

Durch Bindung an einen Antikörper konnte also das Reduktionspotential des Flavins 1 verändert werden; der Grund ist die weit bessere Bindung des oxidierten Flavins gegenüber dem Dihydroflavin. Mit dem Antikörper-Flavin-Komplex sind Redoxprozesse zugänglich, die mit freiem Flavin nicht ablaufen. Die zusätzliche Einführung von Substrat-Bindungsstellen in solche Antikörper sollte es ermöglichen, sie als Katalysatoren für stereoselektive Reduktionen zu verwenden.

Eingegangen am 26. April,  
veränderte Fassung am 7. Juni 1988 [Z 2724]

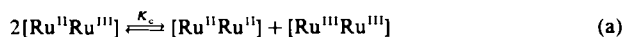
- [1] D. Pressman, A. Grossberg: *The Structural Basis of Antibody Specificity*. Benjamin, New York 1968.
- [2] a) S. Pollack, J. Jacobs, P. G. Schultz, *Science (Washington)* 234 (1986) 1570; b) A. Tramantano, K. Janda, R. A. Lerner, *ibid.* 1566; c) J. Jacobs, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2174; d) A. Napper, S. J. Benkovic, A. Tramantano, R. A. Lerner, *Science (Washington)* 237 (1987) 1041.
- [3] P. G. Schultz, D. Y. Jackson, J. W. Jacobs, R. Sugawara, S. H. Reich, P. A. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [4] P. G. Schultz, *Science (Washington)* 240 (1988) 426.
- [5] a) F. Müller, *Top. Curr. Chem.* 108 (1983) 71; b) V. Massey, P. Hemmerich, *Biochem. Soc. Trans.* 8 (1980) 246.
- [6] L. H. Hall, M. L. Bowers, C. N. Durfor, *Biochemistry* 26 (1987) 7401.
- [7] B. Erlanger, *Methods Enzymol.* 70 (1980) 85.
- [8] a) B. Hurn, S. Chantler, *Methods Enzymol.* 70 (1980) 104; b) R. Sugawara, C. Prato, J. Sippel, *Infect. Immun.* 42 (1983) 863; c) E. Engvall, J. Perlmann, *J. Immunol.* 109 (1972) 129.
- [9] G. Kornvall, H. Grey, R. Williams, *J. Immunol.* 105 (1970) 1116.
- [10] V. Laemmli, *Nature (London)* 227 (1970) 680.
- [11] M. Nishikimi, Y. Kyodoku, *J. Biochem.* 73 (1973) 1233.
- [12] Flavinbindende Antikörper wurden schon früher isoliert: a) M. Y. Chang, F. K. Friedman, S. Beychok, J. S. Shyong, E. F. Osserman, *Biochemistry* 20 (1981) 2916; b) M. J. Barber, D. C. Eichler, L. P. Solomonson, B. A. Ackrell, *Biochem. J.* 242 (1987) 89.
- [13] a) D. Edmondson, T. Singer, *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 8144; b) B. Burleigh, G. Foust, C. Williams, *Anal. Biochem.* 27 (1969) 536.
- [14] 1:  $F_p = 194\text{--}198^\circ\text{C}$ ; UV/VIS (0.1 N NaOH):  $\lambda(\lg \epsilon) = 269$  (4.71), 355 (4.25), 450 nm (4.26);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ /Dimethylsulfoxid):  $\delta = 2.09$  (t, 2 H,  $J = 11$  Hz), 2.23 (t, 2 H,  $J = 4$  Hz), 2.35 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 4.37 (t, 2 H), 4.80 (t, 2 H), 7.83 (s, 2 H), 11.35 (br. s, 1 H); FAB<sup>+</sup>-MS (Hochauflösung): 387.1305 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$ ,  $\text{MH}^+$ ).

