

- [6] Y. Sahin, C. Präsang, P. Amseis, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 669.
- [7] Dazu gibt man zu einer mithilfe von flüssigem Stickstoff im NMR-Rohr eingefrorenen Lösung von **3a** in $[D_8]THF$ bei $-120^{\circ}C$ das Methylierungsreagens. Erst danach werden die Komponenten im NMR-Spektrometer auf $-90^{\circ}C$ erwärmt.
- [8] Die Struktur von **2a** im Kristall ähnelt der des Edukts von **3a**,^[6] das anstelle der Methylgruppe am Boratom der Borylbrücke von **2a** ein Chloratom trägt. Ausgewählte Abstände in **2a** [pm]: C1-B1 145.5(7), C1-B2 143.9(8), B1-B2 167.7 (10), B1-B3 192.4(9), B2-B3 192.8(8).
- [9] Kristallstrukturbestimmung von **4a**: Ein farbloser Kristall ($0.60 \times 0.30 \times 0.05$ mm) wurde bei 193 K auf einem IPDS-Flächendetektorsystem (Stoe) mit $Mo_K\alpha$ -Strahlung vermessen. $C_{32}H_{37}B_3ClSi_3$, monoklin, Raumgruppe $P2/c$, $Z=4$, $a=1186.3(1)$, $b=1185.9(1)$, $c=2697.2(1)$ pm, $\beta=91.55(1)^{\circ}$, $V=3793.1(5) \times 10^{-30}$ m 3 , $\rho_{ber.}=1.059$ Mg m $^{-3}$. 29451 Reflexe bis $\theta=25.94^{\circ}$, 6979 unabhängige ($R_{int}=0.0584$), 4901 mit $I > 2\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen alle F^2 -Daten mit voller Matrix verfeinert. $wR_2=0.0997$ für alle Reflexe, $R=0.0391$ für die beobachteten. CCDC-185030 (**4a**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Die übrigen breiten Signale borgebundener Kohlenstoffatome bei $\delta=16.6$ und 9.1 ppm sind keine Singulets, also eindeutig nicht dem Gerüst-Kohlenstoffatom zuzuordnen.
- [11] Für das klassische **1b*** mit verzerrt-tetraedrisch koordiniertem Ring-Kohlenstoffatom ergeben Rechnungen auf diesem Niveau zwei imaginäre Frequenzen und eine um 8.9 kcal mol $^{-1}$ höhere Energie als für **1b**. Die chemische Verschiebung des Ring-Kohlenstoffatoms berechnet sich auf dem bei **1b** verwendeten Niveau zu 103.6 ppm.
- [12] Die Barriere der Isomerisierung von **1u** zu **2u** wurde zu 22.0 kcal mol $^{-1}$ berechnet.^[3c]

Elektronische Kopplungen

Weitreichende elektronische Kopplung in unterschiedlichen Oxidationszuständen eines C₄-verknüpften Tris(β-diketonato)ruthenium-Dimers**

Yoshimasa Hoshino, Seiichiro Higuchi, Jan Fiedler, Cheng-Yong Su, Axel Knödler, Brigitte Schwederski, Biprajit Sarkar, Heiko Hartmann und Wolfgang Kaim**

Trotz zunehmend breiterer experimenteller Datenmenge^[1] und anspruchsvoller theoretischer Ansätze^[2] gibt es bislang erst ein rudimentäres Verständnis der Faktoren, welche das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Metallen in formal symmetrischen gemischtvalenten Verbindungen bestimmen. Solche Verbindungen sind als Zwischenstufen „entarteter“ Innensphären-Elektronenübertragung zwischen Metallzentren aufzufassen. Das Zusammenwirken der individuellen Metallkonfigurationen, des Metall-Ligand-Interfaces und der Eigenschaften des verbrückenden Liganden sind dabei zu berücksichtigen. Oft wurde der Metall-Metall-Abstand als Kenngröße herangezogen, wenn andere Parameter schlecht zugänglich waren; es konnte jedoch durch mehrere Experimente klar gezeigt werden, dass die elektronischen Eigenschaften der Metall-Metall-Wechselwirkung vermittelnden Liganden wesentlich ausschlaggebender sein können als der Metall-Metall-Abstand. Auch der Zusammenhang zwischen den Metallkonfigurationen und dem Typ des Brückenliganden ist von Bedeutung, insbesondere dann, wenn es sich um

