

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]

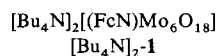
**Stichworte:** Enzymmodelle · Komplexe mit Stickstoffliganden · Manganverbindungen · D-Xylose-Isomerase

- [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-Adamyany, 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. Tsumara, *Agric. Biol. Chem.* **1982**, *46*, 21–30; c) H. L. Carrell, 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. Vantilbeurgh, I. Lasters, M. Demaeyer, D. Vanbelle, S. J. Wodak, S. M. Lauwerey, P. Stanssens, N. T. Mrabet, J. Nauwaert, G. Matthysens, A. M. Lambeir, *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  $[\text{L}^2\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{BF}_4)_2]^+$ , das auf eine Ringöffnung hinweist. Weitere Signale erscheinen bei  $m/z$  821  $[\text{L}^2\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{BF}_4)\text{F}]^+$ , 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  $\text{L}^1$  enthalten.
- [6] Kristallstrukturdaten für  $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (Summenformel  $\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{B}_3\text{F}_{12}\text{Mn}_2\text{N}_{11}\text{O}_{2.5}$ ),  $M = 1040.2$ , orangefarbene Kristalle aus Acetonitril/Ethanol, Kristallgröße  $0.60 \times 0.40 \times 0.2$  mm: monoklin,  $a = 11.883(14)$ ,  $b = 15.731(8)$ ,  $c = 26.148(13)$  Å,  $\beta = 101.90(7)^\circ$ ,  $V = 4783(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.455 \text{ g cm}^{-3}$ , Raumgruppe  $P2_1/n$  (eine Nichtstandard-Aufstellung von  $P2_1/c$  ( $C_2^2$ , 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  $\omega$ -Abtastmethode gesammelt. Für die 3601 unabhängigen Reflexe (von 6649 gemessenen), für die  $|F|/\sigma(F) > 3.0$  galt, wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen (minimaler und maximaler 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  $\delta/\sigma$  0.004, maximales  $\delta/\sigma$  0.039) verfeinert, wobei die thermische Anisotropie aller Nicht-Wasserstoffatome zugelassen wurde. Minimale und maximale Restelektronendichte:  $-0.49$  bzw.  $0.62 \text{ e Å}^{-3}$ . Als Wichtungsschema wurde in den späteren Phasen der Verfeinerung  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00156(F)^2$  verwendet. Komplexe Streufaktoren wurden aus dem Programmpaket SHELXTL/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 Flußdichten (0.5, 1, 2, 3, 4, 5 Tesla) vorgenommen. Die Magnetisierung des Probenhalters wurde bei den gleichen Temperaturen und Flußdichten 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-Aufspaltungstensor. 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.
- $$\mathcal{H} = -2JS_1S_2 + \sum_{i=1,2} [D(S_{ix}^2 - 2) + E(S_{ix}^2 - S_{iy}^2)] + \mathcal{H}_{iz} \quad (a)$$
- $$\mathcal{H}_{iz} = \mu_B(g_x H_x S_{ix} + g_y H_y S_{iy} + g_z H_z S_{iz}) \quad (b)$$
- [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-Gaussmeter 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, SHELXTL-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<sup>[1]</sup> als Acceptoren sind Hauptbestandteil eines wachsenden Forschungsgebietes mit Bedeutung und Anwendungen in Bereichen, die sich von photokatalytischen Reaktionen organischer Substrate<sup>[2]</sup> bis hin zur Herstellung neuartiger magnetisch<sup>[3]</sup> und elektrisch leitfähiger Materialien<sup>[4]</sup> erstrecken. Derzeit existieren Donor-Acceptor-Systeme, die auf Polyoxometallaten basieren, nur im Festkörper<sup>[5]</sup> oder in Lösungen, in denen der Donor einen beträchtlichen Anteil des Lösungsmittels ausmacht<sup>[6]</sup>. 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 Ferrocenylimido-hexamolybdat-Komplexes **1**, der einen oxidierbaren Donor kovalent an einen reduzierbaren Polyoxometallat-Acceptor gebunden enthält und als Tetrabutylammoniumsalz isoliert wurde.



