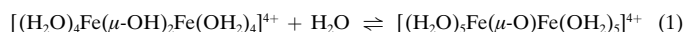


Supramolekulare Komplexierung mehrkerniger Aquakomplexe: ein Kronenetheraddukt eines μ -oxo-verbrückten zweikernigen Eisen(III)-Aquakomplexes**

Peter C. Junk,* Brian J. McCool,
Boujemaa Moubaraki, Keith S. Murray und
Leone Spiccia

Die Hydrolyse und Polymerisation von Eisen(III)-Verbindungen in wässriger Lösung wurde bereits vor der Jahrhundertwende intensiv untersucht,^[1, 2] denn die Hydrolyseprozesse unter Beteiligung von Eisen(III) spielen beispielsweise eine Rolle in Gewässern, bei der Speicherung von Eisen durch Ferritin und bei industriellen Prozessen wie der Herstellung von Aluminiumoxid. Obwohl für die frühen Stadien der Polymerisation die verschiedensten Produkte vorgeschlagen wurden, sind Konstitution und Struktur selbst der einfachsten Oligomere immer noch Gegenstand von Mutmaßungen. So war die Struktur des zweikernigen ionischen Eisen(III)-Aquakomplexes bisher unaufgeklärt, und es gibt kontroverse Diskussionen darüber, ob die beiden Metallatome über zwei Hydroxobridgen ($\rightarrow[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\mu\text{-OH})_2\text{Fe}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$) oder über eine einzige μ -Oxobridge ($\rightarrow[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$) miteinander verbunden sind.^[1–5] Diese beiden Formen stehen in einem Gleichgewicht miteinander [Gl. (1)]. Die letztere Form ist nach magnetochemischen



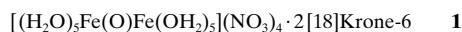
und spektroskopischen Untersuchungen bevorzugt, doch es ist anzumerken, daß in zwei führenden Lehrbüchern unterschiedliche Strukturen hierfür angegeben werden.^[4, 5] Zweikernige Fe^{III} -Komplexe sind zwar sowohl mit Hydroxo- als auch mit Oxobridgen bekannt, wobei letztere häufiger vorkommen, doch geben sie wenig Aufschluß über die Struktur des zweikernigen ionischen Aquakomplexes.

Frühere Röntgenstrukturanalysen zweikerniger ionischer Aquakomplexe von Al^{III} ,^[6] Cr^{III} ,^[7] Sc^{III} ^[8] und Rh^{III} ^[9] sowie eines heterometallischen ionischen $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Rh}^{\text{III}}$ -Aquakomplexes^[10] zeigten, daß der Bis(μ -hydroxo) M_2 -Kern in all diesen Fällen bevorzugt ist. Die Existenz eines μ -oxo-verbrückten zweikernigen Cr^{III} -Komplexes wurde allerdings anhand von spektroskopischen Befunden vorgeschlagen. Aromatische Sulfonate erwiesen sich außer beim zweikernigen Al^{III} -Komplex^[6] als Schlüssel zur Kristallisation solcher ionischer Aquakomplexe. Diese Anionen helfen beim Aufbau eines supramolekularen Netzwerks, in dem sich Schichten von

ionischen Aquakomplexen mit Anionenschichten abwechseln. Das supramolekulare Netzwerk wird durch ein ausge dehntes Netz von H-Brücken, an dem die ionischen Aquakomplexe, Wassermoleküle der Solvathüllen und Anionen beteiligt sind, und durch Wechselwirkungen zwischen den Anionen selbst stabilisiert. In einer Weiterentwicklung dieses Ansatzes wurden Kronenether zur Modifizierung des Netzes von H-Brücken eingesetzt, das diese Ionen in wässriger Lösung umgibt. So wurde ein neuartiges Kronenetheraddukt eines zweikernigen Cr^{III} -Mesitylatkomplexes isoliert.^[11]

