

zwischen zwei C=N-Bindungen in Ni(salophen)-Einheiten wurde von Floriani et al. bereits bei der Reduktion von Ni(salophen) im festen Zustand mit einem Äquivalent Lithium- und Natriummolekül beobachtet^[14]. Sie zeigten auch, daß das C-C-Kupplungsprodukt zum ursprünglichen Ni(salophen) reoxidiert werden kann, was die Reversibilität dieser reduktiven C-C-Verknüpfung belegt. Das reduzierte Ni(salophen) kann als Komplex von Ni^{II} mit einem Radikalanion-Liganden betrachtet werden, wie Gosden et al.^[15] durch ESR-Messungen an reduziertem Ni(salophen) bei 77 K zeigten.

Gegenwärtig untersuchen wir die Wechselwirkung der dreikernigen Komplexe **4** mit kleinen Anionen und Neutralmolekülen.

Eingegangen am 26. Januar 1989 [Z 3142]

- [1] Neuere Übersichten über Modellverbindungen für Dikupfer-Metallproteine: J.-M. Latour, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1988, 508; T. N. Sorrell, *Tetrahedron* 45 (1989) 3.
- [2] P. D. J. Grootenhuis, J. W. H. M. Uiterwijk, D. N. Reinhoudt, C. J. van Staveren, E. J. R. Sudhölter, M. Bos, J. van Eerden, W. T. Klooster, L. Kruijs, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 780; J. W. H. M. Uiterwijk, C. J. van Staveren, D. N. Reinhoudt, H. J. den Hertog, Jr., L. Kruijs, S. Harkema, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1575; V. M. L. J. Aarts, C. J. van Staveren, P. D. J. Grootenhuis, J. van Eerden, L. Kruijs, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5035; C. J. van Staveren, V. M. L. J. Aarts, P. D. J. Grootenhuis, J. van Eerden, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *ibid.* 108 (1986) 5271; J. van Eerden, P. D. J. Grootenhuis, P. J. Dijkstra, C. J. van Staveren, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3918; C. J. van Staveren, V. M. L. J. Aarts, P. D. J. Grootenhuis, W. J. H. Droppers, J. van Eerden, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8134.
- [3] C. J. van Staveren, J. van Eerden, F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4994.
- [4] F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, M. Bos, W. Verboom, C. J. van Staveren, G. J. Gerritsma, D. N. Reinhoudt, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1133.
- [5] F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, M. Bos, W. Verboom, G. Klein Woolthuis, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [6] **1** wurde aus 2,3-Dihydroxybenzaldehyd und Diethylenglycolditosylat (2:1) in DMSO unter basischen Bedingungen (NaH) hergestellt; siehe [3] für die Synthese analoger Dialdehyde.
- [7] **3b**: 63% Ausbeute; Fp = 270–280 °C (MeOH/Petrolether 40–60; Zers.); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 13.37 (s, 4H, OH), 8.92 (s, 4H, N=CH), 7.45 (s, 8H, ArylH), 7.3–7.1 (m, 8H, ArylH), 6.9–6.7 (m, 4H, ArylH), 4.1–4.0 (m, 8H, ArylOCH₂), 4.0–3.9 (m, 8H, OCH₂); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 163.5 (d, N=C), 151.4 (s, C-3), 146.4 (s, C-2), 140.7 (s, C-1'), 127.3, 124.2, 118.7, 117.6, 117.3 (d, C-4–C-6, C-2', C-3'), 118.6 (s, C-1), 68.5, 67.8 (t, OCH₂); IR (KBr): ν̄ = 1620 cm⁻¹ (N=C); FAB-MS: m/z 1123 [(M–CF₃SO₃)⁺]. Befriedigende C,H,N-Analysen für C₄₈H₄₄BaF₆N₄O₁₆S₂.
- [8] **4a** wurde als grüner Feststoff in 74% Ausbeute erhalten; Fp > 300 °C [MeOH/CH₃CN (1/1), Et₂O als Fällungsmittel]; IR (KBr): ν̄ = 1608 cm⁻¹ (N=C); FAB-MS: m/z 1245 [(M–CF₃SO₃)⁺]. Befriedigende C,H,N-Analysen für C₅₀H₄₀BaCu₂F₆N₄O₁₆S₂ · 2 H₂O. – **4b** wurde als dunkelroter Feststoff in 64% Ausbeute erhalten; Fp > 300 °C [MeOH/CH₃CN (1/1), Et₂O als Fällungsmittel]; ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.39 (s, 4H, N=CH), 7.7–7.5 (m, 4H, ArylH), 7.2–7.0 (m, 4H, ArylH), 7.0–6.6 (m, 4H, ArylH), 6.5–6.3 (m, 8H, ArylH), 4.9–3.6 (m, 16H, OCH₂); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 156.9 (d, N=C), 151.6 (s, C-3), 147.3 (s, C-2), 140.7 (s, C-1), 127.7, 125.1, 115.6, 115.3, 113.7 (d, C-4–C-6, C-2', C-3'), 119.4 (s, C-1), 67.3, 66.2 (t, OCH₂); IR (KBr): ν̄ = 1610 cm⁻¹ (N=C); FAB-MS: m/z 1234 [(M–CF₃SO₃ + H)⁺]. Befriedigende C,H,N-Analysen für C₅₀H₄₀BaF₆N₄Ni₂O₁₆S₂ · 2 H₂O.
- [9] Die Barium-freien Dikupfer- bzw. Nickel-Komplexe konnten aus **3a** und zwei Äquivalenten Kupfer- bzw. Nickelacetat hergestellt werden; sie sind jedoch in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.
- [10] Die Messungen wurden in einer 0.1 M Lösung von Et₄N⁺ClO₄⁻ in DMSO bei 20 °C durchgeführt. Die Apparatur wurde im Drei-Elektroden-Modus mit einem Quecksilbertropfen als Kathode, einem Platindraht als Hilfselektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode betrieben. Die Referenzelektrode war mit Et₄N⁺Cl⁻ in MeOH (1 M) gefüllt und stand über eine mit Et₄N⁺ClO₄⁻ in DMSO (0.1 M) gefüllte Salzbrücke mit der Probenlösung in Kontakt. Für eine detailliertere Beschreibung der Apparatur und der Vorgehensweise siehe [4, 5].
- [11] Die Halbwellen-Potentiale E_{1/2} wurden manuell bestimmt. Die Steigungen wurden mit E_{3/4} – E_{1/4} abgeschätzt. Der Peak bei ungefähr –0.3 V, der bei höherer Scangeschwindigkeit auftritt, ist auf Kapazitätseffekte zurückzuführen; er findet sich auch bei einer Leerprobe.
- [12] Die Ein-Elektronen-Reduktion der Cu(salophen)-Einheit ist bekannt, siehe beispielsweise D. F. Rohrbach, W. R. Heineman, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2536.

