

## Lösliche, molekulare Titanosilicate\*\*

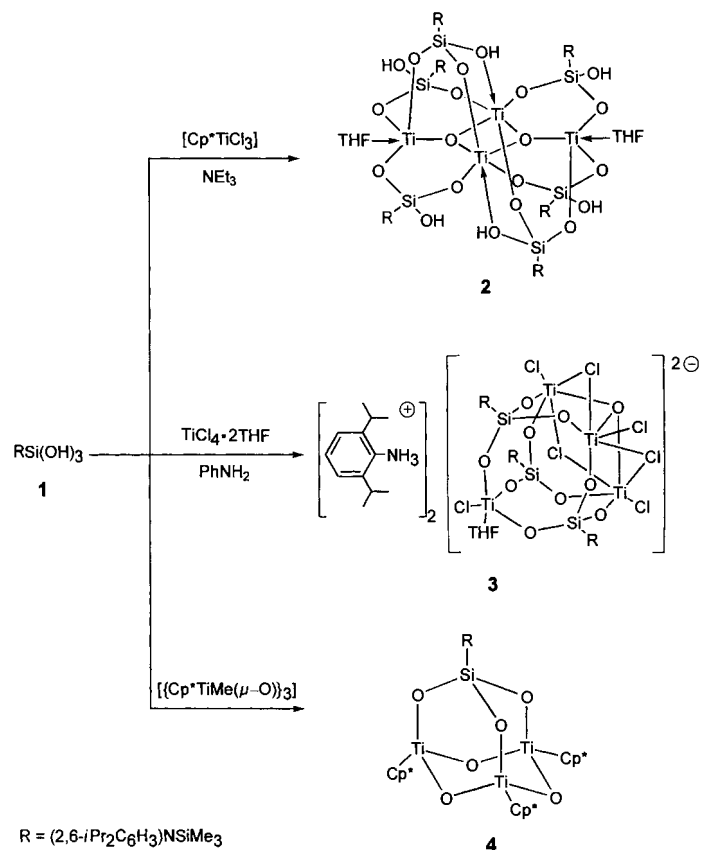
Andreas Voigt, Ramaswamy Murugavel, Mavis L. Montero, Helge Wessel, Feng-Quan Liu, Herbert W. Roesky,\* Isabel Usón, Thomas Albers und Emilio Parisini

Professor Robert Wolf gewidmet

Die Entdeckung von Titan-Silicalit-1 (TS-1)<sup>[1]</sup> im Jahre 1983 führte zu vielen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Synthese titanhaltiger Heterogenkatalysatoren mit Titanzentren in der formalen Oxidationsstufe +4 für Oxidationen und Epoxidierungen vieler organischer Verbindungen, wovon die Umsetzung von Propen zu Propenoxid industriell bedeutend ist.<sup>[2]</sup> In den folgenden Jahren trugen viele Forschungsgruppen dazu bei, Synthesen von Titanosilicaten wie TS-2, MCM-41, aluminiumfreiem Titan- $\beta$ -Zeolith, ETS-4 und ETS-10 zu entwickeln, die unterschiedliche Katalyseaktivitäten sowie Größen- und Formselektivitäten aufweisen.<sup>[3]</sup> Anders als in TS-1, in dem die Titanzentren vierfach von Sauerstoffatomen umgeben sind, liegt in ETS-4 und ETS-10 eine sechsfache Sauerstoffkoordination vor. Mit der Synthese des neuen Titanosilicats JDF-L1, in das große organische Moleküle eingelagert werden können, gelang Thomas et al. kürzlich ein Durchbruch.<sup>[4, 5]</sup> Interessant an diesem Material mit Schichtstruktur sind die fünffach koordinierten Titanzentren, ein unter natürlich vorkommenden und synthetischen Zeolithen seltener Fall.  $\text{SiO}_2$  ist auch mehrfach erfolgreich als Trägermaterial für Titanzentren und in dieser Form als Oxidationskatalysator für größere Substrate verwendet worden. Damit trug man der Tatsache Rechnung, daß viele Moleküle für die Mikroporen synthetischer Zeolithe zu groß sind. Die Aktivität dieser Katalysatoren scheint aber durch die Hydrophilie des Trägermaterials und die Zersetzung des Oxidans ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln, die bei der Synthese entstehen, beeinträchtigt zu werden.<sup>[6]</sup>

