

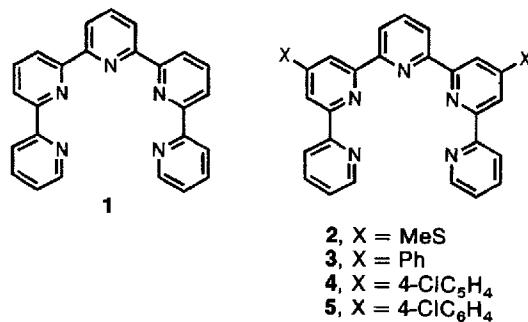
Der erste strukturell charakterisierte heterodinucleare Doppelhelicat-Komplex **

Von Edwin C. Constable*, Andrew J. Edwards,
Paul R. Raithby und Juliet V. Walker

Die metallinduzierte Selbstorganisation von Übermolekülen und -komplexen fand in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit^[1]. Wir und andere haben gezeigt, daß insbesondere Oligopyridine vielseitige Liganden für Helicat- und Doppelhelicat-Komplexe sind^[2]. Eine von uns entwickelte Strategie zum Aufbau von Helicaten basiert auf der genauen Abstimmung der Donoreigenschaften der Liganden und der bevorzugten Koordinationsgeometrie der Metallzentren. Helicate resultieren aus der Separierung der Koordinationsstellen eines Oligopyridins in zwei unterschiedliche Bereiche; im Falle des 2,2':6,2":6",2'''-Quinquepyridins **1** (qpy) führt die Drehung um eine interanulare C-C-Bindung zur Aufteilung des Moleküls in einen dreizähnigen 2,2':6,2"-Terpyridyl- und einen zweizähnigen 2,2'-Bipyridylteil. Ein Doppelhelicat mit zwei qpy-Liganden umfaßt somit zehn Stickstoffdonoratome, die meist eine sechsfache [tpy + tpy] und eine vierfache Koordinationssphäre [bpy + bpy] bilden, obwohl auch zwei fünffache Koordinationssphären [bpy + tpy] möglich sind^[2].

Die Verbindung $[\text{Co}_2(\mathbf{1})_2(\text{OAc})](\text{PF}_6)_3$ liegt im Kristall als Doppelhelix vor, in einem N- oder O-Donorsolvens bildet sich jedoch der einkernige, siebenfach koordinierte Komplex $[\text{Co}(\mathbf{1})(\text{Solv})_2]^{2+}$ ($\text{Solv.} = \text{MeCN}, \text{MeOH}, \text{H}_2\text{O}$)^[3]. Wir führten diese Beobachtung auf eine Destabilisierung des Cobalts in der [bpy + bpy]-Koordinationsstelle zurück und konnten zeigen, daß die Zugabe von Ag^+ -Ionen zur Bildung des heterodinuclearen Doppelhelicats $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ führt, wobei Cobalt wahrscheinlich in einer [tpy + tpy]- und Silber in einer [bpy + bpy]-Koordinationsstelle gebunden ist. Wir berichten nun über die systematische Synthese dieser Komplexe in hoher Ausbeute und die kristallstrukturanalytische Charakterisierung von $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{ClO}_4)_3$.

Durch stöchiometrische Umsetzung der beiden einkernigen Komplex-Kationen $[\text{Co}(\mathbf{1})(\text{MeOH})_2]^{2+}$ und $[\text{Ag}(\mathbf{1})]^+$ ^[4] erhielten wir $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Reaktionen mit den substituierten qpy-Liganden **2–5** verliefen analog zu den entsprechend substituierten Komplexen. In allen Fällen konnten die Komplexe durch



[*] Dr. E. C. Constable^[+], Dr. A. J. Edwards, Dr. P. R. Raithby,
J. V. Walker
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

[+] Neue Adresse:
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (Stipendium für J. V. W.), der Royal Society of Great Britain und dem Isaac Newton Trust (Mittel für Spektrophotometer) sowie dem Cambridge Crystallographic Data Centre (Mittel für A. J. E.) gefördert. Wir danken Linda Crow für Hilfe bei Experimenten.

