

# [Ni(NHPnPr<sub>3</sub>)(‘S<sub>3</sub>’)], der erste Nickel-Thiolat-Komplex mit Modellcharakter für das Nickel-Cysteinat-Zentrum und die Reaktivität von [NiFe]-Hydrogenasen\*\*

Dieter Sellmann,\* Franz Geipel und Matthias Moll

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Hydrogenasen katalysieren die Reaktion nach Gleichung (1a) und nehmen dadurch eine zentrale Rolle im natürlichen Wasserstoff- und Energie-Metabolismus ein. Charakteristisch für die H<sub>2</sub>-Aktivierung durch Hydrogenasen ist die heterolytische Spaltung von H<sub>2</sub> nach Gleichung (1b). Sie wird durch den H<sub>2</sub>/D<sup>+</sup>-Austausch nach Gleichung (1c) bewiesen und dient als Testreaktion für Hydrogenase-Aktivität.<sup>[1]</sup>



Die Molekülstrukturen einer [NiFe]-<sup>[2]</sup> und jüngst auch einer [FeFe]-Hydrogenase<sup>[3]</sup> wurden röntgenographisch ermittelt. Die Mechanismen der Reaktionen (1a)–(1c) werden jedoch weiterhin kontrovers diskutiert, insbesondere im Hinblick auf die Rolle und die Oxidationsstufen der Metalle in den aktiven Zentren.<sup>[4]</sup> Abbildung 1 zeigt schematisch die

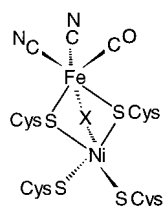


Abbildung 1. Schematische Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase von *D. Gigas* im oxidierten Zustand (X = O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>[2a]</sup>).

Struktur des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase von *D. Gigas* im oxidierten (inaktiven) Zustand.

Seit der Entdeckung von Ni als essentiellm Metall in [NiFe]-Hydrogenasen<sup>[5]</sup> hat die Nickel-Schwefel-Einheit dieses Zentrums besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Redox-Titrationen, EPR-, IR- und EXAFS-Ergebnisse wiesen darauf hin, dass dort die H<sub>2</sub>-Aktivierung erfolgt. Die Redoxprozesse von [NiFe]-Hydrogenasen wurden entweder als Ni- oder als [Ni-Thiolat]-zentrierte Reaktionen interpretiert. Dabei sollten Oxidationsstufen von Ni<sup>III</sup> bis Ni<sup>0</sup><sup>[1]</sup> oder [Ni-Thiyl]-Spezies als Intermediate auftreten.<sup>[6]</sup> Alternativ wurde postuliert, dass die Redoxreaktionen am Fe-Atom

ablaufen, das elektronisch mit Nickel in der Oxidationsstufe Ni<sup>I</sup> gekoppelt ist.<sup>[4a, 7]</sup>

Nickelkomplexe mit Hydrogenase-Aktivität sind extrem selten. Die Katalyse eines H<sub>2</sub>/D<sup>+</sup>-Austausches konnte bisher nur mit dem Thiosemicarbazon-Komplex [NiL<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (L = *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)-CH=N-NHCSNH<sub>2</sub>) beobachtet werden.<sup>[8]</sup> Modellkomplexe mit Nickel-Thiolat-Gerüsten und Katalyseaktivität für die H<sub>2</sub>-Heterolyse sind trotz intensiver Suche unbekannt geblieben.<sup>[9]</sup> Solche Komplexe könnten die wichtige Frage klären, welche Bedingungen für eine heterolytische H<sub>2</sub>-Aktivierung erfüllt sein müssen.

Antworten auf diese Frage lieferten die Reaktionen von [Ni(NHPnPr<sub>3</sub>)(‘S<sub>3</sub>’)] **1a** [‘S<sub>3</sub>’<sup>2-</sup> = Bis(2-sulfanylphenyl)sulfid(2-)].<sup>[10]</sup> Der Komplex **1a** ist in Lösung und im festen Zustand diamagnetisch, enthält ein vierfach koordiniertes Ni<sup>II</sup>-Zentrum, das von einem N-, einem Thioether- und zwei Thiolat-Donoren umgeben ist, und weist eine stark abgeflachte tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Abbildung 2 zeigt die röntgenstrukturanalytisch ermittelte Molekülstruktur von **1a**.<sup>[10]</sup>

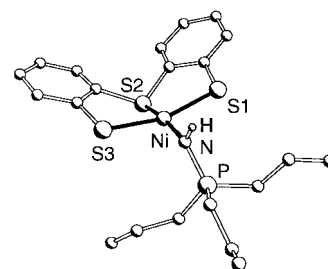
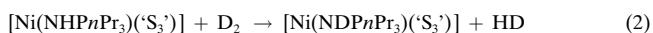


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1a** (ohne C-gebundene H-Atome).

