

- [4] W. Steglich, G. Höfle, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569.
[5] H. G. Schmelzer, R. M. Mafot, J. Sanders, W. E. Slack, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 483.
[6] E. Guibé-Jampel, M. Waksman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 267.
[7] E. Guibé-Jampel, M. Waksman, *Synthesis* **1977**, 772.
[8] Kalium-*tert*-butylcarbonat wurde wie das analoge Kaliummethylcarbonat und -ethylcarbonat synthetisiert: W. Behrendt, G. Gattow, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *397*, 237.
[9] A. Könnecke, L. Grehn, U. Ragnarsson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2697.
[10] D. S. Kemp, T. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5729.
[11] K. Takeda, A. Akiyama, H. Nakamura, S. Takizawa, Y. Mizuno, H. Takayagai, Y. Harigaya, *Synthesis* **1994**, 1063.
[12] L. Grehn, U. Ragnarsson, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 510.
[13] C. S. Dean, D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1180.

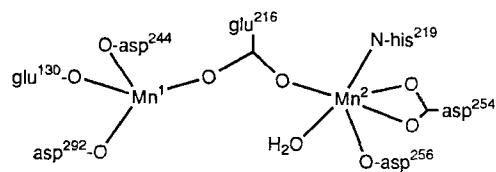
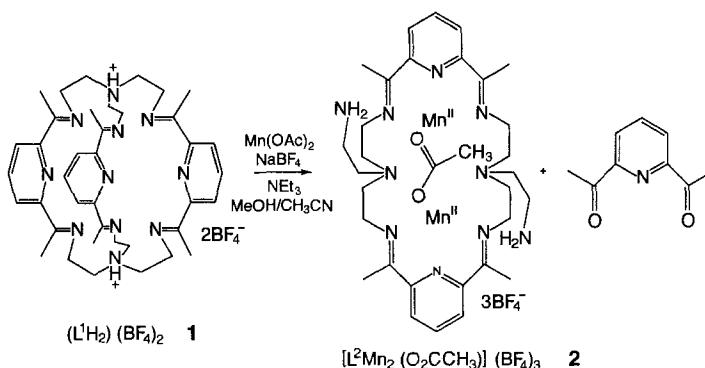


Abb. 1. Das manganhaltige aktive Zentrum der d-Xylose-Isomerase aus *Arthrobacter* Stamm B3728.

nelt dem in Abbildung 1 gezeigten sehr^[3e]. Das zweikernige aktive Zentrum in der d-Xylose-Isomerase aus *Streptomyces rubiginosus* weist ebenfalls eine einzige Glutamatobrücke auf, die hier zwei Manganatome im Abstand von 4.9 Å miteinander verbindet^[3f]. Die Manganatome sind beide sechsfach koordiniert: Mn¹ bindet an Glu-217, Glu-181, Asp-245, Asp-282 und zwei Wassermoleküle, Mn² an Glu-217, Asp-255, Asp-257, His-220 (zweimal) und ein Wassermolekül. Ein gemeinsames Merkmal dieser aktiven Zentren ist die einzelne Glutamatobrücke; soweit wir wissen, ist eine solche einfache Carboxylatoverbrückung bisher nicht in Modellverbindungen simuliert worden. Wir berichten nun über die Isolierung und Charakterisierung eines zweikernigen Mangan(II)-Komplexes, der nur eine einzelne Carboxylatobrücke enthält. Dieser Komplex kann mit seinen strukturellen und physikochemischen Merkmalen als Modell für das aktive Zentrum in d-Xylose-Isomerasen betrachtet werden.

Aus dem zweifach protonierten Schiff-Base-Kryptat ($L^1H_2(BF_4)_2$) **1**^[4] und Mangan(II)-acetat in Methanol/Acetonitril (1/1) entsteht unter Zusatz von Natriumtetrafluoroborat und Triethylamin der Komplex **2** in 20% Ausbeute^[5]. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril/Ethanol erhält man $2 \cdot CH_3CN \cdot 0.5CH_3CH_2OH$ in Form orangefarbener Kristalle.



Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß eine Ringöffnung des Schiff-Base-Kryptanden eingetreten ist, die zu einem carbonylatoüberbrückten, zweikernigen Mangan(II)-Komplex des zweiarmigen Tetraimin-Schiff-Base-Makrocyclus L^2 geführt hat (Abb. 2)^[6]. Das makrocyclische Trikation enthält zwei Mangan(II)-Zentren, die beide durch jeweils fünf Stickstoffatome koordiniert sind – die drei einer der Pyridindicarbin-Einheiten, eines der tertiären Amino- und eines der Aminoethan-Stickstoffatome. Die beiden Manganatome sind auf diese Weise an den entgegengesetzten Enden des 24gliedrigen Makrocyclus lokalisiert, der eine halboffene, Ziehharmonika-ähnliche Konformation einnimmt. Der Metall-Metall-Abstand von 4.82 Å in **2** ist mit dem Abstand von 4.9 Å vergleichbar, der bei der d-Xylose-Isomerase aus *Streptomyces rubiginosus* ermittelt wurde^[3f]. Die Metallatome in **2** sind durch einen Acetatliganden in ungewöhnlicher Weise „syn-anti“ verbrückt. Dieser Bindungsmodus

Ein zweikerniger (μ -Carboxylato)mangan(II)-Komplex mit einem makrocyclischen Liganden, ein strukturelles Modell für manganhaltige aktive Zentren in natürlichen Systemen**

Harry Adams, Neil A. Bailey, Noele Debaecker, David E. Fenton*, Wakako Kanda, Jean-Marc Latour*, Hisashi Okawa und Hiroshi Sakiyama

Aktive Zentren, die zwei Manganatome enthalten, wurden unlängst mit den Redox- oder Hydrolysefunktionen einer wachsenden Zahl von Proteinen in Zusammenhang gebracht, so beispielsweise der Katalasen (H_2O_2 -Disproportionierung)^[1], der Arginase (L-Arginin-Hydrolase)^[2] und der Xylose-Isomerasen (Isomerisierung von β -Hydroxyaldehyden zu β -Oxoalkoholen, z.B. von Glucose zu Fructose)^[3].

Die d-Xylose-Isomerase katalysiert die Isomerisierung der Aldose Xylose zur Ketose Xylulose, den zweiten Schritt der Nutzung von d-(+)-Xylose als Nahrungsquelle durch Bakterien^[3a]. Zwei Metallatome (Mg^{II} , Mn^{II} oder Co^{II}) sind dazu im aktiven Zentrum erforderlich^[3b]. Die Hauptcharakteristika derartiger aktiver Zentren zeigen sich deutlich in der Struktur der d-Xylose-Isomerase aus *Arthrobacter* Stamm B3728^[3d] (Abb. 1): Eines der Manganatome ist oktaedrisch, das zweite vierfach koordiniert; an diesem Manganatom sind zwei Koordinationsstellen frei, die von Wassermolekülen oder vom eintretenden Substrat besetzt werden können. Die Manganatome sind nur über einen Glutamatrest miteinander verknüpft.

Von zwei weiteren d-Xylose-Isomerasen sind die Strukturen aufgeklärt worden. Das aktive Zentrum dieses Enzyms aus *Actinoplanes missouriensis*, mit Mg^{II} , Co^{II} oder Mn^{II} als Metall, äh-

[*] Prof. D. E. Fenton, H. Adams, Dr. N. A. Bailey
Department of Chemistry, Dainton Building
The University of Sheffield
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)
Telefax: Int. +1142/738673

Dr. J.-M. Latour, Dr. N. Debaecker
Laboratoires DRFMC/SESM
Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
F-85X 38041 Grenoble Cedex (Frankreich)

Dr. W. Kanda
Faculty of Education, Wakayama University (Japan)

Prof. H. Okawa, Dr. H. Sakiyama
Department of Chemistry, Faculty of Science
Kyushu University (Japan)

[**] Wir danken dem Science and Engineering Research Council (SERC) und der Royal Society für Gelder zum Erwerb des Diffraktometers. W. Kanda dankt der Wakayama University für die Freistellung und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur für Unterstützung.

