe(1)-C(2) 1.802(3), Fe(1)-C(3) 1.797(3), C(1)-O(1) 1.141(4), C(2)-O(2) 1.130(4), C(3)-O(3) 1.136(4); S(1)-Fe-S(2) 85.27(4), Fe(1)-S(1)-Fe(1A) 67.67(4), Fe(1)-S(2)-Fe(1A) 67.85(4), C(1)-Fe-C(2) 97.96(14), C(2)-Fe-C(3) 100.01(13), C(1)-Fe-C(3) 91.02(14), C(1)-Fe-S(1) 160.15(11), C(1)-Fe-S(2) 97.79(11), C(2)-Fe-S(1) 101.75(10), C(2)-Fe-S(2) 103.96(10), C(3)-Fe-S(2) 155.93(10). Unten: Überlagerung der Strukturen von  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  mit dem Fe-Fe-Zentrum von reinen [Fe]-Hydrogenasen unter Verwendung von Kristallstrukturkoordinaten des aus *Desulfovibrio desulfuricans* isolierten Enzyms.<sup>[4]</sup>

im wesentlichen denen der  $[(\mu\text{-EtS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -analogen Struktur wie auch denen des über zwei Kohlenstoffatome verbrückten  $[(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -Komplexes.<sup>[11, 12]</sup> Die Koordinationsgeometrie der Eisenzentren ist annäherungsweise quadratisch-pyramidal; die beiden  $\mu\text{-S}$ -Atome sowie C(1) und C(3) bilden die Basis, und C(2) besetzt die apicale Position. Das Metallion ist um ca. 0.38 Å gegenüber der Basis versetzt, was zu den stumpfen Winkeln zwischen den Atomen in den apicalen und basalen Positionen führt. Diese eckenverknüpfte quadratische-bipyramidale Interpretation unterscheidet sich von früher beschriebenen Strukturen von  $[(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -Komplexen, die das  $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ -Fragment als Teil eines flächenverknüpften Bi-Oktaeders enthalten, mit der Metall-Metall-Bindung als gemeinsamer Kante. Die Fe-Fe-Bindung wurde häufig gebogen dargestellt, was die Ausrichtung der überlappenden Metallorbitale widerspiegelt.<sup>[11, 13]</sup> Während die kurzen Fe-Fe-Abstände von  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  und die in den Enzymstrukturen gefundenen (siehe unten) in dem üblichen Bereich für Fe-Fe-Bindungen liegen und anzunehmen ist, daß eine Metall-Metall-Bindung durch Spinauspaarung der 17-Elektronen- $[(\text{RS})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Fragmente für den beobachteten Diamagnetismus verantwortlich ist, sind Details zum HOMO noch nicht geklärt.

Unten in Abbildung 2 ist die Struktur des Modellkomplexes  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ , überlagert von der des Fe-Fe-Zentrums des Enzyms aus *D. desulfuricans*, gezeigt.<sup>[4]</sup> Der Fe-Fe-Abstand von 2.510(1) Å in dem Modellkomplex ist um 0.1 Å kürzer als die für das Eisenzentrum in den Proteinstrukturen beschriebenen (2.62 und 2.60 Å).<sup>[3, 4]</sup> Die durchschnittliche Abweichung (0.0489 Å) der acht Atome, 4Fe und 4S, ist beeindruckend hinsichtlich der Übereinstimmung in der Elektronendichte des pdt-überbrückten Eisenzentrums und der Gesamtkoordination des Eisens. Es gibt einen Fluchtfehler in den pdt-Einheiten, besonders in der zentralen  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die geringe Abweichung könnte eine Einschränkung des Proteins implizieren, oder sie könnte, weil der S-S-Linker in der Struktur des Enzyms aus *C. pasteurianum* nicht bestimmt werden konnte,<sup>[3]</sup> dazu Anlaß geben, diese bemerkenswerte Einheit weiter zu untersuchen. Interessanterweise haben die eingeschränkten kovalenten Wechselwirkungen mit dem Protein zur Annahme geführt, daß der organometallische Teil als vorgebildete Einheit eingeführt worden sein könnte.<sup>[4]</sup>