Trotz der Strukturvielfalt sowie der unterschiedlichen Katalyseaktivitäten und -selektivitäten dieser unlöslichen Titanosilicate und Ti/ $\text{SiO}_2$ -Systeme sind wenig Anstrengungen unternommen worden, entsprechende Modellverbindungen herzustellen, um so zu kleineren, löslichen Analoga dieser recht komplexen Materialien zu gelangen. Wir haben uns auf die Verwendung löslicher Silantriole  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  zur Herstellung dreidimensionaler Metallasiloxane konzentriert, die zur Modellierung der Eigenschaften vieler synthetischer Zeolithe dienen könnten.<sup>[7]</sup> In diesem Zusammenhang synthetisierten wir einige Al-, Ga-, In- und Ti-haltige Siloxane mit kubischem  $\text{M}_4\text{O}_{12}\text{Si}_4$ -Gerüst und wiesen auf die Bedeutung unserer Untersuchungen zum Verständnis der Strukturen vieler synthetischer Zeolithe hin. Hier berichten wir über die Reaktionen eines Silantriois mit einigen titanhaltigen Vorstufen zu Titanosilicaten, die interessante Struktureigenschaften aufweisen.

Die Reaktionen des (Arylamino)silantriois **1**<sup>[8]</sup> mit  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  und  $\{[\text{Cp}^*\text{TiMe}(\mu\text{-O})]\}_3$  führten zu den Titanasiloxankäfigverbindungen **2**, **3** bzw. **4** (Schema 1;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ). Die neuartigen Titanasiloxane sind IR- und NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch, elementaranaly-



Schema 1. Synthese der löslichen, molekularen Titanosilicate 2–4.

lytisch und röntgenographisch charakterisiert worden.<sup>[9]</sup> Aus **1** und  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  entsteht in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  als  $\text{HCl}$ -Acceptor  $[(\text{RSi}(\text{OH})\text{O}_2)_6\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})_2]$  **2**, das weder  $\text{Cp}^*$ - noch  $\text{Cl}$ -Liganden aufweist. Diese Verbindung enthält vier Titanzentren, die von sechs  $\text{RSi}(\text{OH})\text{O}_2$ -Silanolatliganden, zwei  $\mu_3\text{-O}$ -Zentren und zwei koordinierenden THF-Molekülen umgeben sind (Abb. 1). Die zentrale Einheit des Moleküls besteht aus einem planaren, viergliedrigen  $\text{Ti}_2\text{O}_2$ -Ring. Jede der vier Seiten dieses

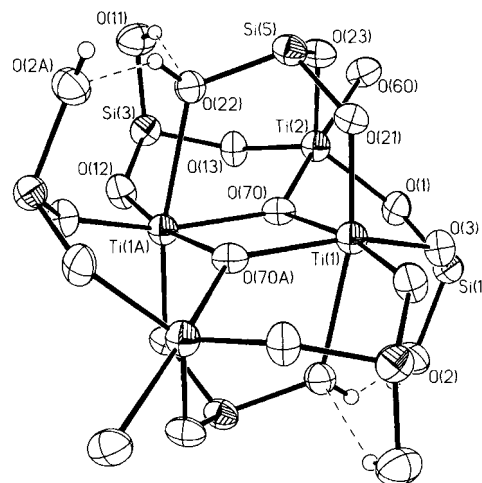


Abb. 1. Ansicht der zentralen Struktureinheit von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ti(1)–O(21) 182.4(4), Ti(1)–O(12A) 182.7(4), Ti(1)–O(3) 184.1(4), Ti(1)–O(70) 213.0(4), Ti(1)–O(70A) 200.1(4), Ti(1)–O(22A) 235.7(4), Ti(2)–O(13) 180.8(4), Ti(2)–O(1) 183.2(4), Ti(2)–O(23) 185.3(4), Ti(2)–O(70) 186.2(4), Ti(2)–O(60) 215.9(4),  $\bar{d}$  Si–O 1.629(5); O(70)–Ti(1)–O(70A) 79.0(1), Ti(1)–O(70)–Ti(1A) 101.0(2).