## Ein stabiles Bis(chelat)-Analogon des Creutz-Taube-Ions\*\*

Von Wolfgang Kaim\*, Volker Kasack, Herbert Binder, Eberhard Roth und Jeanne Jordanov

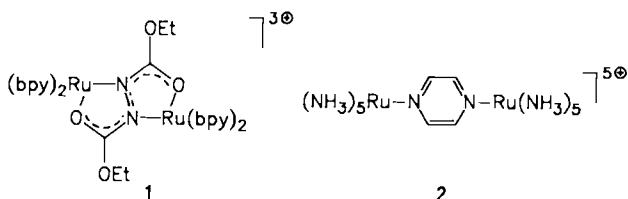
Die Elektronenstruktur des gemischtvalenten ( $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ ) „Creutz-Taube-Ions“ 2 ist seit seiner Isolierung vor 20 Jahren<sup>[1]</sup> Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen<sup>[2–4]</sup>. Kontrovers diskutiert werden vor allem das Ausmaß der (De-)Lokalisation zwischen den Metallzentren ( $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$  oder  $\text{Ru}^{2.5}\text{Ru}^{2.5}$ ) und die Rolle des Brückenliganden<sup>[2,4]</sup>. Während mit Rutheniumammin-Komplexfragmenten in protischen Lösungsmitteln auch eindeutig delokalisierte Gemischtvalent-Komplexe der Klasse III-A beschrieben wurden<sup>[2]</sup>, konnten mit den weitverbreiteten und redoxkatalytisch wichtigen

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^n$ -Fragmenten<sup>[5]</sup> bis vor kurzem nur Gemischtvalent-Verbindungen mit niedriger Stabilität gegenüber Disproportionierung erhalten werden ( $K_c < 10^3$ )<sup>[6]</sup>.



Erst kürzlich haben wir Verbindungen dieser Komplexfragmente vorstellen können, die aufgrund starker Ligand-Metall-Wechselwirkung große Komproportionierungskonstanten  $K_c$  aufweisen<sup>[7]</sup>; allerdings konnten die gemischtvalenten Stufen aufgrund stark anodischer Verschiebung der Metall-Oxidationspotentiale nicht isoliert werden. Immerhin werden die Komplexe durch den Übergang von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  zu  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+/3+}$  in aprotischen Medien löslich, so daß komplizierende Säure-Base-Gleichgewichte und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen vermeidbar sind.

Bei Versuchen, durch Verwendung von reduzierten Formen sehr  $\pi$ -elektronenarmer Bis(chelat)-Liganden stabile, möglichst delokalisierte Bis(chelat)-Analoge des Creutz-Taube-Ions darzustellen, haben wir mit reinen N-Systemen<sup>[8a]</sup> oder auch mit *o*- und *p*-semichinoiden Liganden<sup>[9]</sup> statt gemischtvalenter Zweikernkomplexe nur stabile ligandzentrierte, d.h. Radikalanionen enthaltende Zwischenstufen<sup>[10a]</sup> charakterisieren können. Wir berichten hier über einen paramagnetischen Zweikernkomplex 1 mit weitgehend reduziertem Azodicarbonsäurediethylester(adc)-Brückenliganden, der sich den spektroskopischen Messungen zufolge als erstes isolierbares Bis(chelat)-Analogon des Creutz-Taube-Ions 2 formulieren läßt.



Komplex 1 wird direkt durch Umsetzung des Brückenliganden mit *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  in 1,2-Dichlorethan (DCE) erhalten; die benachbarten Oxidationsstufen sind durch Reduktion mit Zn bzw. Oxidation mit  $\text{Ag}^+$  zugänglich. Wegen der Stereogenität der beiden äquivalenten Metallzentren ist mit dem Entstehen von *meso*/DL-Diastereomeren zu rechnen<sup>[7,9c]</sup>; ein Effekt dieser Isomerie auf die hier diskutierten spektroskopischen Daten ist jedoch nicht erkennbar.