Chromatographie gereinigt und als blaßgelbe Mikrokristalle erhalten werden. Heteroleptische Doppelhelicate wie $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ konnten jedoch nicht rein erhalten werden: Bei der Reaktion von $[\text{Co}(\mathbf{1})(\text{MeOH})_2]^{2+}$ mit $[\text{Ag}(\mathbf{3})]^+$ und von $[\text{Co}(\mathbf{3})(\text{MeOH})_2]^{2+}$ mit $[\text{Ag}(\mathbf{1})]^+$ fiel ein nicht separierbares statistisches Gemisch von $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$, $[\text{CoAg}(\mathbf{3})_2]^{3+}$ und $[\text{CoAg}(\mathbf{1})(\mathbf{3})]^{3+}$ an, wie FAB-Massenpektrometrie- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten. Diese heterodinuclearen Komplexe waren die einzigen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtbaren Spezies; die monomeren Silberkomplexe waren auf der NMR-Zeitskala nicht nachweisbar.

Um Kristalle von $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ für die Kristallstrukturanalyse zu erhalten, wurde eine ganze Reihe von Gegenionen und Lösungsmitteln eingesetzt, die Salze fielen aber immer als Pulver oder ungeeignete solvenshaltige Mikrokristalle an. Aus einem Aceton/ H_2O -Gemisch erhielten wir schließlich kleine Kristalle von $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **6**, die unter Perfluorpolyetheröl RS3000 bei 153 K röntgenographisch vermessen wurden^[5]. Im Kristallgitter liegen dimere $\{\text{CoAg}(\mathbf{1})_2\}_2^{6+}$ -Kationen, sowie fehlgeordnete, wasserstoffverbrückte Wassermoleküle und Perchlorat-Anionen vor. Abbildung 1 zeigt die Struktur einer von zwei kristallographisch unabhängigen monomeren $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]$ -Einheiten.

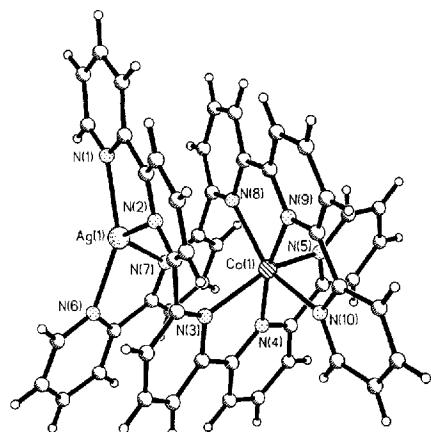


Abb. 1. Struktur und Bezeichnung einer der beiden $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ -Einheiten im Komplex **6**. Ausgewählte Bindungsängste [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ag(1)-N(1) 2.294(7), Ag(1)-N(2) 2.350(6), Ag(1)-N(6) 2.311(6), Ag(1)-N(7) 2.329(6), Co(1)-N(3) 2.239(6), Co(1)-N(4) 2.050(6), Co(1)-N(5) 2.161(6), Co(1)-N(8) 2.228(6), Co(1)-N(9) 2.058(6), Co(1)-N(10) 2.194(6); N(1)-Ag(1)-N(2) 71.4(2), N(6)-Ag(1)-N(7) 71.2(2), N(8)-Co(1)-N(9) 75.4(2), N(9)-Co(1)-N(10) 76.4(2), N(3)-Co(1)-N(4) 76.1(2), N(4)-Co(1)-N(5) 76.5(2). Die zweite kristallographisch unabhängige Einheit von **6** weist ähnliche Abstände und Winkel auf.

Die Struktur bestätigt die von uns erwartete doppelhelicale Anordnung der qpy-Liganden mit sechsfach [tpy + tpy]-koordiniertem Cobalt und vierfach [bpy + bpy]-koordiniertem Silber. Die $\text{Co} \cdots \text{Ag}$ -Abstände in den beiden unabhängigen monomeren Einheiten betragen 4.167 und 4.224 Å und sind etwas kürzer als der $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Abstand (4.461 Å) in $[\text{Co}_2(\mathbf{1})_2(\text{OAc})](\text{PF}_6)_3$ ^[3].