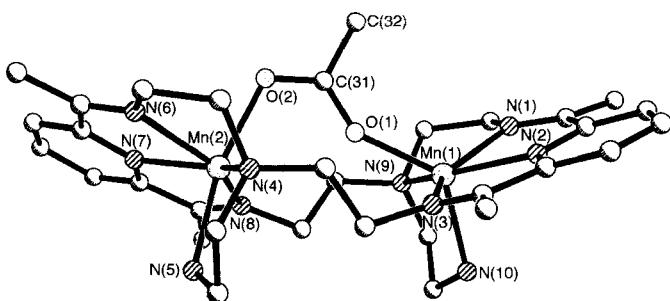


Abb. 2. Die Struktur des Kations in **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mn(1)-Mn(2) 4.82, Mn(1)-O(1) 2.10, Mn(1)-N(1) 2.29, Mn(1)-N(2) 2.26, Mn(1)-N(3) 2.35, Mn(1)-N(9) 2.47, Mn(1)-N(10) 2.54, Mn(2)-O(2) 2.16, Mn(2)-N(4) 2.40, Mn(2)-N(5) 2.28, Mn(2)-N(6) 2.30, Mn(2)-N(7) 2.28, Mn(2)-N(8) 2.36. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mn(1)-O(1)-C(31) 145.7, Mn(2)-O(2)-C(31) 116.2, O(1)-C(31)-O(2) 122.1, O(2)-C(31)-C(32) 117.5, O(1)-C(31)-C(32) 120.3.

ist für das Anion relativ selten; er bewirkt einen gegenüber anderen Arten der Carboxylatoverbrückung vergrößerten Metall-Metall-Abstand. Dies war bereits von zwei Komplexen bekannt, deren zwei Mn^{II}-Zentren durch zwei *syn-anti*-verbrückende Carboxylat-Ionen miteinander verbunden sind – [Mn₂(OAc)₂(bpy)₄](ClO₄)₂^[7] und [Mn₂(OAc)₂(bpen)₂](ClO₄)₂ (bpen = *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin)^[8]. Die Abstände zwischen den Metallatomen in diesen beiden Komplexen betragen 4.58 bzw. 4.29 Å. Häufiger sind zweikernige, acetatoverbrückte Verbindungen synthetisiert worden, in denen zusätzlich eine M-O-M-Brücke vorhanden ist^[9]. Diese weisen eine *syn-syn*-Verbrückung durch das Acetat und einen Abstand zwischen den Metallatomen von ca. 3.5 Å auf. Fehlt die einatomige Brücke, so scheint jeglicher sterische Zwang aufgehoben zu sein, der dem System eine *syn-syn*-Brücke aufzwingt, und die sterisch weniger anspruchsvolle *syn-anti*-Konfiguration resultiert. In einem Mn^{III}₂-Komplex, der Salen als Liganden und eine einzelne Carboxylatobrücke enthält^[10], wurde ein Abstand von 5.6 Å zwischen den Metallatomen gefunden – im Vergleich zu nur 4.82 Å in **2**.

Abbildung 3 veranschaulicht die Abhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität der Verbindung **2** von $1/T$ bei zwei extremen magnetischen Flußdichten (0.5 und 5 Tesla)^[11]. Der Kurvenverlauf entspricht nur bei Temperaturen oberhalb von 10 K linearem Curie-Verhalten, eine schwache Austauschwechselwirkung ist also vorhanden. Bei niedriger Temperatur besteht eine leichte Feldabhängigkeit, was darauf hinweist, daß Null-