Cyclovoltammetrie in DCE/0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  zeigt zwei reversible Stufen bei +0.38 und +0.89 V gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE), die Komproportionierungskonstante  $K_c$  (a) für die Zwischenstufe 1 beträgt damit  $4.4 \cdot 10^8$  (vgl.  $K_c = 4 \cdot 10^6$  für 2<sup>[1,2]</sup>). Dieser hohe Wert begünstigt die Isolierung der paramagnetischen Stufe 1 und steht im übrigen in Einklang<sup>[7]</sup> mit den großen Molekülorbital(MO)-Koeffizienten an N und O im niedrigsten unbesetzten MO (LUMO) von Azodicarbonsäure-Derivaten<sup>[9c]</sup>.

Im Gegensatz zu zahlreichen ein- und zweikernigen Radikalanion-Komplexen des  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Fragments<sup>[8,9]</sup> zeigt die paramagnetische Zwischenstufe 1 weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K ein EPR-Spektrum; erst unterhalb von etwa 50 K wird ein rhombisches Signal ohne Hyperfeinstruktur beobachtbar (Abb. 1). Sehr rasche Relaxation ist kennzeichnend für metallzentrierte paramagnetische Übergangsmetallkomplexe<sup>[3,10]</sup> [Gl. (b) A]. Es können hierfür jedoch auch nahe benachbart liegende angeregte

[\*] Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. V. Kasack, Prof. Dr. H. Binder  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80  
Dr. J. Jordanov, Dipl.-Chem. E. Roth  
Département de Recherche Fondamentale,  
Centre d'Etudes Nucléaires  
85X, F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, der Flughafen Frankfurt am Main AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Degussa AG für Chemikalienspenden sowie Prof. Dr. H. Elias und Dr. K. J. Wannowius (Darmstadt) für die Möglichkeit zu NMR-Absorptionsmessungen.

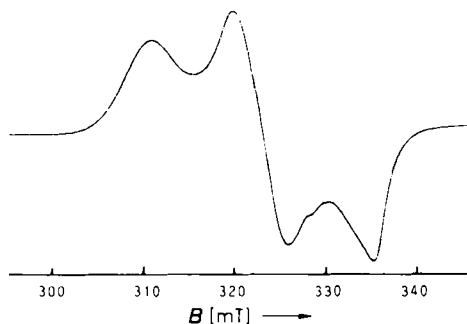
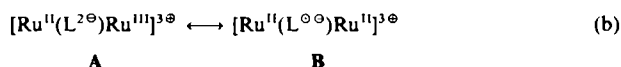


Abb. 1. X-Band-ESR-Spektrum von **1** bei 3.6 K in Aceton (Gegenionen  $\text{PF}_6^-$ ):  $g_x = 2.108$ ,  $g_y = 2.036$ ,  $g_z = 1.963$ ;  $(g)_{\text{ber}} = 2.0364$ .



Zustände mit teilweiser Ligand-Lokalisation des ungepaarten Elektrons [Gl. (b) B] verantwortlich sein. Auch die geringere Anisotropie des Glas-Spektrums von **1** (Abb. 1) gegenüber dem des nur anorganische Coliganden enthaltenen Creutz-Taube-Ions **2** ( $g = 1.346$ ,  $2.489$ ,  $2.799$ ;  $(g) = 2.30^{[3]}$ ) deutet auf einen größeren Beitrag der Radikalanion-Grenzstruktur für **1** als für **2**<sup>[3,4]</sup> hin<sup>[11]</sup>; diese Anisotropie ist aber wesentlich größer als bei überwiegend ligandzentrierten (bpy)<sub>2</sub>Ru-Radikalen<sup>[8–10,12]</sup>, was gemäß A auf eine erhebliche Beteiligung<sup>[11]</sup> der Schwermetallzentren mit ihren großen Spin-Bahn-Kopplungsfaktoren  $\zeta(\text{Ru}^{\text{II(III)}}) = 700\text{--}1250\text{ cm}^{-1[4]}$  hinweist.

