

Durch Solvolysen von $[B(C_6H_5)_4]^-$ in Methanol zum chiralen Koordinationspolymer $Cd(tcm)[B(OMe)_4] \cdot x MeOH$, $x \approx 1.6^{}$**

Stuart R. Batten, Bernard F. Hoskins und Richard Robson*

Die Koordinationspolymere mit Organocyanid-Liganden interessieren wegen ihrer strukturellen Besonderheiten und potentiell nützlichen magnetischen und elektrischen Eigenschaften.^[1] Einer der einfachsten derartigen Liganden ist das Tricyanomethanid-Ion $[C(CN)_3]^-$ (tcm), das als eine trigonale, dreifach verbrückende Einheit fungieren kann, was die Existenz einer isostrukturellen Serie von „binären“ Feststoffen der Zusammensetzung $M(tcm)_2$ ($M^{2+} = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$) belegt, in denen sich zwei unabhängige Netzwerke vom Rutil-Typ gegenseitig durchdringen.^[2] Die Struktur von $Ag(tcm)$ ist einzigartig:^[3] Zweidimensionale hexagonale Netzwerke sind so gewellt, daß zwei unabhängige Netze einander durchdringen können und dadurch ein ineinander verwobenes, zweidimensionales Blatt ergeben. Hier berichten wir über einen neuen Typ von 3D-Netzwerk, der solvensgefüllte Kanäle enthält. Porenhaltige Feststoffe waren und sind wegen ihrer tatsächlichen oder potentiellen Eignung als Heterogenkatalysatoren, Molekularsiebe usw. Gegenstand intensiver Forschung.

Beim Zusammengießen der Lösungen von $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (55 mg, 0.18 mmol) in MeOH (5 mL), $K(tcm)$ (23 mg, 0.18 mmol) in MeOH (5 mL) und $Na[B(C_6H_5)_4]$ (122 mg, 0.36 mmol) in MeOH (10 mL) fielen ungefähr 90% des Kaliums als unlösliches $K[B(C_6H_5)_4]$ aus. Dieses wurde abfiltriert (59 mg, 0.16 mmol), und aus dem Filtrat schieden sich nach vier Wochen große, glänzende und wunderschön geformte, farblose oktaedrische Kristalle ab (27 mg), in denen röntgenographisch $[B(OMe)_4]^-$ nachgewiesen wurde. Diese Methanolysis von $[B(C_6H_5)_4]^-$ zu $[B(OMe)_4]^-$ war unerwartet. Eigentlich sollte das Tetraphenylborat nur, wie schon unzählige Male, als großes, „inertes“, nicht koordinierendes Gegenion fungieren. Obwohl schon seit einiger Zeit bekannt ist, daß die B-C-Bindung in Tetraphenylborat unter stark sauren und/oder anderen drastischen Bedingungen gespalten werden kann, wurde erst vor sehr kurzer Zeit von zwei Entphenylierungen unter sehr milden Bedingungen berichtet – Bedingungen, wie sie für die Synthese komplexer kationischer Spezies als kristalline Tetraphenylborat-Salze typisch sind.^[4, 5] In dem einen Fall wurden zwei Phenyl- durch zwei Phenolat-Einheiten ersetzt,^[4] in dem anderen wurden drei Benzolringe durch Hydrolyse abgespalten, und es bildete sich $[(C_6H_5)B(OH)O]^-$, das als Brückenligand in dem entstandenen Kupferkomplex fungiert.^[5] Im Gegensatz dazu wurden in unserem Fall alle vier Benzolringe abgespalten. Möglicherweise ist es kein Zufall, daß in jeder dieser drei Solvolysereaktionen das entstandene Borat an Metallzentren koordiniert ist.