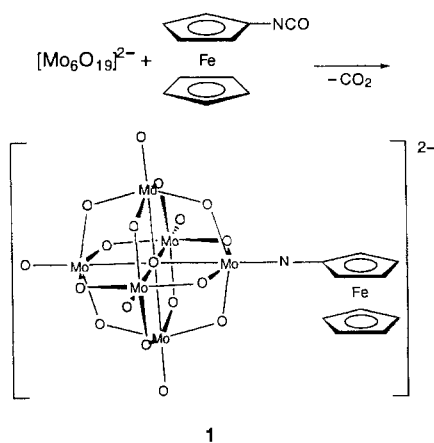
[\*] Prof. E. A. Maatta, J. L. Stark

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)

[\*\*] Organonimido Ligands with Remote Functionality. 2. Mitteilung. Wir danken der National Science Foundation und dem NSF-EPSCoR „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. –  $\text{FcN} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C-C}_5\text{H}_4\text{N})$ .

Die Reaktion von  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  mit Ferrocenylisocyanat in Pyridin (Schema 1) ergibt eine purpurfarbene Lösung, aus der kristallines  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{-1}$  nach Aufarbeitung und Umkristallisation in 19% Ausbeute erhalten wird. Unseres Wissens nach ist **1** das erste Beispiel eines Ferrocenylimido-Komplexes; da Isocyanate in Metathesen mit Oxometallatgruppen oft als Imidogruppen-liefernde Reagentien verwendet werden<sup>[7]</sup>, sollte diese Methode auch auf die Herstellung weiterer verschiedener Ferrocenylimido-Komplexe  $[\text{Fc-N}\equiv\text{ML}_n]$  übertragbar sein.



Cyclovoltammetrische Untersuchungen an  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 298 K; Pt-Elektrode;  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitelektrolyt; 100  $\text{mVs}^{-1}$ ) im Bereich von +1.0 V bis -1.5 V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) zeigen eine Ein-Elektronen-Oxidationswelle bei 0.226 V ( $\Delta E_p = 0.060$  V) und eine Ein-Elektronen-Reduktionswelle bei -0.951 V ( $\Delta E_p = 0.162$  V); unter diesen Bedingungen betrug das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  von zugesetztem Ferrocen 0.119 V und vom  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Ion -0.706 V. Die beiden Prozesse für **1** werden der Oxidation des Ferrocenyl- $[\text{Fe}]^{2+}$ -Zentrums bzw. der Reduktion des  $[(\text{FcN})\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{2-}$ -Clusters zugeschrieben<sup>[8]</sup>. Bei noch negativeren Potentialen tritt eine zweite, irreversible Welle auf ( $E_{pc} = -2.168$  V) und bei umgekehrtem Vorschub eine neue reversible Welle bei -0.248 V. Die für diesen Elektronentransfer mit angekoppelter chemischer Reaktion (EC) verantwortlichen Spezies und Vorgänge sind noch nicht geklärt.

Abbildung 1 zeigt die Struktur<sup>[9]</sup> des anionischen Clusters **1**. Der Ferrocenylimido-Ligand ist terminal an das Hexamolybdat gebunden, und seine Strukturparameter ( $\text{Mo}(1)\text{-N}(1) = 1.720(7)$  Å;  $\text{Mo}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(1) = 164.8(7)^\circ$ ) stimmen mit einer  $\text{Mo-NFc}$ -Dreifachbindung überein. Wie in anderen Imidohexamolybdat-Strukturen ist die Bindung zwischen dem Imido-ständigen  $\text{Mo}(1)$ -Atom und dem zentralen  $\text{O}(18)$ -Atom mit 2.213(5) Å beträchtlich kürzer als die übrigen  $\text{Mo-O}(18)$ -Abstände, die zwischen 2.317(5) und 2.360(5) Å liegen. Die Cyclopentadienyleinheiten des Ferrocenylimido-Liganden weichen nur um etwa  $4.4^\circ$  von einer idealen, ekliptischen Konformation ab. Der  $\text{Fe-Mo}(1)$ -Abstand beträgt 4.78 Å.

Innerhalb des Kristallgitters von  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{-1}$  sind  $[(\text{FcN})\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{2-}$ -Ionen in Paaren angeordnet, wobei sich Cyclopentadienyl-Wasserstoffatome und  $\mu_2$ -Sauerstoffatome zweier Cluster stark annähern (Abb. 2). Die kürzesten  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstände treten mit 2.37 Å zwischen  $\text{H}(8\text{A})\text{-O}(5)$  und mit 2.62 Å zwischen  $\text{H}(7\text{A})\text{-O}(1)$  beobachtet. Sie ähneln den Werten, die zwischen den Methyl-Wasserstoffatomen des kationischen Ferrocen-Derivates  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3)]^+$  und den Sauerstoffatomen des  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Ions (2.56–2.60 Å) eines 2:1-Charge-Transfer-Salzes auftraten, über