[*] Prof. Dr. Y. Hoshino, Prof. Dr. S. Higuchi

Department of Chemistry

Faculty of Education

Nagasaki University

1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521 (Japan)

Fax: (+81) 95-840-0537

E-mail: hoshino@net.nagasaki-u.ac.jp

Prof. Dr. W. Kaim, Dr. A. Knödler, Dr. B. Schwederski, B. Sarkar,

Dipl.-Chem. H. Hartmann

Institut für Anorganische Chemie

Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)

Fax: (+49) 711-685-4165

E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

Dr. J. Fiedler

J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry

Academy of Sciences of the Czech Republic

Dolejškova 3, 18223 Prague (Tschechische Republik)

Prof. Dr. C.-Y. Su

School of Chemistry and Chemical Engineering

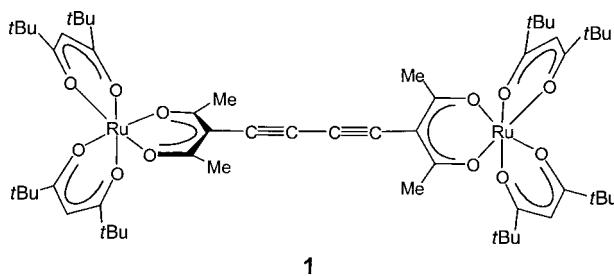
Zhongshan University

Guangzhou, 510275 (China)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch ein Gastdozentenstipendium des Landes Baden-Württemberg (Y.H.), durch ein Forschungsförderprojekt (No. 13640562) der Japan Society for the Promotion of Science, durch ein Alexander-von-Humboldt-Forschungsstipendium (C.-Y.S.), durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch den Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken außerdem Dr. Falk Lissner für kristallographische Messungen.

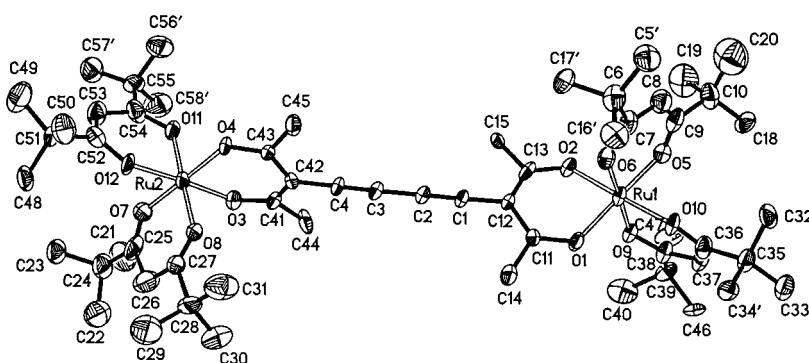
Alternativen zur vieluntersuchten d^5/d^6 -Kombination^[1,3] handelt, die von Prototypen wie dem Creutz-Taube-Ion^[3a] $[(H_3N)_5Ru(\mu-pz)Ru(NH_3)_5]^{5+}$ (pz = Pyrazin) oder teiloxidierten Diferrocenyl-Spezies^[4] wohlbekannt ist.

