

Abb. 2. Relative Änderungen der Lage der ^{31}P -NMR-Signale von Diethylphosphat (Gast) bei steigender Rezeptor(Wirt)-Konzentration von **2** (●) und **5** (○) in CD_3CN .

die Effizienz der Rezeptoren bei der Beschleunigung der Phosphorylgruppenübertragung. Die kinetischen Experimente wurden mit einem großen Überschuß an Rezeptor bezüglich des Phosphorsäurediesters durchgeführt. Unter diesen Bedingungen bindet der Bis(guanidinium)-Rezeptor nur ein Substratmolekül (Schema 1, B).

Durch die Kombination von zwei für die Katalyse wesentlichen Elementen in einem synthetischen Rezeptor wurde ein wichtiger Schritt in Richtung auf die Entwicklung künstlicher Nucleasen getan. So können Bis(guanidinium)-Rezeptoren die Geschwindigkeit einer Phosphorylgruppenübertragung erheblich erhöhen, wenn sie eine intramolekulare basische Gruppe enthalten und die elektrostatische Komplementarität von Rezeptorbindungsstelle und trigonal-bipyramidalem Intermediat gewährleistet ist.

Experimentelles

Die intramolekularen Umesterungen von HPNPP wurden photometrisch anhand der Absorption des freigesetzten 4-Nitrophenols bei 324 nm verfolgt. Alle Rezeptoren wurden als Tetraphenylboratsalze eingesetzt. Die Reaktionen wurden in CH_3CN unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung mit HPNPP-Anfangskonzentrationen von $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ sowie mit dem Rezeptor (3–30 mM) und gegebenenfalls Lutidin (12.5 mM) im Überschuß durchgeführt. In einem typischen kinetischen Experiment wurde eine Küvette mit 2 mL einer Lösung des Rezeptors (5 mM) in CH_3CN und – wenn erforderlich – 50 μL einer 0.5 M Lösung von Lutidin in CH_3CN beschickt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 μL einer 0.01 M Lösung von HPNPP in CH_3CN [29] gestartet. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus mindestens drei Halbwertszeiten über eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung erhalten; für die langsameren Reaktionen wurden sie aus den Anfangsgeschwindigkeiten berechnet. Aus den Steigungen der linearen Auftragsungen der Absorption gegen die Zeit wurden durch Umrechnung in Konzentrationen ($\epsilon = 4500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und bezogen auf die Ausgangskonzentration des Phosphorsäureesters die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung berechnet. Alle kinetischen Experimente wurden wenigstens zweimal durchgeführt und waren innerhalb einer Fehlergrenze von 5% reproduzierbar.

Eingegangen am 29. November 1994,
veränderte Fassung am 21. Februar 1995 [Z 7508]

Stichworte: Enzymmimetica · Guanidine · Umesterungen

- [1] Übersichtsartikel: D. S. Sigman, A. Mazumder, D. M. Perrin, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2295–2316; J. R. Morrow, *Adv. Inorg. Biochem.* **1994**, 9, 41–74; J. Chin, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 145–152; M. W. Göbel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1201–1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1141–1143.
[2] J. Smith, K. Ariga, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 362–364.
[3] Für neuere Beispiele siehe: I. K. Bashkin, E. I. Frolova, U. Sampath, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5981–5982; M. Wall, R. C. Hynes, J. Chin, *Angew.*

