

μ -Hydroxo-bis(μ -formiato)hexaaquadichrom(III): ein Intermediat bei der Bildung basischer Chromcarboxylate **

Von *Petra N. Turowski, Avi Bino und Stephen J. Lippard**

Vor einem Jahrhundert wurden bei der Synthese der heute klassischen dunkelgrünen basischen Chromcarboxylate $[Cr_3O(O_2CR)_6L_3]^{3\oplus}$ auch violette Verbindungen – unterschiedlich formuliert als $[Cr_3(O_2CR)_5(OH)_2]_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$ und $[Cr_2(OH)_3(O_2CR)_3]$ – erhalten^[1]. Wir berichten hier über die Isolierung und strukturelle Charakterisierung dieser schwer fassbaren violetten Spezies in Form des kationischen μ -Formiato-Komplexes **1**.



Die Synthese von **1** und die Reaktion zu basischem Chromformiat entsprechen weitgehend den Ergebnissen, die für die von *Weinland* und anderen beobachteten violetten Komplexe erhalten wurden^[1d, e].

1 wurde nach Reduktion von Chrom(vi)-oxid in Ameisensäure oder Reaktion von Cr^{III}-Salzen in wässriger Ameisensäure bei 50 °C in Form des Salzes 1-[*p*-CH₃C₆H₄SO₃]₃ · 2H₂O isoliert^[2]. Der Komplex besteht aus zwei oktaedrisch koordinierten Chromatomen, die durch einen Hydroxo- und zwei zweizähnige Formiatoliganden verbrückt sind (Abb. 1). Die terminalen Koordinationsstellen sind aus-

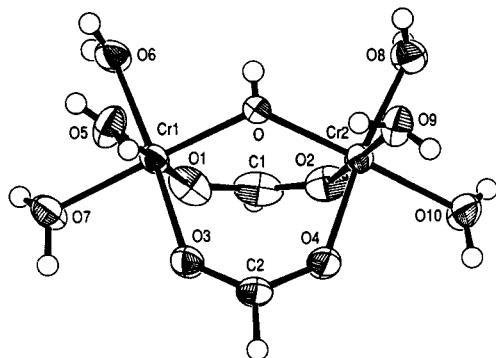


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome als Kugeln mit willkürlichen Radien). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr1-O 1.923(3), Cr1-O1 1.957(4), Cr1-O3 1.956(3), Cr1-O5 1.983(4), Cr1-O6 1.965(4), Cr1-O7 2.008(4), Cr2-O 1.916(4), Cr2-O2 1.963(3), Cr2-O4 1.958(3), Cr2-O8 1.983(4), Cr2-O9 1.974(4), Cr2-O10 1.983(5), Cr1-Cr2 3.381(1); Cr1-O-Cr2 123.4(2); O-Cr1-O1 91.6(2); O-Cr1-O3 91.9(1); O1-Cr1-O3 94.1(2); O-Cr2-O2 92.4(2); O-Cr2-O4 92.4(1); O2-Cr2-O4 93.8(2).

schließlich von Aqualiganden besetzt, was bei Komplexen dieser Klasse noch nicht beobachtet wurde. Die Strukturparameter der Cr-OH-Cr-Einheit in **1** sind in Tabelle 1 denen anderer hydroxoverbrückter Spezies gegenübergestellt. Man beachte, daß die Cr-OH-Abstände in **1** mit 1.920 Å relativ kurz sind. Die Struktur der zentralen Einheit ist der des analogen Dieisen(III)-Komplexes $[Fe_2(OH)O_2CCH_3_2(HBpz_3)_2](ClO_4)$ ^[3], sehr ähnlich; sie

Tabelle 1. Strukturparameter und magnetische Eigenschaften hydroxoverbrückter Dichrom(III)- und Dieisen(III)-Komplexe.

Verbindung	M-OH [Å]	M···M [Å]	M-OH-M [°]	-J [cm ⁻¹]
1-[<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃] ₃ · 2H ₂ O	1.920(4)	3.381(1)	123.4(2)	11.2(2)
$[Fe_2(OH)(O_2CCH_3)_2(HBpz_3)_2](ClO_4)$ ^[3]	1.956(4)	3.439(1)	123.1(2)	17(1)
$[Cr_2(OH)(NH_3)_10]Cl_3 \cdot H_2O$ ^[4]	1.97	3.852(9)	165.6(9)	16
$4,4'-[Cr_2(OH)(en)_2(HO)_2](ClO_4)_3$ ^[4]	1.99	3.677(2)	135.4(2)	–
$[Cr_2(OH)_2(NH_3)_8](S_2O_6)_2$ ^[4]	1.97	3.045(1)	101.5	14
$4,4'/A,A'-[Cr_2(OH)_2(phen)_2]I_4$ ^[4]	1.92	2.986(4)	102.1(3)	6.5
$[Cr_2(OH)_3(metaacn)_2]I_3$ ^[4a, c]	1.97	2.642(2)	84.1(3)	64

