

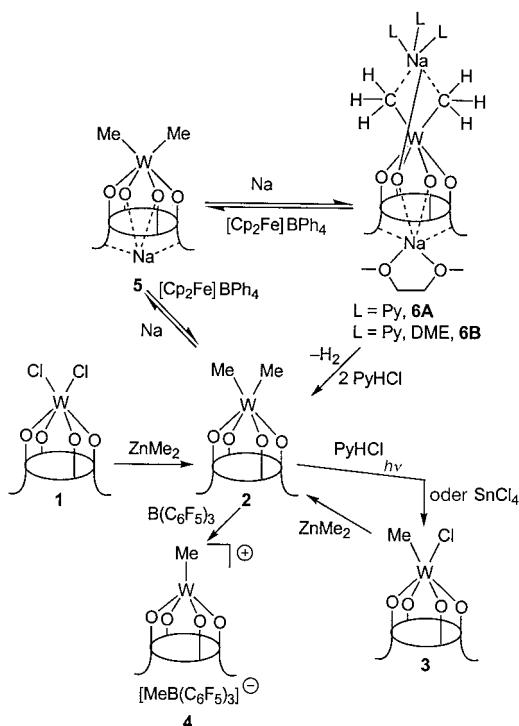
## Neutrale, kationische und anionische, an eine Calix[4]aren-Oxo-Oberfläche gebundene Wolframalkylderivate\*\*

Luca Giannini, Silvia Dovesi, Euro Solari, Carlo Floriani,\* Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Besondere Aufmerksamkeit schenkt man derzeit Systemen, welche auf molekularem Niveau das chemische Verhalten von an Oxo-Oberflächen gebundenen M-C-Funktionalitäten imitieren.<sup>[1]</sup> Im allgemeinen werden als Hilfsliganden Alkoxo- und Phenoxogruppen eingesetzt.<sup>[2]</sup> Vor relativ kurzer Zeit wurde jedoch mit Hilfe der bereits günstig angeordneten Gruppe von Sauerstoffdonoratomen der Calix[4]-arene ein bedeutender Fortschritt auf diesem Gebiet erzielt.<sup>[3]</sup> Die Calix[4]arene weisen diesbezüglich einige einzigartige Eigenschaften auf.<sup>[4]</sup> Wir berichten hier über die Herstellung eines an eine O<sub>4</sub>-Gruppe von Donoratomen gebundenen Dimethylwolfram(vi)-Derivates, dessen Umwandlung in ein ungesättigtes Monomethylkation und sein sehr spezielles Redoxverhalten.

Die Alkylierung von *cis*-[(Cl)<sub>2</sub>W{*p*-*t*Bu-calix[4]-O)]<sup>[5]</sup> **1** hängt in starkem Maße vom Alkylierungsmittel ab. Carbanionische Reduktionsmittel wie Lithium- und Magnesiumorganische Verbindungen führten direkt zu den entsprechenden anionischen Alkylidinen,<sup>[4b]</sup> während das im Verhältnis 1:1 eingesetzte ZnMe<sub>2</sub> in Toluol glatt *cis*-[(Me)<sub>2</sub>W{*p*-*t*Bu-calix[4]-O)] **2** (Schema 1) gab. Setzt man kleinere Mengen von ZnMe<sub>2</sub> ein, erhält man Mischungen aus **1** und **2**. Das Monoalkylderivat [(Cl)(Me)W{*p*-*t*Bu-calix[4]-O)] **3** konnte am besten durch Photolyse von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Gegenwart von überschüssigem Pyridiniumhydrochlorid (PyHCl) hergestellt werden. Da **1** mit PyHCl im Dunklen nicht reagiert und sich bei der Photolyse von **1** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> Methan und Ethen bildeten (<sup>1</sup>H-NMR), nehmen wir an, daß PyHCl eine photolytisch erzeugte instabile Methylenverbindung abfängt.<sup>[6, 7]</sup> Verbindung **3** wurde ebenfalls durch eine Ligandenaustauschreaktion von **2** mit SnCl<sub>4</sub> erhalten.