- [13] Die Ein-Elektronen-Reduktion der Ni(salophen)-Einheit ist bekannt, siehe z. B. [15].
- [14] S. Gambarotta, F. Urso, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3966.
- [15] C. Gosden, J. B. Kerr, D. Pletcher, R. Rosas, *J. Electroanal. Chem.* 117 (1981) 101.
- [16] Alle Berechnungen wurden mit dem Structure Determination Package Program [17] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17] B. A. Frenz and Associates Inc., College Station, TX, USA und Enraf-Nonius, Delft 1983.

[Et₄N]₆[Na₁₄Mo₂₄P₁₇O₉₇(OH)₃₁] · xH₂O, ein mit zwölf Na⁺-Ionen und einem H₃PO₄-Molekül gefüllter Hohlraumcluster

Von Robert C. Haushalter* und Frank W. Lai

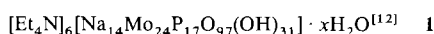
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Anders als Festkörper mit Schicht- oder Tunnelstrukturen, deren Gerüst nur aus oktaedrischen oder tetraedrischen Baugruppen besteht, sind Festkörper mit Gerüsten aus tetraedrischen und oktaedrischen Baugruppen kaum untersucht worden^[1]. Wir befassen uns seit einiger Zeit mit den Faktoren, die zur Bildung und Stabilität tetraedrisch-oktaedrischer Strukturgerüste im System M-Mo-P-O (M = Metallkation) beitragen. Bei diesen Festkörpern, die aus MO₆-Oktaedern und PO₄-Tetraedern aufgebaut sind, stießen wir und andere Arbeitsgruppen auf viele neue Tunnel- und Schichtstrukturtypen. All diese Verbindungen enthalten Mo in einer Oxidationsstufe kleiner als VI; darunter sind sowohl Verbindungen ohne Metall-Metall-Bindung wie

Cs₂Mo₄P₆O₂₆^[2], Cs₄Mo₈P₁₂O₅₂^[2], AgMo₅P₈O₃₃^[3], CsMoP₂O₇^[4], Cs₄Mo₁₀P₁₈O₆₆^[5], Cs₄Mo₆P₁₀O₃₈^[6], Mo₃P₅SiO₁₉^[7]

als auch solche mit [Mo₄O₄]⁶⁺-Würfeln wie Cs₃Mo₅P₆O₂₅^[8] und Cs₃Mo₄P₃O₁₆^[9], die Metall-Metall-Bindungen enthalten. Wir interessierten uns dafür, ob solche, im Festkörper leicht zugänglichen, reduzierten Molybdänphosphate auch in Lösung stabil sind.

