

Bimetallmakrocyclen mit Brücken aus deprotoniertem 2-Pyrrolidon:

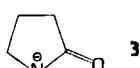
Neuartige Polymerstrukturen in

$[(\text{Hg}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_4\text{X}_2)]$, ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4$)**

Von David M. L. Goodgame*, David J. Williams* und Richard E. P. Winpenny

Mehrkernkomplexe mit verschiedenen Metall-Ionen interessieren derzeit unter anderem wegen ihrer möglichen Verwendung als Katalysatoren und ihrer Bedeutung als Modellkomplexe für die aktiven Zentren von Metalloenzyme sowie wegen ihres oft ungewöhnlichen magnetischen und Elektronentransfer-Verhaltens. Bei Heterobimetallkomplexen sollten der Elektronentransfer und die Bildung von Metallzentren mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen durch Verwendung von Metallen, die bereitwillig Redoxreaktionen eingehen, erleichtert werden. Aufgrund dieser Überlegungen haben wir uns der Synthese von Mehrkernkomplexen aus Quecksilber(II)-Ionen und Übergangsmetall-Ionen zugewandt.

Im folgenden berichten wir über Synthese und strukturelle Charakterisierung von Mehrkernkomplexen der Zusammensetzung $[\text{Hg}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_4\text{X}_2]$ mit $\text{X} = \text{NO}_3$ (1) und ClO_4 (2); $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}$ ist deprotoniertes 2-Pyrrolidon 3.



Bei beiden Komplexen zeigt die Röntgenstrukturanalyse^[1], daß die Kupferatome durch vier Sauerstoffatome der 2-Pyrrolidon-Einheiten und zwei Sauerstoffatome des Gegenions verzerrt oktaedrisch koordiniert sind (Abb. 1). Die Abstände zu den apicalen Sauerstoffatomen (vom Gegenion) sind deutlich größer (ca. 2.6 Å) als die zu den äquatorialen Sauerstoffatomen (von Pyrrolidon, ca. 1.9 Å). Die Quecksilberatome sind unter Bildung linearer N-Hg-N-Einheiten fest an die Stickstoffatome von Pyrrolidon-Einheiten gebunden^[2], die jeweils an ein anderes Kupferatom koordiniert sind.

Als Konsequenz dieser kombinierten Wechselwirkungen resultiert ein neuartiges Polymer aus Bimetallmakrocyclen (Abb. 2). Es besteht aus 32gliedrigen Ringen, die jeweils vier Cu-, vier Hg-, acht O-, acht N- und acht C-Atome enthalten und ein Netzwerk bilden. In jedem Makrocylus befinden sich zwei Gegenionen. Die NO_3^- -Ionen in 1 besetzen die apicalen Koordinationsstellen der Cu-Atome und bilden darüber hinaus stabilisierende ONO-Brücken zwischen gegenüberliegenden Hg-Atomen innerhalb eines jeden Makrocyclus. Die ClO_4^- -Ionen in 2 dagegen verbrücken nur Hg- und Cu-Atome^[3]. In beiden Verbindungen sind die Makrocyclen gewellt und bilden zweidimensionale Strukturen; zwischen den einzelnen Lagen besteht keine Wechselwirkung^[4].

Die Entstehung dieser Strukturen könnte darauf zurückzuführen sein, daß Quecksilber(II)-Ionen die Deprotonierung des Stickstoffatoms von 2-Pyrrolidon sehr begünstigen und daß sie sich sehr leicht in linearen N-Hg-N-Ketten anordnen. Zusätzlich unterstützend könnte die Koordination des exocyclischen Sauerstoffatoms an ein Kupfer(II)-Ion wirken. Dieses Verhalten erinnert an das einiger Dreikernspezies vom Typ



[*] Dr. D. M. L. Goodgame, Dr. D. J. Williams, R. E. P. Winpenny
Chemistry Department, Imperial College of Science and Technology
London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.