An diesem Beispiel konnte man zum ersten Mal zeigen, daß Kronenether die Kristallisation polymerer Produkte fördern, die sich aus labilen Metallionen bilden. Wir berichten hier über eine Röntgenstrukturanalyse und die Charakterisierung eines [18]Krone-6-Adduktes des zweikernigen ionischen (μ -Oxo) Fe^{III} -Aquakomplexes. Dieses Produkt läßt sich aus einer wässrigen Lösung isolieren, in der sich zuvor $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ionen gebildet haben. Es ist der erste oxo-verbrückte zweikernige ionische Aquakomplex, dessen Struktur bestimmt wurde. Das Vorliegen dieses Komplexions in der Struktur ist weiterhin ein deutlicher Hinweis darauf, daß es auch bei der Hydrolyse einfacher Eisen(III)-Salze in wässriger Lösung gebildet wird.

Beim langsamen Verdunsten des Wassers aus einer wässrigen, [18]Krone-6 enthaltenden Lösung von Eisen(III)-nitrat fallen große, orangefarbene Kristalle eines Produkts aus, dessen Elementaranalyse und IR-Spektrum auf die Gegenwart von [18]Krone-6-Molekülen hinweist. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Zusammensetzung **1**.^[12] Das Aufregendste an dieser Struktur war jedoch der Nachweis des



bisher nur schwer faßbaren $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ -Ions im Kristallgitter (Abbildung 1).

Das IR-Spektrum dieses Komplexes enthält eine mäßig starke Bande bei 840 cm^{-1} , die Raman-inaktiv ist und darum der asymmetrischen Schwingung des Fe-O-Fe-Kerns zugeordnet werden kann.^[2, 13] Das UV/Vis-Spektrum (diffuse Streuung) enthält eine starke, breite Bande aus insgesamt fünf Peaks zwischen 210 und 430 nm mit dem Zentrum bei 380 nm. Diese Banden sind denen sehr ähnlich, die Solomon et al. beschrieben haben,^[14] die eine ausführliche Spektral- und theoretische Analyse von $[(\text{Hedta})\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{Hedta})]^{2-}$ (H_4edta = Ethylendiamintetraessigsäure) durchführten, einem μ -Oxo-Komplex, der zuerst von Gray et al. untersucht wurde.^[15] Die Banden werden Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer (LMCT)-Übergängen ($\text{Oxo}(\text{p}) \Rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{d})$) zugeordnet; das Auftreten mehrerer Peaks kommt von Aufspaltungen im angeregten Zustand. Weitere Messungen an Einkristallen von **1** bei unterschiedlichen Temperaturen werden sicherlich über den Antiferromagnetismus im angeregten Zustand Aufschluß geben. Eine schwächere, breite Bande bei 799 nm wird dem $\text{d} \rightarrow \text{d}$ -Übergang ${}^6\text{A}_1 \Rightarrow {}^4\text{T}_1$ zugeordnet, dessen Bande durch die niederenergetischen LMCT-Banden und die kovalente Fe-O-Fe-Bindung an Intensität gewinnt.^[14]

Aus der Struktur von **1** im Kristall geht hervor, daß der verbrückende Oxoligand auf einer zweizähligen Rotations-

[*] Dr. P. C. Junk, Dr. B. J. McCool
Department of Chemistry
James Cook University
Townsville, Queensland, 4811 (Australien)
Fax: (+61) 7-4725-1394
E-mail: peter.junk@jcu.edu.au

Dr. B. Moubaraki, Prof. Dr. K. S. Murray, Dr. L. Spiccia
Department of Chemistry
Monash University
Clayton, Victoria, 3168 (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.