nimmt eine Zwischenstellung ein zwischen den Strukturen von $\{Cr_2(OH)\}^{5\oplus}$ -Komplexen, in denen der Hydroxoligand und die Chromatome nahezu linear angeordnet sind, und denen von di- und trihydroxoverbrückten Dichrom(III)-Spezies^[4]. Der Komplex weist im Kristall zahlreiche Wasserstoffbrücken, hauptsächlich zu den *p*-Toluolsulfonat-Anionen, auf. Die verbrückenden Liganden ermöglichen in **1** antiferromagnetische Kopplung der Cr^{III}-Zentren ($J = -11.2(2) \text{ cm}^{-1}$)^[5]. Die Metallatome der anderen in Tabelle 1 aufgeführten Komplexe sind ebenfalls antiferromagnetisch gekoppelt^[3, 4].

Bei der Synthese von **1** fiel uns auf, daß sich allmählich eine grüne Substanz bildet, wenn bei der exothermen Reaktion 50 °C überschritten werden. Das Produkt wurde durch VIS-Spektroskopie als das basische Chromformiat $[Cr_3O(O_2CH)_6(H_2O)_3]^{3\oplus}$ charakterisiert, was **1** und seine Analoga als Intermediate bei der Bildung basischer Chromcarboxylate nahelegte. Diese Hypothese wurde bestätigt, indem eine Lösung von blaßgrünem „CrCl₃ · 6H₂O“ in wässriger Ameisensäure auf 70 °C erhitzt und die Veränderung ihres VIS-Spektrums verfolgt wurde. Der blaue Cr^{III}-Komplex **1** bildete sich innerhalb der ersten 20 Minuten, nach weiteren fünf Stunden hatte die Lösung die charakteristische dunkelgrüne Farbe von basischem Chromformiat. Nach 30 Minuten waren die spektroskopisch beobachteten Veränderungen identisch mit denen von **1** in wässriger Ameisensäure bei 70 °C; ähnlich reagierte auch Chrom(III)-chlorid beim Erhitzen in wässriger Essigsäure. Die Umwandlung des zweikernigen in den dreikernigen Komplex ist reversibel; durch Zusatz von Wasser und Entfernen der Carbonsäure vom basischen Chromcarboxylat im Vakuum wird **1** zurückgebildet.

Ein Cr^{III}-Komplex wie **1** mit einem μ -Hydroxo- und zwei μ -Formiatoliganden war bisher nicht bekannt. Zwar sind Fe^{II}-, Fe^{II}-, Mn^{III}-, Mn^{II}-, V^{III}-, Os^{IV}- und Ru^{III}-Komplexe mit μ -Oxo- oder μ -Hydroxoliganden sowie zwei Carboxylato-brücken bekannt^[3, 6], nicht jedoch analoge Cr^{III}-Komplexe, obwohl es viele Cr^{III}-Verbindungen gibt^[4]. μ -Carboxylato-Komplexe von Eisen und Mangan sind in der Biologie als aktive Zentren in Proteinen wie Hämyerythrin und Mangan-Katalasen von Bedeutung^[6a, b, 7]. Vor kurzem berichteten Wieghardt et al.^[8] von der Synthese des roten Komplexes $[Cr_2(OH)(O_2CCH_3)_2(\text{metaacn})_2](ClO_4)_3$ ^[4e], der nicht strukturell charakterisiert wurde, aber höchstwahrscheinlich die gleiche Cr^{III}-Struktureinheit wie **1** aufweist. Wir haben gezeigt, daß **1** ein Intermediat bei der Bildung von basischem Chromformiat ist; möglicherweise spielen analoge Komplexe bei der Entstehung dreikerniger basischer Carboxylate anderer Übergangsmetalle eine ähnliche Rolle.

Eingegangen am 25. Januar 1990 [Z 3758]

* Prof. Dr. S. J. Lippard, P. N. Turowski, Prof. Dr. A. Bino^[4]
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

^[+] Ständige Adresse: Department of Inorganic and Analytical Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem

^[**] Diese Arbeit wurde vom National Institute of General Medical Sciences und der National Science Foundation gefördert. A. B. erhielt ein Forschungsfreisemester von The Hebrew University of Jerusalem. P. N. T. wurde vom National Cancer Institute (Training Grant CA-09112) gefördert.