Die Ag-N-Abstände und Bindungswinkel in **6** weichen deutlich von denen im doppelhelicalen $[\text{Ag}_2(\text{qtpy})_2]^{2+}$ (qtpy = 2,2':6,2":6",2'''-Quaterpyridin) ab^[6]. Ein detaillierter Vergleich der Koordinationssphären in den Komplexen $[\text{Cu}_2(\mathbf{1})_2(\text{OAc})](\text{PF}_6)_3$, $[\text{Ag}_2(\text{qtpy})_2](\text{BF}_4)_2$ und **6** ist nicht besonders informativ, denn die leichte Drehbarkeit des Oligopyridingerüsts führt zu deutlichen aber schwer zu analysierenden Änderungen in der jeweiligen Koordinationssphäre. Die Pyridylringe 2 und 9 (beziffert nach den Stickstoffatomen) der zwei qpy-Liganden im Kation sind annähernd coplanar und haben einen Abstand von 3.480 Å. Die Aufteil-

lung der qpy-Liganden in tpy- und bpy-Einheiten ist durch eine interanulare Verdrehung von etwa 60° zwischen den Ringen 2 und 3 sowie 7 und 8 bedingt. Die bpy- und tpy-Einheiten selbst sind annähernd planar. Eine analoge Konformation findet sich auch im Komplex $[\text{Co}_2(\mathbf{1})_2(\text{OAc})](\text{PF}_6)_3$.^[13]

Der interessanteste Aspekt ist die Kopf-Kopf-Zusammenlagerung zweier $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ -Einheiten (Abb. 2) zur dimeren Gesamtstruktur mit einem $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand von 3.822 Å. Die Bildung des Kopf-Kopf-Dimers ist danach

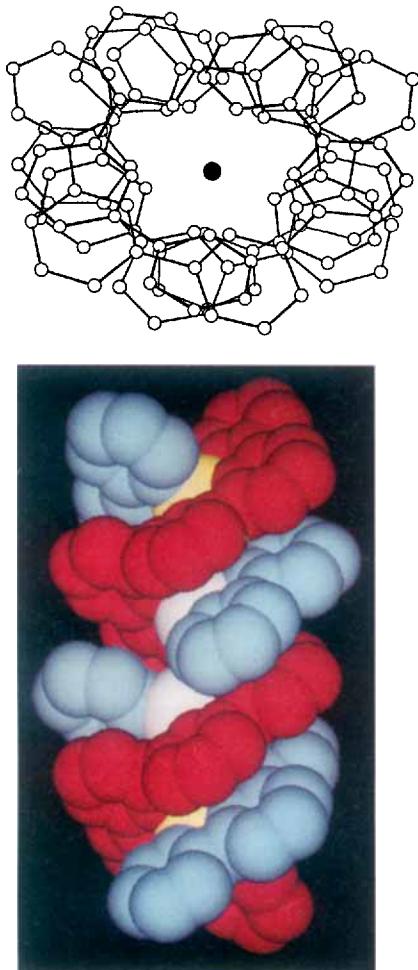


Abb. 2. Das vierkernige Doppelhelicat, bestehend aus $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ -Einheiten. Oben: Blick entlang des Cobalt-Cobalt-Vektors. Metall-Stickstoff-Bindungen und Wasserstoffatome sind weggelassen. Unten: Kalottenmodell von **6**: Darstellung der doppelhelicalen Gesamtstruktur. Die Cobaltatome sind gelb, die Silberatome grau und die beiden Ligandstränge rot und blau dargestellt.

nicht auf eine $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkung zurückzuführen. Auch das Kation $[\text{Ag}_2(\text{qtpy})_2]^{2+}$ zeigt keine solche Wechselwirkung^[6]. Den kürzesten Abstand zwischen den Kationen weisen die coplanaren Pyridylringe auf. Die Zentren der Ringe 6 und 6' weisen einen Abstand von 3.663 Å, diejenigen der Ringe 1 und 1' einen Abstand von 3.606 Å auf. Es sind zweifelsohne diese Stapelwechselwirkungen zwischen den Pyridylringen, die die Bildung der dimeren Helixstruktur in diesen Komplexen verursachen. In Abbildung 2 unten sind die Stapelwechselwirkungen zwischen den beiden Ligandensträngen gut zu erkennen.^[18]

Experimentelles

Die Liganden **1–5** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [7]. $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ und $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **6**: Cobalt(II)-acetat (1 mmol, 25 mg) und 1 (1 mmol, 38 mg) wurden unter Einwirkung von Ultraschall und