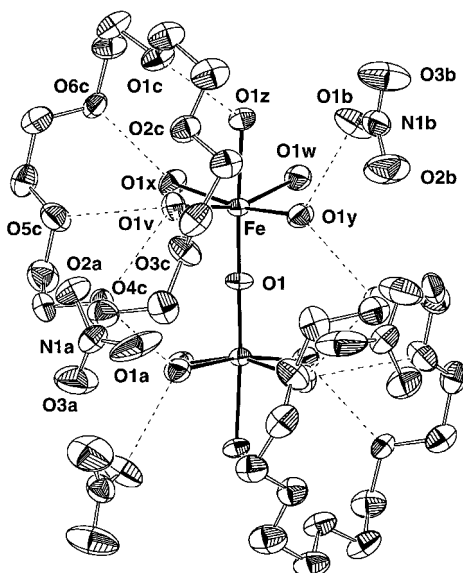


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-O1 1.784(1), Fe-O1v 2.070(7), Fe-O1w 2.074(8), Fe-O1x 2.049(7), Fe-O1y 2.062(7), Fe-O1z 2.123(6); Fe-O1-Fe 169.6(6), O1-Fe-O1v 101.5(3), O1-Fe-O1w 97.7(3), O1-Fe-O1x 95.9(3), O1-Fe-O1y 94.9(3), O1v-Fe-O1w 160.4(3), O1v-Fe-O1x 85.5(3), O1v-Fe-O1y 93.1(3), O1w-Fe-O1x 88.0(3), O1w-Fe-O1y 93.1(3), O1x-Fe-O1y 168.9(2), O1z-Fe-O1v 81.10, O1z-Fe-O1w 79.94, O1z-Fe-O1x 86.58, O1z-Fe-O1y 82.74, O1z-Fe-O1 176.53; H-Brücken zwischen H₂O und [18]Krone-6: O1v-O3c 2.752(9), O1v-O4c 2.90(1), O1v-O5c 2.85(1), O1x-O6c 2.710(8), O1y-O4c 2.751(8), O1z-O1c 2.737(8); H-Brücken zwischen H₂O und NO₃⁻: O1w-O1a 2.62(1), O1x-O1a 2.58(1), O1w-O3b 2.76(1), O1v-O1b 2.67(1).

achse liegt (Abbildung 1). Die Eisenzentren sind oktaedrisch von fünf Wassermolekülen (O_w) und dem verbrückenden Oxoliganden umgeben. Die μ -O-Fe- und O_w -Fe-Abstände stehen mit 1.784(1) bzw. 2.049(7) – 2.123(6) Å im Einklang mit den Mittelwerten von 1.79(6) (aus einem Bereich von 1.73 – 1.82 Å) und 2.09(7) Å, die man für solche Bindungslängen in oxo-verbrückten Eisen(III)-Komplexen bei Raumtemperatur findet.^[17] Daß der axiale O_w -Fe-Abstand mit 2.123(6) Å geringfügig größer ist als die äquatorialen O_w -Fe-Abstände (mit durchschnittlich 2.064 Å) und daß die äquatorialen Wassermoleküle vom Oxoliganden abgewandt sind (mit einem durchschnittlichen Wert des O-Fe- O_w -Winkels von 97.5°), deutet auf den *trans*-Effekt des Oxoliganden hin. Der Fe-O-Fe-Winkel von 169.6(6)° liegt in dem für ähnliche Komplexe üblichen Bereich, der sich zwischen 140 und 180°, im allgemeinen aber zwischen 170 und 180° bewegt.^[17] Eine ausgeprägte H-Brückenbildung trägt in der Struktur von **1** (siehe unten) vermutlich dazu bei, daß der Fe-O-Fe-Kern nicht linear ist. Der Fe-Fe-Abstand ist mit 3.552(2) Å typisch für Komplexe mit einfach verbrückten Fe-O-Fe-Kernen, für die man üblicherweise Werte im Bereich von 3.4–3.6 Å findet,^[2, 17] wobei die größeren Werte mit Fe-O-Fe-Winkeln einhergehen, die einer linearen Anordnung entsprechen oder ihr sehr nahekommen.^[2, 17]

