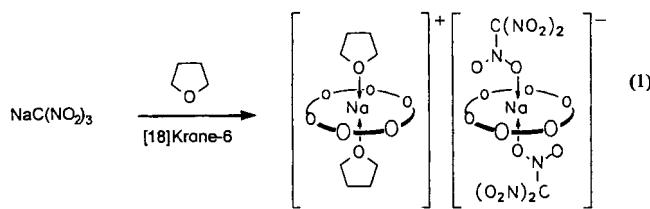


Neues von einem „alten“ Liganden:
das Tripeldecker-Ionentripel Tris([18]Krone-6)-
dinatriumbis(tetraphenylcyclopentadienid)**

Hans Bock,* Tim Hauck, Christian Näther und
Zdenek Havlas

Professor Utz-Hellmuth Felcht zum 50. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung der Kronenether^[1a, b] und Cryptanden,^[1c] die selektiv Alkalimetallkationen komplexieren, hat zu einer Vielzahl von Untersuchungen geführt, in denen weitere Wirtmoleküle mit andersartigen Hohlräumen dargestellt, ihre Veränderungen bei Kationeneinlagerung bestimmt und Selbstorganisationsphänomene sowohl an ausgewählten Modellverbindungen als auch an Biorezeptoren studiert worden sind.^[1d–f] Ein informativer Ausschnitt aus den umfangreichen Ergebnissen von Untersuchungen zur Komplexierung von Metallkationen durch Polyether^[1d–g] betrifft die Kronenether [15]Krone-5 (15-K-5) und [18]Krone-6 (18-K-6) sowie ihre Umhüllung von Na^+ -Ionen^[1d]. Die von der Kronenkonformation abhängigen Hohlraumdurchmesser sind mit 170 bis 220 pm bzw. 260 bis 320 pm etwa so groß bzw. größer als der Na^+ -Durchmesser von 190 pm. Die Komplexbildungskonstanten $\log K_{\text{ass}} = 3.5$ (15-K-5) und 4.2 (18-K-6) in Methanol bei 25 °C unterscheiden sich voneinander und von den Werten $\log K_{\text{ass}} = 4.7$ (15-K-5) und 6.0 (18-K-6) für das mit 226 pm Durchmesser besser passende K^+ -Ion jedoch nur um 0.7 bis 1.8 Zehnerpotenzen.^[1d] Um so erstaunlicher ist, daß eine Suche in der Cambridge Structural Database nach $[\text{Na}(18\text{-K-6})]$ -Fragmenten nur 24 Einträge lieferte. Von diesen sei das solvensgetrennte Kontaktionenquadrupel mit 18-K-6-solvatisierten Na^+ -Zentren sowohl im Komplexbildungs- als auch im Komplexanion^[2, 3] vorgestellt, das aus einer THF-Lösung von Natriumtrinitromethanid unter 18-K-6-Zusatz kristallisiert [Gl. (1)].^[2] Beide Na^+ -Ionen werden acht-



fach (!) hexagonal-bipyramidal O-koordiniert. Die äquatorialen Kontakte $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ sind mit Abständen zwischen 271 und 282 pm ähnlich lang, die axialen mit 236 pm im Kation sowie mit 243 pm im Tripelanion kürzer. Ausgehend von den Kristallstrukturkoordinaten sind MNDO-Bildungsenthalpien von –824 für das Kation und –1254 kJ mol^{–1} für das Anion berechnet worden.^[2]

Bei der Untersuchung des Einflusses von Ethern auf die Kristallisation von Natriumtetraphenylcyclopentadienid^[4] ist aus aprotischer *n*-Hexan-Lösung mit 18-K-6-Zusatz überraschend

ein solvensgetrenntes Kontaktionentripel mit einem Tripeldecker-Dikation $[(18\text{-K-6})\text{Na}(18\text{-K-6})\text{Na}(18\text{-K-6})]^{2+}$ und zwei Tetraphenylcyclopentadienid-Anionen^[5] isoliert worden (Abb. 1).