Die Molybdänchemie in Phosphorsäure wurde bislang von den bekannten Heteropolymolybdaten, von Anionen vom Keggin-Typ und von anderen Komplexanionen dominiert, in denen Mo in einer Oxidationsstufe nahe VI vorliegt^[10]. Daneben war jedoch zumindest ein Phosphatomolybdat mit Molybdän in niedriger Oxidationsstufe und Mo-Mo-Bindung bekannt^[11]. Uns gelang jetzt in phosphorsaurer Lösung die Synthese mehrerer neuer Molybdato-phosphate, die Mo in Oxidationsstufen ≤ V enthalten. Wir berichten hier über Synthese und Struktur von **1**, einem Hohlraumcluster, der zwölf Na⁺-Ionen und ein Molekül Phosphorsäure einschließt.

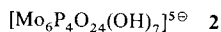


1 entsteht – neben wenig unverändertem Mo-Metall – bei der Hydrothermalreaktion von Na₂MoO₄, Mo, Et₄NOH, H₃PO₄ und H₂O im Molverhältnis 2:1:2:6:100 (200 °C, 3 d) in Form von dunkelroten Kristallen in 90% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Na₂MoO₄). **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse und durch den Vergleich eines mit den Strukturdaten simulierten Röntgenbeugungsmusters mit

[*] Dr. R. C. Haushalter, F. W. Lai
Exxon Research and Engineering Co.
Annandale, NJ 08801 (USA)

dem einer Beugungsaufnahme von pulverisiertem Produkt identifiziert. Führt man die Hydrothermalsynthese ohne Zugabe von Molybdän durch, so entstehen als molybdänhaltige Produkte vor allem die bekannten Heteropolymolybdate.

Die Festkörperstruktur von **1** enthält zwei äußerst interessante Strukturelemente, den einzigartigen Cluster $[\text{Na}_{12}\text{Mo}_{24}\text{P}_{17}\text{O}_{97}(\text{OH})_{31}]^{8-}$ sowie mit Et_4N^+ -Ionen gefüllte, sich kreuzende Tunnel. Die der Struktur zugrundeliegende Baueinheit ist das neuartige Clusteranion **2**. Es ist



aus sechs MoO_6 -Oktaedern aufgebaut. Jedes dieser Oktaeder enthält eine $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppe und ist über je eine Kante mit zwei weiteren Gliedern verknüpft (Abb. 1). Dieses

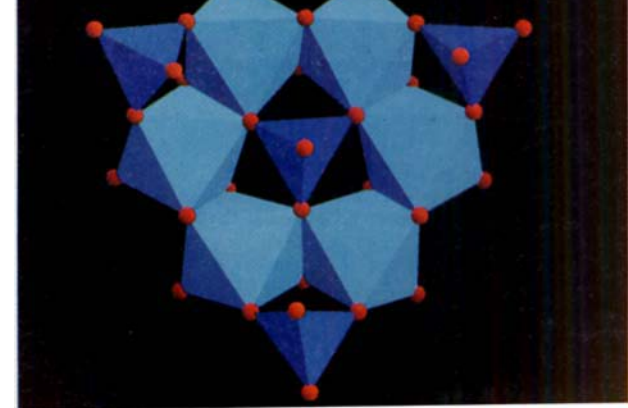
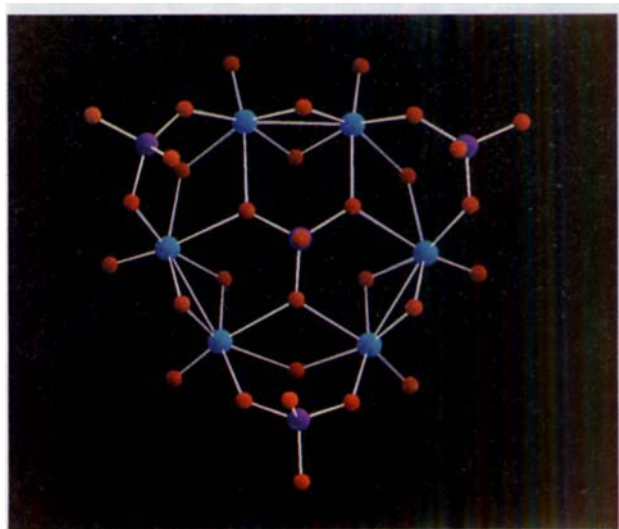