feldeffekte, wenn auch kleine, auftreten. Dieses Verhalten ist mit dem gleichzeitigen Auftreten einer schwachen Austauschwechselwirkung und eines kleinen Nullfeldeffekts völlig vereinbar. Die Daten lassen sich mit einem Hamilton-Operator^[12] beschreiben, der sowohl die Austauschkopplung J als auch die anisotrope Zeeman-Wechselwirkung (Nullfeld-Aufspaltungsparameter D und E) von zwei identischen Ionen mit Spin 5/2 berücksichtigt. Die durchgezogenen Linien in der Abbildung entsprechen den theoretischen Werten – der besten Anpassung an die experimentellen Werte –, die mit den folgenden Parametern erhalten wurden: $g_x = 2.07$, $g_y = 1.96$, $g_z = 2.02$, $J = -0.37 \text{ cm}^{-1}$. Für $-0.1 \text{ cm}^{-1} < D < 0.1 \text{ cm}^{-1}$ und $E \neq 0$ waren die Anpassungen jeweils etwa gleich gut. Das bedeutet, daß nur das Austauschintegral J mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnte, nicht dagegen die Nullfeld-Aufspaltungen. Das ist nicht allzu überraschend, weil D -Werte, die über EPR-Experimente abgeschätzt wurden, bis zu mehrere hundertstel Wellenzahlen erreichen. Man beachte die Schwäche der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung, die durch die verbrückende Acetatgruppe vermittelt wird.

Abbildung 4 zeigt zwei EPR-Spektren von **2**. Das in einem Toluol/Acetonitril-Glas bei ca. 4 K erhaltene^[13] besteht aus einer breiten, bei $g = 1.96$ zentrierten Linie, flankiert von einigen

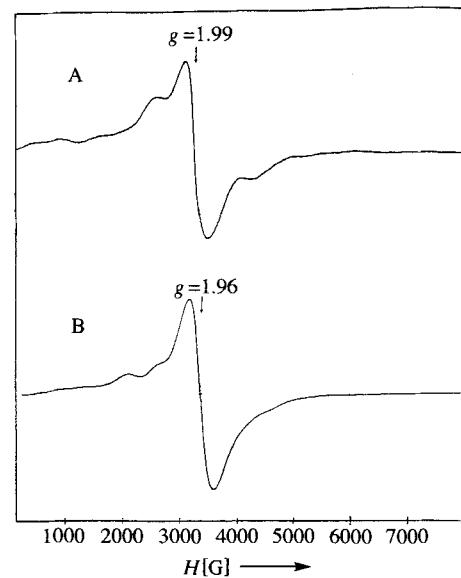


Abb. 4. X-Band-EPR-Spektrum von **2** im Festkörper (A) und in einem Toluol/Acetonitril(1/1)-Glas (B) bei 4 K. Betriebsbedingungen: Mikrowellenleistung 0.5 mW, Modulationsamplitude 1 G, Verstärkung 5000 (A) und 2000 (B), Zeitkonstante 0.128 s.

Signalen sowohl bei niedrigerem als auch bei höherem Feld. Nach Khangulov et al.^[14] sind derartige Spektren für schwach koppelnde Mangan(II)-Derivate üblich; sie resultieren aus der Überlagerung von Spektren der verschiedenen angeregten Spinzustände ($s = 1-5$) des Mangan(II)-Paars, moduliert durch eine Boltzmann-Verteilung. Bei Dimanganoproteinen und -komplexen mit Austauschwechselwirkungen von einigen Wellenzahlen dominiert der erste angeregte Zustand – mit einer geringen Beteiligung durch den zweiten. Im vorliegenden Fall dagegen ist die Situation wegen der sehr kleinen Austauschkopplung ($J = -0.37 \text{ cm}^{-1}$) komplizierter, da mehr Zustände beteiligt sein können; das läßt sich an ihren Populationen p ablesen ($s = 0, p = 0.3989$; $s = 1, p = 0.3057$; $s = 2, p = 0.1795$; $s = 3, p = 0.0808$; $s = 4, p = 0.0278$; $s = 5, p = 0.0073$). Trotzdem