- Chem.* **1993**, 105, 1696–1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1633–1635; D. Wahn, R. C. Hynes, J. Chin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1441–1442; B. K. Takasaki, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9337–9338; *ibid.* **1994**, 116, 1121–1122; D. Magda, R. A. Miller, L. Sessler, B. L. Iverson, *ibid.* **1994**, 116, 7439–7440.
[4] C. A. Stein, J. S. Cohen, *Cancer Res.* **1988**, 48, 2659–2668.
[5] E. Uhlmann, A. Peyman, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 543–584.
[6] J. F. Milligan, M. D. Matteucci, J. C. Martin, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 1923–1937.
[7] F. A. Cotton, E. E. Hazen, M. J. Legg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, 76, 2551.
[8] D. J. Weber, A. K. Meeker, A. S. Mildvan, *Biochemistry* **1991**, 30, 6103–6114.
[9] E. H. Serpersu, D. Shortle, A. S. Mildvan, *Biochemistry* **1987**, 26, 1289–1300.
[10] A. S. Mildvan, E. H. Serpersu, *Met. Ions Biol. Syst.* **1989**, 25, 309–334.
[11] R. P. Dixon, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 365–366.
[12] K. Ariga, E. V. Anslyn, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 417–419.
[13] D. M. Kneeland, K. Ariga, V. Lynch, C. Huang, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10042–10055.
[14] R. Gross, J. W. Bats, M. W. Göbel, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 205–210.
[15] P. Schiessl, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 509–511.
[16] F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4493–4496.
[17] A. Galan, E. Pueyo, A. Salmeron, J. de Mendoza, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1827–1830.
[18] B. Dietrich, T. M. Fyles, J. M. Lehn, L. G. Pease, D. L. Fyles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 21, 934–936.
[19] V. Jubian, R. P. Dixon, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1120–1121.
[20] M. W. Göbel, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 217–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 207–209.
[21] R. Gross, G. Dürner, M. W. Göbel, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 49–58.
[22] D. M. Brown, D. A. Usher, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6558–6564.
[23] Für eine Diskussion zur Verwendung von aktivierten Estern siehe F. M. Menger, M. Ladika, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3145–3146.
[24] C. R. Rasmussen, F. J. J. Villani, L. E. Weaner, B. E. Reynolds, A. R. Hood, L. R. Hecker, S. O. Nortey, A. Hanslin, M. J. Costanzo, E. T. Powell, A. J. Molinari, *Synthesis* **1988**, 456–459.
[25] C. R. Rasmussen, F. J. J. Villani, B. E. Reynolds, I. N. Plampin, A. R. Hood, L. R. Hecker, S. O. Nortey, A. Hanslin, M. J. Costanzo, R. M. J. Howse, A. J. Molinari, *Synthesis* **1988**, 460–465.
[26] M. S. Bernatowicz, Y. Wu, G. R. Matsueda, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2497–2502.
[27] L. S. Flatt, V. Lynch, E. V. Anslyn, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2785–2788.
[28] F. Chu, L. S. Flatt, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4194–4204.
[29] [18]Krone-6 (1 Äquiv.) und Wasser ($8 \times 10^{-5} \text{ M}$) wurden der Lösung des Bariumsalzes von HPNPP in CH_3CN zugesetzt, um die Löslichkeit zu erhöhen.

Ein stabiler Aquaeisen(III)-Komplex mit $S = 1$: Struktur und spektroskopische Eigenschaften**

Michael J. Bartos, Christopher Kidwell,
Karl E. Kauffmann, Scott W. Gordon-Wylie,
Terrence J. Collins*, George C. Clark,
Eckard Münck* und Susan T. Weintraub

Wegen der Bedeutung von Eisenzentren für Oxidationen in biologischen Systemen zieht die Chemie von Eisenverbindungen in hohen Oxidationsstufen weiterhin große Aufmerksamkeit auf sich. Wir haben makrocyclische Tetraamide entwickelt, die Verbindungen mit Eisen in hohen Oxidationsstufen stabilisieren;

[*] Prof. T. J. Collins, Prof. E. Münck, M. J. Bartos, C. Kidwell, K. E. Kauffmann, S. W. Gordon-Wylie
Department of Chemistry, Carnegie Mellon University
4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, PA 15206 (USA)
Telefax: Int. + 412/268-6897

Prof. G. C. Clark
University of Auckland (Neuseeland)
Prof. S. T. Weintraub
University of Texas, Health Science Center at San Antonio (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health [Grant GM 44867 (T. J. C.) und GM 22701 (E. M.)] gefördert.

die wesentlichen Kriterien beim Design dieser Liganden waren ihre Resistenz gegenüber dem oxidativen Abbau und ihre starken Donoreigenschaften^[1]. Mit einem dieser Liganden, (κ^4 -MAC*)⁴⁻, konnten zwei neue Fe^{IV}-Verbindungen hergestellt werden, und zwar ein fünffach koordinierter High-spin-Komplex ($S = 2$) mit einem zusätzlichen axialen Chloroliganden^[2] sowie ein sechsfach koordinierter Komplex ($S = 1$) mit zwei axialen Isocyanidliganden^[3]. Wir wollten nun hochoxidierte Eisenkomplexe mit biologisch relevanten Sauerstoffliganden synthetisieren und berichten hier über einen Eisenkomplex mit einem biologisch wichtigen Aqualiganden. Dieser fünffach koordinierte Aquakomplex **1** wird durch Oxidation des identisch koordinierten Eisenkomplexes **2** mit Spin $S = 3/2$ erhalten. Wir können zeigen, daß die Oxidation am Liganden erfolgt, was an die Häm-Redoxchemie erinnert^[4] und auf eine neue Quelle von stabilen, nichtporphyrinartigen Eisenverbindungen in hohen Oxidationsstufen^[5] hinweist.