[1] a) M. P. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4 (1865) 86; b) C. Haeussermann, *J. Prakt. Chem.* 50 (1894) 383; c) A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41 (1908) 3447; d) R. F. Weinland, K. Höhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 69 (1910) 158; e) E. Gussmann, *ibid.* 69 (1910) 217; f) B. N. Figgis, G. B. Ro-

- bertson, *Nature (London)* 205 (1965) 694; g) R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 195.
- [2] Arbeitsvorschrift für 1: Eine Lösung von 0.60 g (10.0 mmol) Chrom(IV)-oxid in 5 mL Wasser wurde tropfenweise zu 50 mL Ameisensäure (88%) gegeben. Die blaue Lösung wurde mit 50 mL Wasser verdünnt und auf eine Säule (1.5×7 cm) aus Dowex-50X2-200-Kationenaustauscherharz gegeben. Nachdem die Säule mit Wasser gewaschen wurde, wurde das blaue Ion mit einer 0.5 M wäßrigen *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung ausgewaschen. Bei langsamem Eindampfen erhielt man violette Kristalle von $\text{1}\cdot\text{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, von denen feste *p*-Toluolsulfonsäure durch gründliches Waschen mit Aceton abgetrennt wurde. Ausbeute 0.53 g (20%). Diese Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Korrekte Elementaranalyse (C, H, S). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): $\delta = 7.7$ (br, 6H), 7.24 (s, 6H), 4.88 (s, 17H + HOD), 2.36 (s, 6H); FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3337, 3141, 2471, 1604, 1497, 1457, 1409, 1390, 1376, 1214, 1203, 1155, 1127, 1036, 1011, 813, 761, 729, 718, 686, 619, 565; UV/VIS (H_2O): λ [nm] = 254 ($\epsilon = 1180 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}/\text{Cr}$), 410(44), 572(46), 632(sh); magnetische Suszeptibilität: $\mu_{\text{eff}}/\text{Cr} = 3.54$ (290 K, Festkörper), 3.5 μ_{B} (293 K, CD_3OD -Lösung); Kristalldaten bei 295 K: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 15.920(3)$, $b = 17.381(3)$, $c = 26.517(4)$ Å, $\beta = 91.77(1)$ °, $V = 7334(4)$ Å³, $M_r = 868.73 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{\text{theor}} = 1.57(1) \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.573 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$, 4552 unabhängige beobachtete Reflexe mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$, 526 variable Parameter, $R = 0.051$, $R_w = 0.067$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinweisziffer CSD-54568, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4632; pz = Pyrazolyl.
- [4] a) J. Springborg, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 32 (1988) 55; b) D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* 19 (1975) 173; c) en = 1,2-Diaminoethan, phen = 1,10-Phenanthrolin, metacn = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.
- [5] Bestimmt durch Suszeptibilitätsmessung mit einem SQUID-Magnetometer. Der Datensatz (6–300 K) wurde dem theoretischen Ausdruck: $H = -2JS_1 \cdot S_2$ mit $S_1 = S_2 = 3/2$, $g = 1.978(1)$, $p = 1.03(1)\%$ angepaßt. Siehe a) C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 29 (1982) 203; b) J. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaeftymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7387.
- [6] a) L. Que, Jr., R. C. Scarrow, *A.C.S. Symp. Ser.* 372 (1988) 152; b) K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153; c) K. Wieghardt, M. Köppen, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1530; d) J. E. Armstrong, W. R. Robinson, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1301; e) Y. Sasaki, M. Suzuki, A. Tokiwa, M. Ebihara, T. Yamaguchi, C. Kubuto, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6251.
- [7] a) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 100 (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344; b) J. Sanders-Loehr in T. M. Loehr (Hrsg.): *Iron Carriers and Iron Proteins*, VCH, Weinheim 1989, S. 373.
- [8] P. Chaudhuri, M. Winter, H.-J. Küppers, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3302.

Synthese und Charakterisierung der linearen Dreikernkomplexe $[\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{biphme})_2]$, $\text{M} = \text{Mn, Fe}^{**}$

Von R. Lynn Rardin, Avi Bino, Peter Poganiuch,
William B. Tolman, Shuncheng Liu und Stephen J. Lippard*

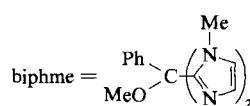
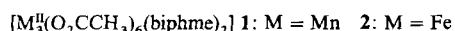
Mehrkernige Eisen- und Mangankomplexe mit Sauerstoff- und Stickstoff-Donorliganden sind von großem Inter-

[*] Prof. Dr. S. J. Lippard, R. L. Rardin, Prof. Dr. A. Bino [†], Dr. P. Poganiuch, Dr. W. B. Tolman, Dr. S. Liu
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA).