Abb. 1. Chem-X-Darstellung [16] des $[\text{Mo}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{OH})_7]^{5-}$ -Ions senkrecht zur Mo_6 -Ebene. Oben: Kugel-Stab-Darstellung; O = rot, P = violett, Mo = hellblau. Unten: Polyeder-Darstellung, in der man besonders gut die Kantenverknüpfung der Mo_6 -Oktaeder (hellblau) erkennt; die PO_4 -Tetraeder sind dunkelblau, die Sauerstoffatome rot gezeichnet.

$[\mu^2\text{-O}-\text{Mo}=\text{O}]_2$ -Strukturelement tritt häufig bei Strukturen auf, in denen Mo^{5+} von Oxo-Liganden koordiniert wird [13]. $\text{Mo}-\text{Mo}$ -Einfachbindungen (2.59 Å) wechseln sich mit nichtbindenden $\text{Mo} \cdots \text{Mo}$ -Kontakten (3.55 Å) ab. Die zentrale Phosphatgruppe weist neben einer terminalen OH-Gruppe drei μ^3 -O-Atome auf, die die aneinander gebundenen Mo-Atome verbrücken, während die drei verbleibenden

PO_4 -Gruppen je zwei terminale OH-Gruppen haben und mit den übrigen zwei O-Atomen die nichtbindenden $\text{Mo} \cdots \text{Mo}$ -Kontakte überspannen.

In **1** werden, wie in anderen Molybdänphosphaten [6], zwei Anionen **2** über ein oktaedrisch-koordiniertes Na^+ -Ion zu einem Dimer aus zwei Mo_6 -Untereinheiten verknüpft (Abb. 2). Im Dimer wird das Na^+ -Ion von einem Sauerstoff-

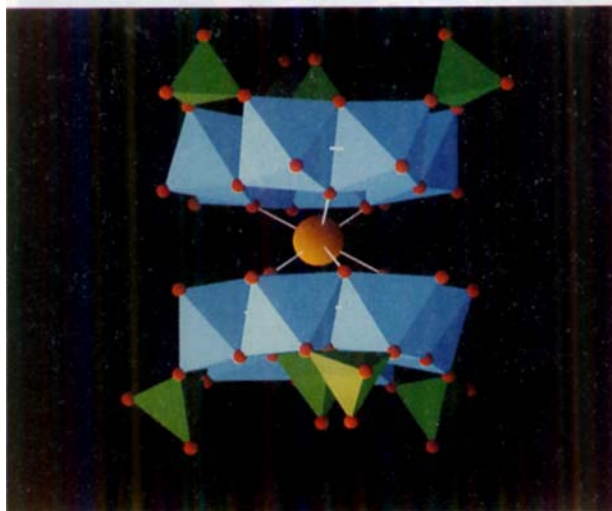


Abb. 2. Struktur der Na^+ -verknüpften Dimere von $[\text{Mo}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{OH})_7]^{5-}$. Mo_6 -Oktaeder hellblau, PO_4 -Tetraeder grün, Na^+ = gelb.

Oktaeder umgeben und durch die zwölf $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen der verknüpften Cluster **2** von der weiteren Umgebung abgeschirmt. Die PO_4 -Gruppen liegen alle auf einer Seite der durch die sechs Mo-Atome von **2** aufgespannten Ebene (Abb. 2).