Im Röntgen-Photoelektronen-Spektrum ( $-50^\circ\text{C}$ , Goldfolie) von **1** treten wie in dem des Creutz-Taube-Ions **2**<sup>[4d]</sup> von dem C(1s)-Signal bei  $286.2\text{ eV}$  teilweise überlagerte Banden für  $\text{Ru}^{\text{II}}$  ( $3d_{5/2}$ :  $283.0\text{ eV}$ ) und  $\text{Ru}^{\text{III}}$  ( $3d_{3/2}$ :  $290.0\text{ eV}$ ) auf, während die  $(2+)$ -Oxidationsstufe nur eine  $\text{Ru}^{\text{II}}(3d_{5/2})$ -Bande zeigt. Allerdings kann dieser Befund nicht als Beweis für eine  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Lokalisation herangezogen werden, wie anhand detaillierter Untersuchungen für **2** erläutert worden ist<sup>[4d]</sup>.

Im Elektronenspektrum von **1** tritt neben der  $d(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ -Charge-Transfer-Absorption (MLCT)<sup>[13]</sup> bei  $450\text{ nm}^{[12]}$  eine Bande mit einer Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2} = 2600\text{ cm}^{-1}$  und einer Extinktion  $\varepsilon = 7800\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  im nahen IR-Bereich (NIR) auf (Maximum bei  $1410\text{ nm} = 7100\text{ cm}^{-1}$ , Schulter bei  $1180\text{ nm}$ , Abb. 2). Diese Daten sind den entsprechenden Werten für das Creutz-Taube-Ion sehr ähnlich:  $\nu_{\text{max}} = 6400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon = 5000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_{1/2} = 1250\text{ cm}^{-1[1,2]}$ , so daß hier entsprechend Formulierung A der zu erwartende  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ -Intervalenzübergang (MMCT)<sup>[1,2]</sup> und ein LMCT-Übergang  $\pi(\text{adc}^{2\ominus}) \rightarrow d(\text{Ru}^{\text{III}})$  vermutet werden können.

Auch für Formulierung B wären jedoch Absorptionen im NIR-Bereich zu erwarten, die vom Übergang von  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -

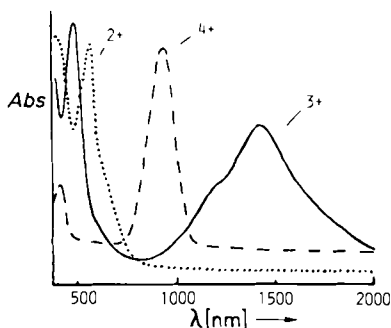
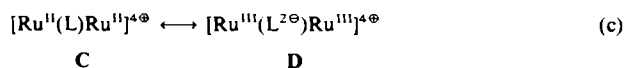


Abb. 2. Absorptionsspektren von **1** und seinen beiden benachbarten Oxidationsstufen in 1,2-Dichlorethan (Bandenintensitäten nicht maßstäblich).

d-Orbitalen in das einfach besetzte MO des  $(\text{adc}^{\circ\circ})$ -Brückenliganden herrühren und durch Metall-Metall-Wechselwirkung aufgespalten werden<sup>[9b,10a,12]</sup>. Deutlich verschieden sind die CT-Absorptionen<sup>[13]</sup> des Dikations  $[\text{680 nm (sh; LLCT } \pi(\text{adc}^{2\ominus}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy}))$ ,  $527\text{ nm (MLCT } d(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy}))]$  und des Tetrakations  $[\text{369 nm (MLCT } d(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy}))^{[12]}$ ,  $900\text{ nm (MLCT } d(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*(\text{adc}))$ , bei Formulierung C, oder LMCT  $\pi(\text{adc}^{2\ominus}) \rightarrow d(\text{Ru}^{\text{III}})$ , bei Formulierung D<sup>[9b]</sup>]; Werte für Lösungen in 1,2-Dichlorethan (Abb. 2).