Das $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ -Kation wird durch die Bildung von H-Brücken zwischen der zweiten Koordinationssphäre und den [18]Krone-6-Molekülen stabilisiert (Abbildung 1). Außerdem liegen H-Brücken zwischen den Wasserliganden (der Komplex kristallisiert ohne Kristallwasser)

und den Nitrat-Gegenionen vor. Der $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ -Kern bildet H-Brücken zwischen den O-Atomen der Nitrat-Ionen. An jedem der Eisenzentren verbrückt eine Nitratgruppe äquatorial angeordnete Wassermoleküle. Andere Nitrat-Anionen bilden H-Brücken zu direkt benachbarten $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ -Kationen und verknüpfen sie so zu einem Polymer mit zickzackförmiger Anordnung. Die Kronenethermoleküle gehen H-Brücken mit den übrigen Wassermolekülen von $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ ein, und zwar jedes Kronenethermolekül mit zwei Wassermolekülen an einem Fe^{III} -Zentrum und mit einem Wassermolekül am anderen nach Art eines Ohrenschützers. Durch diese H-Brücken zu Wasserliganden an beiden Fe^{III} -Zentren stabilisiert der [18]Krone-6-Makrocyclus die Fe-O-Fe-Einheit hinreichend, so daß die bis dahin nicht geglückte Isolierung des $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ -Ions (im Festkörper) möglich wurde. Es ist bemerkenswert, daß die Oxobrücke nicht an H-Brücken beteiligt ist und daß der Kronenether keine intermolekularen H-Brücken bildet, im Unterschied zum Kronenetheraddukt eines zweikernigen Cr^{III} -Komplexes.^[11]

Die Daten für die magnetische Suszeptibilität von **1** (Abbildung 2) sind typisch für Fe^{III}-O-Fe^{III}-Komplexe.^[2, 18] Sie lassen sich sehr gut an das Heisenberg-Austauschmodell

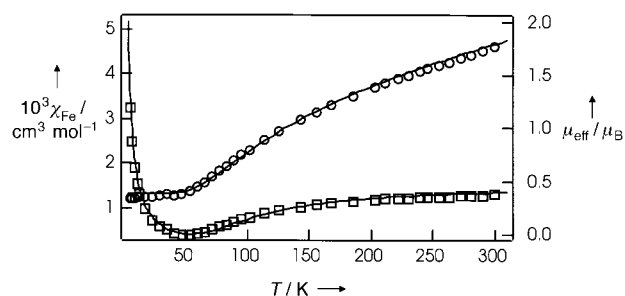


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (\square) und des magnetische Moments (\circ) pro Fe-Atom für **1**. Die durchgezogenen Linien entsprechen der besten Anpassung bei vorgegebenem $g=2.00$ mit $J=-110\text{ cm}^{-1}$ und 0.4% Monomer bei $R=3.1\%$. Die insgesamt beste Anpassung erhielt man mit $g=1.85$, $J=-99\text{ cm}^{-1}$ und 0.4% Monomer bei $R=0.7\%$ ($R=\text{S}(|X_{\text{obs}}|-|X_{\text{calc}}|)/T/\text{S}X_{\text{obs}}T$). Der niedrige Wert von g gibt wahrscheinlich den aus der leichten Verunreinigung mit [18]Krone-6 resultierenden Fehler wieder.