1 kristallisiert [14] in der Raumgruppe $Pn\bar{3}$. Vier Dimere sind dabei über je ein Ende durch Wasserstoffbindungen in komplizierter Weise miteinander verknüpft; das Zentrum dieser Vierergruppe liegt auf der Wyckoff-Lage *a* (lokale Symmetrie: 23) bei $1/4 \ 1/4 \ 1/4$. So entsteht ein Aggregat $[\text{Mo}_{24}\text{P}_{16}\text{O}_{96}(\text{OH})_{28}]$, das einen großen Hohlraum umschließt (Abb. 3) und ebenfalls 23-Symmetrie hat. Die vier $[\text{Mo}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{OH})_7]$ -Cluster besetzen die Ecken eines Tetraeders, wobei die Mo_6 -Flächen senkrecht zur dreizähligen Tetraederachse orientiert sind. Durch diese Art der Verknüpfung entsteht im Inneren dieses Aggregats ein großer Hohlraum, der durch ein H_3PO_4 -Molekül, dessen P-Atom sich auf der speziellen Lage mit den Koordinaten $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ befindet, sowie durch zwölf Na^+ -Ionen ausgefüllt wird. Die Na^+ -Ionen werden von den Sauerstoffatomen der vier $[\text{Mo}_6\text{P}_4\text{O}_{24}(\text{OH})_7]^{5-}$ -Cluster koordiniert, die ins Innere des Hohlraums zeigen (Abb. 3).

Das zentrale H_3PO_4 -Molekül ist über Wasserstoffbrücken mit den Phosphat-Ionen der Dimere verknüpft [12] und wird von einem verzerrten Ikosaeder von Na^+ -Ionen umgeben; dabei ist jedes O-Atom des Phosphat-Ions an drei Na^+ -Ionen gebunden (Abb. 3). Die anderen Enden der vier Dimere, die diesen großen Hohlraumcluster formen, nehmen an der Bildung von vier $[\text{Mo}_{24}\text{P}_{17}\text{O}_{97}(\text{OH})_{31}]^{8-}$ -Clustern teil.

Alternativ läßt sich das Anionengerüst aus den Clustern $[\text{Na}_{12}\text{Mo}_{24}\text{P}_{17}\text{O}_{97}(\text{OH})_{31}]^{8-}$ zusammengesetzt denken, die durch Na^+ -Ionen zu einem tetraedrischen Verband verknüpft sind. Die Hohlräume, die durch diese Art der Anionenpackung entstehen, bilden Tunnel, die parallel zu den sechs $\{100\}$ -Richtungen der Elementarzelle laufen und die mit Et_4N^+ -Ionen gefüllt sind (Abb. 4). Teilt man die kubische Elementarzelle in Oktanten, so findet man im Zen-

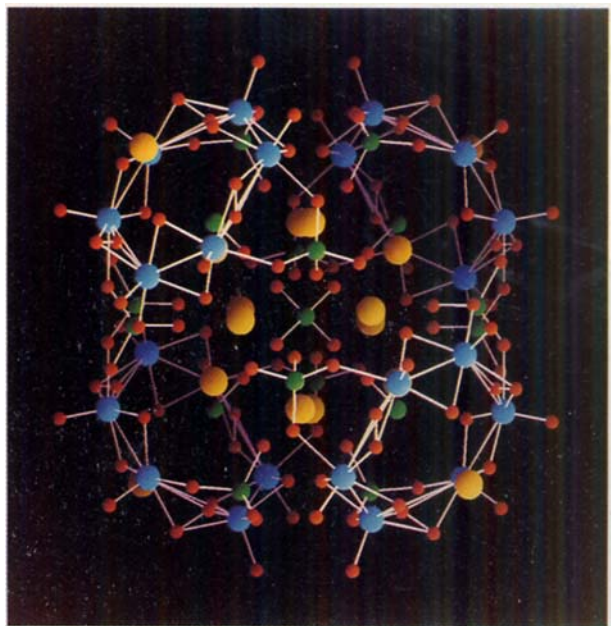


Abb. 3. Kugel-Stab-Modell des $[\text{Na}_{12}\text{Mo}_{24}\text{P}_{17}\text{O}_{97}(\text{OH})_{31}]^{8-}$ -Clusters in 1. Mo = hellblau, P = grün, O = rot, Na = gelb.

trum zweier Oktanten (auf $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ und $3/4 \ 3/4 \ 3/4$) die P-Atome der zentralen H_3PO_4 -Moleküle der Cluster $[\text{Mo}_{24}\text{P}_{17}\text{O}_{97}(\text{OH})_{31}]$, während sich im Zentrum der anderen sechs Oktanten je zwei der eindimensionalen Tunnel schneiden. Die Elementarzelle enthält außerdem je Mo_{24} -Einheit noch sechs Wassermoleküle, die sich auf dreizähligen Drehachsen und Inversionsdrehachsen befinden (zwei H_2O -Moleküle besetzen die Wyckoff-Lage *c* und vier die Lage *e*).