[†] Ständige Adresse: Department of Inorganic and Analytical Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem

[**] Diese Arbeit wurde vom National Institute of General Medical Sciences und der National Science Foundation (NSF) gefördert. R. L. R. dankt dem NIH für Unterstützung (Training Grant CA-09112), P. P. dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein NATO-Forschungsstipendium und W. B. T. der American Cancer Society für ein Postdoc-Stipendium. A. B. erhielt ein Forschungsfreisemester von The Hebrew University of Jerusalem. Wir danken Dr. G. C. Papaeftymiou, die uns half, am von der NSF geförderten Francis Bitter National Magnet Laboratory Mößbauer-Daten zu erhalten. – biphme = Methoxy-bis(1-methylimidazol-2-yl)phenylmethan

esse, da immer mehr Metalloproteine bekannt werden, von deren aktiven Zentren man weiß oder annimmt, daß sie derartige Polymetall-Einheiten enthalten^[1–3]. Die hydrolytische Polymerisation von Eisen- oder Mangansalzen in Gegenwart von Carboxylaten und Stickstoff-Donorliganden ergab zwei-, drei- und höherkernige Komplexe^[1, 2, 4]. Einige dieser Verbindungen stimmen in ihren spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften mit den Metallzentren in Hämerythrin, Ribonucleotid-Reductasen^[1, 2] oder dem sauerstoffbildenden Komplex des Photosystems II genau überein^[2, 4b]. Unsere jüngsten Untersuchungen konzentrierten sich auf Komplexe von Übergangsmetallen der ersten Reihe mit biomimetischen, carboxylat- und imidazolhaltigen Liganden^[5–7]. Wir berichten hier von der Synthese und Charakterisierung der linearen Dreikernkomplexe 1 und 2, deren zentrale Struktureinheit sich erheblich vom wohlbekannten dreieckigen $\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$ -Kern dreiwertiger Mangan- und Eisencarboxylate unterscheidet^[8].



Die Verbindungen 1 und 2 wurden durch Umsetzung von $\text{M}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$, $x = 4$ für 1; $\text{M} = \text{Fe}$, $x = 0$ für 2) mit dem Liganden biphme in Methanol hergestellt^[9–11]. Von 1 wurden zwei Isomere strukturell charakterisiert, die wir aufgrund der Anordnung der Imidazolgruppen zur besten Ebene durch die drei Metallatome und die zwei Sauerstoffatome des einzähnigen Carboxylatoliganden als *syn*-1 und *anti*-1^[9, 10] bezeichnen (Abb. 1). Von 2 wurde bis jetzt nur das *anti*-Isomer strukturell charakterisiert^[11].

In den Komplexen 1 und 2 sind drei M^{II} -Ionen linear angeordnet, wobei ein zentrales, sechsfach koordiniertes Metall-Ion, das bei den *anti*-Isomeren auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, von zwei fünffach koordinierten Metall-Ionen flankiert ist. Die Metall-Ionen werden durch sechs μ -Acetatoliganden (vier zweizähnige und zwei relativ selten beobachtete einzähnige^[12–14]) verknüpft. Der $\{\text{M}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6\}$ -Kern wird von zweizähnigen biphme-Liganden eingefasst. Die endständigen Metallatome sind trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die pseudo- C_3 -Achsen für *syn*-1 durch N21-Mn2-O4 und N61-Mn3-O46 und für *anti*-1/2 durch N21-M2-O4 festgelegt sind. Verzerrungen ergeben sich aus schwachen Wechselwirkungen der endständigen Metallatome mit dem freien („dangling“) Sauerstoffatom der einzähnigen μ -Acetatoliganden, insbesondere korreliert der O-M-N-Winkel in der äquatorialen Ebene (O ist hierbei das verbrückende Sauerstoffatom des einzähnigen Carboxylats, z. B. O1) mit dem Grad der Wechselwirkung zwischen dem Metall- und dem freien Sauerstoffatom. So ist z. B. der Winkel O1-Mn2-N11 um 29° gegenüber dem erwarteten Winkel von 120° aufgeweitet. Diese M···O-Wechselwirkung steht einer Koordination an der potentiell sechsten Koordinationsstelle der endständigen Metallatome entgegen und verhindert möglicherweise die Bildung höherer Oligomere.

Das Mößbauer-Spektrum von 2^[11] besteht aus zwei Quadrupol-Dubletts mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1, die – wie man aus den Isomerieververschiebungen schließen kann – von Fe^{II} stammen. Die große Quadrupolaufspaltung für das intensivere der beiden Dubletts ist mit der stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Umgebung der endständigen Fe^{II} -Ionen in Einklang. Ferner korreliert die Quadrupolaufspaltung der fünffach koordinierten Fe^{II} -Ionen in 2 und