Verbindung **2** wurde durch Metall-Insertionsverfahren, die für Komplexe der makrocyclischen Tetraamide entwickelt wurden, synthetisiert^[1]. Komplex **2** wurde zwar nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, seine Mößbauer- und ESR-spektroskopischen Daten sind jedoch denen der strukturell charakterisierten Verbindung **3**, die anstelle der Methoxygruppen in **2** Chlorsubstituenten am aromatischen Ring auf-

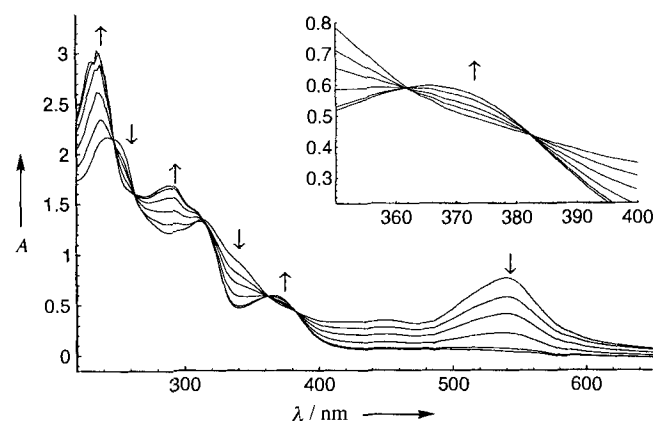


Abb. 1. UV/Vis-Spektren, die die Einelektronenreduktion von **1** mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ in Wasser zeigen. Die Konzentration von **1** [λ_{max} (e): 539 (9240)] nimmt bei Zugabe von fünf Aliquoten $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (0.2 Äquivalente pro Aliquot) ab und führt zum Spektrum von reinem **2** [366 (6740)].

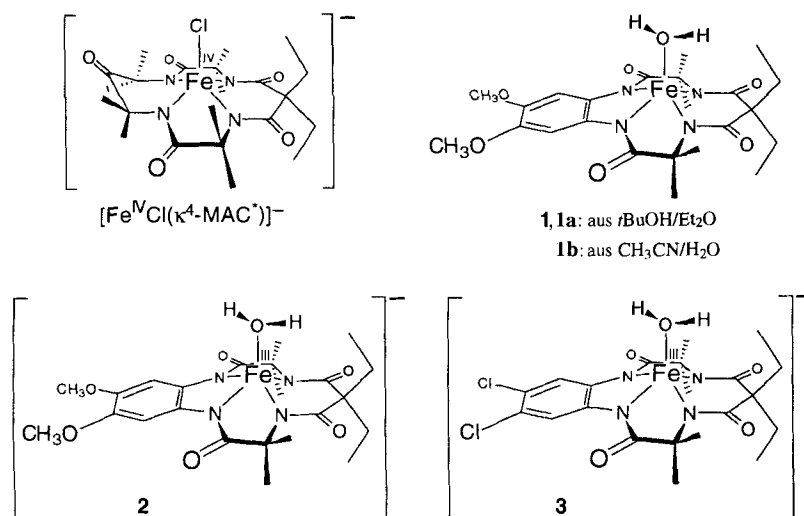
sp^3 -Hybridisierung abzuweichen. Trotz der großen experimentellen Ungenauigkeit der ermittelten O-H-Abstände erkennt man einen langen O-H-Abstand (O7-HO7B 0.92(6) Å) mit einer starken Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoffatom des Amidoliganden eines benachbarten Anions (HO7B...O2 1.86 Å); die zweite, recht isoliert platzierte O-H-Bindung ist kurz (O7-HO7A 0.72(6) Å) und weit von den O-Atomen der Methoxysubstituenten des benachbarten Makrocyclus im Komplexdimer aus zwei Molekülen **1a** entfernt (HO7A...O6' 2.47 Å; HO7A...O6' 2.57 Å; Abb. 2 unten). Auch für andere Aquaeisen-Komplexe wurden kurze O-H-Bindungen (<0.8 Å) mit ähnlichen experimentellen Ungenauigkeiten gefunden^[9–11].

Das Mößbauer-Spektrum von kristallinem **2** (Abb. 3A) zeigt ohne äußeres Feld bei 4.2 K ein Dublett mit $\Delta E_Q = 4.19(4) \text{ mm s}^{-1}$ und $\delta_{\text{Fe}} = 0.14(2) \text{ mm s}^{-1}$. Diese Parameter gleichen denen, die für Komplex **3** mit $S = 3/2$ erhalten wurden ($\Delta E_Q = 4.01 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta_{\text{Fe}} = 0.12 \text{ mm s}^{-1}$). Wäßrige Lösungen von **2** (0.1–0.5 mM) ergeben bei 2 K ESR-Spektren mit breiten Banden ($S = 3/2$) mit Signalen bei $g = 4.5$ und 3.3. Der Bereich um $g = 2$ war durch die Signale einer Verunreinigung teilweise verdeckt.