Erwärmung vollständig in etwa 20 mL Methanol gelöst. Entsprechend wurde mit Silber(I)-acetat (1 mmol, 17 mg) und **1** (1 mmol, 38 mg) in einem zweiten Ansatz verfahren. Hierauf wurde die Lösung des Silberkomplexes langsam unter Röhren zur Cobaltlösung getropft. Durch Chromatographie an Silicagel (MeCN/gesättigte wäßrige Kaliumnitrat- oder Natriumperchloratlösung, 8:1) ließen sich die Komplexe problemlos reinigen. Ausfällen mit methanolischen Ammoniumhexafluorophosphat oder Natriumperchlorat ergab gelbes, feinpulriges Material. Das Hexafluorophosphat wurde aus Acetonitril/Ether, das Perchlorat aus Acetonitril/Aceton/Wasser umkristallisiert. In beiden Fällen betrug die Ausbeute an gelb-orangefarbenen Kristallen etwa 65 %. FAB-Massenspektrum: m/z : 1230, $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$; 1085, $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)$; bezogen auf ^{107}Ag , ^{35}Cl .

Die entsprechende Reaktion mit dem Liganden **5** ergab $[\text{CoAg}(\mathbf{5})_2](\text{PF}_6)_3$ in ca. 60 % Ausbeute. FAB-Massenspektrum: m/z : 1525; $[\text{CoAg}(\mathbf{5})_2](\text{PF}_6)$; 1380, $[\text{CoAg}(\mathbf{5})_2]$; bezogen auf ^{107}Ag , ^{35}Cl .

Eingegangen am 10. Mai 1993 [Z 6075]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304; *J. Coord. Chem.* **1992**, *27*, 3.
- [2] Übersicht: E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013, zit. Lit.
- [3] E. C. Constable, S. M. Elder, P. R. Raithby, M. D. Ward, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1395; E. C. Constable, J. V. Walker, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 768.
- [4] E. C. Constable, M. G. B. Drew, G. Forsyth, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1450.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **6**: $C_{100}H_{76}Ag_2Cl_6Co_2N_{20}O_{28}$, triklin, $P\bar{I}$, $a = 14.582(3)$, $b = 18.828(4)$, $c = 19.151(4)$ Å, $\alpha = 96.80(3)$, $\beta = 95.07(3)$, $\gamma = 106.00(3)$ °, $V = 4978(2)$ Å³, $M_r = 2552.15$, $Z = 2$, $\rho = 1.697$ Mg m⁻³, $F(000) = 2564$, $T = 153(2)$ K, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 0.968$ mm⁻¹). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate verfeinert (Programmsysteme SHELXTL + SHELX 92). Die Positionen der Co, Cl, N, und C-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die Kohlenstoffgebundenen H-Atome isotrop gesetzt. Die Perchlorat-Ionen und vorhandenes Kristallwasser sind fehlgeordnet. 13448 gemessene, absorptionskorrigierte Reflexe ($2.52 < \theta < 22.49$ °); 12981 unabhängige Reflexe; $R = 0.081$, $wR2 = 0.2281$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] E. C. Constable, M. J. Hannon, A. Martin, P. R. Raithby, D. A. Tocher, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2967.
- [7] F. Krohnke, *Synthesis* **1976**, 1; E. C. Constable, M. A. M. Daniels, M. G. B. Drew, D. A. Tocher, J. V. Walker, P. D. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck; K. T. Potts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 741, zit. Lit.; K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoris, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3027; K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961.
- [8] Anmerkung der Redaktion: Siehe auch die voranstehende Zuschrift: R. F. Carina, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 10.

Rotation um die C–Se-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Racemisierung α -Selen-substituierter Alkyllithium-Verbindungen **

Von Thomas Ruhland, Ruprecht Dress
und Reinhard W. Hoffmann*

Strukturelle Aspekte von Organolithium-Verbindungen wurden in den letzten Jahren sowohl experimentell^[1] als auch theoretisch^[2] erschlossen. Man kann ihren Aggregationsgrad ermitteln^[3] und weiß, in welchen Lösungsmitteln bevorzugt Kontaktionenpaare und in welchen lösungsmittelgetrennte Ionenpaare vorliegen^[4]. Außerdem hat man verlässliche Erfahrungen über die Konfigurationsstabilität chi-

* Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. T. Ruhland,
Dipl.-Chem. R. Dress
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-5547

** Diese Arbeit wurde vom Graduierten-Kolleg Metallorganische Chemie an der Universität Marburg, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.