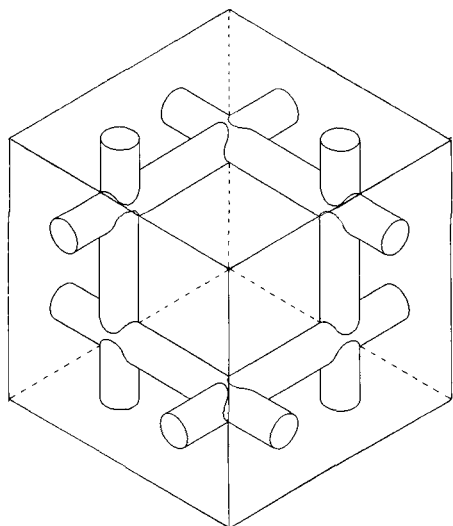


Abb. 4. Schematische Darstellung der mit Et_4N^+ -Ionen (nicht dargestellt) gefüllten Tunnel in 1.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich Molybdänphosphate, die sich stark von den wohl bekannten Heteropolymolybdaten unterscheiden, auch in saurer wäßriger Lösung bilden. Es überrascht etwas, daß so komplex strukturierte Verbindungen wie 1 aus einfachen Ausgangsmaterialien in so hoher Ausbeute zugänglich sind. Vielleicht kann der Aufbau dieser und anderer Molybdänphosphate mit der unterschiedlichen

Hydrophilie der MoO_6 - und PO_4 -Fragmente erklärt werden: die MoO_6 -Fragmente scheinen weniger polar zu sein als die Phosphatgruppen. Die sechzehn PO_4 -Gruppen in 1 sind auf die Na^+ -Ionen und auf das einzelne H_3PO_4 -Molekül im Inneren des Aggregats gerichtet, während sich die vierundzwanzig $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen auf der Oberfläche der Aggregate in Kontakt mit den relativ unpolaren Tetraalkylammonium-Ionen befinden. In anderen Worten: Die Tunnel, die die relativ unpolaren Et_4N^+ -Ionen enthalten, sind von den hydrophoberen $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen flankiert (Abb. 5). Die Gesamt-

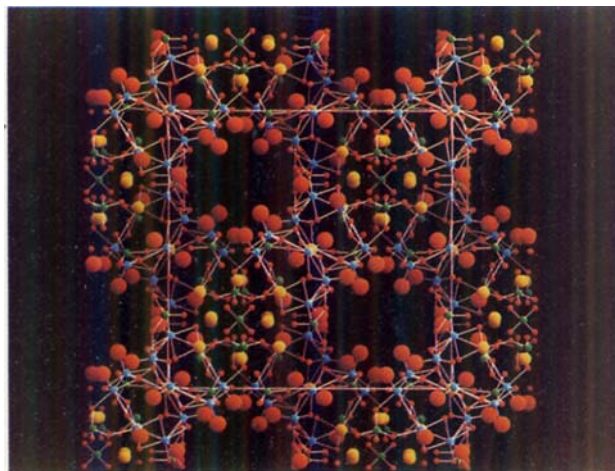


Abb. 5. Die Elementarzelle von 1. Die Sauerstoffatome der $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen sind vergrößert dargestellt, um ihre Lage an der Peripherie der Tunnel und somit ihre Nähe zu den Et_4N^+ -Ionen (nicht dargestellt) zu verdeutlichen. Mo = hellblau, P = grün, O = rot, Na = gelb.

struktur erinnert an eine Mischung einer kleinen Menge einer polaren Substanz mit einem Detergens in einer unpolaren Flüssigkeit. Die Titelverbindung sollte sich mit dem Modell periodischer Minimalflächen^[15] beschreiben lassen.

Eingegangen am 3. Februar,
veränderte Fassung am 14. April 1989 [Z 3156]