Im Tripeldecker-Dikation (Abb. 1 B) sind die beiden symmetriäquivalenten Natrium-Ionen jeweils η^6 an jeden der äußeren und η^2 an den die Kationen verbrückenden [18]Krone-6-Liganden koordiniert. Die Kontaktabstände $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ zum sechsfach solvatisierenden Kronenether betragen zwischen 252 und 270 pm (Abb. 1 C); das Na^+ -Ion befindet sich 72 pm außerhalb

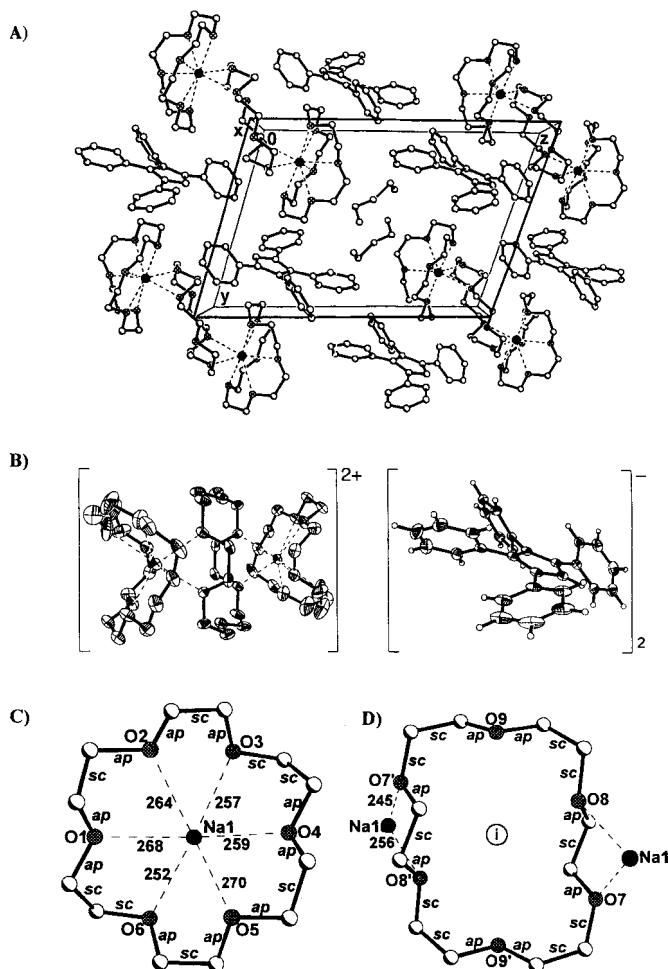


Abb. 1. Kristallstruktur des solvensgetrennten Kontaktionentripels Tris([18]Krone-6) · NaC(NO₂)₃ · 2THF · *n*-Hexan bei 150 K: A) Elementarzelle (triklin *P*-1, *Z* = 1) entlang der *a*-Achse; B) Tripeldecker-Dikation in Seitenansicht und Tetraphenylcyclopentadienid-Anion (30% Wahrscheinlichkeitsellipsoide); C) äußere und D) zentrale [18]Krone-6-Liganden in Ansicht mit Nummerierung, Bindungstorsionen und Kontaktabständen $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ [ap: antiperiplanar ($\omega \approx 180^\circ$), sc: synclinal ($\omega \approx 65^\circ$); vgl. Text].

einer idealisierten Ebene durch die sechs Sauerstoff-Zentren (Abb. 1 B), aus der diese zwischen 9 und 90 pm ausgelenkt sind. Diese äußeren Kronenether-Liganden lassen sich trotz ihrer konvexen Halbschalen-Verzerrung durch die einseitige Na^+ -Koordination bei Ansicht auf ihre Peripherie als „rund“ kennzeichnen, während die Strukturbestimmung des unkomplexierten makrocyclischen Polyethers^[6] diesen wie den zentralen 18-K-6-Liganden (Abb. 1 D) als „rechteckig gestreckt“ ausweist. Die unterschiedlichen 18-Ring-Strukturen lassen sich mit den antiperiplanaren (ap, $\omega \approx 180^\circ$) oder synclinalen (sc, $\omega \approx 65^\circ$) Bindungsanordnungen in den sechs Untereinheiten ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) von [18]Krone-6 beschreiben: Bei D_{3d} -Symmetrie in Komplexsalzen^[7] sind alle Untereinheiten