($-2J\bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2$) für zwei Zentren mit $S=5/2$ anpassen. Die Parameter der besten Anpassung sind $J = -110 \text{ cm}^{-1}$ und 0.4% Monomer bei einem vorgegebenen Wert von $g = 2.00$. Weihe und Güdel^[19] berechneten die Abhängigkeit von J vom Fe-O-Fe-Winkel ϕ und vom durchschnittlichen Fe-O-Abstand r nach dem „angular-and-radial-overlap“ (AOM)-Modell. Danach nehmen die berechneten J -Werte zu, wenn die Werte von r und ϕ abnehmen. Unsere Werte für $r = 1.784(1) \text{ \AA}$ und $\phi = 169.6(6)^\circ$ passen genau zur Kurve mit $J = -100 \text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 3 aus Lit. [19], was sehr gut mit dem gefundenen J -Wert übereinstimmt. Das Modell kann also J -Werte für neue Fe-O-Fe-Komplexe wie **1** vorhersagen. Es berücksichtigt allerdings nicht die Beiträge endständiger Liganden, und man fand für die μ -Oxogruppe AOM-Parameter im Verhältnis $e_{\text{po}}:e_{\text{pr}}:e_{\text{ss}} \approx 2.5:1:1$. Das frühere „distance-only“-Modell von Gorun und Lippard führt zu einem J -Wert von -135 cm^{-1} , man weiß jedoch, daß sich dieses Modell

nicht gut auf einfach verbrückte Fe-O-Fe-Spezies anwenden läßt.^[20] Wenn man einen Parameter θ für die Wechselwirkung zwischen den zweikernigen Einheiten in den $T-\theta$ -Term der Suszeptibilitätsgleichung einführt, erhält man keine wesentliche Änderung der Anpassung der vorliegenden magnetischen Daten, was damit übereinstimmt, daß es im Kristall keine Möglichkeiten zum intermolekularen Austausch über H-Brücken gibt.

Experimentelles

1: Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.15 g, 0.38 mmol) und [18]Krone-6 (0.10 g, 0.38 mmol) wurden in H₂O (5 mL) gelöst. Das Wasser ließ man bei Raumtemperatur verdunsten und erhielt so große, orangefarbene Kristalle von **1**. C,H,N-Analyse: ber. für C₂₄H₆₈O₃₅N₄Fe₂: C 26.6, H 6.3, N 5.2; gef.: C 26.8, H 6.9, N 6.1; IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3391 (vsbr.), 2899 (m), 1638 (s), 1384 (vs), 1285 (w), 1248 (w), 1111 (s), 1032 (w), 964 (s), 861 (w), 840 (s), 432 (m), 261 cm⁻¹ (m); ausgewählte Raman-Banden (für den Kristall): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2919 (m), 1462 (w), 1274 (w), 1074 (w), 1035 (vs), 867 (m), 282 cm⁻¹ (m).

Eingegangen am 23. Dezember 1998 [Z12823]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2224–2226

Stichwörter: Aquakomplexe • Eisen • Kronenverbindungen • Magnetische Eigenschaften • Supramolekulare Chemie

- [1] R. N. Sylva, *Rev. Pure Appl. Chem.* **1972**, 22, 115–131.
- [2] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585–606.
- [3] M. Magini, A. Saltetti, R. Caminiti, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3564–3565.
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1987**, S. 717.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**, S. 1265.
- [6] G. Johansson, *Acta. Chem. Scand.* **1962**, 16, 403–420.
- [7] L. Spiccia, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, R. Giovanoli, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 474–482.
- [8] F. Matsumoto, Y. Ohki, Y. Suzuki, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 2081.
- [9] R. Cervini, G. D. Fallon, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 831–836.
- [10] S. J. Crimp, G. D. Fallon, L. Spiccia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 197–198.
- [11] A. Drljaca, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1988–1989.
- [12] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: C₂₄H₆₈O₃₅N₄Fe₂, M_r = 1084.51, Kristallabmessungen 0.24 × 0.32 × 0.24 mm; monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), a = 22.863(3), b = 10.993(1), c = 20.758(4) Å, β = 111.02(1)°, V = 4870(1) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.424 g cm⁻³, Z = 4; $2\theta_{\text{max}}$ = 50°; $2\theta/\theta$ -Scans, MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ (MoK α) = 0.7 mm⁻¹; 4268 unabhängige Reflexe, 1839 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$) wurden in großen Blöcken nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert; T = 295 K; $F(000)$ = 2160; endgültige R -Werte: R = 0.056, R_w = 0.062 für 294 Variable und 1839 beobachtete, unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen plziert und nicht verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden nicht lokalisiert. Die üblichen Werte für R und R_w sind auf der Basis von $|F|$ berechnet; Gewichtungsschema: $\sigma^2(I) = \sigma^2(I_{\text{diff}}) + 0.0004\sigma^4(I_{\text{diff}})$. Es wurden die Streufaktoren für die neutralen Atome des Komplexes verwendet, die Berechnung wurde mit dem Programmsystem XTAL 3.4^[12b] ausgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116680“ 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). b) S. R. Hall, G. S. D. King, J. M. Stewart,