- [1] B. Raveau, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 88 (1986) 419.
- [2] K.-H. Lii, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* 69 (1987) 320.
- [3] K.-H. Lii, D. C. Johnston, D. P. Goshorn, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 131.
- [4] K.-H. Lii, R. C. Haushalter, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 2036.
- [5] R. C. Haushalter, F. W. Lai, *J. Solid State Chem.* 76 (1988) 218.
- [6] R. C. Haushalter, F. W. Lai, unveröffentlicht.
- [7] S. L. Wang, C. C. Wang, K.-H. Lii, *J. Solid State Chem.* 74 (1988) 409.
- [8] R. C. Haushalter, K.-H. Lii, C. M. O'Connor, *Angew. Chem.* 99 (1987) 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 409.
- [9] R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 374.
- [10] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York 1983; D. L. Kepert („Isopolyanions and Heteropolyanions“) in J. C. Bailar (Hrsg.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford 1973, S. 607–672.
- [11] A. Bino, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* 91 (1979) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 462.
- [12] Diese Formulierung der Titelverbindung, die auf der Geometrie und den P-O-Bindungslängen basiert, setzt voraus, daß alle terminalen OH-Gruppen der PO_4 -Ionen, einschließlich des zentralen PO_4 -Ions, protoniert vorliegen. Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtungen, die auf den beobachteten Mo-O-Bindungslängen und der Geometrie der Umgebung der Mo-Atome beruhen, zeigen klar, daß alle Mo-Atome die Oxidationsstufe v aufweisen. Unter der Annahme, daß alle Mo-Atome als Mo^{5+} vorliegen und daß das Solut-Wasser nicht protoniert ist, muß das zentrale Phosphat-Ion voll protoniert sein (H_3PO_4); dies stimmt überein mit dem beobachteten Muster der Wasserstoffbrückenbindungen.
- [13] a) E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* 22 (1976) 1; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York 1980, S. 867.

- [14] Einkristall-Strukturdaten von **1**: kubisch, Raumgruppe $Pn\bar{3}$ (Nr. 201), $a = 20.404(1) \text{ \AA}$, $V = 8494 \text{ \AA}^3$, $T = -115^\circ\text{C}$, $\text{MoK}\alpha$, $\mu = 19.7 \text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur. 1170 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R(R_w) = 0.049$ (0.051), maximale (minimale) Restelektronendichte 1.27 (-0.78) e\AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53847, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1059.
- [16] *Chem-X*, entwickelt und vertrieben von Chemical Design, Ltd., Mahwah, NJ, USA.

Laserdesorptions-Massenspektrometrie von Proteinen mit Molmassen zwischen 100 000 und 250 000 Dalton**

Von Michael Karas*, Ute Bahr, Arndt Ingendoh und Franz Hillenkamp

In den letzten Jahren sind mehrere neue Ionisierungstechniken für die massenspektrometrische Analyse thermisch labiler Biomoleküle entwickelt worden. Mit diesen „sanften“ Ionisierungsverfahren ist der zugängliche Massenbereich mehr und mehr erweitert worden. Fast-Atom-Bombardement(FAB)- oder Flüssig-Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS) werden hauptsächlich im Massenbereich bis etwa 5000 Dalton angewendet, über eine Ausdehnung des Massenbereichs bis 24 000 Dalton wurde berichtet^[1]. Mit der Plasmasorptions-Massenspektrometrie (PD-MS) gelang es erstmals, Proteine bis zu einem Molekulargewicht von 35 000 zu ionisieren^[2]; die Routineanwendung erfolgt allerdings eher bei Massen unter 15 000 Dalton^[3].

Kürzlich wurde berichtet, daß es mit der Ultraviolett-Laserdesorptions/Ionisations(UVLDI)-Massenspektrometrie, die bisher hauptsächlich zur Analyse kleinerer Moleküle bis ca. 1000 Dalton eingesetzt wurde, gelang, Biomoleküle bis zu 100 000 Dalton intakt zu desorbieren und zu ionisieren^[4-6]. Möglich wurde dies durch den Einsatz einer Matrix, die eine starke Resonanzabsorption bei der verwendeten Laserwellenlänge hat.

Wir berichten hier über neue Ergebnisse der matrixunterstützten UV-Laserdesorption, die erwarten lassen, daß sich diese Methode zu einem schnellen, hochempfindlichen und genauen Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts von Proteinen bis mindestens 250 000 Dalton entwickeln wird.

Verwendet wurde ein Flugzeit-Massenspektrometer mit einer Beschleunigungsenergie von 3 keV sowie zur Desorption und Ionisation der Probe ein frequenz-vervierfacher Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm und einer Pulsdauer von 10 ns. Typische Werte für den Laserfokus liegen zwischen 10 und 50 μm und für die Bestrahlungsstärke bei $1 \times 10^7 - 5 \times 10^7 \text{ W cm}^{-2}$. Zum Nachweis werden die Ionen auf 20 keV nachbeschleunigt. Die Ionensignale für jeden einzelnen Laserpuls werden mit einem Transientenrecorder mit einer Zeitauflösung pro Kanal von 40–80 ns (Lecroy 9400) registriert und gespeichert.