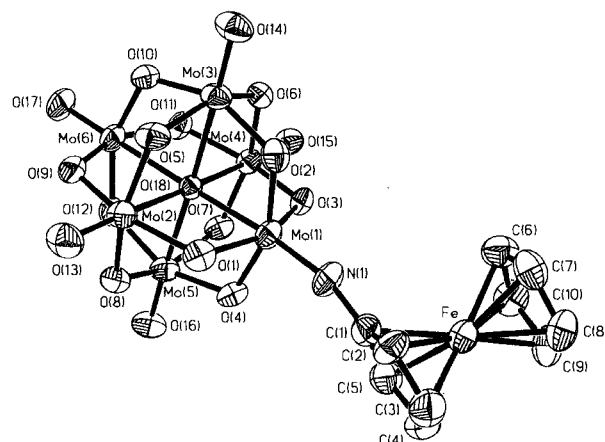


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel  $^\circ$ :  $\text{Mo}(1)\text{-N}(1)$  1.720(7),  $\text{Mo}(2)\text{-O}(13)$  1.681(6),  $\text{Mo}(3)\text{-O}(14)$  1.688(6),  $\text{Mo}(4)\text{-O}(15)$  1.695(6),  $\text{Mo}(5)\text{-O}(16)$  1.692(6),  $\text{Mo}(6)\text{-O}(17)$  1.673(6),  $\text{Mo}(1)\text{-O}(18)$  2.213(5),  $\text{Mo}(2)\text{-O}(18)$  2.350(5),  $\text{Mo}(3)\text{-O}(18)$  2.343(5),  $\text{Mo}(4)\text{-O}(18)$  2.325(5),  $\text{Mo}(5)\text{-O}(18)$  2.317(5),  $\text{Mo}(6)\text{-O}(18)$  2.360(5);  $\text{Mo}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(1)$  164.8(7).

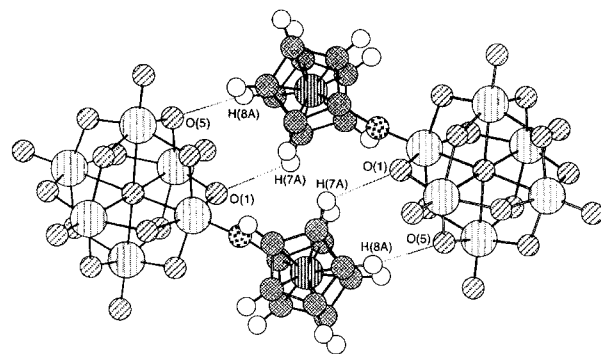


Abb. 2. Paarbildung zwischen den Anionen **1** in Kristallen von  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{-1}$ . Hervorgehobene Abstände [Å]:  $\text{H}(8\text{A})\text{-O}(5)$  2.37,  $\text{H}(7\text{A})\text{-O}(1)$  2.62.

das kürzlich berichtet wurde<sup>[10]</sup>. Die für die Anionen **1** beobachtete „Dimerisierung“ im festen Zustand wird ohne Zweifel durch die überlegene Elektronendonorfähigkeit des Organoimido-Liganden erleichtert<sup>[8]</sup>, der die  $\mu_2$ -Sauerstoffatome in **1** basischer macht als diejenigen im  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Ion.

Das Elektronenspektrum von **1** ist präzedenzlos für Monoimidohexamolybdate (Tabelle 1). Neben dem Übergang bei 337 nm, der für die in Tabelle 1 gezeigten Systeme typisch ist, enthält das Spektrum von **1** auch eine intensive, breite Absorptionsbande, deren Zentrum bei 536 nm liegt ( $\epsilon = 1500$ ). Aufgrund ihrer Intensität kann diese Bande kein d-d-Übergang<sup>[12]</sup> innerhalb der Ferrocenyl-Komponente von **1** sein, und wir schreiben sie einem intramolekularen Ladungstransfer vom  $[\text{Fe}]^{2+}$ -Zentrum auf den  $[\text{NMo}_6\text{O}_{18}]^{2-}$ -Cluster zu; die Lage dieser Bande im Spektrum von **1** ähnelt der Bande im (Festkör-

Tabelle 1. Elektronenspektren von Anionen des Typs  $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NR})]^{2-}$  (gemessen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  als  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Salz).