Im folgenden beschreiben wir die sehr unterschiedlichen Ergebnisse für zwei gemischtvalente Konfigurationen, welche jeweils durch Einelektronenübertragungsreaktionen aus dem strukturell charakterisierten Diruthenium(III)-Komplex **1** zugänglich sind.^[5] Der verbrückende Ligand zeichnet sich durch einen ungesättigten, potenziell Kumulen-artigen C_4 -Spacer aus. Dieser ist jedoch anders als gewöhnliche C_4 -verknüpfte zweikernige Systeme^[6] mit den Metallzentren über eine klassische Koordinationsbindung (Werner-Komplex-Typ) verknüpft, nämlich über eine β -Diketonato-Chelatbindung.^[5]

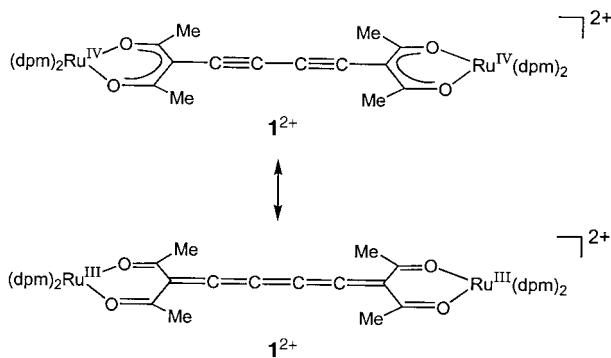


Der Komplex **1** konnte kristallographisch charakterisiert werden,^[7] er zeigt eine nahezu lineare C_4 -Kette mit lokalisierter Einfachbindungs/Dreifachbindungs-Alternanz (Abbildung 1). Mit $13.1359(6)$ Å ist der Metall-Metall-Abstand deutlich größer als der in direkt C_4 -verknüpften Diruthenium-Komplexen (ca. 8.0 Å),^[6] die Chelatringe stehen fast senkrecht zueinander (90.9°).

Die kristallographisch bestimmte Orthogonalität wird bestätigt durch die EPR-spektroskopische Bestimmung eines Halbfeldsignals ($g=4.83$) zusätzlich zur breiten Hauptresonanz bei etwa $g=2.00$, was einen Triplett-Zustand anzeigt (Messung bei 4 K). Die stufenweise Einelektronenreduktion von **1** erfolgt bei nur gering aufgespalteten Potentialen,^[5] die einen vergleichsweise^[1,3] kleinen Wert $K_c=10^{1.9}$ für die Komproportionierungskonstante^[1,3] der $Ru_2^{III,II}$ -Zwischenstufe **1**[−] ergeben. Im sichtbaren und im nahen Infrarotbereich konnte keine Intervalenz-Charge-Transfer(IVCT)-Absorption beobachtet werden ($\epsilon < 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die IR-spektro-



cyanamidobenzol-verbrückte Komplexe,^[11] ganz zu schweigen von $K_c \approx 10^{10}$ für direkt C₄-verbrückte Verbindungen^[6] oder $K_c > 10^{13}$ für Tetrazin-verbrückte Systeme.^[1, 12] Die Ergebnisse aus IR- und UV/Vis-NIR-Spektroelektrochemie (Abbildungen 2 und 3) belegen jedoch eine starke elektronische Kopplung über die Distanz von 1.3 nm hinweg: Bei 1730 nm wird für die formal d⁴/d⁵-konfigurierte Zwischenstufe eine sehr intensive ($\epsilon = 25000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und breite ($\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = 3400 \text{ cm}^{-1}$) IVCT-Bande beobachtet (Abbildung 3a). Weitere Oxidation zum homovalenten **1**²⁺ liefert eine ebenfalls lang-



wellige Bande bei 1346 nm (Abbildung 3b), die wir einem gemischten LMCT/MLCT-Übergang der Resonanzalternativen $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{L}^{2-})\text{Ru}^{\text{IV}}]^{2+} \leftrightarrow [\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})\text{Ru}^{\text{III}}]^{2+}$ zuordnen (L = Li-gand, M = Metall).^[13]