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. T. Hauck, Dr. C. Näther
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften
Flemingova Nam 2, CS-11610 Prag 6 (Tschechische Republik)

[**] 120. Mitteilung über Wechselwirkungen in Kristallen. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 119. Mitteilung: H. Bock, R. Dienelt, C. Näther, *Chem. Ber.*, eingereicht.

äquivalent und nehmen eine *ap,sc,ap*-Konformation ein. Die „Streckung“ des unkomplexierten Makrocyclus, dessen Struktur wie die des zentralen Liganden ein Inversionszentrum (siehe Abb. 1 D) und daher nur drei Paare äquivalenter Untereinheiten ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ausweist, kann durch jeweils vierfache *ap,ap,ap,ap*-Sequenzen in beiden Längsseiten erläutert werden^[6]. Die äußeren Kronenether-Liganden des Tripelkations (Abb. 1 C) enthalten vier Untereinheiten ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) mit *ap,sc,ap*- und zwei mit *ap,sc,sc*-Anordnungen, welche eine insgesamt „runde Peripherie“ ergeben. Eine angenäherte D_{3d} -Symmetrie des [18]Krone-6-Polyethers und vergleichbar lange Kontaktabstände $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ werden vor allem bei (beidseitiger) Koordination zusätzlicher Liganden an das Kronenether-solvatisierte Metallkation [siehe Gl. (1)] beobachtet.^[2,3] Im hier beschriebenen Kontaktionenquadrupel wird die insgesamt achtfache Koordination jedes Na^+ -Ions durch zwei zusätzliche Kontakte $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ zum verbrückenden [18]Krone-6-Polyether erreicht, deren Abstände mit 245 und 256 pm kürzer sind als die durchschnittlich 262 pm langen zu den äußeren Kronen-Liganden des Tripeldecker-Dikations. Die sechs Sauerstoff-Zentren des zentralen Liganden weichen nur maximal 4 pm von einer idealisierten Ebene ab, und seine „rechteckig gestreckte“ Peripherie beruht darauf, daß von den Paaren äquivalenter Untereinheiten $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ diejenigen zwischen den Na^+ -koordinierenden Sauerstoff-Zentren O7 und O8 jeweils *ap,sc,ap*-Konformationssequenzen aufweisen (Abb. 1 B und D). Die verschiedenartigen Abweichungen der äußeren und zentralen [18]Krone-6-Liganden im Tripeldecker-Dikation von idealer D_{3d} -Symmetrie werden somit vor allem durch deren Na^+ -Komplexierung bedingt: Die insgesamt achtfach O-solvatisierten Na^+ -Ionen koordinieren entweder η^6 an alle Sauerstoff-Ringzentren oder nur η^2 an zwei benachbarte.

Die Kristallisation des ungewöhnlichen Dinatrium-Tripeldecker-Dikations ist auch deshalb bemerkenswert, weil Sandwich-Strukturen bei Kronenether-Komplexen von Alkalimetallkationen meist nur dann gefunden werden, wenn diese für eine optimale Ring-Solvatation groß sind: So bilden Na^+ und [12]Krone-4 einen 1:2-Komplex.^[8] Zu kleine Alkalimetall-Genkationen führen oft zu dinuclearen Komplexen, koordinieren zusätzliche Liganden^[14] oder deformieren den Kronenring beträchtlich.^[7a,9] Das hier vorgestellte Kontaktionenquadrupel ist durch Natriummetallspiegel-Reduktion in *n*-Hexan hergestellt worden und die zugefügte [18]Krone-6 somit der einzige O-koordinierende Ligand. Die Tetraphenylcyclopentadienid-Ionen begünstigen die „Sandwich-Komplexierung“ der Natrium-Ionen und die ungenutzten Sauerstoff-Koordinationsstellen im verbrückenden Polyether das Entstehen des energetisch günstigen Tripeldecker-Dikations, für das eine MNDO-Bildungsenthalpie von $-1623 \text{ kJ mol}^{-1}$ (!) berechnet wird.^[1g,10]