Die Kristalle zersetzen sich an Luft durch Lösungsmittelverlust, weshalb ein ausgesuchter Kristall mit etwas Mutterlauge in einem Lindemann-Röhrchen für die Röntgenstrukturanalyse^[6] eingeschmolzen wurde. Es liegt ein dreidimensionales Koordinationspolymer der Zusammensetzung $Cd(tcm)[B(OMe)_4] \cdot ca. 1.6 MeOH$ vor, in dem die Cadmiumzentren alle äquiva-

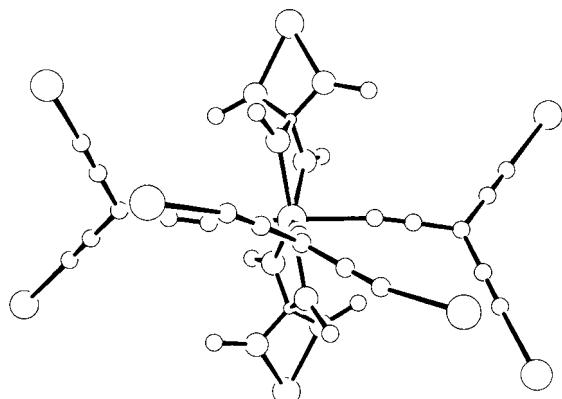


Abb. 1. Die Cadmium-Koordinationsumgebung in dem Koordinationspolymer $Cd(tcm)[B(OMe)_4] \cdot ca. 1.6 MeOH$. Die Kreise stellen mit abnehmendem Radius Cd, O, C/N und B dar.

lent und siebenfach koordiniert sind. Die Koordinationsumgebung der Metallionen ist in Abbildung 1 zu sehen: Jedes Cadmium ist mit drei tcm-Liganden in einer T-förmigen Anordnung ($Cd-N$ 2.400(7) und 2.396(6) Å) und mit zwei chelatisierenden $[B(OMe)_4]^-$ -Liganden ($Cd-O$ 2.356(4) und 2.301(5) Å) verbunden. Zweifellos erleichtert der kleine Bißwinkel des chelatisierenden $[B(OMe)_4]^-$ ($O-Cd-O$ 56.4(2)°) das Erreichen der hohen Koordinationszahl am Cadmium. Die tcm-Liganden, die alle äquivalent sind, koordinieren jeweils an drei Cadmiumzentren. Die $[B(OMe)_4]^-$ -Liganden – auch alle äquivalent – verbrücken jeweils zwei Cadmiumzentren, wobei jedes zweizähnig chelatisiert wird. Das kürzlich beschriebene lineare Koordinationspolymer $Cd_2(bpe)_3(NO_3)_4$, bpe = 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan, hat eine sehr ähnliche Koordinationsgeometrie am Cadmium, in der zwei chelatisierende Nitrat-Liganden (die wie $[B(OMe)_4]^-$ kleine Bißwinkel haben) und drei verbrückende bpe-Liganden in einer T-förmigen Anordnung auftreten.^[7] Die einzige strukturell charakterisierte Verbindung, die uns bekannt ist – abgesehen von der hier beschriebenen –, in der aus Monoalkoholen entstandenes Tetraalkoxyborat an ein Übergangsmetall, ein Metall der 12. Gruppe oder ein Lanthanoid koordiniert, ist $La[B(OMe)_4](NO_3)_2(CH_3OH)_2$,^[8] dessen Tetramethoxyborat-Ligand auf fast identische Art chelatisiert und verbrückt, aber statt des 3D-Polymer, das wir beobachten, ein 1D-Polymer ergibt. Wie in unserem Fall war auch dort $[B(OMe)_4]^-$ zuflügig und als Folge einer Methanolysis, in jenem Fall von $[H_3B(CN)]^-$, entstanden.

Das Wesentliche der Topologie oder Konnektivitäten des 3D-Netzes ist, daß nur zwei Arten von Knotenpunkten vorhanden sind, das zentrale tcm-Kohlenstoffatom (C_c) als dreifach verbrückender und das Cadmiumatom als fünfzähnig verbrückender. Jeder C_c -Knoten ist mit drei Cd-Knoten verbunden, und jeder Cd-Knoten ist sowohl mit drei C_c -Knoten als auch über Borat-Brücken mit zwei anderen Cd-Knoten verbunden. Die fünf Bindungen, die strahlenförmig vom Cd-Knoten ausgehen (d.h. die drei Cd- C_c -Vektoren und die beiden Cd-Cd-Vektoren), beschreiben recht gut eine trigonale Bipyramide, in der, wie in Abbildung 1 zu sehen ist, zwei tcm-Liganden die axialen Positionen besetzen. Jeder tcm-Ligand wiederum ist axial zu zwei Cadmiumatomen und äquatorial zu einem dritten angeordnet.