Xtal 3.4 User's Manual, University of Western Australia, Lamb, Perth, **1995**.

- [13] G. Haselhorst, K. Wieghardt, S. Keller, B. Schrader, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 520–525.
- [14] C. A. Brown, G. J. Remar, R. L. Musselman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 688–717.
- [15] H. J. Schugar, G. R. Rossman, C. G. Barraclough, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2683–2690.
- [16] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [17] G. Musie, C.-H. Lai, J. H. Reibenspies, L. H. Sumner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4086–4093.
- [18] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 1–35.
- [19] H. Weihe, H. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6539–6543.
- [20] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1625–1630.

Ein Nicht-Häm-Eisenkomplex als Katalysator für die *cis*-Dihydroxylierung von Olefinen: ein funktionelles Modell für Rieske-Dioxygenasen**

Kui Chen und Lawrence Que, Jr.*

In memoriam Sir Derek H. R. Barton

Der erste Schritt beim biologischen Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe und verwandter Umweltschadstoffe wird von den Rieske-Dioxygenasen katalysiert, einer Enzymfamilie bakteriellen Ursprungs.^[1] Diese Enzyme katalysieren die NADH-vermittelte, enantiospezifische *cis*-Dihydroxylierung an Doppelbindungen von Arenen und Alkenen; beide O-Atome im gebildeten *cis*-Diol stammen dabei aus molekularem Sauerstoff.^[1–4] Die Kristallstrukturanalyse der Naphthalin-1,2-Dioxygenase ergab im aktiven Zentrum ein einkerniges Nicht-Häm-Fe^{II}-Zentrum in unmittelbarer Nähe zu einer Rieske-Fe₂S₂-Einheit.^[5] An dieses einkernige Fe^{II}-Zentrum sind zwei Histidinreste und eine zweizählige Aspartatgruppe koordiniert, zwei *cis*-Positionen sind frei für exogene Liganden (**A**, Abbildung 1). Analog zum Cytochrom-P450-Mechanismus^[6] hat man vorgeschlagen, daß hier O₂ an das Fe^{II}-Zentrum bindet, das vom Rieske-Cluster ein Elektron aufnimmt, und so eine für die Substratoxidation verantwortliche Fe^{III}-Peroxyverbindung entsteht.^[2, 7, 8] Bisher ließen sich allein mit OsO₄ und verwandten höherwertigen Verbindungen mit *cis*-Dioxygruppen *cis*-Dihydroxylierungen an Olefinen durchführen.^[9] Darum suchten wir unter den biomimetischen Eisenkomplexen nach einem Modell für den vorgeschlagenen Enzymmechanismus. Bis jetzt gelang aber mit keinem der Eisenkomplexe in Kombination mit O₂ oder

[*] Prof. L. Que, Jr., K. Chen
Department of Chemistry and Center for Metals in Biocatalysis
University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)
Fax: (+1) 612-624-7029
E-mail: que@chem.umn.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-33162) gefördert. Sie soll an Sir Derek H. R. Barton erinnern, dem es mit großem Erfolg gelang, neue chemische Reaktionen zu entdecken.