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. A. Voigt, Dr. R. Murugavel, Dr. M. L. Montero, Dipl.-Chem. H. Wessel, Dr. F.-Q. Liu, Dr. I. Usón, T. Albers, Dr. E. Parisini Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen Telefax: Int. +551/393373

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG und der DFG unterstützt. R. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, und I. U. (ERBCHBG 930308) sowie E. P. (ERBCHBG 940731) danken der Europäischen Union für Postdoktorandenstipendien.

Rings ist auch Teil eines sechsgliedrigen  $\text{Ti}_2\text{SiO}_3$ -Rings. Sieht man den zentralen  $\text{Ti}_2\text{O}_2$ - und die vier umgebenden  $\text{Ti}_2\text{SiO}_3$ -Ringe als ungefähr coplanar an, so befindet sich auf jeder Seite dieser Ebene eine  $\text{RSi}(\text{OH})\text{O}_2$ -Einheit, die als drei Titanzentren verbindender Ligand fungiert. Das Sauerstoffatom O22, an das ein Wasserstoffatom gebunden ist, ist über eine Si-O-Bindung an Si5 gebunden, die mit 1.663 Å etwas länger ist als die beiden anderen Si5-O-Bindungen ( $d$  1.626 Å).

Es gibt zwei unterschiedliche Titanzentren in **2**. Die beiden peripheren Titanzentren sind in einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre von je fünf Sauerstoffatomen umgeben und die beiden zentralen oktaedrisch von je acht. Obwohl kürzlich gezeigt werden konnte, daß JDF-L1<sup>[15]</sup> fünffach koordinierte, quadratisch-planare Titanzentren enthält, sollte darauf hingewiesen werden, daß fünffach koordinierte Titanzentren in Titanosilicaten selten vorkommen. Demgegenüber sind die Titanzentren in Rutil<sup>[10]</sup> – einer  $\text{TiO}_2$ -Modifikation – oktaedrisch koordiniert und ebenso in den synthetischen Titanosilicaten vom ETS-Typ. Überdies kann **2** als eine in organischen Solventien lösliche Silicatverbindung angesehen werden, in deren Innerem formal  $\text{TiO}_2$ -Fragmente eingeschlossen sind.

Die Reaktion von **1** mit  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  liefert die ionische Käfigverbindung  $(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3)_2[(\text{RSiO}_3)_3\text{Ti}_4\text{Cl}_7(\mu_3\text{-O})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl} \cdot \text{THF}$  **3** (Abb. 2). Das aus den vier Titanzentren

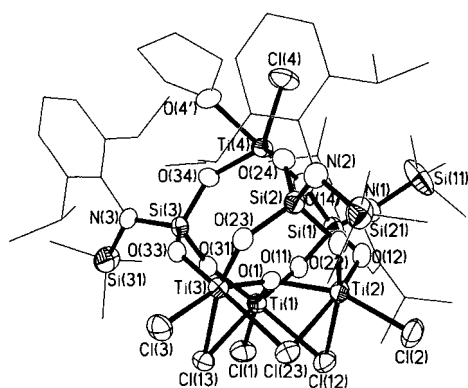


Abb. 2. Ansicht der zentralen Struktureinheit von **3** im Kristall. Ausgewählte, mittlere Bindungslängen [pm]:  $\text{Ti}-\mu_3\text{-O}$  179.7,  $\text{Ti}-\mu_3\text{-O}$  197.1,  $\text{Ti}-\text{Cl}$  230.1,  $\text{Ti}-\mu_2\text{-Cl}$  261.3,  $\text{Si}-\text{O}$  163.2.

und den drei  $\text{SiO}_3$ -Einheiten des Moleküls bestehende Polyeder kann als offener Würfel angesehen werden. Der wesentliche Unterschied zwischen **3** und den bereits beschriebenen, neutralen kubischen Titanasiloxanen<sup>[11]</sup> besteht in der Abwesenheit der vierten  $\text{SiO}_3$ -Einheit des kubischen Polyeders. Der freie Raum um die achte Ecke des kubischen Polyeders in **3** wird von einem  $\mu_3\text{-O}$ -Dianion eingenommen, das sich 38 pm oberhalb der  $\text{Ti}_3$ -Ebene befindet. Jedes der vier Titanzentren von **3** trägt ein nicht-verbrückendes Chloratom. Weiterhin werden die drei Titanzentren an der offenen Ecke des Würfels symmetrisch von drei Chlorzentren verbrückt. Daraus resultiert eine Ladung des gesamten Titanasiloxankäfigs von  $-2$ . Zwei 2,6-Diisopropylanilinium-Ionen kompensieren diese Ladung im Kristall. Das gesamte Molekül kokristallisiert mit einem  $\text{PhNH}_3\text{Cl}$ -Molekül, welches mit den Kationen in **3** wechselwirkt. Während Ti4 fünffach trigonal-bipyramidal koordiniert ist ( $\text{TiO}_4\text{Cl}$ ), befinden sich die drei anderen Titanzentren in einer oktaedrischen Koordinationssphäre ( $\text{TiO}_3\text{Cl}_3$ ).