Das Tripeldecker-Dikation $[(18\text{-K-}6)\text{Na}(18\text{-K-}6)\text{Na}(18\text{-K-}6)]^{2+}$ im solvensgetrennten Ionentripel mit zwei Tetraphenylcyclopentadienid-Anionen eröffnet trotz der Vielzahl bekannter „Doppelsandwich-Komplexe“ mit zwei Metallkationen zwischen drei „Molekül(ionen)-Scheiben“ gegebenenfalls unterschiedlicher Ringgröße^[11] neuartige Aspekte: Die Kationen-Umhüllung mit nicht maßgeschneiderten Polyether- und anderen Makrocyclen mit Heteroatomzentren könnte ein Experimentierfeld für die Kristallisation von beispielsweise Alkalimetallkation-Komplexsalzen mit überraschenden Strukturen sein, aus denen sich wichtige Informationen^[1g,12,13] zu Solvationseffekten geringer Energiedifferenzen in solvensumhüllten oder solvensgetrennten Kontaktionen-, „Multipeln“^[12] oder für Metallkation-Koordinierungen großer Reichweite^[13] ablesen lassen.

Ein eingegangen am 24. September 1996 [Z 9586]

Stichworte: Kronenether · Natrium · Sandwichkomplexe

- [1] Folgende Zusammenfassungen illustrieren die vielfältigen Aspekte von Kronenethern: a) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021; b) D. J. Cram, *ibid.* **1988**, *100*, 1041 bzw. **1988**, *27*, 1009; c) J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, *100*, 91 bzw. **1988**, *27*, 89; d) B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**; e) G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Soc. Chem., Cambridge, Großbritannien, **1991**; f) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; g) H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 875.
- [2] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1012.
- [3] W. S. Sheldrick, J. Krone, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 934.
- [4] T. Hauck, Dissertation, Universität Frankfurt, **1996**; vgl. C. Näther, T. Hauck, H. Bock, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 570.
- [5] *Darstellung und Kristallzüchtung:* In einer sorgsam getrockneten Schlenk-Falle wird bei 10^{-5} mbar aus 100 mg (4.3 mmol) Natrium ein Metallsiegel erzeugt; zu diesem werden 10 mL einer Lösung von 280 mg (1 mmol) Tetraphenylcyclopentadien und ein Überschuß von [18]Krone-6 in über Na/K-Legierung getrocknetem *n*-Hexan unter Argon gegeben. Nach 3 d ist der Natrium-Metallspiegel verschwunden, und nach Überschichten mit *n*-Hexan wachsen luft- und feuchtigkeitsempfindliche gelbe Kristalle. *Kristallstrukturbestimmung:* $2(\text{C}_{29}\text{H}_{21}) \cdot \text{Na}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$, hellgelbe Blöcke, $M_r = 1750.2$, $a = 1062.1(1)$, $b = 1359.1(1)$, $c = 1857.2(2)$ pm, $\alpha = 105.07(1)$, $\beta = 94.73(1)$, $\gamma = 110.68(1)$, $V = 2376.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$ (150 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.223 \text{ g cm}^{-3}$, triklin, $P-1$ (Nr. 2), $Z = 1$, Siemens-P4-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$, 7624 gemessene Reflexe im Bereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, davon alle 7193 unabhängigen Reflexe zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int}} = 0.0390$), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 559 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + (0.0876 \cdot P)^2 + 2.37 P$, R für 5478 $F_o > 4\sigma(F_o)$ = 0.0653, $wR2$ (für alle 7193 Daten) = 0.1832, GOOF = 0.915, Restelektronendichte $0.57/-0.38 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die C-, O- und Na-Positionen wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoff-Zentren geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Ein O- und ein C-Zentrum des [18]Krone-6-Liganden sowie zwei C-Zentren des *n*-Hexan-Moleküls sind in je zwei Positionen ungeordnet und wurden mit einem Split-Modell verfeinert. Kontaktabstände [pm]: $\text{Na}(1)\text{-O}(7) 244.5(2)$, $\text{Na}(1)\text{-O}(6) 251.7(2)$, $\text{Na}(1)\text{-O}(8) 255.9(2)$, $\text{Na}(1)\text{-O}(3) 257.1(2)$, $\text{Na}(1)\text{-O}(4) 258.9(2)$, $\text{Na}(1)\text{-O}(2) 264.0(11)$, $\text{Na}(1)\text{-O}(1) 267.5(3)$, $\text{Na}(1)\text{-O}(5) 269.5(2)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406118 angefordert werden.
- [6] a) J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2739; b) E. Maverick, P. Seiler, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *ibid.* **1980**, *36*, 615. Die unkomplexierte [18]Krone-6 hat eine angenähert rechteckig gestreckte Peripherie um ein Inversionszentrum. Die Konfigurationen der Untereinheiten $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ weisen sechs antiperiplanare ($\omega \approx 180^\circ$) und drei synclivale ($\omega \approx 65^\circ$) Anordnungen in folgender Sequenz auf: O1(*sc,sc,ap*)O4(*ap,sc,ap*)O7(*ap,ap,ap*). Die Streckung läßt sich mit den an beiden Längsseiten beobachteten vierfachen Konformationssequenzen (*ap,ap,ap,ap*) beschreiben.
- [7] a) J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler, R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2733; b) M. Dobler, R. P. Phizackerley, *ibid.* **1974**, *30*, 2746; c) *ibid.* **1974**, *30*, 2748. Zur Konformationserläuterung sei der [18]Krone-6-Ligand im Caesiumrhodanid-Komplex herangezogen (Lit. [7c]), dessen „runde“ Peripherie angenähert D_{3d} -Symmetrie aufweist: Alle sechs äquivalenten Untereinheiten $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ haben identische Konfigurationen O(*ap,sc,ap*), so daß von den insgesamt achtzehn Anordnungen zwölf antiperiplanar ($\omega = 180^\circ$) und nur sechs synclinal ($\omega = 65^\circ$) sind.
- [8] a) F. P. van Remoortere, F. P. Boer, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2746; b) F. P. Boer, M. A. Neumann, F. P. van Remoortere, E. C. Steiner, *ibid.* **1974**, *13*, 2826; c) E. Mason, H. A. Eick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *31*, 1821.
- [9] M. Dobler, J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2741.
- [10] Ausgehend von den Strukturdaten wird durch Berechnung des Tripeldecker-Dikations mit und ohne die Na^+ -Kationen [1 g] folgende Solvationsenthalpie erhalten: $\Delta H_f^{\text{MNDO}}(\text{solv}) = -1623$ $[(\text{18-K-}6)_3\text{Na}_2]^{2+}$ $- (-1218[(\text{18-K-}6)_3]) - 2 \times 553(2\text{Na}^+) = -1511 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die MNDO-Ladungsverteilung lautet: Tetraphenylcyclopentadienid-Anionen -1.0 (Fünfring -0.65 ; Phenylsubstituenten je nach Verdrillung -0.10 und -0.08); Tripeldecker-Dikation (äußere 18-K-6-Liganden $+0.7$, $\text{Na}^+ + 0.3$, verbrückender 18-K-6-Ligand ± 0).
- [11] Ausgewählte neuere Beispiele sind a) $[(\text{18-K-}6)\text{K}^+(\text{Tetramethylsilol}^2-)\text{K}^+(\text{18-K-}6)]$: T. D. Tilley, W. P. Freeman, A. L. Rheingold, G. P. A. Gap, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 882; b) $[(\text{15-K-}5)\text{Na}^+(\text{Aacenaphthylen}^2-)\text{Na}^+(\text{15-K-}5)]$: H. Bock, C. Arad, C. Näther, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 1.
- [12] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6907.
- [13] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3869.