Das Mößbauer-Spektrum von polykristallinem **1a**, das ohne äußeres Feld bei 4.2 K aufgenommen wurde (Abb. 4A), zeigt ein scharfes Dublett mit $\Delta E_Q = 3.97(2) \text{ mm s}^{-1}$ und $\delta_{\text{Fe}} = 0.14(1) \text{ mm s}^{-1}$. Die Komplexe **1a** und **2** weisen bemerkenswerterweise dieselbe Isomerieverschiebung auf. Da die δ -Werte im allgemeinen sehr empfindlich gegenüber der Oxidationsstufe des Metallatoms sind, deutet dieses Ergebnis darauf hin, daß die Oxidation von **2** im wesentlichen am Liganden und nicht am zentralen Metallatom stattfindet. Wir wollen dies im folgenden genauer belegen.

Abbildung 3B zeigt ein Mößbauer-Spektrum von kristallinem **2**, das bei einem äußeren Feld von 8.0 T aufgenommen wurde. Wir haben Spektren, die wir bei 4.2 K und 1.5 K in äußeren Feldern von 2.0, 4.0, 6.0 und 8.0 T aufgenommen haben, mit dem nach Gleichung (a) definierten Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) + S \cdot g \cdot H + S \cdot A \cdot I + I \cdot P \cdot I - g_n \beta_n H \cdot I \quad (\text{a})$$



weist, sehr ähnlich, so daß man **2** und **3** als Strukturanaloga betrachten kann (unveröffentlichte Ergebnisse). Verbindung **1** bildet sich bei der Oxidation von **2** mit Ag⁺-Ionen oder mit $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$. Der Komplex ist schwach wasserlöslich (<0.5 mM) und zeigt eine Einelektronenreduktion mit scharfen isosbestischen Punkten unter Bildung von **2** (Abb. 1). Komplex **2** läßt sich mit $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ wiederum zu **1** oxidieren. Das Cyclovoltammogramm von **2** in Wasser weist eine reversible Oxidationswelle auf (+0.46 V gegen SSCE, glasartige Kohlelektrode, 0.1 M KPF₆). In Abhängigkeit von den Isolierungsbedingungen fällt **1** in unterschiedlichen Kristallformen an. Die Form **1a**, die aus $t\text{BuOH}/\text{Et}_2\text{O}$ isoliert wurde, konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abb. 2). Der durchschnittliche Fe-N-Abstand in **1a** beträgt 1.871 Å. Die vier N-Atome sind nahezu planar angeordnet (die maximale Abweichung von der besten Ebene ist 0.025 Å), wobei das Fe-Atom 0.362 Å oberhalb der N₄-Ebene lokalisiert ist. Der Fe-O(H₂O)-Abstand beträgt 2.068(3) Å. Die Koordinationssphäre des O7-Atoms des Aqualiganden scheint von der idealen