Bei der Umsetzung von **1a** mit D<sub>2</sub> unter leicht erhöhtem Druck (10 bar) bildeten sich der DNPnPr<sub>3</sub>-Komplex **1b** und HD [Gl. (2)].



Die Reaktion ist langsam und ließ sich <sup>1</sup>H- sowie <sup>2</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgen. Das <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wies nach 96 h das ND-Signal für **1b** bei δ = −1.85 auf. Bei der Verfolgung der Reaktion (2) mit 30 bar D<sub>2</sub> in einem Hochdruck-NMR-Rohr war es möglich, auch das zweite Produkt, HD, anhand seines 1:1:1-Triplets im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nachzuweisen (Abbildung 3).

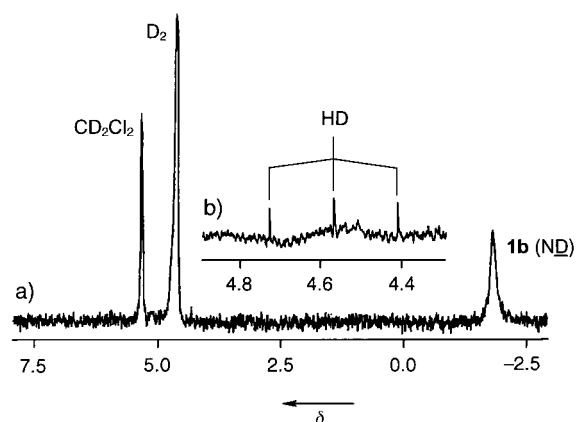


Abbildung 3. a) <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **1a** nach 96 h unter 10 bar D<sub>2</sub>, aufgenommen bei Normaldruck. b) HD-Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Reaktionslösung aus der Umsetzung von **1a** mit 30 bar D<sub>2</sub> nach 96 h.

[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. F. Geipel, Dr. M. Moll  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-8527-367  
E-mail: sellmann@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

[\*\*] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 141. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 140. Mitteilung: Lit. [10].

Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile lieferte festes **1b**. Sein IR-Spektrum (KBr) wies eine  $\nu(\text{ND})$ -Bande bei  $2427\text{ cm}^{-1}$  auf, die durch den Vergleich mit der  $\nu(\text{NH})$ -Bande von **1a** bei  $3273\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden konnte ( $\bar{\nu}(\text{NH})/\bar{\nu}(\text{ND}) = 1.35$ ).

Das NH-Proton von **1a** ist schwach acide. Dies ließ sich durch den  $\text{H}^+/\text{D}^+$ -Austausch nach Gleichung (3) nachweisen.

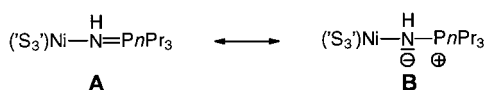


Vorläufige Versuche ergaben, dass die homologen  $[\text{M}(\text{NHPnPr}_3)(\text{'S}_3\text{'})]$ -Komplexe mit  $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$  entsprechend den Gleichungen (2) und (3) reagieren, jedoch katalytisch aktiver sind und kürzere Reaktionszeiten erfordern.