Die offensichtliche C<sub>4v</sub>-Symmetrie des Calix[4]aren-Fragments, wie sie aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 298 und 193 K ermittelt wurde, ist eine Folge davon, daß zur Bindung der beiden Methylgruppen d<sub>xz</sub><sup>-</sup>, d<sub>yz</sub><sup>-</sup> und auch d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitale gleichermaßen zur Verfügung stehen. Dieses Ergebnis unterstreicht die sehr hohe Beweglichkeit der Alkylgruppen zwischen zwei äquivalenten Positionen auf der Oxo-Oberfläche; diese Bewegung der Methylgruppen wird durch keine merkliche Energiebarriere gehindert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spek-



Schema 1. Synthese und Reaktivität von **2**. Py = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.

trum von **3** zeigt, daß sich die bei 298 K festgestellte C<sub>4v</sub>-Symmetrie bei 188 K zu C<sub>s</sub> ändert. Ein Faktor, der zu einer größeren Beweglichkeitsbarriere der Liganden Me und Cl über die Oxo-Oberfläche beiträgt, besteht in der unterschiedlichen Art der Bindung des Metalls an die Liganden (Me-Substituent: nur σ-Bindung; Cl-Substituent: σ- und π-Bindung).

Die Komplexe **1–3** unterliegen keiner Ligandenaustauschreaktion.<sup>[4d]</sup> Die Methylgruppe kann auf besonders starke Lewis-Säuren – z.B. [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[8]</sup> – übertragen werden und bildet dann das kationische Monomethylderivat [(Me)W{*p*-*t*Bu-calix[4]-O)]<sup>+</sup>[MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup> **4**, dessen vorgeschlagene Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse gestützt wird (Abbildung 1).<sup>[9]</sup>

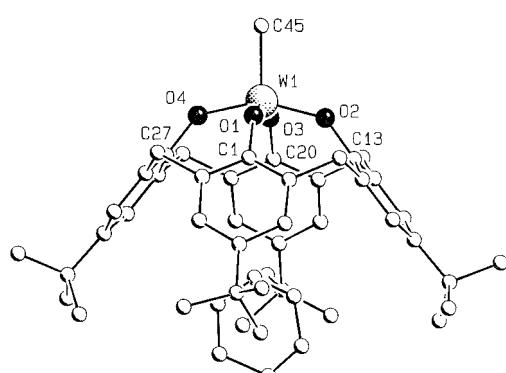


Abbildung 1. SCHAKAL-Ansicht des Kations in **4**. Ausgewählte Bindungsängen [Å]: W-O 1.837 (Mittelwert), W1-C45 2.055(8).

Das Wolframatom in **4** ist quadratisch-pyramidal koordiniert. Die Länge der W-C45-Bindung (2.055(8) Å) läßt sich mit einer W-C-σ-Bindung vereinbaren.<sup>[10]</sup> Die W-C45-Bin-

[\*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. L. Giannini, S. Dovesi, Dr. E. Solari

Institut de Chimie Minérale et Analytique  
Université de Lausanne  
BCH, CH-1015 Lausanne (Schweiz)  
Fax: (+41) 21-692-3905  
E-mail: carlo.floriani@icma.unil.ch

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli  
Dipartimento di Chimica, Università di Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Bern, Schweiz, Nr. 20-53336.98) und Ciba Specialty Chemicals (Basel, Schweiz) unterstützt.

dung verläuft senkrecht zu der durch den O<sub>4</sub>-Kern gebildeten Ebene; von diesem ist das Wolframatom um 0.425(1) Å in Richtung der Methylgruppe versetzt. Die W-O-Bindungslängen, die sich kaum voneinander unterscheiden (Mittelwert 1.836(3) Å), deuten auf eine signifikante Metall-Sauerstoff- $\pi$ -Wechselwirkung.<sup>[11]</sup> Die Calix[4]aren-Einheit liegt in einer konischen Konformation vor, wie man sie gewöhnlich bei quadratisch-pyramidalen fünffach koordinierten Metallzentren findet.<sup>[4, 12]</sup>