In THF-Lösung tauschte die orangefarbene Verbindung  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  sogar bei der Photolyse die Carbonylliganden langsam durch  $^{13}\text{CO}$  aus. Dagegen führte die Zugabe eines Überschusses an Cyanid, als  $\text{Et}_4\text{N}^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung oder als durch [15]Krone-5 solubilisiertes  $\text{KCN}$  in THF, innerhalb weniger Stunden zu Rotverschiebungen in der  $\nu(\text{CO})$ -Region, was mit einer stufenweisen Substitution von CO durch zwei  $\text{CN}^-$ -Ionen im Einklang steht. Bei einer alternativen Route zum erwarteten Monocyanoderivat  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{CN})]^-$ , der Reaktion von  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid in THF, ergab sich eine Übereinstimmung der IR-Banden der Zwischenstufe, die durch Ligandensubstitution gebildet wurde (Schema 1, Abbildung 3). Eine schwache Bande bei  $2103 \text{ cm}^{-1}$  wurde einer einzelnen  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung zugeordnet; die entsprechende Spezies dürfte durch nucleophile Addition eines  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ -Ions und anschlie-



Schema 1. Ligandensubstitution bei  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ .

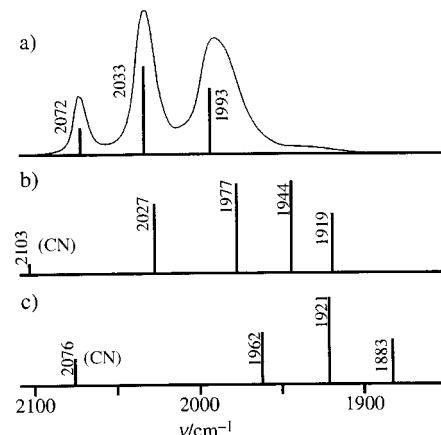


Abbildung 3. IR-Linienspektren (Dreifachbindungsgebiet) von a)  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ ; b)  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{CN})]^-$  und c)  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$ .

ßen Verlust der Silylgruppen entstanden sein. Die  $\nu(\text{CO})$ -Region im IR-Spektrum war komplizierter als die der Vorstufe  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ , was wegen der Symmetrierniedrigung zu erwarten war. Bandenverschiebungen in der  $\nu(\text{CO})$ -Region bis zu  $75 \text{ cm}^{-1}$  resultierten aus dem Einbau eines Cyanidliganden, der eine negative Ladung an einem Eisenatom hervorrief.<sup>[14]</sup>

Während die anschließende Zugabe von  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  zu keiner weiteren Reaktion führte,<sup>[15, 16]</sup> ließ sich ein zweites Cyanidion durch einen Ligandenaustauschprozeß einführen. Eine mittlere bis schwache, breite Bande bei  $2076 \text{ cm}^{-1}$ , die unglücklicherweise mit der höchstenfrequenten CO-Bande der neutralen Ausgangsverbindung überlagert war, wurde durch eine Isotopenmarkierung (Verwendung von  $\text{K}^{13}\text{CN}$  und  $\text{KC}^{15}\text{N}$ ) als  $\nu(\text{CN})$ -Bande identifiziert.<sup>[17]</sup>

Die von uns zugeordnete Struktur von  $[(\mu\text{-pdt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$  ist in Schema 2 gezeigt. Das Linienspektrum des Endproduktes (Abbildung 3c) zeigt ein Intensitätsmuster, daß mit einer symmetrischen Anordnung von zwei schwingungsentkoppelten (oder nur sehr schwach koppelnden) Cyanidliganden an benachbarten Eisenzentren im Einklang steht.<sup>[18]</sup> Die Verschiebung der schwingungskoppelten  $\nu(\text{CO})$ -Hauptbanden der Ausgangsverbindung um  $80\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$  zu geringerer Energie läßt zudem auf die symmetrische Doppelsubstitution von zwei Carbonylliganden durch Cyanidliganden mit einer negativen Ladung an jedem Eisenzentrum schließen.