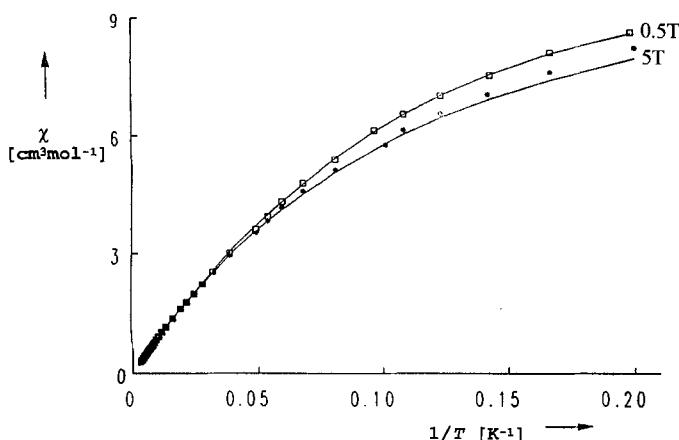


Abb. 3. Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **2** von der inversen Temperatur bei zwei extremen magnetischen Flußdichten; die durchgezogenen Linien entsprechen berechneten Werten.

können die Beiträge des ersten und des zweiten angeregten Zustands eindeutig im Spektrum identifiziert werden. Bemerkenswerterweise ähnelt das Spektrum, das in Lösung aufgenommen wurde (Abb. 4B), sehr demjenigen einer polykristallinen Probe (Abb. 4A). Dieser Befund ist ein starker Hinweis darauf, daß der Komplex die Acetatobrücke in Lösung behält. Daher kann der Komplex **2** als strukturelles Modell für das metallhaltige Zentrum in D-Xylose-Isomerasen angesehen werden.

Eingegangen am 7. Juli 1995 [Z 8182]

Stichworte: Enzymmodelle · Komplexe mit Stickstoffliganden · Manganverbindungen · D-Xylose-Isomerase