Eine besonders interessante Reaktion ist die schrittweise Reduktion von **2** mit metallischem Natrium (Schema 1). Eine solche Reaktion läßt sich eher mit Festkörperphänomenen als mit molekularen metallorganischen Systemen vergleichen. Der Komplex **2** kann zu *cis*-[(Me)<sub>2</sub>W{*p*-tBu-calix[4]-O)<sub>4</sub>}Na]**5** und anschließend zu *cis*-[(Me)<sub>2</sub>W{*p*-tBu-calix[4]-O)<sub>4</sub>}Na<sub>2</sub>]**6** reduziert werden.<sup>[13]</sup> Die Konnektivität der Gesamtstruktur ändert sich bei der Reduktion von **2** nicht. Die Verbindungen **5** und **6** können mit stöchiometrischen Mengen an [Cp<sub>2</sub>Fe]BPh<sub>4</sub> (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) wieder zu **2** oxidiert werden. Im Hinblick auf die beiden verfügbaren d<sub>xy</sub>- und d<sub>yz</sub>-Grenzorbitale des Metalls fällt besonders der Diamagnetismus von **6** auf,<sup>[4d, 4e]</sup> der ein Hinweis darauf ist, daß diese auf merklich unterschiedlichen Energieniveaus liegen (das d<sub>xy</sub>-Orbital liegt energetisch niedriger). Das NMR-Spektrum von **6** zeigt die eigentümlichen, in sehr starkem Maße temperaturabhängigen chemischen Verschiebungen des Calix[4]aren-Gerüstes.

Der Komplex **6** wurde aus Pyridin/1,2-Dimethoxyethan (dme) kristallisiert und seine Struktur aufgeklärt (Abbildung 2).<sup>[14]</sup> Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei

Molekül des B-Anions gebunden ist.<sup>[12]</sup> Die Geometrien der beiden Anionen sind einander sehr ähnlich. Infolge der Sechsfacebookordination des Wolframatoms<sup>[5]</sup> nimmt der Calixarenligand die Konformation eines abgeflachten Kegels an. Das Alkalimatall-Kation wird durch Sauerstoffatome des Calix[4]arens und des koordinierten dme-Moleküls solvatisiert und wechselwirkt  $\eta^6$ -artig mit dem Aren (C22–C27).<sup>[12]</sup>

Das Wolframatom von **6** ist pseudo-oktaedrisch vom O<sub>4</sub>-Kern des Calixarens und zwei Methylgruppen (C45, C46) koordiniert. Die Bindungen innerhalb der Koordinationsosphäre des Wolframatoms sind 0.206(9) (W-O) und 0.126(15) Å (W-C) länger als die in **4**. Die Methylgruppen verbrücken offensichtlich die Wolfram- und Natrium-Ionen; die Abstände sind dabei recht kurz (Na1 ··· C45 2.844(15), Na1 ··· C46 3.023(17) Å). Daß **6** in einer solchen Form als Ionenpaar auftritt, in dem zwei Methylgruppen ein Natrium-Kation chelatisieren, läßt für die durch zwei Metallzentren unterstützte chemische Reaktivität der Alkylfunktionalität viel erhoffen.

Den Komplex **6** könnte man formal als das Ergebnis der Addition zweier NaMe-Einheiten an das d<sup>2</sup>-[W(Calix[4]-aren)]-Fragment ansehen. Zwar ist seine Bereitschaft zu Alkylübertragungsreaktionen gering, was für metallierte Verbindungen typisch ist,<sup>[15]</sup> die Rückoxidation zu **2** kann jedoch erfolgen, ohne daß die Metall-Kohlenstoff-Funktionalitäten dabei beeinflußt werden. Die Reaktion von **6** mit einer Protonenquelle wie PyHCl, die zurück zu **2** und Wasserstoff führt, ist charakteristisch für die besonderen Eigenschaften des Systems. Ein derartiges Redoxverhalten läßt sich durch die Protonierung eines der Sauerstoffatome (das ist die am ausgeprägtesten basische Stelle des Systems) erklären; dieser folgt eine Elektronenübertragung vom Metall-HOMO auf das Proton, wobei der Sauerstoff, der eine  $\pi$ -Bindung zum Metallatom bilden kann, als Vermittler auftritt. Ein solches Verhalten erinnert eher an eine Metall-Oxo-Oberfläche als an ein molekulares System. Dies wirft Licht auf die sehr spezielle Rolle des Calix[4]aren-Liganden und verleiht dem Vergleich mit der Metall-Oxo-Oberfläche einen besonderen Wert.<sup>[16]</sup>