Komplex	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]
$[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NBu})]^{2-}$ [a]	329	$6.0 \times 10^3$
$[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NCy})]^{2-}$ [a]	325	$7.0 \times 10^3$
$[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NPh})]^{2-}$ [b]	342	$2.0 \times 10^4$
$[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NAr})]^{2-}$ [a, c]	351	$1.9 \times 10^4$
$[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NFc})]^{2-}$ [d]	337	$1.0 \times 10^4$
	536	$1.5 \times 10^3$

[a] Lit. [8]. [b] Lit. [11]. [c] Ar = 2,6-di-*i*-Pr-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>. [d] Diese Arbeit.

per-)Reflektionsspektrum des zuvor erwähnten Charge-Transfer-Salzes von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3)]^+$  mit  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  als Anion ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ). Die Photophysik und Photochemie von **1** wird zur Zeit untersucht.

Ein Ferrocenyl-Donor kann kovalent an einen Polyoxometallat-Acceptor gebunden sein, so daß das Donor-Acceptor-System in Lösung erhalten bleibt. Die einfache Synthesemethode sollte es ermöglichen, eine Vielzahl weiterer stabförmiger Donorgruppen an Polyoxometallate zu binden.

### Experimentelles

Ferrocenylisocyanat [13] (0.25 g, 1.1 mmol) und  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$  [14] (1.50 g, 1.1 mmol) wurden in wasserfreiem Pyridin (50 mL) 48 h bei 25°C gerührt. Es entstand eine purpurfarbene Lösung. Die Mischung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, filtriert, das Filtrat zur Trockene eingeengt, mit Diethylether gewaschen und der erhaltene purpurfarbene Feststoff  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{-1}$  im Vakuum getrocknet (0.32 g, 19%). Analyse: berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{19}\text{FeMo}_6$ : C 32.60, H 5.28, N 2.72; gefunden: C 32.52, H 5.18, N 3.06.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25°C):  $\delta = 4.66$  (t, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.50 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.22 (t, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.08 (m, 16H, N- $\text{CH}_2$ ), 1.60 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 (t, 24H,  $\text{CH}_3$ ). Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter, Lösungsmittelmoleküle enthaltender Kristall von  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{-1}$  wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Nitromethanolösung des Salzes bei 25°C gezüchtet.

Eingegangen am 30. Juni 1995 [Z 8152]

**Stichworte:** Donor-Acceptor-Systeme · Komplexe mit Ferrocenyl-Liganden · Molybdänverbindungen · Polyoxometallate

- [1] *Polyoxometallates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994; M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34; M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer, New York, 1983.
- [2] Zum Beispiel M. A. Fox, R. Cardona, E. Gaillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6347; M. M. Williamson, D. A. Bouchard, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1436; T. Yamase, R. Watanabe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1669.
- [3] P. Le Maguerès, L. Ouahab, S. Golhen, D. Grandjean, O. Peña, J.-C. Jegaden, C. J. Gomez-Garcia, P. Delhaès, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5180, zit. Lit.
- [4] S. Triki, L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068; E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 255.
- [5] D. Attanasio, M. Bonamico, V. Fares, L. Suber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2523, zit. Lit.
- [6] C. L. Hill, D. A. Bouchard, M. Kadkhodayan, M. M. Williamson, J. A. Schmidt, E. F. Hilinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5471.
- [7] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239.
- [8] J. B. Strong, R. Ostrander, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3601.
- [9] Zusammenfassung kristallographischer Daten von **1** (der Kristall enthält fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle). Die Kristalle sind nur mit eingeschlossenem Solvens stabil, wobei die Identität des (oder der) fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle nicht geklärt werden konnte; drei Kohlenstoffatome des (der) Lösungsmittelmoleküle in der Nähe eines Inversionszentrums wurden in der Strukturanalyse verfeinert und sind in den folgenden Berechnungen der Dichte und der empirischen Formel enthalten:  $M = 1583.62$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 17.153(4)$ ,  $b = 17.095(3)$ ,  $c = 20.510(6)$  Å,  $\beta = 105.043(13)^\circ$ ,  $V = 5808(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.811 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 173(2)$  K, Kristalldimensionen =  $0.50 \times 0.25 \times 0.10 \text{ mm}$ ,  $\mu = 1.563 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å; 23 202 Reflexe (8986 unabhängige) wurden auf einem Siemens-SMART-System ( $2\theta_{\text{max}} = 48.3^\circ$ ) gemessen; davon wurden 8984 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (gegen  $F^2$ ) sowie nach Differenz-Fourier-Cyclen (SHELXTL V5.0) verfeinert. Eine experimentelle Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ( $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.6153$ ). Alle Nichtwasserstoffatome (außer denen des fehlgeordneten Lösungsmittels) wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden idealisiert isotrop zugerechnet. Die Restelektronendichteverteilung betrug  $R1 = 0.0662$  und  $wR2 = 0.1157$  bei 8984 Daten und 651 Parametern. Maximum und Minimum lagen bei 0.914 und  $-0.866 \text{ e Å}^{-3}$ . GOF ( $F^2$ ) = 1.183. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (GB) unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [10] P. L. Veya, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, C4.
- [11] A. Proust, R. Thouvenot, M. Chaussade, F. Robert, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 224, 81.
- [12] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3603.
- [13] K. Schlögl, H. Seiler, *Naturwissenschaften* **1958**, 45, 337.
- [14] M. Che, M. Fournier, J. P. Launay, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1954.