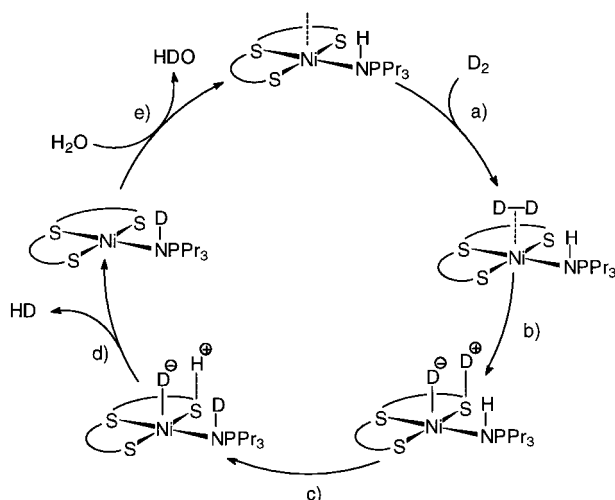
Die Gleichungen (2) und (3) zeigen, dass **1a** seine NH-Protonen mit  $\text{D}_2$  und anschließend mit  $\text{H}^+$  (oder  $\text{D}^+$ ) austauscht. Ersatz von  $\text{D}_2$  durch  $\text{H}_2$  und die Kombination der Gleichungen (2) und (3) ergeben Gleichung (4). Gleichung (4) beweist, dass **1a** die Hydrogenase-Reaktion (1c) und die heterolytische Spaltung von  $\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) katalysiert.



Der Komplex **1a** enthält ein vierfach koordiniertes  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrum, das potentiell ein oder zwei weitere Liganden anlagern kann. Er verfügt außerdem durch die freien Elektronenpaare an den Thiolat-Donoren über zwei „eingebaute“ Brønsted-Basen. Eine dritte eingebaute Brønsted-Base ist potentiell der N-Donor des  $\text{HNHPnPr}_3$ -Liganden, wenn dieser die Phosphoniumimid-Struktur **B** aufweist.<sup>[10]</sup>



Diese Überlegungen, gestützt durch frühere Ergebnisse zur  $\text{H}_2$ -Aktivierung durch Übergangsmetall-Thiolat-Zentren,<sup>[11]</sup> legen für die durch **1a** katalysierte  $\text{D}_2$ -Heterolyse den Mechanismus nach Schema 1 nahe.  $\text{D}_2$  lagert sich an das



Schema 1. Mechanismus des  $[\text{Ni}(\text{HNHPnPr}_3)(\text{'S}_3\text{'})]$ -katalysierten  $\text{D}_2/\text{H}^+$ -Austausches nach Gleichung (1c).

Nickelzentrum an (Schritt a) und wird durch den konzentrierten Angriff des Lewis-sauren  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrums und des Brønsted-basischen Thiolat-Donors heterolysiert (Schritt b). Das resultierende acide Thiol-Deuteron tauscht mit dem aciden Phosphoranimin-Proton aus (Schritt c). Das Thiol-Proton und der Nickel-Deuterid-Ligand geben HD (Schritt d, in Umkehrung der Schritte a und b). Der zurückbleibende  $\text{DNHPnPr}_3$ -Komplex **1b** kann mit  $\text{H}_2\text{O}$  austauschen, um den Start-Katalysator **1a** zurückzubilden (Schritt e).

Die hier berichteten Ergebnisse erlauben eine Reihe von Schlussfolgerungen.

- 1) Der Nachweis *beider* Reaktionsprodukte **1b** und HD ermöglichte den zweifelsfreien Nachweis der  $\text{D}_2$ -Heterolyse durch den Komplex **1a**. Der  $\text{HNHPnPr}_3$ -Ligand von **1a** wird dadurch zu einer wichtigen Sonde für den Reaktionsmechanismus. Außerdem lassen sich  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Austauschreaktionen ausschließen, die durch Metallsuren, Reaktionsgefäßwände etc. homolytisch katalysiert werden.
- 2) Die durch Hydrogenasen katalysierte  $\text{H}_2$ -Heterolyse kann an einem vierfach Cysteinat-koordinierten  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrum erfolgen und erfordert *keine*  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ -Reduktion. Erforderlich ist nur die Entfernung des X-Liganden ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ ), bei der (reduktiven) Umwandlung der inaktiven oxidierten Form in die aktive Form.
- 3) Die  $[\text{NiS}_4]$ -Geometrie in Abbildung 1 ist weder tetraedisch noch planar, sondern stark verzerrt. Ähnliches gilt für die  $[\text{NiNS}_3]$ -Geometrie von **1a**. Die Symmetrie von Komplexen mit vierfach koordiniertem  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrum beeinflusst aber stark die relativen Energien der Nickel-Acceptor- und -Donor-Orbitale, die mit den  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbitalen von  $\text{H}_2$  wechselwirken müssen.<sup>[12]</sup> Die Verzerrung des  $[\text{NiS}_4]$ - und des  $[\text{NiNS}_3]$ -Gerüsts in  $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenasen bzw. **1a** könnte daher die Wechselwirkung der Ni-Zentren mit  $\text{H}_2$  begünstigen.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss durchgeführt.