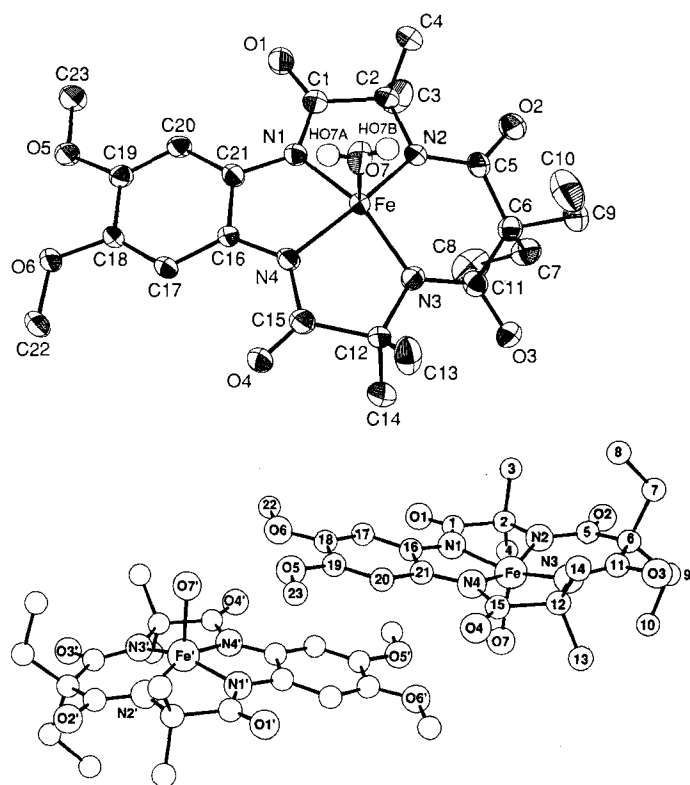


Abb. 2. Struktur von **1a** im Kristall. Oben: Monomer, unten: Dimer. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-N1 1.867(3), Fe-N2 1.887(3), Fe-N3 1.8855(3), Fe-N4 1.875(3), N4-C16 1.374(5), C16-C17 1.419(5), C17-C18 1.368(5), C18-C19 1.441(5), C19-C20 1.367(5), C20-C21 1.416(5), C21-C16 1.436(5), C18-O6 1.338(4), O6-C22 1.463(5), C19-O5 1.352(4), O5-C23 1.421(5); O7-Fe-N4 98.3(1), N1-Fe-N4 81.9(1), N2-Fe-N3 99.2(1), HO7A-O7-HO7B 82.8, HO7A-O7-Fe 132.3, HO7B-O7-Fe 117.4. Die N1-, N3- und N4-Amido-*N*-Liganden sind aus der Planarität verzerrt: Amid_{N1}: $\bar{\tau} = -15^\circ$, $\chi_N = -4^\circ$, $\chi_C = -1^\circ$; Amid_{N2}: $\bar{\tau} = -2^\circ$, $\chi_N = -2^\circ$, $\chi_C = 2^\circ$; Amid_{N3}: $\bar{\tau} = 12^\circ$, $\chi_N = 8^\circ$, $\chi_C = 3^\circ$; Amid_{N4}: $\bar{\tau} = 11^\circ$, $\chi_N = 5^\circ$, $\chi_C = -3^\circ$.

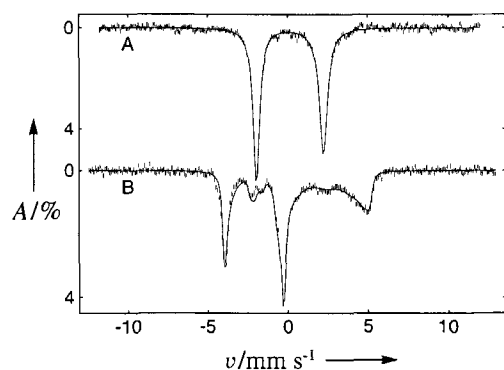


Abb. 3. Mößbauer-Spektren des Fe^{III}-Komplexes **2** mit $S = 3/2$ bei 4.2 K ohne äußeres Feld (A) und bei einem parallelen äußeren Feld von 8.0 T (B). Die durchgezogene Linie in B entspricht einer Simulation nach Gleichung (a), basierend auf den Parametern in Tabelle 1.

(mit $S = 3/2$) analysiert, wobei sich der magnetische Hyperfeintensor A und der Quadrupoltensor P relativ zum Tensor der Nullfeldaufspaltung (ZFS) mit den Euler-Winkeln (α_A , β_A , γ_A) bzw. (α_P , β_P , γ_P) drehen konnten. In Abbildung 3B ist ein typisches simuliertes Spektrum abgebildet, das mit den Parametern aus Tabelle 1 erhalten wurde. In Abbildung 4 sind die Spektren von **1a** für kristallines Pulver (Abb. 4B) und für eine gefrorene wäßrige Lösung (Abb. 4C) bei einem Feld von 8.0 T dargestellt. Diese Spektren sind typisch für Komplexe mit ganz-

Tabelle 1. Mößbauer-Parameter von **1** und **2**.

	D [cm ⁻¹]	E/D	A_x, A_y, A_z [MHz]	β_A [°]	ΔE_Q [mm s ⁻¹]	η	β_F [a] [°]	δ [b] [mm s ⁻¹]
1	+ 9.2	0.10	- 32, - 28, + 11	55	+ 3.72	0.23	65	0.14
2	+ 2 bis + 3	0.04	- 31, - 22, + 11	90	+ 4.29	0.20	90	0.14

[a] Da die ZFS-, *P*- und *A*-Tensoren nahezu axial sind, sind die Spektren in bezug auf die Euler-Winkel α und γ ziemlich unempfindlich. [b] Die Isomerieverschiebung wird relativ zu der von Fe-Metall bei 298 K angegeben.

zahligen Elektronenspin. Wir analysierten eine Reihe von Spektren von gelösten Proben von **1** bei angelegtem äußerem Feld mithilfe von Gleichung (a) für $S = 1$; eine typische Simulation ist in Abbildung 4C (durchgezogene Linie) dargestellt. Der Spinzustand $S = 1$ wurde aufgrund der Magnetisierungsdaten von **1b** (durch Umkristallisieren aus MeCN/H₂O erhalten) ausgewählt. Komplex **1b** weist dieselben Werte von δ_{Fe} und ΔE_Q wie die gelöste Probe, deren Spektrum Abbildung 4C zeigt, auf^[12]. Die von 2–300 K bei Feldern bis zu 5.0 T aufgenommenen Meßdaten belegen, daß oberhalb 50 K μ_{eff} nahezu konstant und ca. $3.0\mu_B$ beträgt, ein Betrag, der dem Spin-only-Wert von 2.83 für ein System mit $S = 1$ recht nahekommt.