Die Reaktion zwischen dem cyclischen metallorganischen Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe}(\mu\text{-O}))_3]^{[12]}$  und **1** in stöchiometrischen Mengen führt zum Titanasiloxan **4**. Dieses weist eine Adaman-

tanstruktur auf, die aus einer  $\text{Ti}_3\text{SiO}_6$ -Struktureinheit resultiert (Abb. 3). Die Geometrie des Käfigs in **4** ähnelt dem Kern der Struktur des adamantoiden, vier Titanzentren aufweisenden Komplexes  $[(\text{Cp}^*\text{Ti}_4\text{O}_6)]^{[13]}$ . Das Titanasiloxan **4** ist ein seltenes Beispiel für eine Verbindung mit Adamantanstruktur, in der sich zwei unterschiedliche Zentren (Ti und Si) an den Brückenpositionen befinden.

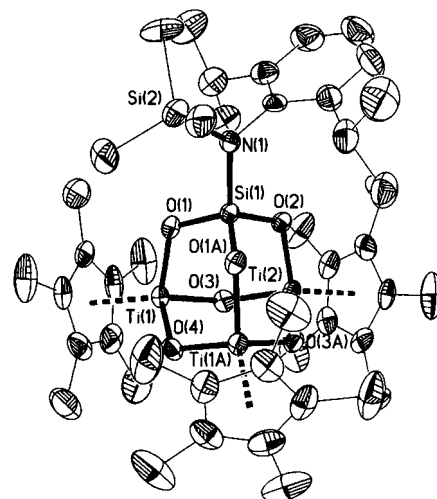


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:  $\text{Ti}(1)-\text{O}(3)$  186.0(3),  $\text{Ti}(1)-\text{O}(3)$  183.4(3),  $\text{Ti}(1)-\text{O}(4)$  184.3(2),  $\text{Ti}(2)-\text{O}(2)$  186.6(4),  $\text{Ti}(2)-\text{O}(3)$  183.6(3),  $\text{Si}(1)-\text{O}(1)$  163.3(3),  $\text{Si}(1)-\text{O}(2)$  163.0(4);  $\text{O}(3)-\text{Ti}(1)-\text{O}(4)$  102.0(2),  $\text{O}(3)-\text{Ti}(1)-\text{O}(1)$  100.3(1),  $\text{O}(4)-\text{Ti}(1)-\text{O}(1)$  100.7(2),  $\text{O}(3)-\text{Ti}(2)-\text{O}(3A)$  101.5(2),  $\text{O}(3)-\text{Ti}(2)-\text{O}(2)$  100.0(1),  $\text{Si}(1)-\text{O}(1)-\text{Ti}(1)$  121.2(2),  $\text{Si}(1)-\text{O}(2)-\text{Ti}(2)$  121.0(2),  $\text{Ti}(1)-\text{O}(3)-\text{Ti}(2)$  122.7(1),  $\text{Ti}(1)-\text{O}(4)-\text{Ti}(1A)$  121.1(2).

Das Silantriol **1** kann, wie hier beschrieben, zur Synthese unterschiedlicher Titanasiloxankäfigverbindungen durch HCl- oder  $\text{CH}_4$ -Eliminierungen verwendet werden. Die Verbindungen **2**–**4** weisen mehrere interessante Struktureigenschaften auf, die für das Verständnis von Titanosilicatstrukturen relevant sind. Weiterhin zeigt sich an der Struktur von **2**, wie quasi-anorganische Struktureinheiten, hier  $\text{TiO}_2$ , effizient in den Gerüsten löslicher Metallosilicate eingeschlossen werden können.