### Experimentelles

**2:** Eine 2.0 M Lösung von ZnMe<sub>2</sub> (17.2 mL, 34.4 mmol) in Toluol wurde zu einer Suspension von **1**·2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (30.4 g, 28.1 mmol) in Toluol (800 mL) gegeben. Die resultierende Mischung wurde 14 h bei Raumtemperatur und dann 5 h bei 50 °C gerührt. Hierdurch wurde eine rote Suspension erhalten. Nach Zugabe von Bu<sub>4</sub>NCl (8.14 g, 29.3 mmol) wurde die Suspension 1 h bei 100 °C gerührt. Von der heißen Mischung wurde ein Feststoff abfiltriert; die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt, der Rückstand mit Pentan (300 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei rotes **2** erhalten wurde (Ausbeute: 18.1 g, 73%). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 7.19 (s, 8 H; ArH), 4.20 (d, *J*(H,H) = 12.8 Hz, 4 H; *endo*-CH<sub>2</sub>), 3.36 (d, *J*(H,H) = 12.8 Hz, 4 H; *exo*-CH<sub>2</sub>), 2.62 (s, 6 H; Me), 1.24 (s, 36 H; tBu); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 193 K): δ = 7.15 (s, 8 H; ArH), 4.02 (d, *J*(H,H) = 13.3 Hz, 4 H; *endo*-CH<sub>2</sub>), 3.34 (d, *J*(H,H) = 13.3 Hz, 4 H; *exo*-CH<sub>2</sub>), 2.47 (s, 6 H; Me), 1.16 (s, 36 H; tBu); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>46</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>W: C 64.33, H 6.81; gef.: C 64.48, H 6.98.

**3:** Eine Mischung aus PyHCl (0.96 g, 8.30 mmol) und **2** (4.22 g, 4.92 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) wurde unter Rühren 48 h mit einer Xe-Lampe (540 W m<sup>-2</sup>, 340 nm) bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, Et<sub>2</sub>O (150 mL) wurde hinzugefügt und die Mischung 14 h gerührt und dann filtriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden

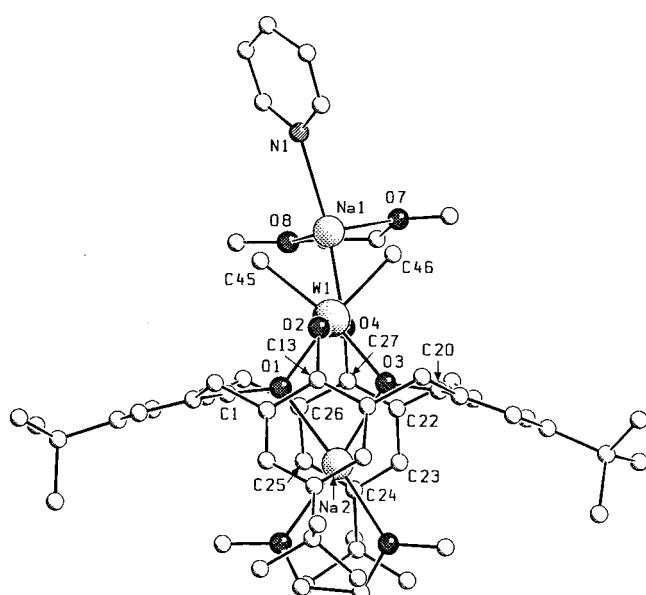


Abbildung 2. SCHAKAL-Ansicht von Molekül A in **6**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: W-O 2.031 (Mittelwert), W1-C45 2.197(14), W1-C46 2.208(16); C45-W1-C46 96.4(6), O2-W1-O4 167.8(4), O1-W1-O3 77.9(3).