Die Proteine β -D-Galactosidase (*e. coli*; Sigma, G8511) und Catalase (aus Rinderleber; Serva, 26 902) wurden ohne weitere Aufarbeitung untersucht, Glucose-Isomerase wurde von Prof. Witzel, Münster, zur Verfügung gestellt. 10^{-6} M

Lösungen der Proteine in hochreinem Wasser wurden mit Nicotinsäure als Matrix im Molverhältnis 1:50 000 gemischt. 1 μL dieser Lösungen (entsprechend 500 fmol Protein) wurde auf einen Silberträger getropft und getrocknet. Die für Probenpräparation und Messung benötigte Zeit beträgt ungefähr 10 Minuten.

Abbildung 1 zeigt das LDI-Massenspektrum von β -D-Galactosidase. Das aus dem Peak-Zentroiden bestimmte Mole-

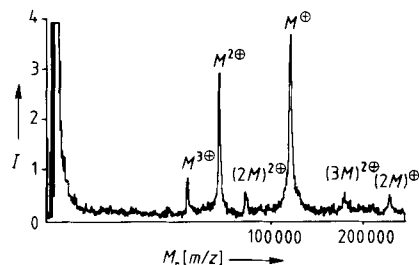


Abb. 1. LDI-Massenspektrum von β -D-Galactosidase. Gemessenes Molekulargewicht: 117 130. Summe von 30 Einzelspektren. I = relative Intensität in willkürlichen Einheiten.

kulargewicht ist 117 130. Obwohl die Breite des Molekülion-Peaks ca. 1800 Dalton beträgt, liegt die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung bei ungefähr 0.1%. Der Basispeak im Spektrum ist der Peak des einfach geladenen Molekülions. Die Peaks von mehrfach geladenen Molekülionen wie M^{2+} und M^{3+} sowie von Clusterionen wie $(2M)^+$, $(3M)^{2+}$ und $(2M)^{3+}$ sind typisch für die LDI-Spektren hochmolekularer Peptide. Ihr Auftreten und ihre Intensitätsverteilung sind von der Bestrahlungsstärke abhängig. Normalerweise liefert das einfach geladene Molekülion das Hauptsignal.

Auch wenn die Breite der Signale relativ groß ist, entsprechend einer Massenauflösung von $m/\Delta m = 50$, können die Peak-Zentroiden mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Für mehrere Proteine ergaben unabhängige Massenkalibrierungen, die auf Matrixsignalen im Bereich niedriger Massen und auf den ganzzahligen Massenverhältnissen von mehrfach geladenen Ionen und Oligomer-Ionen basieren, eine Standardabweichung von 0.1% und weniger. In den Fällen, in denen das Molekulargewicht des analysierten Proteins genau bekannt war, lag die gemessene Masse innerhalb des 0.1%-Bereichs. In einigen Fällen, in denen Abweichungen bis zu 1% auftraten, können auch ungenaue Massenangaben der Hersteller vorliegen.

Abbildung 2 zeigt das Spektrum von Glucose-Isomerase. Auch hier hat der Peak des Molekülions M^+ mit der gemessenen Masse 172 420 eine überraschend hohe Intensität. Die Geschwindigkeit dieser Ionen an der Konversionsdynode beträgt nur $0.48 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$, die Nachweiseffizienz sollte daher sehr gering sein^[7]. Wieder werden mehrfach geladene Molekülionen M^{n+} ($n = 2-4$) sowie ein Clusterion $(2M)^{3+}$ mit

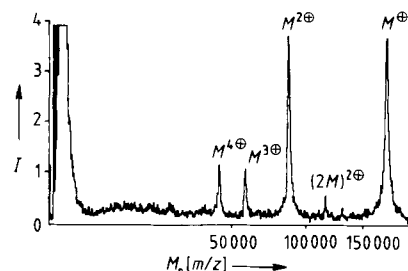


Abb. 2. LDI-Massenspektrum von Glucose-Isomerase. Gemessenes Molekulargewicht: 172 420. Summe von 30 Einzelspektren.

[*] Dr. M. Karas, Dr. U. Bahr, A. Ingendoh, Prof. Dr. F. Hillenkamp
Institut für Medizinische Physik der Universität
Hüfferstraße 68, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Der Firma Finnigan MAT, Bremen, danken wir für ihre technische Unterstützung.