### Experimentelles

**2:** Zu einer Lösung von **1** (1.64 g, 5 mmol) und  $\text{NEt}_3$  (1.45 g, 15 mmol) in THF (30 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  (1.52 g, 5 mmol) in THF (50 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch zwei Tage unter Rückfluß erhitzt, wobei die Farbe von rot zu rotbraun umschlug. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand sechsmal mit heißem *n*-Hexan extrahiert. Innerhalb einer Woche kristallisierten aus dem konzentrierten Extrakt 0.4 g blaßgelbe Kristalle von **2**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Schmp. 283 °C (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 0.11, 0.14 (s, 54H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.28 (m, 72H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (m, 4H, THF), 3.43 (m, 4H, THF), 3.71 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.10 (m, 18H,  $\text{H}(\text{arom.})$ ), 10.30 (s, 6H, OH); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3640, 3623, 1250, 1185, 1106, 1044, 1018, 970, 939, 897  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse ( $\text{C}_{104}\text{H}_{192}\text{N}_6\text{O}_{22}\text{Si}_2\text{Ti}_4$ ): ber. C 51.9, H 8.0, N 3.5; gef. C 50.3, H 8.2, N 3.6.

**3:** Eine Suspension aus  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  (2.0 g, 6 mmol) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) wurde bei Raumtemperatur in 20 min zu einer Lösung von **1** (1.97 g, 6 mmol) und Anilin (1.64 g, 18 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (35 mL) gegeben und diese Mischung 12 h gerührt. Man engte die Mischung auf ein Volumen von ca. 60 mL ein und filtrierte. Der nach dem Entfernen des Solvens erhaltene blaßgelbe Rückstand wurde mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wonach 1.5 g **3** als mikrokristallines Pulver erhalten wurden. Schmp. 195 °C (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 200 MHz, TMS):  $\delta$  = 0.08–0.41 (s, mehrere Singulets, 27H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (d, 60H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.65 (sept., 10H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.28 (m, 15H,  $\text{H}(\text{arom.})$ ), 10.49 (s, 6H,  $\text{NH}_3$ ); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3090, 1578, 1489, 1461, 1377, 1260, 1098, 1028, 931, 847, 799  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse ( $\text{C}_{79}\text{H}_{134}\text{Cl}_8\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Si}_6\text{Ti}_4$ ): ber. C 47.7, H 6.7, Cl 14.3, Si 8.4; gef. C 46.5, H 6.7, Cl 14.0, Si 8.3.

**4:** Eine Lösung von **1** (0.33 g, 1 mmol) in Toluol (30 mL) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus  $[(\text{Cp}^*\text{TiMe}(\mu\text{-O}))_3]$  **[13]** (0.64 g, 1 mmol) in Toluol (30 mL)

gegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt, danach im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Man erhielt 0.78 g (85%) **4** als orangefarbenen, mikrokristallinen Feststoff. Schmp.  $>200^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 0.08$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.18 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.92 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 3.52 (sept., 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.10 (m, 3H, H(arom.)); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 1261, 1181, 1099, 1021, 870, 801, 703, 571\text{ cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$ : 922 [ $M^+$ ]; Elementaranalyse ( $\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{NO}_6\text{Si}_2\text{Ti}_3$ ): ber. C 58.6, H 7.7, N 1.5, Si 6.1, Ti 15.6; gef. C 57.8, H 7.5, N 1.4, Si 5.9, Ti 15.2.

Eingegangen am 8. November 1996 [Z9746]