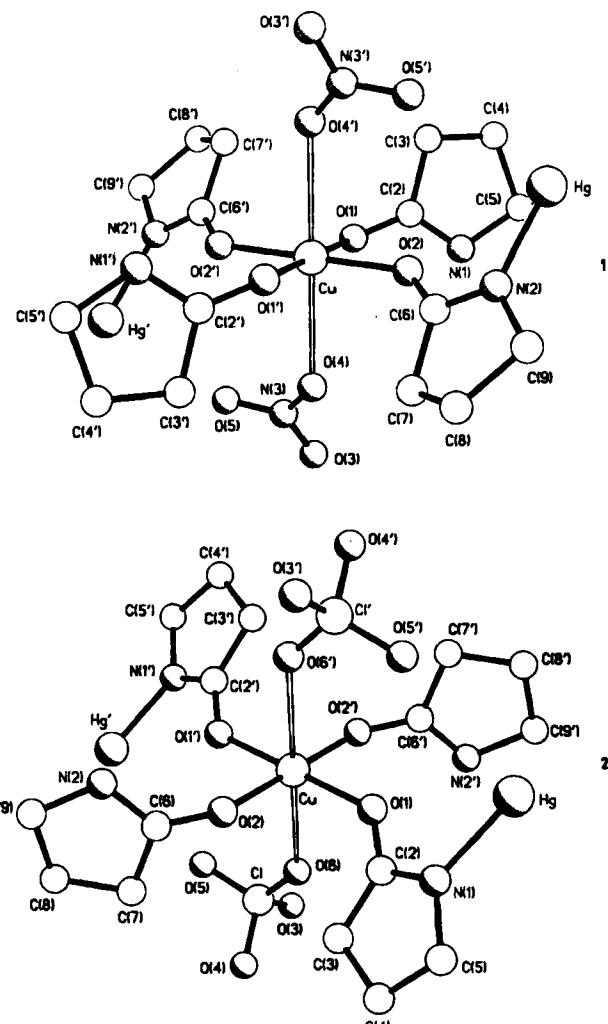


Abb. 1. Die Strukturen von 1 und 2 im Kristall. Dargestellt ist jeweils eine Formeleinheit. 1: Cu-O1 1.960(7), Cu-O2 1.920(8), Cu-O4 2.552(7) Å; 2: Cu-O1 1.931(10), Cu-O2 1.955(10), Cu-O6 2.681(10) Å.

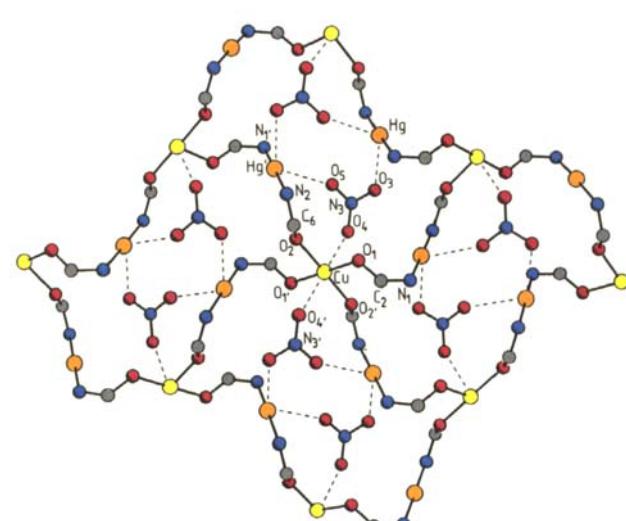
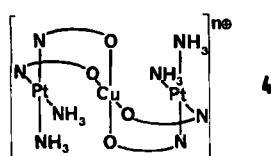


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1 mit stabilisierenden NO_3^- -Brücken. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Skelettatome der Makrocyclen abgebildet (die Pyrrolidon-Kohlenstoffatome C3 bis C5 und C7 bis C9 – siehe Abb. 1 – wurden weggelassen).

mit $\text{L} = 1\text{-Methylcytidin}, 1\text{-Methyluracil-Anion} \text{ oder } 1\text{-Methylthymin-Anion}$ ^[5]. In diesen Komplexen bindet Pt^{II} an die Ring-Stickstoffatome und Cu^{II} an die exocyclischen

Sauerstoffatome des heterocyclischen Liganden (siehe 4). In 1 und 2 jedoch werden keine diskreten Einheiten aus einigen wenigen Zentren gebildet^[6], sondern die beschriebene polymere Struktur.