Besonders aussagekräftig sind die IR-Schwingungsspektren, die eine stark intensivierte einzelne C₄-Streckschwingungsbande bei niedrigeren Wellenzahlen zeigen (Abbildung 2c). Dieser Befund deutet auf eine Valenzdelokalisation hin (Klasse III-Typ^[9]), in Einklang mit dem ungewöhnlich intensiven IVCT-Übergang. Der enorme Intensitätszuwachs für die C₄-Streckschwingungsbande deutet auf erhebliche Beiträge von Kumulen-artigen Resonanzstrukturen entsprechend der (lokalisierten) Formel in Schema 1 hin. Kumulene zeigen erheblich intensivere Streckschwingungsbanden im Bereich um 2000 cm⁻¹ als Alkine.^[14]

Die EPR-spektroskopische Untersuchung bei 4 K in CH₂Cl₂ bestätigt die Zuordnung von **1**⁺ zur Klasse III. Mit Resonanzen bei 2.34, 2.20 und 1.91 ist die g-Anisotropie hier deutlich kleiner als die von **1**⁻, was für verminderte Metallanteile und erhöhte Ligandbeiträge zum einfach besetzten Molekülorbital entsprechend den zwei mittleren Resonanzformeln in Schema 1 spricht.^[13] In Übereinstimmung mit etablierten Konzepten^[1, 11, 13] deutet dieses Ergebnis auf einen Defektelektronen-Transfer-Mechanismus zur Beschreibung der elektronischen Kopplung hin, so wie es für einen dianionischen Liganden^[13] und oxidierte Metallzentren zu erwarten ist. Alternativ könnte eine Kombination aus einem neutralen Liganden und einer Ru₂^{III,II}-gemischvalenten Metallkonfiguration formuliert werden, was EPR-spektroskopisch zu einer vergleichbaren g-Anisotropie führen würde.^[15] Für den reduzierten Zustand **1**⁻ ist die Wechselwirkung dagegen zu schwach, um eine Valenzdelokalisation oder eine nachweisbare IVCT-Absorption hervorzurufen; möglicherweise ist dies mit unterschiedlichen Konformationen verknüpft (orthogonale gegenüber coplanarer Konformation der Brücke).

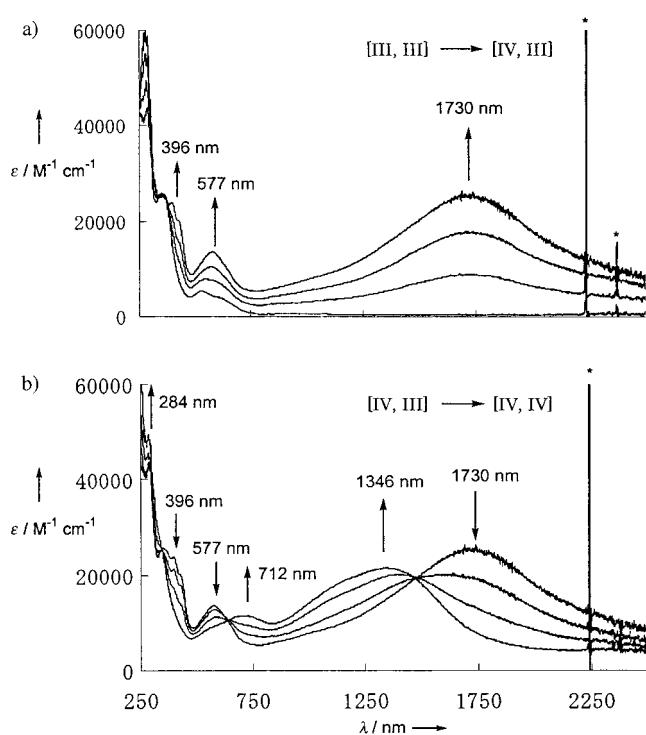
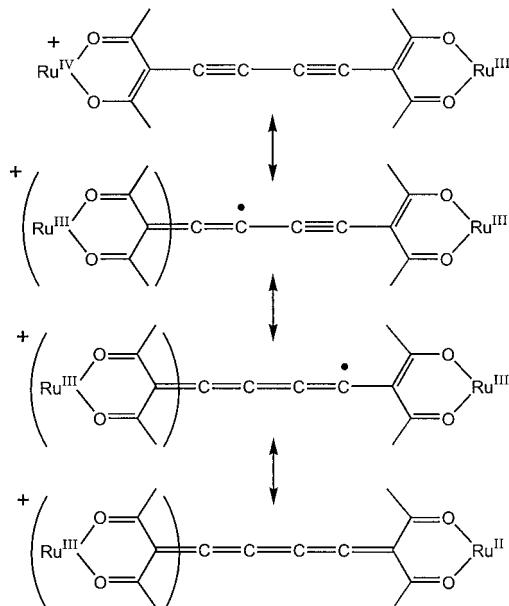