Ein Vergleich der Spektren in Abbildung 1 und Abbildung 3 zeigt, daß die anionischen Cyanoeisen(i)-Modellspezies  $\nu(\text{CO})$ -Banden mit etwas niedrigerer Frequenz aufweisen als die der aerobisch isolierten und vermutlich oxidierten Enzyme.<sup>[2]</sup> Erste IR-spektroskopische Untersuchungen der reduzierten Enzyme ergeben jedoch sowohl  $\nu(\text{CO})$ - als auch  $\nu(\text{CN})$ -Banden, die mit unseren anionischen zweikernigen Cyano-Fe<sup>I</sup>-Fe<sup>I</sup>-Modellen im Einklang stehen.<sup>[2]</sup> Der wahre Oxidationszustand des zweikernigen Eisenzentrums im Enzym ist bisher nicht geklärt, auch nicht, ob und – wenn ja – wie es zwischen verschiedenen enzymatischen Redoxstufen wechselt.

Anorganische und organometallische Beispiele für die CO-Koordination an Eisenatome in höheroxidierten Zuständen gibt es nur wenige, und diese heben die Notwendigkeit von guten Donorliganden wie Thiolat und Cyanid hervor, um {Fe<sup>II</sup>(CO)} oder {Fe<sup>III</sup>(CO)} zu stabilisieren, wie im Fall der einkernigen Komplexe [Fe<sup>II</sup>(PS3)(CO)(CN)]<sup>2-</sup> und [Fe<sup>III</sup>(PS3)(CO)(CN)]<sup>-</sup> (PS3H<sub>3</sub> = Tris(2-sulfanylphenyl)phosphan), die von Koch und Mitarbeitern beschrieben wurden.<sup>[19]</sup> Zudem bot das [ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ]Fe<sup>II</sup>(CO)(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ion eine gute Übereinstimmung von  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{CN})$  in der oxidierten Form der [NiFe]-Hydrogenase, was die vorgeschlagene Oxidationsstufe von Fe<sup>II</sup> im [SCys]<sub>2</sub>Ni<sup>III</sup>( $\mu$ -SCys)<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>(CO)(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>-Zentrum bestätigt.<sup>[5]</sup> Ein hochsymmetrischer Modellkomplex, der {Fe<sup>II</sup>( $\mu$ -SR)<sub>3</sub>-Fe<sup>II</sup>(CO)<sub>2</sub>} enthält, zeigt im IR-Spektrum  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2011 und 1957 cm<sup>-1</sup>, also beträchtlich höher als die durchschnittliche Frequenz der  $\nu(\text{CO})$ -Bande der reduzierten reinen Fe-Hydrogenasen.<sup>[20]</sup> Zudem ist sein Fe … Fe-Abstand von 3.1 Å typisch für Fe<sup>II</sup>-verbrückte Thiolate.

Die strukturellen und spektroskopischen Übereinstimmungen der reinen [Fe]-Hydrogenasen mit den hier beschriebenen zweikernigen Modellkomplexen sprechen für das Vorkommen von Fe<sup>I</sup> in der Natur oder das Erreichen einer gleichwertigen Elektronendichte an einem Fe<sup>II</sup>-Zentrum durch Verwendung von anionischen Cyanidliganden. Das zweizähnige CN<sup>-</sup> bildet einen Anker für das aktive Zentrum durch Wasserstoffbrückenbindungen zum Protein, wodurch wiederum der Anteil an negativer Ladung, der auf die Eisenatome übertragen wird, eingestellt werden kann.<sup>[21]</sup> Die andere Komponente des „H-Clusters“ – Cystein-S, verbrückt in das zweikernige Zentrum – ist ein 4Fe4S-Würfel, der als Puffer für Oxidationszustände dienen kann. Das 2Fe/4Fe4S-Zentrum dürfte elektronisch vielseitig und kompliziert sein, wie in spektroskopischen Vorabuntersuchungen festgestellt wurde.<sup>[22]</sup>

### Experimentelles

[( $\mu$ -pdt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] wurde entweder aus BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br und [( $\mu$ -S<sub>2</sub>)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>[6, 23]</sup> oder durch Reaktion von HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH mit Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> hergestellt.<sup>[24]</sup>

Reaktion von [( $\mu$ -pdt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] mit Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: Zu einer Lösung von [( $\mu$ -pdt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] (ca. 0.16 g, 0.41 mmol) in trockenem THF (20 mL) wurde eine Lösung von Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.134 g, 0.732 mmol) in THF gegeben. Der folgende Farbwechsel von Dunkelorange zu Tiefrotbraun ging mit einer Veränderung im IR-Spektrum einher (siehe Abbildung 3). Synthese von [( $\mu$ -pdt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> durch Ligandensubstitution: Zu [( $\mu$ -pdt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] (0.056 g, 0.15 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (15 mL) wurde Et<sub>4</sub>N(CN)

(0.054 g, 0.35 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 mL) gegeben. Nach 6 h wurde das in Abbildung 3c wiedergegebene IR-Spektrum gemessen.