## Kristallpackungsabhängige Photochromie: photoinduzierte und thermische Protonentransferprozesse in Einkristallen von 6-(2,4-Dinitrobenzyl)-2,2'-bipyridin\*\*

Yoav Eichen, Jean-Marie Lehn\*, Michael Scherl, Dietrich Haarer, Jean Fischer, André DeCian, Anne Corval und Hans Peter Trommsdorff

Thermo- und photoinduzierte inter- und intramolekulare Umwandlungen bieten die Möglichkeit, physikalische Eigenschaften fester Phasen<sup>[1]</sup>, z.B. polymerer Filme, Gläser und Kristalle, zu verändern. Die Entwicklung solcher steuerbarer Materialien ist ein Schlüsselschritt für die Herstellung neuartiger optischer Speicher und optischer Prozessoren<sup>[2]</sup>. Protonentransfer(PT)- und Protonen-vermittelte Elektronentransferprozesse (proton mediated electron transfer, PMET) sind von besonderem Interesse, da sie einige einzigartige Eigenschaften haben: a) Sie sind in den meisten Fällen reversibel und können für viele Cyclen verwendet werden; b) PT-Prozesse gehen nicht notwendigerweise mit großen Strukturänderungen einher und können deswegen in amorphen und in kristallinen Festkörpern auch bei niedrigen Temperaturen stattfinden; c) PT-Prozesse sind im allgemeinen elektronisch gut abgeschirmt, so daß weit über das reaktive Zentrum hinausreichende Coulomb-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden müssen; d) die Lebensdauern der Protonentransferzustände reichen von Pikosekunden bis zu Sekunden, Stunden und bei niedrigen Temperaturen sogar Tagen.

Bei einer Vielzahl molekularer und supramolekularer Strukturen sind photo-, thermo- und piezoinduzierte PT-Prozesse nachgewiesen worden<sup>[3–6]</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß der PT stark von der Topographie des Reaktionszentrums abhängig ist. Dementsprechend wurden die Unterschiede in den PT-Eigenschaften der Polymorphen von Salicylidenaniliden auf die Unterschiede der freien Volumina in den Kristallpackungen zurückgeführt<sup>[5]</sup>.

Einer der interessantesten photoaktiven Festkörper-PT-Prozesse ist der photoinduzierte PT (PIPT) im kristallinen 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin ( $\alpha$ -DNBP) **1**. Obwohl die Photochromie von  $\alpha$ -DNBP **1** bereits 1925 beschrieben wurde<sup>[7]</sup>, weiß man bis heute nur wenig über diesen Prozeß in festen Matrices und über den Zusammenhang zwischen Struktur (molekular und kristallin) und PT-Eigenschaften. Die Photoisomerisierung von **1** zu seinem „NH“-Tautomer **1a** könnte prinzipiell direkt oder über sein metastabiles „OH“-Tautomer verlaufen.

[\*] Prof. Dr. J. M. Lehn

Laboratoire de Chimie Supramoléculaire  
URA 422 of the CNRS, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
4, Rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88 41 10 20

Dr. Y. Eichen

Department of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology  
Technion City, Haifa 32000 (Israel)

M. Scherl, Prof. Dr. D. Haarer  
Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität  
D-95440 Bayreuth

Prof. Dr. J. Fischer, Dr. A. DeCian  
Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale  
4, Rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

Dr. A. Corval, Prof. Dr. H. P. Trommsdorff  
Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier  
B.P. 87, F-38402 St. Martin d'Hères Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das EC-ESPRIT-Programm PROTIOS (Nr. 7238) gefördert. Y. E. dankt C. I. E. S. und der Israel Academy of Sciences and Humanities für Postdoktoranden-Stipendien.