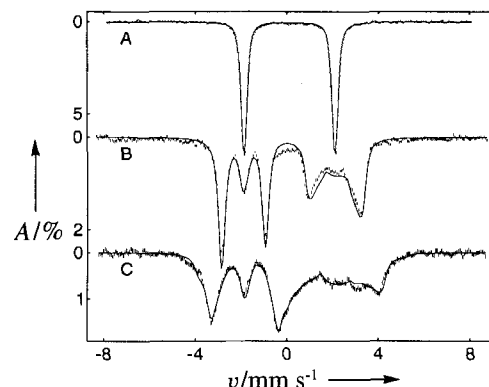


Abb. 4. Mößbauer-Spektren von **1** bei 4.2 K ohne äußeres Feld (A) und bei einem parallelen äußeren Feld von 8.0 T (B und C). Die Spektren A und B wurden für **1a** erhalten. Die durchgezogene Linie in A entspricht einer Kleinste-Fehlerquadrat-Anpassung an ein Dublett mit $\Delta E_Q = 3.97$ mm s⁻¹ und $\delta_{Fe} = 0.14$ mm s⁻¹. Die durchgezogene Linie in B ist eine Spektrumssimulation mit den Parametern in Tabelle 1 unter der Annahme, daß zwei Monomere mit $S_1 = S_2 = 1$ gemäß $H = jS_1 \cdot S_2$ miteinander gekoppelt sind. Das Spektrum in C wurde für eine 0.4 mm wäßrige Lösung von **1** erhalten, das mit ⁵⁷Fe (> 90 %) angereichert ist. Die Probe enthält 10% an **2**; dessen Beitrag wurde simuliert und in die theoretische Kurve miteinbezogen. Die durchgezogene Linie in C ist das Ergebnis der Anpassung nach Gleichung (a) an eine Reihe von Spektren für $S = 1$ -Systeme.

Kristallines **1a** verhält sich bei 4.2 K, selbst in einem äußeren Feld von 8.0 T, wie ein Diamagnet (Abb. 4B). Für $T > 15$ K weisen die Spektren bei 8.0 T jedoch eine paramagnetische Hyperfeinstruktur auf. Dies deutet auf einen intermolekularen Austauschprozeß von paarweise im Kristall wechselwirkenden Molekülen hin. Wir haben die Parameter unserer gelösten Probe von **1a** (Abb. 4B) mit einem Modell für Systeme mit intermolekularem, antiferromagnetischem Austausch zwischen zwei Monomeren mit $S_1 = S_2 = 1$, $H = jS_1 \cdot S_2$ mit $j \approx 20$ cm⁻¹, ausgewertet^[13]. Ähnliche intermolekulare Kopplungen wurden beispielsweise für Porphyrine berichtet^[4]. Betrachtet man die Struktur der paarweise angeordneten Komplexmoleküle in Abbildung 2 unten, so deuten diese Ergebnisse auf einen Austausch

zwischen den aromatischen Ringen, denn bestimmte Einheiten der Sechsringe der Liganden befinden sich im van-der-Waals-Abstand zueinander (C 16-O 5' 3.34, C 16-C 19' 3.49, C 20-C 18' 3.40, C 21-C 18' 3.50 Å).

Die Ähnlichkeit der Parametersätze (Tabelle 1), die für **1** und **2** erhalten werden, ist bemerkenswert. So haben beide Verbindungen nahezu axiale ZFS-Tensoren und ihre *A*- und *P*-Tensoren sind nahezu collinear ausgerichtet. Die *z*-Achsen beider Tensoren sind um $\beta \approx 90^\circ$ für **2** und $\beta \approx 60^\circ$ für **1** gegenüber der *z*-Achse des ZFS-Tensors geneigt. Die auffallende Ähnlichkeit der Fein- und Hyperfeinstrukturparameter von **1** und **2**, im besonderen die identischen δ -Werte, lassen erkennen, daß in beiden Komplexen Fe^{III}-Zentren vorliegen. Dies legt für Komplex **1** nahe, dessen *S* = 1-Zustand mit einer antiferromagnetischen Kopplung ($H = JS_1 \cdot S_R$, $J > 0$) zwischen dem Eisen(III)-Spin mit $S_1 = 3/2$ und einem ligandenzentrierten Radikal mit $S_R = 1/2$ zu beschreiben. In diesem Kopplungsmodell sind die *A*- und *D*-Tensoren des *S* = 1-Systems denen des *S* = 3/2-Systems sehr ähnlich und hängen mit denen des Fe^{III}-Ions durch $A = (5/4)A(\text{Fe}^{\text{III}})$ und $D = (3/2)D(\text{Fe}^{\text{III}})$ zusammen^[14]. Die Struktur von **1a** im Kristall deutet ebenfalls darauf hin, daß die Oxidation vor allem im aromatischen Teil des Makrocyclus stattfindet, und unterstützt die Vorstellung, **1** als einen Fe^{III}-Komplex mit einem ligandenzentrierten Radikal^[15] zu interpretieren. Wäre **1** ein Fe^{IV}-Komplex, so sollten die C_φ-N-Abstände Einfachbindungen entsprechen, das heißt etwa 1.4 Å lang sein^[11]. Die ermittelten C-N-Abstände vom aromatischen Ring zum N1- (1.356 Å) und N4-Atom (1.374 Å) sind jedoch merklich kürzer, was mit dem Vorliegen eines an ein Fe^{III}-Zentrum koordinierten, semichinonartigen Liganden übereinstimmt. Darüber hinaus sind zwei der C-C-Bindungen des aromatischen Rings (C 17-C 18 und C 19-C 20) bedeutend kürzer als die anderen vier. Zudem liegen die Methylgruppen der Methoxysubstituenten in einer Ebene mit den aromatischen Diamideinheiten, was auf Sauerstoff- π -Donorwechselwirkungen hindeutet, die man für einen oxidierten aromatischen Ring erwarten würde. Eine Hückel-Betrachtung (unter Annahme von C_s-Symmetrie) legt nahe, daß die unterschiedlichen Bindungslängen durch das Entfernen eines Elektrons aus einem *A'*-Molekülorbital des Liganden hervorgerufen wird.