Ein herausragendes Merkmal des Netzwerkes ist das Vorhandensein von Sechsach-Helices, die aus Borat-verbrückten Cadmiumzentren aufgebaut sind (Abb. 2). Die Helixachsen sind parallel zur hexagonalen Kristallachse angeordnet, und alle Helices sind rechtsgängig, so daß die Struktur insgesamt chiral wird (Raumgruppe $P_{6}122$). Die parallelen Helices werden durch

[*] Dr. R. Robson, Dr. S. R. Batten, Dr. B. F. Hoskins
School of Chemistry, University of Melbourne
Parkville, Victoria 3052 (Australien)
Telefax: Int. + 9/347-5180
E-mail: richard.robson@muwayf.unimelb.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde durch den Australian Research Council gefördert. – tcm = Tricyanomethanid $[C(CN)_3]^-$.

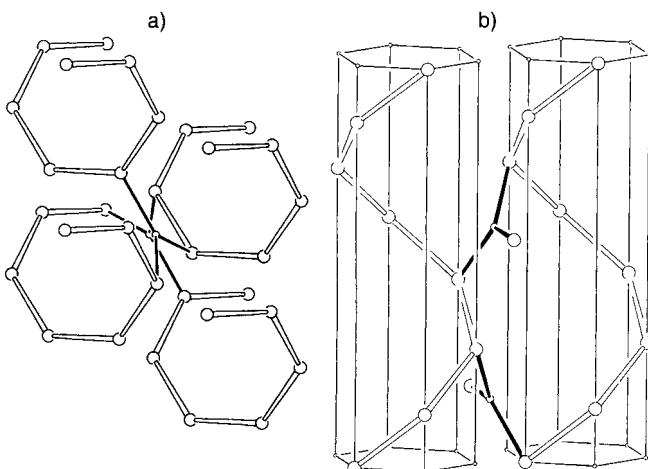


Abb. 2. Darstellung der Konnektivitäten in $\text{Cd}(\text{tcm})[\text{B}(\text{OMe})_4]$. Die großen Kreise entsprechen Cd- und die kleinen C_6 -Knotenpunkten. Die Doppelstriche symbolisieren Cd-Cd-Verknüpfungen über Boratbrücken und die fett gezeichneten Striche $\text{C}_6\text{-Cd}$ -Verknüpfungen. a) Vier der $[\text{Cd}\{\text{B}(\text{OMe})_4\}]_n$ -Helices aus einem Blickwinkel, der leicht versetzt zur Helixachse ist, b) zwei Helices, deren Achsen in der Ebene von oben nach unten verlaufen.

tcm-„Klebstoff“ in ihren Zwischenräumen zusammengehalten. Der Übersichtlichkeit halber sind in Abbildung 2 nur zwei tcm-Liganden zu sehen, obwohl jede Helix von solchen Liganden auf allen sechs Seiten umgeben ist.

Die Cadmiumborat-Helices begrenzen zusammen mit den tcm-Liganden Kanäle. Diese sind deutlich in Abbildung 3 zu erkennen.^[9] Wir schätzen, daß das $\text{Cd}(\text{tcm})[\text{B}(\text{OMe})_4]$ -Gerüst

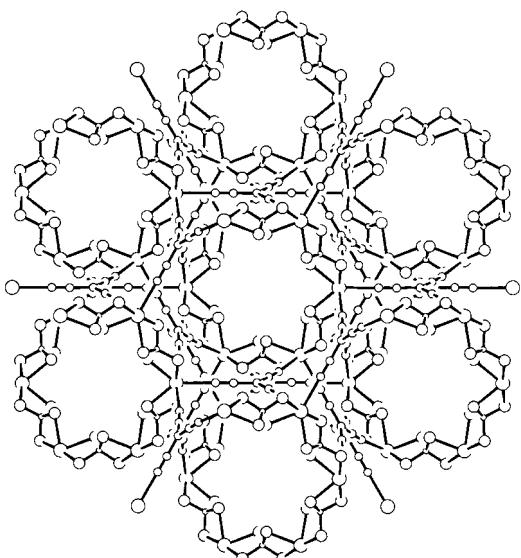


Abb. 3. Blick auf das $\text{Cd}(\text{tcm})[\text{B}(\text{OMe})_4]$ -Netzwerk entlang der helicalen Kanäle. Die Kreise stellen mit abnehmendem Radius Cd, O, C/N und B dar.