kristallographisch unabhängigen [(Me)<sub>2</sub>W{*p*-tBu-calix[4]-O)<sub>4</sub>}Na(dme)]-Ionen, die über das O<sub>4</sub>-Sauerstoffatom mit einem Natrium-Kation wechselwirken, welches an drei Pyridinmoleküle des A-Anions und an ein Pyridin- und ein dme-

verdampft, und dunkelbraunes **3** wurde mit Pentan (100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 1.90 g, 43%). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta = 7.14$  (s, 8 H; ArH), 4.70 (d,  $J(H,H) = 13.2$  Hz, 4 H; *endo*-CH<sub>2</sub>), 3.37 (d,  $J(H,H) = 13.2$  Hz, 4 H; *exo*-CH<sub>2</sub>), 2.82 (s, 3 H; Me), 1.25 (s, 36 H; *tBu*). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 188 K):  $\delta = 7.32$  (s, 2 H; ArH), 7.18 (s, 2 H; ArH), 7.10 (s, 2 H; ArH), 7.06 (s, 2 H; ArH), 4.67 (d,  $J(H,H) = 12.8$  Hz, 2 H; *endo*-CH<sub>2</sub>), 3.46 (d,  $J(H,H) = 12.8$  Hz, 2 H; *exo*-CH<sub>2</sub>), 3.34 (d,  $J(H,H) = 12.8$  Hz, 2 H; *exo*-CH<sub>2</sub>), 2.68 (s, 3 H; Me), 1.35 (s, 9 H; *tBu*), 1.28 (s, 9 H; *tBu*); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>45</sub>H<sub>55</sub>ClO<sub>4</sub>W: C 61.47, H 6.31; gef.: C 61.48, H 6.26.

**4 · 1.5C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>**: B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (1.47 g, 2.87 mmol) wurde mit **2** (2.47 g, 2.87 mmol) in Toluol (200 mL) 14 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei ziegelrotes **4 · 1.5C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>** erhalten wurde (Ausbeute: 3.38 g, 80%). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = 7.36$  (s, 8 H; ArH), 4.77 (d,  $J(H,H) = 13.2$  Hz, 4 H; *endo*-CH<sub>2</sub>), 3.74 (d,  $J(H,H) = 13.2$  Hz, 4 H; *exo*-CH<sub>2</sub>) überlappt mit 3.67 (s, 3 H; Me), 1.23 (s, 36 H; *tBu*), 0.90 (m, 9 H; Pentan), 0.48 (s, 3 H; Me); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>71.5</sub>H<sub>76</sub>BF<sub>15</sub>O<sub>4</sub>W: C 58.06, H 5.17; gef.: C 58.14, H 5.12. Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gezüchtet.

**5 · 3C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O**: Verbindung **2** (2.34 g, 2.72 mmol) wurde mit Na (0.0625 g, 2.72 mmol) in THF (120 mL) 14 h gerührt. Die resultierende, braune Lösung wurde filtriert, die flüchtigen Bestandteile wurden verdampft, und Pentan (100 mL) wurde hinzugefügt. Gelbes **5 · 3C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O** wurde dann abfiltriert und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 0.89 g, 30%). Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>58</sub>H<sub>82</sub>NaO<sub>7</sub>W: C 63.44, H 7.53; gef.: C 63.54, H 7.57.

**6 · 3C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O**: Verbindung **2** (5.74 g, 6.68 mmol) wurde mit Na (0.31 g, 13.6 mmol) in THF (150 mL) 14 h gerührt. Die resultierende, braune Lösung wurde filtriert und zur Trockne eingedampft. Gelbes **6 · 3C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O** wurde mit Pentan (100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 5.07 g, 68%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta = 9.01$  (s, 4 H; ArH), 8.95 (s, 4 H; ArH), 5.91 (d,  $J(H,H) = 14.2$  Hz, 4 H; *endo*-CH<sub>2</sub>), 3.66 (m, 12 H; THF), 2.55 (d,  $J(H,H) = 14.2$  Hz, 4 H; *exo*-CH<sub>2</sub>), 1.92 (s, 18 H; *tBu*), 1.82 (m, 12 H; THF), 1.41 (s, 6 H; WMe), -0.28 (s, 18 H; *tBu*); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 233 K):  $\delta = 9.82$  (s, 4 H; ArH), 7.90 (s, 4 H; ArH), 5.14 (d,  $J(H,H) = 14.2$  Hz, 4 H; *endo*-CH<sub>2</sub>), 3.63 (m, 12 H; THF), 2.38 (s, 18 H; *tBu*), 2.28 (d,  $J(H,H) = 14.2$  Hz, 4 H; *exo*-CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 12 H; THF), 1.44 (brs, 6 H; WMe), -1.26 (s, 18 H; *tBu*); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>58</sub>H<sub>82</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>W: C 62.14, H 7.37; gef.: C 61.84, H 7.42. Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden aus Pyridin/dme gezüchtet.