- [1] a) Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 6015–6019; b) W. F. Beyer, I. Fridovich, *Biochemistry* **1985**, *24*, 6460–6467; c) S. V. Khangulov, V. V. Barynin, N. V. Voevodskaya, A. I. Grebenko, *Biochem. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 305–310; d) G. Schimpff-Weiland, H. Follman, G. Auling, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1981**, *102*, 1276–1282; e) V. V. Barynin, A. A. Vagin, V. R. Melik-Adamyan, A. I. Grebenko, S. V. Khangulov, A. N. Popov, M. E. Andrianova, A. Vainshtein, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1986**, *228*, 877–880; f) M. Zheng, S. V. Khangulov, G. C. Dismukes, V. V. Barynin, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *51*, 510; g) G. S. Waldo, S. Yu, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5869–5870.
- [2] R. S. Reczkowski, D. E. Ash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10992–10994.
- [3] a) R. M. Hochster, R. W. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3284–3285; b) T. K. Kasumi, L. Hayashi, N. Tsumura, *Agric. Biol. Chem.* **1982**, *46*, 21–30; c) H. L. Carroll, J. P. Glusker, V. Burger, F. Manfre, D. Tritsch, J. F. Bieuman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 4440–4444; d) C. A. Collyer, K. Henrick, D. M. Blow, *J. Mol. Biol.* **1990**, *212*, 211–235; e) J. Jenkins, J. Janin, F. Rey, M. Chiadmi, H. Vantilburgh, I. Lasters, M. Demaeyer, D. Vanbelle, S. J. Wodak, S. M. Lauwereij, P. Stanssens, N. T. Mrabet, J. Nauwaert, G. Matthysse, A. M. Lambrechts, *Biochemistry* **1992**, *31*, 5449–5458; f) M. Whitlow, A. J. Howard, B. C. Finzel, T. L. Foulos, E. Winborne, G. L. Gilliland, *Proteins* **1991**, *9*, 153–173; g) A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5469–5480.
- [4] H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, C. Fukuhara, M. Kanesato, *Supramol. Chem.* **1993**, *2*, 325–330.
- [5] Mikroanalytische Daten: ber. für $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: C 40.41, H 5.33, N 14.81%; gef.: C 40.49, H 5.36, N 14.83%. Das Signal mit der höchsten Masse im FAB(Fast-Atom-Bombardment)-Massenspektrum tritt bei m/z 889 auf; es entspricht dem Ion $[\text{L}^2\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{BF}_4)]^+$, das auf eine Ringöffnung hinweist. Weitere Signale erscheinen bei m/z 821 $[\text{L}^2\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{BF}_4)]^+$, 802 $[\text{L}^2\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{BF}_4)]^+$ und 734 $[\text{L}^2\text{Mn}_2(\text{OCCH}_3)\text{F}]^+$. Es wurden keine Signale von Ionen beobachtet, die den intakten Schiff-Base-Kryptanden L^1 enthalten.
- [6] Kristallstrukturdaten für $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Summenformel $\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{B}_3\text{I}_{12}\text{Mn}_2\text{N}_1\text{O}_{2.5}$, $M = 1040.2$, orangefarbene Kristalle aus Acetonitril/Ethanol, Kristallgröße 0.60 × 0.40 × 0.2 mm): monoklin, $a = 11.883(14)$, $b = 15.731(8)$, $c = 26.148(13)$ Å, $\beta = 101.90(7)$ °, $V = 4783(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.455 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/n$ (eine Nichtstandard-Aufstellung von $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , Nr. 14)), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.620 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2140$. Die Reflexe wurden bei Raumtemperatur über einen Bereich von $3.5 < 2\theta < 45^\circ$ mit einem Nicolet-R3-Diffraktometer nach der ω -Abtastmethode gesammelt. Für die 3601 unabhängigen Reflexe (von 6649 gemessenen), für die $|F|/\sigma(|F|) > 3.0$ galt, wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen (minimales und maximales Durchlässigkeitskoeffizient 0.568 bzw. 0.622) durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Bei der Verfeinerung wurden die Wasserstoffatome in berechneten Positionen berücksichtigt (Riding-Modell). Die Struktur wurde bis zu $R = 0.0817$ ($R_w = 0.0795$, 580 Parameter, mittleres δ/σ 0.004, maximales δ/σ 0.039) verfeinert, wobei die thermische Anisotropie aller Nicht-Wasserstoffatome zugelassen wurde. Minimale und maximale Restelektronendichte: -0.49 bzw. $0.62 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Als Wichtungsschema wurde in den späteren Phasen der Verfeinerung $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00156(F)^2$ verwendet. Komplexe Streufaktoren wurden aus dem Programm paket SHELLXTL/PC [15] entnommen, und die Berechnungen wurden auf einem Viglen-486dx-Computer durchgeführt. 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.
- [7] R. L. Rardin, W. B. Tolman, S. J. Lippard, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 417–430 (dort: G. Christou, persönliche Mitteilung).
- [8] C.-M. Che, W.-T. Tang, K. Y. Wong, W. T. Wong, T. F. Lai, *J. Chem. Res. S* **1991**, *30*.
- [9] a) L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97–200; b) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153–1172; c) „Polynuclear Manganese Enzymes“: G. C. Dismukes, in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Marcel Dekker, Amsterdam, **1993**.

[10] N. Aurangzeb, C. E. Holmes, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Watkinson, M. R. Bermejo, A. Sousa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2193–2195.

[11] Daten über die Mehrfeld-Sättigungsmagnetisierung von Kristallen des Komplexes wurden mit einem Quantum-Design-MPMS-Squid-Magnetometer gesammelt. Die Messungen wurden bei 5 bis 300 K und sechs magnetischen Flüßdichten (0.5, 1, 2, 3, 4, 5 Tesla) vorgenommen. Die Magnetisierung des Probenhalters wurde bei den gleichen Temperaturen und Flüßdichten gemessen und von der mit den Proben gemessenen abgezogen. Die diamagnetische Korrektur wurde aus Pascal-Konstanten abgeschätzt.