ungefähr 80% des Kristallvolumens einnimmt. Unseres Wissens liegt somit ein neuer Typ einer Topologie mit (3,5)-Konnektivitäten vor. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, befindet sich das Kristall-Methanol in den Kanälen und bildet über Wasserstoffbrückenbindungen eine Helix, die ebenso wie die umschließende Cadmiumborat-Helix rechtsgängig ist. Beide Helices haben dieselbe Ganghöhe und eine gemeinsame Achse. Wenn alle Methanol-Plätze besetzt wären – was sie aber nur zu 80% sind –, hätte man doppelt so viele Methanolmoleküle, wie Cadmiumzentren vorhanden sind.

Eingegangen am 7. Oktober 1996 [Z 9623]

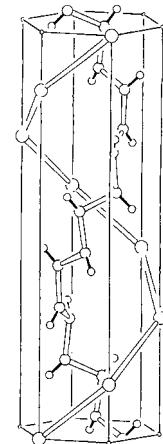


Abb. 4. Die helicale Kette aus H-Brücken-gebundenen Methanolmolekülen im helicalen Cadmiumborat-Kanal. Die Kreise stellen mit abnehmendem Radius Cd, O und C dar. Die O-O-Abstände betragen 2.71(1) und 2.67(2) Å. Die „große“ Diagonale im hexagonalen Querschnitt durch das hier gezeigte hexagonale Prisma hat eine Länge von 9.34 Å.

Stichworte: Bor · Brückenliganden · Cadmium · Koordinationspolymere · Tricyanomethanid

- [1] K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1659.
- [2] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 445, und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] J. Konnert, D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1193.
- [4] D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *241*, 125.
- [5] D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, M. D. Ward, University of Bristol, Großbritannien, persönliche Mitteilung.
- [6] Kristallographische Daten: $\text{Cd}(\text{C}(\text{CN})_3)\{\text{B}(\text{OMe})_4\} \cdot \text{ca. } 1.6\text{CH}_3\text{OH}$, $M = 388.73$, hexagonal, Raumgruppe $P6_{1}22$ (Nr. 178), $a = 11.477(3)$, $c = 22.85(4)$ Å, $V = 2576.1$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{theor.}} = 1.51$ g cm⁻³, $\rho_{\text{exp.}} = 1.59(1)$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.64$ cm⁻¹, $F(000) = 1211.99$. Die Intensitäten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD-4F-Diffraktometer unter Verwendung der $\omega/2\theta$ -Abtastung bei 295(1) K (Graphit-Monochromator, MoK α -Strahlung) gesammelt. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Struktur wurde mit den Programmen SHELLX-86 und SHELLX-76 gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome, außer den Methanolatomen, wurden anisotrop verfeinert. Deren isotrope, thermische Parameter wurden auf 0.15 festgesetzt, und ihre Besetzungs faktoren auf einen Endwert von 0.8158 verfeinert. $R = 0.0398$ und $R_w = 0.0395$ bei 1497 beobachteten Reflexen [$I \geq 3\sigma(I)$]. Die absolute Konfiguration wurde durch eine Verfeinerung mit SHELLX-93 bestimmt. Der Wert von $-0.03 (\pm 0.12)$ für den Flack-Parameter bestätigte, daß die richtige Konfiguration erhalten worden war. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-160“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [7] M. Fujita, Y. J. Kwon, M. Miyazawa, K. Ogura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1977.
- [8] K. D. Matthews, I. A. Kahwa, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1442.
- [9] Wir danken einem der Gutachter für den Hinweis, daß eine Parallele zwischen unserem Koordinationspolymer und den Harnstoffeinschlußverbindungen besteht, die zum größten Teil zur Raumgruppe $P6_{1}22$ oder $P6_{1}22$ gehören.