Eingegangen am 25. Mai 1999 [Z13460]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3178–3180

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie • C-Liganden • Enzymmodelle • Zweikernige Komplexe

- [1] M. Frey in *Structure and Bonding*, **1998**, S. 90, 97, zit. Lit.
- [2] a) A. J. Pierik, M. Hulstein, W. R. Hagen, S. P. J. Albracht, *Eur. J. Biochem.* **1998**, 258, 572; b) T. M. Van der Spek, A. F. Arendsen, R. P. Happe, S. Yun, K. A. Bagley, D. J. Stufkens, W. R. Hagen, S. P. J. Albracht, *Eur. J. Biochem.* **1996**, 237, 629.
- [3] J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* **1998**, 282, 1853.
- [4] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C. E. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, 7, 13.
- [5] C. H. Lai, W. Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Darenbourg, M. Y. Darenbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10103.
- [6] a) D. Seyerth, R. S. Henderson, L. C. Song, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *J2*, C1; b) D. Seyerth, R. S. Henderson, L. C. Song, *Organometallics* **1982**, *1*, 125.
- [7] Kristallstrukturanalyse von C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>,  $M_r$  = 385.96, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a$  = 6.795(3),  $b$  = 13.422(4),  $c$  = 7.833(2) Å,  $\beta$  = 108.06(2) $^\circ$ ,  $V$  = 679.2(4),  $F(000)$  = 384,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.887 g cm<sup>-3</sup>,  $Z$  = 2,  $\mu(\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073)$  = 2.458 mm<sup>-1</sup>. Die Intensitätsdaten wurden bis zu einer  $\theta$ -Grenze von 25.01 $^\circ$  auf einem Siemens-P4-Diffraktometer<sup>[8]</sup> bei 197 K gesammelt, eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ( $T_{\min}$  = 0.5713,  $T_{\max}$  = 0.9940). Strukturlösung mit Direkten Methoden<sup>[9]</sup> und Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ .<sup>[10]</sup> Mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und nach dem Reitermodell verfeinert. Verfeinerung von 97 Parametern und 1208 Datenpunkten konvergierte mit Restwerten von  $R(F)$  = 0.0380 (alle Daten),  $R(F)$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.317,  $R_w(F^2)$  = 0.0881 (alle Daten),  $\Sigma(F^2)$  = 1.016 (alle Daten). Der Propandithiolat-Ligand wurde in der Spiegelebene mit vier der fünf Atome an speziellen Positionen lokalisiert; das zentrale Methylen-Kohlenstoffatom des Liganden war fehlgeordnet zwischen zwei Positionen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-127014“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] BrukerXSCANS: Programm für P4-Diffraktometer, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI (USA), **1998**.
- [9] G. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1986**.
- [10] G. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.
- [11] L. F. Dahl, C. H. Wei, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 328.
- [12] a) J. Messelhäuser, I. P. Lorenz, K. Haug, W. Hiller, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1064; b) D. L. Hughes, G. J. Leigh, D. R. Paulson, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 191.
- [13] J. A. de Beer, R. J. Haines, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 297.
- [14] Ähnliche Änderungen (und Größenordnungen der Änderungen) wurden bei der Umsetzung von [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] zu [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(CN)]<sup>-</sup> unter Verwendung des Wannagat/Seyffert-Reagens beobachtet.<sup>[16a]</sup>
- [15] H. Behrens, M. Moll, W. Popp, P. Würstl, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 1227.
- [16] a) U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 438; b) R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 25.
- [17] <sup>13</sup>CN-Markierungsstudien wurden an dem leichter zu reinigenden [( $\mu$ -edt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] durchgeführt (edt = SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S). IR-Spektren in THF-Lösung [cm<sup>-1</sup>]: Nicht markiertes [( $\mu$ -edt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]:  $\tilde{\nu}$  =  $\nu(\text{CO})$  2076, 2035, 1997; [( $\mu$ -edt)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>CN]<sup>-</sup>:  $\tilde{\nu}$  =  $\nu(\text{CN})$  2097,  $\nu(\text{CO})$