**Stichworte:** Heterogene Katalyse • Metalloxyde • Silicium • Titan • Zeolithe

- [1] a) M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Pat. 4410501, 1983 [Chem. Abstr. 1981, 95, 206272k]; b) B. Notari, Catal. Today 1993, 18, 163.
- [2] M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, J. Catal. 1991, 129, 159.
- [3] a) J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, App. Catal. 1990, 58, L1; b) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature 1992, 359, 710; c) M. A. Cambor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, Chem. Commun. 1996, 1339; d) T. K. Das, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, ibid. 1996, 1105; e) X. Liu, J. K. Thomas, ibid. 1996, 1435; f) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, Nature 1994, 368, 321.
- [4] M. A. Roberts, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, J. Chen, W. Pang, R. Xu, Nature 1996, 381, 401.
- [5] a) M. Freemantle, Chem. Eng. News 1996, July 29, 47; b) R. Murugavel, H. W. Roesky, Angew. Chem. 1997, 109, 491; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 477.
- [6] E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier, J. Kervennal, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995, 1775.
- [7] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, Acc. Chem. Res. 1996, 29, 183.
- [8] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, Organometallics 1995, 14, 5298.
- [9] Kristallstrukturanalysen: **2**:  $\text{C}_{104}\text{H}_{192}\text{N}_6\text{O}_{22}\text{Si}_{12}\text{Ti}_4$ ,  $M_r = 2407.32$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 1513.4(3)$ ,  $b = 1652.5(3)$ ,  $c = 2605.3(5)\text{ pm}$ ,  $\beta = 90.22(3)^{\circ}$ ,  $V = 6.516(2)\text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.227\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 2580$ ,  $T = 193\text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.41\text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.5 \times 0.3 \times 0.3\text{ mm}^3$ ,  $6^{\circ} \leq 2\theta \leq 44^{\circ}$ , 10074 Reflexe, 7921 unabhängig, 726 Parameter mit 109 Restraints verfeinert,  $R1$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.070,  $wR2$  (alle Daten) = 0.199, min./max. Restelektrodenichte  $-496/493\text{ e nm}^{-3}$ . – **3**:  $\text{C}_{79}\text{H}_{134}\text{Cl}_8\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Si}_6\text{Ti}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $M_r = 2061.78$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 1463.9(16)$ ,  $b = 2436.4(14)$ ,  $c = 3114.9(18)\text{ pm}$ ,  $\beta = 103.38(8)^{\circ}$ ,  $V = 10.808(15)\text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.267\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 4352$ ,  $\lambda = 71.073\text{ pm}$ ,  $T = 153\text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.602\text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.6 \times 0.6 \times 0.4\text{ mm}^3$ ,  $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 42^{\circ}$ , 12284 gemessene Reflexe, 11294 unabhängig, 1120 Parameter mit 1826 Restraints verfeinert,  $R1 = 0.078$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0.195$  (alle Daten), min./max. Restelektrodenichte  $-510/568\text{ e nm}^{-3}$ . – **4**:  $\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{NO}_6\text{Si}_2\text{Ti}_3$ ,  $M_r = 921.91$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 1170.3(2)$ ,  $b = 1917.0(3)$ ,  $c = 1243.9(2)\text{ pm}$ ,  $\beta = 117.92(2)^{\circ}$ ,  $V = 2.4658(7)\text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.242\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 980$ ,  $\lambda = 71.073\text{ pm}$ ,  $T = 153\text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.566\text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.6 \times 0.3 \times 0.3\text{ mm}^3$ ,  $5.6^{\circ} \leq 2\theta \leq 48^{\circ}$ , 4468 gemessene Reflexe, 3506 unabhängig, 326 Parameter mit 93 Restraints verfeinert,  $R1 = 0.056$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0.137$  (alle Daten), min./max. Restelektrodenichte  $-302/444\text{ e nm}^{-3}$ . – Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreis-Diffraktometer aufgenommen. Alle Messungen wurden mit gekühlten Kristallen, die sich auf einem Öltropfen befanden [14], nach der Leart-Profile-Methode durchgeführt [15]. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90/96) [16] und mit allen Daten unter Verwendung von Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen  $F^2$  verfeinert [17]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der an Hydroxygruppen in **2**, die in der Differenzkarte lokalisiert und mit beschränkten 1,2-Abständen und einem gemeinsamen isotropen U-Wert verfeinert wurden, auf idealisierten Positionen eingeführt und in der Verfeinerung berücksichtigt. Die auf unterschiedlichen Positionen fehlgeordneten *n*-Hexan-Moleküle in **2** und die koordinierenden THF-Moleküle in **3** wurden mit Abstands- und ADP-Restraints verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos. CCDC-100133 and CCDC-100145“ (**2** bzw. **3** und **4**) 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 CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [10] C. J. Howard, Acta Crystallogr. Sect. B 1991, 47, 462.
- [11] a) A. Voigt, R. Murugavel, V. Chandrasekhar, N. Winkhofer, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, I. Usón, Organometallics 1996, 15, 1610; b) N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, Angew. Chem. 1994, 106, 1414; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 1352.