$\text{D}_2/\text{HN}$ -Austausch von **1a** mit  $\text{D}_2$  und Nachweis von **1b**: Eine rotviolette  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (2.0 mL) von **1a** (45 mg, 0.1 mmol) wurde in einem NMR-Rohr in einem Autoklaven mit  $\text{D}_2$  (10 bar) umgesetzt und nach 48 h sowie 96 h  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bei Normaldruck vermessen. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Der rotviolette Rückstand wurde IR-spektroskopisch als **1b** identifiziert.

$\text{D}_2/\text{HN}$ -Austausch von **1a** mit  $\text{D}_2$  und Nachweis von HD: Die Umsetzung von **1a** mit  $\text{D}_2$  bei 30 bar wurde in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in einem Hochdruck-NMR-Rohr der Firma Wilmad (528-PV-1, Innendurchmesser 2.2 mm) durchgeführt und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nach 48 h sowie 96 h untersucht.

$\text{D}^+/\text{HN}$ -Austausch von **1a** mit  $\text{D}_2\text{O}$  und Nachweis von **1b**: Eine gesättigte  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **1a** wurde mit  $\text{D}_2\text{O}$  in 50-fachen Überschuss versetzt und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Für den IR-spektroskopischen Nachweis der  $\nu(\text{ND})$ -Banden wurde **1b** aus der NMR-Probe mit *n*-Hexan ausgefällt und isoliert.

**1a**:  $^1\text{H}$ -NMR (269.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.50$  (d, 2H;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.28 (d, 2H;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.06 (m, 2H;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.92 (m, 2H;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1.94 (m, 6H;  $\text{PCH}_2$ ), 1.69 (m, 6H;  $\text{CH}_2$ ), 1.05 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ),  $-1.85$  (s, br., 1H; NH); IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{NH}) = 3273\text{ cm}^{-1}$ . **1b**:  $^2\text{H}$ -NMR (61.25 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -1.85$  (s, br., 1D, ND); IR (KBr):  $\bar{\nu}(\text{ND}) = 2427\text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 11. August 1999 [Z13862]

- [1] a) S. P. Albracht, *Biochem. Biophys. Acta* **1994**, *1188*, 167–204; b) A. F. Kolodziej, *Progr. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 493–598; c) M. W. W. Adams, *Biochem. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 115–145; d) R. Cammack, V. M. Fernandez, K. Schneider in *Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster, Jr.), VCH, Weinheim, **1988**, S. 167–190; e) R. Cammack in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 189–226.
- [2] a) A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580–587; b) M. A. Halcrow, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1307–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1193–1196; c) A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandes, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989–12996.
- [3] a) J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* **1998**, *282*, 1853–1858; b) Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13–23.
- [4] a) J. C. Fontecilla-Camps, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *91*, 1–29; b) M. Frey, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *90*, 97–126; c) M. J. Maroney, G. Davidson, C. B. Allan, J. Figlar, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *92*, 2–65.
- [5] E. G. Graf, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1981**, *136*, 165–169.
- [6] M. J. Maroney, M. A. Pressler, S. A. Mirza, J. P. Whitehead, R. J. Gurbel, B. M. Hoffmann, *Adv. Chem. Ser.* **1995**, *246*, 21–60.
- [7] a) A. L. de Lacey, E. C. Hatchikian, A. Volbeda, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, V. M. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7181–7189; b) C.-H. Lai, W.-Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10103–10114.
- [8] M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 205–207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 193–195.
- [9] a) M. A. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2421–2481; b) D. Sellmann, S. Fünfgelder, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4772–4778; c) H. J. Krüger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 734–742; d) S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3218–3220; e) C. A. Grapperhaus, M. Y. Darensbourg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 451–459; f) M. Kumar, G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8323–8325; g) S. A. Mirza, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1992–1995; h) G. Musie, P. J. Farmer, T. Tuntulani, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2176–2183; i) G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5053–5055; j) F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Commun.* **1996**, 777–778; k) F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Commun.* **1997**, 979–980; l) C.-H. Lai, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2551–2553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2390–2392; m) D. K. Mills, Y. M. Hsiao, P. J. Farmer, E. V. Atnip, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1421–1423; n) E. Bouwman, R. K. Henderson, A. L. Spek, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 217–219; o) Th. L. James, L. Cai, M. C. Muetterties, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4148–4161.
- [10] D. Sellmann, F. Geipel, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] a) D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2071–2080; b) D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3982–3988; c) D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 460–469.
- [12] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo in *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 295–309.