- 2029, 1977 + 1967, 1955 + 1943, 1916;  $[(\mu\text{-edt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$ :  $\tilde{\nu} = \nu(\text{CN})$  2079,  $\nu(\text{CO})$  1964, 1921, 1887. Identische Lösungen von [15]Krone-5-solubilisiertem KCN in THF und  $\text{K}^{15}\text{N}$  (oder  $\text{KC}^{15}\text{N}$ ) gemischt mit  $[(\mu\text{-edt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$  in THF wurden IR-spektroskopisch untersucht. Die  $\nu(\text{CN})$ -Bande bei  $2097\text{ cm}^{-1}$  wurde nach Austausch mit  $\text{K}^{13}\text{N}$  nach  $2054\text{ cm}^{-1}$  verschoben (ber. für den Massenunterschied:  $2053\text{ cm}^{-1}$ ) und zu  $2068$  (ber.:  $2064\text{ cm}^{-1}$ ) mit  $\text{KC}^{15}\text{N}$ . Nach weiterer Reaktion mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$  wurde das identische  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster bei gleicher Lage für  $[(\mu\text{-edt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$  beobachtet; die  $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2079 wurde jedoch nach  $2035\text{ cm}^{-1}$  (ber.:  $2035\text{ cm}^{-1}$ ) und mit  $\text{KC}^{15}\text{N}$  nach  $2049\text{ cm}^{-1}$  verschoben (ber.:  $2047\text{ cm}^{-1}$ ).
- [18] J. A. de Beer, R. J. Haines, R. Greatrex, N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3271.
- [19] H. F. Hsu, S. A. Koch, C. V. Popescu, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8371.
- [20] V. E. Kaasjager, R. K. Henderson, E. Bouwman, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1668.
- [21] S. Niu, L. M. Thomson, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4000.
- [22] M. W. W. Adams, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 115–145.
- [23] P. F. Brandt, D. A. Lesch, P. R. Stafford, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 112.
- [24] D. Seyferth, G. B. Womack, M. K. Gallagher, M. Cowie, B. W. Hames, J. P. Fackler, Jr., A. M. Mazany, *Organometallics* **1987**, *6*, 283.

## Die $5/2,3/2$ -Spin-Beiträge im Chloroeisen(III)-Derivat des sterisch überfrachteten $2,3,7,8,12,13,17,18$ -Octaethyl- $5,10,15,20$ -tetraphenylporphyrins\*\*

Volker Schünemann, Michael Gerdan,  
Alfred X. Trautwein, Najib Haoudi,  
Dominique Mandon, Jean Fischer, Raymond Weiss,\*  
Alain Tabard und Roger Guillard

*Professor Gottfried Huttner zum 62. Geburtstag gewidmet*

Die interessante Frage, wie Abweichungen von Tetrapyrrol-Makrocyclen von der Planarität deren Eigenschaften, insbesondere ihre biologische Wirksamkeit beeinflussen, führte zur Synthese und Strukturuntersuchung einer großen

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, N. Haoudi, Dr. D. Mandon, Prof. Dr. J. Fischer  
Institut Le Bel (UMR 7513)  
Université Louis Pasteur  
4, Rue B. Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Fax: (+ 33) 388-41-363  
E-mail: weiss@chimie.u-strasb.fr  
Dr. V. Schünemann, M. Gerdan, Prof. Dr. A. X. Trautwein  
Institut für Physik, Medizinische Universität zu Lübeck  
Lübeck  
Dr. A. Tabard, Prof. Dr. R. Guillard  
LIMSAG (UMR 9953), Université de Bourgogne, Faculté des  
Sciences „Gabriel“  
Dijon (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Dr. A. de Cian (UMR 7513, Université Louis Pasteur) für Ratschläge zur Kristallisation von **1** und Dr. J. Fajer (Brookhaven National Laboratory) für hilfreiche Kommentare. A.X.T. und R.W. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Zahl sterisch überfrachteter Porphyrine.<sup>[1, 2]</sup> Diese Untersuchungen zeigten vor allem, daß Porphyrine konformativ beträchtlich flexibler sind, als ursprünglich vermutet wurde, und daß über Konformationsänderungen viele physikalische und chemische Eigenschaften von Porphyrinen *in vitro* und *in vivo* in ansprechender Weise moduliert werden können.<sup>[3]</sup>