Eingegangen am 28. September,  
veränderte Fassung am 20. November 1998 [Z12463]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 807–810

**Stichwörter:** Alkylierungen · Calixarene · Oxo-Oberflächen · Wolfram

- [1] a) J. Corker, F. Lefebvre, C. Lecuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans, J.-M. Basset, *Science* **1996**, *271*, 966–969; b) G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *Appl. Catal. A* **1996**, *146*, 145; c) V. Vidal, A. Theolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, J. Corker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4595–4662.
- [2] Ähnliche molekulare Annäherungen an Oxo-Oberflächen, an die metallorganische Funktionalitäten gebunden sind: a) M. H. Chisholm, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1992**, *4*, 273–301; b) W. Kläui, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 661–671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 627–637; c) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239–3253; d) T. Nagata, M. Pohl, H. Weiner, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1366–1377; e) M. Pohl, D. K. Lyon, N. Mizuno, K. Nomiya, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1413–1429.
- [3] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; C. D. Gutsche in *Calixarenes, A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [4] a) L. Giannini, E. Solari, A. Zanotti-Gerosa, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 79–82; *Angew. Chem. Int.*

- Ed. Engl.* **1996**, *35*, 85–87; b) L. Giannini, E. Solari, A. Zanotti-Gerosa, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3051–3053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2825–2827; c) L. Giannini, E. Solari, A. Zanotti-Gerosa, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 763–765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 753–754; d) L. Giannini, A. Caselli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, A. Sgamellotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9198–9210; e) L. Giannini, A. Caselli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, A. Sgamellotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9709–9719; f) M. Giusti, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, *16*, 5610–5612; g) A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 437–438.
- [5] F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4465–4468.
- [6] Die Photolyse des Metallacyclus [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)W(calix)] gab das Alkylenid [H(Pr)C=W(Calix)]: L. Giannini, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 823–824.
- [7] A. H. Liu, R. C. Murray, J. C. Dewan, B. D. Santarsiero, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4282–4291.
- [8] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–3625.
- [9] Kristallstrukturdaten von **4** (C<sub>45</sub>H<sub>55</sub>O<sub>4</sub>W · C<sub>19</sub>H<sub>3</sub>BF<sub>15</sub> · 1.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $M_r = 1488.0$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 13.802(2)$ ,  $b = 20.037(4)$ ,  $c = 13.044(2)$  Å,  $\alpha = 99.18(2)$ ,  $\beta = 95.94(2)$ ,  $\gamma = 72.48(2)$ °,  $V = 3390.0(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.458$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1502$ , Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å),  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 39.54$  cm<sup>-1</sup>; Kristallabmessungen  $0.06 \times 0.17 \times 0.32$  mm. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffatome außer den fehlgeordneten anisotrop verfeinert. 8235 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ] wurden bei  $T = 143$  K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer ( $5 < 2\theta < 140$ °) gesammelt, und eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt,  $R = 0.065$  ( $wR2 = 0.187$  für 10 313 Daten mit  $I > 0$ ).<sup>[14b]</sup>
- [10] *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1985**, Kap. 5.
- [11] *Early Transition Metal Clusters with π-Donor Ligands* (Hrsg.: M. H. Chisholm), VCH, New York, **1995**, Kap. 4.
- [12] Siehe kristallographische Daten.<sup>[14b]</sup>
- [13] Eine chemisch reversible Ein-Elektronen-Reduktion wurde bei anderen, wenn auch deutlich verschiedenen W<sup>VI</sup>-Verbindungen festgestellt; siehe Lit. [7] und M. F. Lappert, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 883–891.
- [14] a) Kristallstrukturdaten von **6** (C<sub>65</sub>H<sub>83</sub>N<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>W · C<sub>59</sub>H<sub>83</sub>NNa<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N):  $M_r = 2475.4$ , orthorhombisch, Raumgruppe *Pca2*<sub>1</sub>,  $a = 21.4495(9)$ ,  $b = 14.0773(6)$ ,  $c = 42.0251(18)$  Å,  $V = 12689.5(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.296$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 5136$ , Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 19.21$  cm<sup>-1</sup>; Kristallabmessungen  $0.20 \times 0.29 \times 0.35$  mm. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffatome außer den fehlgeordneten anisotrop verfeinert. 18635 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], die Aufnahme erfolgte bei  $T = 295$  K auf einem Siemens-SMART-CCD ( $5 < 2\theta < 52$ °); eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt,  $R = 0.082$  ( $wR2 = 0.166$  für 20 409 Daten mit  $I > 0$ ). Aufgrund der Polarität der Raumgruppe wurde die Chiralität des Kristalls durch Inversion aller Koordinaten ( $x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$ ) und erneute Verfeinierung zur Konvergenz überprüft. Die resultierenden Werte  $R = 0.095$  und  $wR2 = 0.191$  zeigen, daß die ursprüngliche Wahl als richtig anzusehen ist. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-111535(4) and CCDC-111536(6)“ 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).
- [15] a) L. Galyer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2235–2238; b) E. Gallo, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2178–2186, zit. Lit.; c) B. H. Lipshutz, S. Sengupta in *Organic Reactions*, Vol. 41 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1992**, Kap. 2; d) B. H. Lipshutz in *Organometallics in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, New York, **1994**, Kap. 4; e) C. G. Howard, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B.

- Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2025; f) C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2631; g) G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6752; h) J. F. Normant, G. Cahiez in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 3 (Hrsg.: R. Scheffold), Wiley, Chichester, **1983**, S. 173; i) G. Cahiez, S. Marquais, *Synlett* **1993**, 45; j) G. Cahiez, B. Figadere, P. Clery, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3065; k) E. J. Corey, G. H. Posner, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 315; l) M. T. Reetz, K. Rölfing, N. Griebenow, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1969.
- [16] R. D. Srivastava, *Heterogeneous Catalytic Science*, CRC, Boca Raton, FL, **1988**; B. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**; G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York, **1987**.

## Durch Koordination von Ruthenium an native Glucose-Oxidase zu einer effizienten Elektronenübertragung\*\*

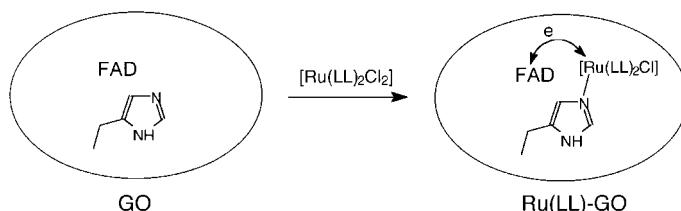
Ekaterina S. Ryabova, Vasily N. Goral,  
Elisabeth Csöregi, Bo Mattiasson und  
Alexander D. Ryabov\*

Die Elektronenübertragung zu oder von den aktiven Zentren von Oxidoreduktasen<sup>[1]</sup> wird im Labor oft durch kovalentes Binden einer redoxaktiven Verbindung an die Oberfläche<sup>[2-5]</sup> oder an das aktive Zentrum des Enzyms<sup>[6]</sup> ausgelöst. Dabei werden meist Übergangsmetallkomplexe wie Ferrocenderivate und Osmiumverbindungen eingesetzt. Daneben gibt es auch Berichte über den Einsatz von Rutheniumverbindungen,<sup>[7,8]</sup> doch fanden diese keine breite Anwendung, was überrascht, wenn man an die, verglichen mit den verwandten Osmiumkomplexen, geringeren Kosten der Rutheniumkomplexe und ihre höhere Reaktivität gegenüber GO<sup>[9]</sup> denkt. Eine weitere attraktive Eigenschaft von Ruthe-

niumkomplexen des Typs *cis*-[Ru(LL)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (LL = Liganden vom bpy- oder phen-Typ) ist ihre Fähigkeit, einzähnige Stickstoff-Donorliganden wie Pyridin oder Imidazol (Q) koordinativ zu binden [Gl. (1)].