Magnetische und spektroskopische Messungen^[7] ergaben keine starke Kopplung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen der Kupfer(II)-Zentren. Es gibt Anzeichen für eine schwache Cu-Cu-Wechselwirkung in 1, da die g_z -Bande im ESR-Spektrum keine nennenswerte Cu-Hyperfein-Aufspaltung zeigt. Darin unterscheidet sich das Spektrum von dem der Verbindung 2 (Abb. 3). Es wurde jedoch keine „Halbfeldlinie“ ($\Delta M_s = 2$) registriert, die für stark koppelnde zweikernige Cu^{II}-Systeme oft beobachtet wird^[8]. Der Abstand zwischen nächsten Kupfer-Zentren liegt sowohl in 1 als auch in 2 bei $> 8 \text{ \AA}$, so daß eine direkte Cu-Cu-Wechselwirkung unwahrscheinlich ist. Daß die magnetische Auflösung in 1 schlechter ist als in 2, könnte auf eine schwache Wechselwirkung zurückzuführen sein, die über Cu-Nitrat-Hg-Nitrat-Cu stattfindet (Abb. 2). Beide Spektren zeigen Rhombizität, die aber im Spektrum von 1 deutlich besser aufgelöst ist.

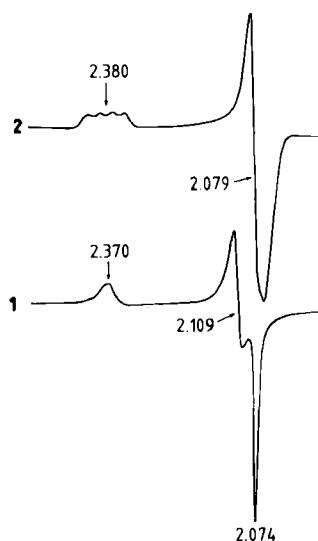


Abb. 3. Q-Banden ($\approx 34 \text{ GHz}$)-ESR-Spektren polykristalliner Proben von 1 und 2.

In den IR-Spektren von 1 und 2 treten die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der brückenbildenden 2-Pyrrolidone bei viel niedrigeren Wellenzahlen auf als entsprechende Banden von Komplexen, in denen diese Liganden einzähnig koordiniert sind^[9]. Dieser Befund könnte für die Identifizierung verwandter Verbindungen nützlich sein, die einer Röntgenstrukturanalyse nicht zugänglich sind.

In Anbetracht der ziemlich locker gebundenen Gegenionen in diesen Strukturen dürften sich analoge Systeme herstellen lassen, die möglicherweise als Anionenaustauscher wirken. Es sei erwähnt, daß das bei der Synthese von 1 und 2 verwendete Acetat in beiden Fällen nicht eingebaut wird.

Arbeitsvorschrift

2 mmol Quecksilber(II)-acetat, 8 mmol 2-Pyrrolidon und 2 mmol wasserhaltiges Kupfer(II)-nitrat oder -perchlorat werden 3 d in 120 mL Methanol unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungen werden auf ca. 20 mL eingedampft, filtriert und bei Raumtemperatur stehengelassen. Nachdem weiteres Solvens verdampft ist, scheiden sich blaßblaue, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle ab; 1: Ausbeute 49%; 2: Ausbeute 56%. 1 und 2 geben zufriedenstelende Elementaranalysen.

Eingegangen am 14. April,
ergänzte Fassung am 8. Juli 1987 [Z 2205]