[12] Der Hamilton-Operator ist in Gleichung (a) angegeben und \mathcal{H}_{iz} in Gleichung (b) definiert. J ist die isotrope Austauschwechselwirkung, und D und E sind der axiale bzw. rhombische Parameter der Nullfeld-Aufspaltungstensoren. In Übereinstimmung mit den Strukturdaten wurden die beiden Metallpositionen als identisch angenommen. Für die Rechnung wurde wie üblich angenommen, daß für jedes Ion die Nullfeld-Aufspaltungs- und g -Tensoren gleichzeitig diagonalisiert werden können.

$$\mathcal{H} = -2JS_1S_2 + \sum_{i=1,2} [D(S_{ix}^2 - 2) + E_i(S_{ix}^2 - S_{iy}^2)] + \mathcal{H}_{iz} \quad (a)$$

$$\mathcal{H}_{iz} = \mu_B(g_xH_xS_{ix} + g_yH_yS_{iy} + g_zH_zS_{iz}) \quad (b)$$

[13] Die EPR-Spektren wurden im Bereich von 4 bis 20 K mit einem Varian-E9-Spektrometer aufgenommen, das bei 9.2 GHz arbeitet und mit einem kryostatisierten Oxford-Gaussmagnet und einem Frequenzmeter bestückt ist.

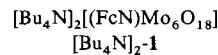
[14] S. V. Khangulov, P. J. Pessiki, V. V. Barynin, D. E. Ash, G. C. Dismukes, *Biochemistry* **1995**, *34*, 2015–2025.

[15] G. M. Sheldrick, SHELLXTL-PC, Version 4.2, User's Manual, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, USA, **1990**.

Ein funktionalisiertes Polyoxometallat mit einem Ferrocenylimido-Liganden: Herstellung und Struktur von $[(\text{FcN})\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{2-}$ **

Joseph L. Stark, Victor G. Young, Jr., und Eric A. Maatta*

Charge-Transfer-Wechselwirkungen unter Beteiligung von Polyoxometallaten^[11] als Aczeptoren sind Hauptbestandteil eines wachsenden Forschungsgebietes mit Bedeutung und Anwendungen in Bereichen, die sich von photokatalytischen Reaktionen organischer Substrate^[21] bis hin zur Herstellung neuartiger magnetisch^[31] und elektrisch leitfähiger Materialien^[41] erstrecken. Derzeit existieren Donor-Acceptor-Systeme, die auf Polyoxometallaten basieren, nur im Festkörper^[51] oder in Lösungen, in denen der Donor einen beträchtlichen Anteil des Lösungsmittels ausmacht^[61]. Es ist daher sehr wünschenswert, einen Weg zu finden, um Donor-Acceptor-Wechselwirkungen in Lösung zu erzwingen und zu kontrollieren. Wir berichten über die Herstellung und die Struktur des Ferrocenylimidohexamolybdat-Komplexes **1**, der einen oxidierbaren Donor kovalent an einen reduzierbaren Polyoxometallat-Acceptor gebunden enthält und als Tetrabutylammoniumsalz isoliert wurde.



[*] Prof. E. A. Maatta, J. L. Stark
Department of Chemistry
Kansas State University
Manhattan, KS 66506 (USA)
Telefax: Int. + 913/532-6666
E-mail: eam@ksu.ksu.edu

Dr. V. G. Young, Jr.
X-Ray Crystallographic Laboratory
Department of Chemistry
University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[**] Organoiridium Ligands with Remote Functionality, 2. Mitteilung. Wir danken der National Science Foundation und dem NSF-EPS-CoR „KAN-SYN“-Programm für die Unterstützung dieser Arbeit. 1. Mitteilung: P. L. Hill, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 737. – $\text{FcN} = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu-\eta^5:\sigma-\text{C}_5\text{H}_4)\text{N}$.