## Doppelt *meso*- $\beta$ -verknüpfte Diporphyrine durch Oxidation von 5,10,15-Triaryl-substituierten Ni<sup>II</sup>- und Pd<sup>II</sup>-Porphyrinen\*\*

Akihiko Tsuda, Aiko Nakano, Hiroyuki Furuta, Hideki Yamochi und Atsuhiko Osuka\*

In den letzten Jahren erfuhr die Synthese kovalent verknüpfter Multiporphyrine einen beträchtlichen Aufschwung. Diese Verbindungen sind interessant wegen ihrer einzigartigen photoelektronischen Eigenschaften, ihrer möglichen Anwendungen als Mimetika der lichtsammelnden Systeme der Photosynthese sowie als Struktureinheiten für die Übertragung von Elektronenenergie in molekularen Drähten.<sup>[1]</sup> Dabei sind anellierte Oligoporphyrine mit einem ausgedehnten gemeinsamen  $\pi$ -Elektronensystem wegen ihrer bemerkenswerten rotverschobenen Absorptionsbanden und der deutlich erhöhten Elektronenbeweglichkeit, die für molekulare Drähte günstig ist, von besonderem Interesse.<sup>[2, 3]</sup> Tatsächlich weisen mehrere anellierte Diporphyrine und Oligoporphyrine erheblich rotverschobene Soret-Banden und intensive Q-Banden auf,<sup>[2, 3]</sup> was auf das vielversprechende Potential anellierter Oligoporphyrine hinweist. Wir berichten hier über eine leicht durchzuführende Synthese von weiteren anellierten Diporphyrinen mit zwei direkten *meso*- $\beta$ -Verknüpfungen.

Vor kurzem fanden wir, dass die Ein-Elektronen-Oxidation von 5,15-Diaryl-substituierten Metalloporphyrinen, die in den *meso*-Positionen keine sterisch anspruchsvollen Liganden tragen, zu direkt verknüpften Porphyrindimeren führt. Ausgehend von dem Zn<sup>II</sup>-Komplex wurde durch Oxidation mit einem Ag<sup>I</sup>-Salz sowie durch elektrochemische Oxidation ein *meso-meso*-verknüpftes Diporphyrin erhalten,<sup>[4, 5]</sup> während die elektrochemische Oxidation des Ni<sup>II</sup>- und des Pd<sup>II</sup>-Komplexes jeweils zum *meso*- $\beta$ -verknüpften Diporphyrin führte.<sup>[6]</sup> In Anbetracht des Reaktionsmechanismus, der die Reaktion eines Radikalkations mit einem neutralen Metalloporphyrin beinhaltet, kann die unterschiedliche Regioselektivität mit einem Unterschied der HOMOs des Zn<sup>II</sup>-Porphyrins einerseits und des Ni<sup>II</sup>- sowie des Pd<sup>II</sup>-Porphyrins andererseits erklärt werden. Wahrscheinlich ist bei ersterem das A<sub>2u</sub>-HOMO bevorzugt, das eine große Elektronendichte an den *meso*-Kohlenstoffatomen aufweist, bei letzteren dagegen

[\*] Prof. A. Osuka, A. Tsuda, A. Nakano, Prof. H. Furuta, Prof. H. Yamochi  
Department of Chemistry  
Graduate School of Science  
Kyoto University  
Sakyo-ku, Kyoto 606–8502 (Japan)  
Fax: (+81) 75-753-3970  
E-mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Grant-in-Aids for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Kultur und Sport sowie von der Japan Science and Technology Corporation (JST; Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST)) gefördert. A.T. dankt dem JSPS für ein Research Fellowship for Young Scientists. Wir danken Prof. G. Saito und Herrn T. Aoki für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Einkristall-Röntgenstrukturdaten.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.