Abbildung 3. UV/Vis-NIR-spektroskopische Veränderungen bei Tief-temperatur-Spektroelektrochemie (-40°C) von **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M} \text{Bu}_4\text{NPF}_6$. a) $(n=0) \rightarrow (n=1+)$, b) $(n=1+) \rightarrow (n=2+)$ (*: Artefakt-Signale).



Schema 1. Resonanzformeln von **1**⁺ (lokalisierte Formeln)

Die Anwendung des Hush-Formalismus^[2a] mit der Näherung $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = (2310 \nu_{\text{max}})^{1/2}$ auf die IVCT-Absorption von **1**⁺ liefert den Wert $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = 3650 \text{ cm}^{-1}$, der etwas höher ist als der experimentell bestimmte mit 3400 cm^{-1} . Es ist allerdings möglich, dass innerhalb der Bandenumhüllenden mehrere Übergänge zu liegen kommen. Der elektronische Kopplungsparameter H_{AB} würde sich nach dem Hush-Modell^[2a] für

Systeme des Klasse-II-Typs zu 1090 cm^{-1} ergeben; die Annahme eines Klasse-III-Verhaltens entsprechend dem IR-spektroskopischen Resultat liefert eine Schätzung^[3a] von H_{AB} zu $\tilde{\nu}_{\text{max}}/2 = 2890\text{ cm}^{-1}$.

Wir haben hier für einen weitverbreiteten Typ gemischtvaleenter Verbindungen (π -Ligand-verbrückte Diruthenium-Komplexe)^[1,3,6a] gezeigt, dass ein großer Metall-Metall-Abstand zwar die Coulomb-bestimmte, aus elektrochemischen Potentialdifferenzen ermittelte Komproportionierungskonstante K_c beeinflusst, hingegen die elektronische Wechselwirkung stärker von der Korrelation zwischen den Metallkonfigurationen und den Eigenschaften des Brückenliganden abhängt. Während die hervorragende Eignung Kumulenartiger C_n -Brücken zur Vermittlung elektronischer Wechselwirkungen wohltabliert ist,^[6] bleibt es bemerkenswert, dass eine derartige starke Wechselwirkung durch das polare, wenig kovalente Ru-O-Interface unter Einbeziehung des β -Diketonato-Ligandsystems in einer nicht häufig anzutreffenden^[16] $\text{Ru}_2^{\text{IV,III}}\text{-}(\text{d}^4/\text{d}^5\text{-})$ gemischtvalenten Konfiguration nachweisbar ist. Offenbar können C_n -Spacer mit robusten Koordinationsverbindungen des Werner-Typs kombiniert werden, wobei eine variable, potenziell jedoch auch starke elektronische Kopplung über weite Distanzen auftritt.