Cheng et al.<sup>[4]</sup> zeigten vor kurzem, daß das Chloroeisen(III)-Derivat des sterisch überfrachteten  $2,3,7,8,12,13,17,18$ -Octaethyl- $5,10,15,20$ -tetraphenylporphyrins (oetpp),  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$  **1**, eine nichtplanare, sattelförmige und etwas gewellte Konformation aufweist. Aufgrund der Ringverzerrung hat diese Verbindung magnetische Eigenschaften, die einem quantenmechanischen Spinnmischzustand mit  $S = 5/2,3/2$  entsprechen. Sie weist im Festkörper bei  $300\text{ K}$  ein effektives magnetisches Moment von  $5.2\text{ }\mu_{\text{B}}$  und in einer gefrorenen 2-Methyltetrahydrofuran(2-MeTHF)-Lösung bei  $77\text{ K}$  einen aus dem EPR-Spektrum ermittelten  $g_{\perp}$ -Wert von  $5.2$  auf. Nach dem Modell von Maltempo entspricht ein  $g_{\perp}$ -Wert von  $5.2$  einem Spinzustand  $S = 5/2$  mit einem beigemischten  $S = 3/2$ -Spinanteil von etwa  $40\%$ .<sup>[5, 6]</sup>

Einige Eisen(III)-Komplexe mit nichtsattelförmigen Porphyrinen, deren Spinzustand als  $5/2,3/2$ -Mischung betrachtet werden kann, sind bereits bekannt.<sup>[7–9]</sup> Ein gut dokumentierter Fall ist  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{ClO}_4$  ( $\text{tpp} = 5,10,15,20$ -Tetraphenylporphyrin-Dianion).<sup>[8]</sup> Die Tatsache, daß die Spinzustände von Eisen(III)-Porphyrinen (high-spin,  $S = 5/2$ ; low-spin,  $S = 1/2$ ; gemischter Spin,  $S = 5/2,3/2$ ) sich als Reaktion auf leicht veränderte Bedingungen ändern können und in Abhängigkeit von einem oder mehreren axialen Liganden und der Geometrie der Umgebung des Eisenzentrums nahezu entartet sein können, ist seit langem bekannt.<sup>[10–12]</sup> Fünffach koordinierte Eisen(III)-Komplexe, die einen starken quantenmechanischen Spinnmischzustand ( $S = 5/2,3/2$ ) zeigen, weisen typischerweise große Mößbauer-Quadrupolaufspaltungen auf, die über den gesamten Temperaturbereich nahezu unverändert bleiben.<sup>[13–15]</sup> Das Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der von uns synthetisierten Verbindung  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$  **1** enthielt im Nullfeld bei  $280\text{ K}$  ein gut ausgeprägtes Quadrupoldublett, das trotz Asymmetrie aufgrund von Relaxationseffekten eine Isomerenverschiebung  $\delta = 0.35\text{ mm s}^{-1}$  und eine Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  von nur  $0.95\text{ mm s}^{-1}$  aufwies. Dies ist mit einer ausgeprägten Spinnmischung nicht konsistent. Wir untersuchten daher die Kristallstruktur und die  $^1\text{H-NMR}$ -, Mößbauer- und EPR-spektroskopischen sowie die magnetischen Eigenschaften von  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$  **1** und berichten hier über unsere Ergebnisse.

Eine Strukturanalyse der von uns synthetisierten Verbindung **1** ergibt zwar das Vorliegen einer nichtplanaren, sattelförmigen und leicht gewellten Konformation, ähnlich den von Cheng et al.<sup>[4]</sup> berichteten Ergebnissen, allerdings fanden wir für **1** einen quantenmechanischen Spinnmischzustand mit einem Beitrag des  $S = 3/2$ -Zustands von  $10\%$  oder weniger – im Unterschied zu dem von Cheng et al. bei der Untersuchung von  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$  hierfür angegebenen Wert von  $40\%$ .

**1** wurde nach Literaturvorschriften hergestellt.<sup>[16]</sup> Die Verbindung wurde durch UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert: UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon \times 10^{-3}) = 397.5$  (40.5), 444.5 (37.3), 574 nm (6.1); MS