Die Hochfeld-Möbbsbauer-Untersuchungen an **1** und **2** sowie die Struktur von **1a** im Kristall beschreiben die elektronische Struktur von **1**. Berücksichtigt man nur die ΔE_Q -, δ - und μ_{eff} -Werte von **1**, so könnte die Verbindung fälschlicherweise als Fe^{IV}-Komplex mit *S* = 1 interpretiert werden. Die Oxidation von **2** zu **1** unterscheidet sich grundsätzlich von der des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\kappa^4\text{-MAC}^*)]^{2-}$, ein Tetraamidkomplex ohne aromatischen Ring im Makrocyclus^[12]. Dieser wird unter Bildung eines High-spin-Fe^{IV}-Komplexes am Metall oxidiert. Mit zwei axialen *tert*-Butylisocyaniden stabilisiert der $(\kappa^4\text{-MAC}^*)^{4-}$ -Ligand einen Komplex mit einem *S* = 1-Zustand und einem Fe^{IV}-Ion ($\delta_{\text{Fe}} = -0.04 \text{ mm s}^{-1}$)^[3]. Der Spinzustand hängt somit auch von den axialen Liganden ab. Je nach Wahl der Liganden kann der Ort der Oxidation am zentralen Metallatom gehalten oder aber auf Ligandeneinheiten, deren Elektronen delokalisiert sind und die in engem Kontakt zum Metallatom sind, übertragen werden. Wir wollen vor allem den Einfluß elektronischer Strukturdetails auf die Reaktivität verstehen und untersuchen gegenwärtig die Deprotonierung von **1**, um stabile Hydroxo- und Oxoeisen-Komplexe in hohen Oxidationsstufen zu erhalten.

Experimentelles

2: $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\kappa^4\text{-L})]$ (L = Tetraamidoligand von **1** und **2**), nach Standardvorschriften hergestellt^[16], (500 mg, 0.6 mmol) wurde in 40 mL entionisiertem H₂O gelöst, die Mischung danach filtriert. PPh₄Cl in H₂O (1.2 g, 3.2 mmol, 10 mL)

wurde zugegeben, die Lösung 24 h gerührt, der entstehende burgunderfarbene Niederschlag gesammelt und mit entionisiertem Wasser gewaschen (2 × 10 mL). Ausbeute: 255 mg (50%). IR (Nujol): 1610 ($\nu(\text{CO})$ Amid), 1562 ($\nu(\text{CO})$ Amid), 1546 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$ Amid). Getrennte Analysen für drei Proben ergaben gute, reproduzierbare Daten für C₄₇H₄₂N₄FeO₇ · H₂O: ber.: C 63.44, H 6.12, N 6.30; gef.: C 63.28, H 6.00, N 6.25. ESI-MS: $[\text{Ph}_4\text{P}]_2$ in CH₃CN: *m/z* 514 $[\text{2} - \text{H}_2\text{O}]$ (Hauptsignal), 573 $[\text{2} + \text{CH}_3\text{CN}]$.

1: $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\kappa^4\text{-L})]$ (600 mg, 0.7 mmol) wurde in 20 mL entionisiertem Wasser gelöst. AgBF₄ (720 mg, 3.7 mmol in 5 mL H₂O) wurde zugegeben, die Mischung 3 h gerührt, und nach dem Absitzen des Feststoffs wurde er mit 20 mL CH₃CN extrahiert. Die Lösung wurde über Celite gefiltert, 10 mL Wasser zugegeben, CH₃CN im Vakuum entfernt, wobei man einen violetten, kristallinen Feststoff erhielt, den man absitzen ließ (160 mg, 0.3 mmol, 43% Ausbeute). **1** wurde chromatographiert (Kieselgel, Davison Chemical, CH₂Cl₂, 10 cm hoch, 1.5 cm breit, 7.5% MeOH in CH₂Cl₂, 200 mL), das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der erhaltene violette Feststoff führt nach dem Umkristallisieren in CH₃CN/H₂O zu **1b**. IR (Nujol): 3667 (scharf), 3332 (br.), 3175 (br.) $\nu(\text{OH})$ H₂O, 1680, 1599, 1578, 1542 cm^{-1} $\nu(\text{CO})$ Amid. Elementaranalyse für C₂₃H₃₂N₄FeO₇ · H₂O: ber.: C 50.19, H 6.23, N 10.18; gef.: C 50.33, H 6.20, N 10.18.