Eingegangen am 21. August 2002,
veränderte Fassung am 20. November 2002 [Z50020]

- [1] W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755.
- [2] a) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391; b) N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441.
- [3] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1; b) A.-C. Ribou, J.-P. Launay, K. Takahashi, T. Nihira, S. Tarutani, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1325; c) C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chaodorowski-Kimmes, J.-P. Colin, J. Stuart, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3117.
- [4] D. O. Cowan, F. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 219.
- [5] Y. Kasahara, Y. Hoshino, M. Kajitani, K. Shimizu, G. P. Satô, *Organometallics* **1992**, *11*, 1968.
- [6] a) M. I. Bruce, P. J. Low, K. Costuas, J.-F. Halet, S. P. Best, G. A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1949, zit. Lit.; b) N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129; c) M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Bohme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775.
- [7] Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10/1, v/v). Kristalldaten für **1**: $M = 1179.42$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.0875(3)$, $b = 29.0406(8)$, $c = 20.8946(7)\text{ \AA}$, $\beta = 106.175(1)^\circ$, $V = 7044.3(4)\text{ \AA}^3$, $T = 293(2)\text{ K}$, $Z = 4$, 7313 unabhängige Reflexe, $R_1 = 0.0884$ und $wR_2 = 0.1864$ für 5144 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]. Die meisten Methylgruppen sind fehlgeordnet und wurden mit Teil-Besetzung verfeinert. CCDC-191410 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) Die spektroelektrochemischen Experimente wurden bei tiefen Temperaturen mit einer verbesserten Version der optisch transparenten Dünnschicht-Elektrochemie(OTTLE)-Zelle durchgeführt: F. Hartl, H. Luyten, H. A. Nieuwenhuis, G. C. Schoemaker, *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 1522; b) Die Messungen

wurden in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei -40°C durchgeführt. Höhere Temperaturen oder der Gebrauch von CH_3CN führten zu langsamem Zersetzungreaktionen von **1**²⁻ und **1**²⁺ auf der Zeitskala des Experiments (1–5 Minuten).

- [9] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [10] Y. Hoshino, B. Schwederski, B. Sarkar, W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] C. E. B. Evans, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6161.
- [12] a) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 127; b) S. Chellamma, M. Lieberman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3177.
- [13] π -Donor-verbrückte $\text{Ru}_2^{\text{III,II}}$ - und $\text{Ru}_2^{\text{III,III}}$ -Systeme: a) V. Kasack, W. Kaim, H. Binder, J. Jordanov, E. Roth, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1924; b) A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1442.
- [14] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, **1991**, S. 95 und 213.
- [15] J. Heck, G. Lange, M. Malessa, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 659.
- [16] Oxoerbrückte $\text{Ru}_2^{\text{IV,III}}$ -Systeme: a) J. A. Baumann, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 345; 1,4-Dicyanamidobenzol-verbrücktes $\text{Ru}_2^{\text{IV,III}}$ -System: b) M. L. Naklicki, C. A. White, V. V. Kondratiev, R. J. Crutchley, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 63.

Peptide mit D-Aminosäuresequenzen



all-D-Polypeptide: Zielmoleküle für die Semisyntthese**

Nicole Wehofsky, Sven Thust, Jens Burmeister,
Sven Klüssmann und Frank Bordusa*

D-Aminosäuren treten in der Natur zwar nur spärlich auf, spielen aber eine wichtige Rolle für die Struktur und bio-

- [*] Dr. F. Bordusa, Dr. N. Wehofsky
Max-Planck-Forschungsstelle für Enzymologie der Proteinfaltung
Weinbergweg 22, 06120 Halle (Deutschland)
Fax: (+49) 345-5511-972
E-mail: bordusa@enzyme-halle.mpg.de
Dr. J. Burmeister, Dr. S. Klüssmann
NOXXON Pharma AG
Max-Dohrn-Straße 8–10, 10589 Berlin (Deutschland)
Dr. S. Thust
Universität Leipzig
Institut für Organische Chemie
Johanniskirche 29, 04103 Leipzig (Deutschland)

- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 610 und BO 1770/1-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für F.B.) unterstützt. Wir danken Dr. G. Jahreis für seine Hilfe bei der Peptidsynthese und Prof. G. Fischer für die Förderung dieses Forschungsvorhabens.

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