Wenn man Proteine als potentielle Liganden betrachtet, scheinen Enzyme eine vorzügliche Wahl zu sein, da viele von ihnen, einschließlich den Oxidoreduktasen, in ihren aktiven Zentren Histidinreste enthalten, an deren Imidazol-Seitenketten *cis*-[Ru(LL)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] binden könnte. Damit befände sich der Komplex in der Nähe des aktiven Zentrums und sollte so ein wirkungsvolles Relais für die Elektronenübertragung sein (Schema 1). Die Glucose-Oxidase aus *A. niger* eignet sich als



Schema 1. Schematische Illustration der Bindung eines Ru-Komplexes an Glucose-Oxidase und seiner Relaisfunktion.

Testenzym besonders gut, da sie zwei Imidazol-Seitenketten in der Nähe von FAD enthält – die von His 516 und His 559.<sup>[10]</sup> Wir beschlossen daher, GO mit den Komplexen *cis*-[Ru(LL)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (LL = bpy (1), phen (2)) „koordinativ“ zu beladen und die elektrokatalytischen Eigenschaften dieser Ruthenium-modifizierten GO (Ru(LL)-GO) zu untersuchen. In der Tat gelang es uns, einen extrem aktiven Biokatalysator mit überlegenen elektrokatalytischen Eigenschaften herzustellen.

Das Redoxpotential der Halbreaktion  $\text{Ru}^{\text{III}} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}$  ist für die Verknüpfung mit GO nahezu ideal. Da der Ligandaustausch bei Ru<sup>II</sup>- und Ru<sup>III</sup>-Verbindungen drastisch unterschiedlich einfach gelingt<sup>[11]</sup> – letztere sind gegenüber einer Ligandensubstitution nahezu inert –<sup>[9]</sup> sollten für die Komplexbildung mit GO Ru<sup>II</sup>-Verbindungen eingesetzt werden. Nach der Komplexbildung sollte Ru<sup>II</sup> möglichst zu Ru<sup>III</sup> oxidiert werden, da damit die Bindung an die Protein-Donorgruppen stärker wird. Es kam ein zweistufiges Verfahren zum Einsatz, das an das Entwickeln und Fixieren von Schwarzweißfilmen erinnert: Komplexierung (Entwicklung) und Dialyse (Fixierung) wurden bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt.

Mittels Differentialpulsvoltammetrie wurde gezeigt, daß **2** in einer gepufferten wäßrigen Lösung bei pH 5.5 mit Imidazol reagiert: Das Potential verschob sich bei der Zugabe zweier Äquivalente Imidazol zu einer Lösung von **2** von 382 zu 330 mV (Abbildung 1a,b). Eine sehr ähnliche Verschiebung, von 382 zu 340 mV, erhielten wir, als wir GO zur Lösung von **2** gaben (Abbildung 1c). In diesem Fall sank allerdings der Stromfluß auf etwa 40%. Dies paßt zum Wert von 43%, der mit der Annahme, daß der Komplex vollständig an ein Makromolekül von 150 000 Da gebunden ist, erhalten wur-

[\*] Prof. A. D. Ryabov

Department of Chemistry, Moscow State University

119899, Moskau (Rußland)

und

G. V. Plekhanov Russian Economic Academy

Stremyanny per. 28, 113054, Moskau (Rußland)

Fax: (+7) 095-939-5417

E-mail: ryabov@enzyme.chem.msu.su

E. S. Ryabova, V. N. Goral

Department of Chemistry, Moscow State University

119899, Moskau (Rußland)

Dr. E. Csöregi, Prof. B. Mattiasson

Department of Biotechnology, Center for Chemistry and Chemical Engineering  
Lund University

P.O. Box 124, S-221 00 Lund (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Russische Stiftung für Grundlagenforschung (Fördernr. 96-03-34328a), die INTAS (Projekt 1432) und ein Stipendium des schwedischen Instituts für ESR gefördert. Wir danken Den Bokhan für seine Hilfe bei den Experimenten. – Verwendete Abkürzungen: FAD = Flavin-Adenin-Dinukleotid, GO = Glucose-Oxidase.