Der spektroskopische Vergleich zeigt also, daß **1** eine Mittelstellung zwischen dem weit überwiegend metallzentrierten, gemischivalenten Creutz-Taube-Ion **2** und ausgeprägt ligandzentrierten Radikalkomplexen<sup>[8–10a,12]</sup> einnimmt. Zusätzlich zur Metall/Metall-Wechselwirkung kommt hier also die Möglichkeit einer starken Beteiligung des Brückenliganden an der Elektronendelokalisation, wodurch weitgehend delokalisierte Multimetall-Komplexe mit ungewöhnlicher Elektronenstruktur und bemerkenswerten physikalischen Eigenschaften entstehen können<sup>[14,15]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

$1[\text{PF}_6^-]$ : 100 mg (0.19 mmol) *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 17 mg (0.10 mmol) Azodicarbonsäurediethylester und 70 mg (0.38 mmol)  $\text{KPF}_6$  werden in 50 mL 1,2-Dichlorethan 2 d unter Rückfluß erhitzt. Aus der abgekühlten und eingedampften rotbraunen Lösung wird das Produkt mit Diethylether gefällt und anschließend aus Aceton/Diethylether (3 : 1) sowie 1,2-Dichlorethan/Diethylether (4 : 1) umkristallisiert. Ausbeute: 30 mg (21%), korrekte Elementaranalyse (C,H,N).

Die reduzierte  $(2+)$ -Oxidationsstufe kann aus dem  $(3+)$ -Ion durch Säulenchromatographie an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Aceton/Wasser als Laufmittel erhalten werden. Die violette Verbindung wird als Bis(hexafluorophosphat) aus Aceton/Diethylether (3 : 1) umkristallisiert (75%, C,H,N-Analyse).

Eingegangen am 5. Mai 1988 [Z 2743]

- [1] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1086.
- [2] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1983) 1; b) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* 60 (1984) 107; *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 40.
- [3] A. Stebler, J. H. Ammeter, U. Fürholz, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2764.
- [4] a) J. Ko, L. T. Zhang, M. J. Ondrechen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1712; b) L. T. Zhang, J. Ko, M. J. Ondrechen, *ibid.* 109 (1987) 1666; c) M. J. Ondrechen, J. Ko, L. T. Zhang, *ibid.* 109 (1987) 1672; d) P. H. Citrin, A. P. Ginsberg, *ibid.* 103 (1981) 3673.
- [5] Vgl. K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 159; A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *ibid.* 84 (1988) 85.
- [6] a) R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1064; b) D. P. Rillema, K. B. Mack, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3849; c) D. P. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer, D. Conrad, *ibid.* 22 (1983) 1614.
- [7] S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1146.
- [8] a) W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, P. Welkerling, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 431; b) D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3032.
- [9] a) S. Ernst, V. Kasack, C. Bessenbacher, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 425; b) S. Ernst, P. Hänel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, unveröffentlicht; c) S. Ernst, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1987.
- [10] a) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 187; b) A. Bencini, D. Gatteschi, *Transition Met. Chem. N. Y.* 8 (1982) 1.
- [11] Zum Zusammenhang zwischen Metall/Ligand-(De)lokalisierung und  $g$ -Faktor vgl. R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3596; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 3549.
- [12] M. Haga, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 447.
- [13] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit* 21 (1987) 50.
- [14] Vgl. R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* 99 (1987) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 251.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (11. Aug. 1988): **1** verhält sich analog zu kürzlich beschriebenen organischen Verbindungen als delokalisiertes 2,5-Acceptor-1,3,4,6-Donor-substituiertes Pentalen- $\pi$ -System: F. Closs, R. Gompfer, H. Nöth, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 842.