- [12] R. Andrés, M. G. Galakov, A. Mena, C. Santamará, Organometallics 1994, 13, 2159.
- [13] M. P. Gómez-Sal, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, J. Organomet. Chem. 1988, 358, 147.
- [14] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. 1993, 26, 615.
- [15] W. Clegg, Acta Crystallogr. Sect. A 1981, 37, 22.
- [16] SHELXS-90/96, Program for Structure Solution: G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A 1990, 46, 467.
- [17] SHELXL-93/96, Program for Crystal Structure Refinement: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993.

## Bindung molekularen Sauerstoffs bei Raumtemperatur unter Bildung eines neuartigen Peroxokupfer(II)-Komplexes mit einem makrocyclischen Azolliganden\*\*

Johan E. Bol, Willem L. Driessen,\* Raymond Y. N. Ho, Bas Maase, Lawrence Que, Jr.\* und Jan Reedijk

Die Aktivierung molekularen Disauerstoffs durch Übergangsmetalle fasziniert Chemiker seit Jahrzehnten.<sup>[1]</sup> Insbesondere Peroxokupferkomplexe spielen bei der biochemischen Umsetzung von  $\text{O}_2$  eine Schlüsselrolle, aber synthetische, bei Raumtemperatur stabile Cu-O<sub>2</sub>-Cu-Addukte sind äußerst selten. Zweikernige Kupferproteine wie Hämocyanin oder Tyrosinase sind bei der biochemischen Sauerstoffumsetzung lebenswichtig, wobei Sauerstoff als ökologisch vorteilhaftes Oxidationsmittel z. B. für die selektive Oxidation von Arenen eingesetzt wird.<sup>[2]</sup> Daher besteht ein großes, ungebrochenes Interesse an Kupferkomplexen, die  $\text{O}_2$  unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, protisches Lösungsmittel, gewöhnlicher  $\text{O}_2$ -Partialdruck) binden.

Erst in den letzten Jahren sind synthetische zweikernige Peroxokupfer(II)-Spezies mit starren, tripodalen N<sub>3</sub>- oder N<sub>4</sub>-Donorliganden L charakterisiert worden.<sup>[3]</sup> In zwei Fällen gelang dies durch Kristallstrukturanalyse.<sup>[3a, b]</sup> Solche Peroxo-Cu<sup>II</sup>-Verbindungen sind in Lösung nur bei tiefer Temperatur und in aprotischen Lösungsmitteln stabil. Einkernige [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup>-Fragmente müssen sich in Lösung zusammenlagern, um unter Einwirkung von  $\text{O}_2$  Peroxodikupfer(II)-Spezies zu bilden; dies gelingt allerdings nur bei tiefer Temperatur, bei der eine schnelle Zersetzung unterdrückt wird. Eine Ausnahme ist ein von Krebs et al. beschriebener<sup>[4]</sup> ungewöhnlicher vierkerniger Cu<sup>II</sup>-Komplex in Methanol bei Raumtemperatur. Hier ist ein Peroxo-Dianion in einem seltenen  $\mu_4$ -( $\eta^1$ )<sub>4</sub>-Bindungsmodus koordiniert. Es sind bereits makrocyclische, zwei Kerne koordinierende Liganden eingesetzt worden, um je zwei Kupferionen unter geometrischer Vororientierung zu binden; doch enthalten diese Makrocyclen<sup>[5]</sup> üblicherweise harte, aliphatische Stickstoffdonoren. Bisher wurde kein eindeutiger Hinweis auf die Bildung von Peroxo-Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>-Zwischenstufen in solchen Komplexen erhalten.

[\*] Dr. W. L. Driessen, Dr. J. E. Bol, B. Maase, Prof. Dr. J. Reedijk  
Leiden Institute of Chemistry  
Gorlaeus Laboratories, Leiden University  
P. O. Box 9502, NL-2300 RA Leiden (Niederlande)  
Telefax: Int. +71/527-4451

Prof. Dr. L. Que, Jr., Dr. R. Y. N. Ho  
Department of Chemistry, University of Minnesota  
207 Pleasant Street SE, Minneapolis, MN 55455 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Holland Research School of Molecular Chemistry (HRMSC) und von den National Institutes of Health (GM-33162, GM-17849) gefördert. Wir danken Prof. Dr. A. D. Zuberbühler (Universität Basel) für hilfreiche Diskussionen.