- [1] 1: monoklin, $a = 20.998(7)$, $b = 12.680(4)$, $c = 9.971(3) \text{ \AA}$, $\beta = 117.53(2)^\circ$, $V = 2354 \text{ \AA}^3$, $C2/c$, $Z = 4$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 263 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.61 \text{ g cm}^{-3}$. 2: monoklin, $a = 9.558(2)$, $b = 12.862(2)$, $c = 10.334(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.28(2)^\circ$, $V = 1250 \text{ \AA}^3$, $P2_1/c$, $Z = 2$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 269 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.61 \text{ g cm}^{-3}$. Nicolet-R3m-Diffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Beide Strukturen wurden nach der Schweratommethode gelöst, absorptionskorrigiert und anisotrop für 1457 bzw. 1304 unabhängige Reflexe [$\theta \leq 58^\circ$] (1), 58° (2), $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$ verfeinert bis $R = 0.036$ ($R_w = 0.038$) bzw. $R = 0.050$ ($R_w = 0.050$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien) unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [2] 1: $\text{Hg-N} 2.021(7)$ und $2.027(6) \text{ \AA}$; 2: $\text{Hg-N} 2.02(1)$ und $2.03(1) \text{ \AA}$.
- [3] Die $\text{Hg}\cdots\text{O}$ -Kontakte in 1 gehen aus Abb. 2 hervor: $\text{Hg}\cdots\text{O} 2.77$, $\text{Hg}'\cdots\text{O} 2.88 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen Hg und $\text{O} 5$ ist nur wenig größer (2.98 \AA). 2: $\text{Hg}\cdots\text{O} 2.75 \text{ \AA}$. Die einzigen anderen $\text{Hg}\cdots\text{O}$ -Kontakte bestehen zum ClO_4 -Sauerstoffatom $\text{O} 5$ (3.07 \AA) und zum Pyrrolidon-Sauerstoffatom $\text{O} 1$ (3.07 \AA). Interessanterweise verringern diese schwachen Wechselwirkungen die Linearität der N-Hg-N -Einheiten nicht wesentlich ($178.0(4)^\circ$ in 1, $178.2(5)^\circ$ in 2).
- [4] Der kürzeste Abstand zwischen den Schichten ist in 1 (Abb. 1) der zwischen dem Nitrat-Sauerstoffatom $\text{O} 3$ in der einen und dem Pyrrolidon-Kohlenstoffatom $\text{C} 9$ in der nächsten Schicht (3.53 \AA). In 2 ist es der Abstand zwischen dem Perchlorat-Sauerstoffatom $\text{O} 4$ und dem Pyrrolidon-Kohlenstoffatom $\text{C} 4$ (3.34 \AA).
- [5] D. M. L. Goodgame, M. A. Hitchman, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2191, zit. Lit.
- [6] Vierkernige Platinkomplexe von 2-Pyrrolidon mit Platin in mehreren Oxidationsstufen sind bekannt: K. Matsumoto, *Chem. Lett.* 1984, 2061, zit. Lit.
- [7] Die bei Raumtemperatur nach der Gouy-Methode bestimmten magnetischen Momente zeigen keine Besonderheiten: 1: 2.01 ; 2: 1.83 . Elektronenspektren (Beckman-DK2-Spektrometer): 1: $\lambda = 8700 \text{ sh}$, 10800 sh , 12500 cm^{-1} ; 2: $\lambda = 8400$, 11000 sh , 13000 cm^{-1} . ESR-Spektren (polykristalline Proben bei Raumtemperatur, Bruker-ER200-Spektrometer, bei der Frequenz der Q-Bande, ca. 34 GHz): 1: $g_x, g_y = 2.074$, 2.109 , $g_z = 2.370$; 2: $g_x, g_y = 2.079$, $g_z = 2.380$ ($a = 128 \text{ Gauß}$).
- [8] Beispiel: D. M. L. Goodgame, Y. Nishida, R. E. P. Winpenny, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 344.
- [9] $\nu(\text{C}=\text{O})$ für 1: 1580 cm^{-1} ; für 2: 1575 cm^{-1} ; zum Vergleich: für den freien Liganden 1691 cm^{-1} und für typische einzähnige Metallkomplexe 1638 – 1649 cm^{-1} (S. K. Madan, W. V. Miller, K.-W. Kuo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3855).

Pentacyclo[11.3.0.0^{1,5}.0^{5,9}.0^{9,13}]hexadecan ([4.5]Coronan)**

Von Lutz Fitjer* und Ulrike Quabeck

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie kürzlich gefunden^[1], bildet das Dispiroketon 1 bei Einwirkung wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol unter vierfacher 1,2-Verschiebung das Propellanon 3. Die Umlagerung verläuft über das β -Hydroxycarbenium-Ion 2 und ist quantitativ.

[*] Prof. Dr. L. Fitjer, Dipl.-Chem. U. Quabeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 13. Mitteilung, Umlagerungskaskaden, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 12. bzw. 7. Mitteilung: [3].