1a · **0.4**(C₂H₅)₂O: Kristalle von **1b** · **0.4**(C₂H₅)₂O durch Umkristallisieren von **1b** in *tert*-Butylalkohol/Ether. IR (Nujol): 3525 (scharf), 3365 (br.) $\nu(\text{OH})$ H₂O, 1688, 1673, 1599, 1582, 1580, 1540 cm^{-1} $\nu(\text{CO})$ Amid. Kristallstrukturanalyse: tetragonal, Raumgruppe *I*₄/a, *a* = 35.697(8), *c* = 10.052(3) Å, *V* = 3775(3) Å³, *Z* = 16, *T* = -100 °C, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.17 g cm⁻³, $\rho_{\text{gef.}}$ = 1.20(1) g cm⁻³, μ = 5.32 cm⁻¹, Mo α_K -Strahlung (λ = 0.71069 Å), Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, 6144 unabhängige Reflexe ($2^\circ < 2\theta < 56^\circ$). Die Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Karte lokalisiert. Methylwasserstoffe wurden als starre Rotoren verfeinert, alle anderen Wasserstoffatome, einschließlich denen des koordinierten Wassers, wurden einzeln verfeinert. Der untersuchte Kristall enthielt ein schlecht aufgelöstes Diethylethermolekül aus dem Lösungsmittel, dem nur eine raumfüllende Funktion zukommt. Sein Aufenthalt verfeinerte sich auf 0.40. Die Verfeinerung konvergierte für 4434 beobachtete Reflexe [*I* > 3 σ (*I*)] mit *R*₁(bezogen auf *F*) = 0.058. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 9. Januar 1995 [Z 7612]

Stichworte: Eisenverbindungen · Elektronenstruktur · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Makrocyclen · Oxidationen

- [1] T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 279, zit. Lit.
- [2] K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6746.
- [3] T. J. Collins, B. G. Fox, Z. G. Hu, K. L. Kostka, E. Münck, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8724.
- [4] C. E. Schulz, H. Song, Y. J. Lee, J. U. Mondal, K. Mohanrao, C. A. Reed, F. A. Walker, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7196, zit. Lit.
- [5] E. Vogel, S. Will, A. Schulze-Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 731, zit. Lit.
- [6] J. D. Dunitz, F. K. Winkler, *J. Mol. Biol.* **1971**, 59, 169.
- [7] J. D. Dunitz, F. K. Winkler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 251.
- [8] T. J. Collins, R. J. Coots, T. T. Furutani, J. T. Keech, G. T. Peake, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5333.
- [9] W. R. Scheidt, I. A. Cohen, M. E. Kastner, *Biochemistry* **1979**, 18, 3546.
- [10] E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 501, 131.
- [11] P. Garg, R. Chikate, P. Subhash, J.-M. Savariault, P. de Loth, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3315.
- [12] Da Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem axialen Aqualiganden und den benachbarten Komplex-Ionen in **1a** vorliegen, ist es nicht überraschend, daß der ΔE_Q -Wert der gelösten Probe von **1a** sich leicht von dem von kristallinem **1a** unterscheidet.
- [13] Möbbsbauer-Untersuchungen an polykristallinem **1b** wiesen ebenfalls Dimerwechselwirkungen nach. Diese Wechselwirkungen sind jedoch viel schwächer ($j \approx 3 \text{ cm}^{-1}$) als die in **1a**. Rechnungen zeigen, daß μ_{eff} für $j \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ und $D \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ unabhängig von *D* und *j* für $T \geq 50 \text{ K}$ ist. Deshalb haben wir für die Magnetisierungsuntersuchungen **1b** statt **1a** gewählt.
- [14] A. Bencini, D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**, siehe Tabelle 3.3.
- [15] Obwohl eine Austauschkopplung plausibel erscheint, müssen noch mehr Informationen für die beste Beschreibung der elektronischen Struktur gesammelt werden. Für $J < 300 \text{ cm}^{-1}$ sind Magnetisierungsuntersuchungen oberhalb von 200 K empfindlich gegenüber der Besetzung eines *S* = 2-Spinzustands. Während unsere vorläufigen Daten auf die Anwesenheit eines solchen Zustands schließen lassen, sind die Proben noch nicht genügend rein, um eine definitive Aussage treffen zu können.
- [16] T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8419.