

gegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt, danach im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und auf -20°C gekühlt. Man erhielt 0.78 g (85%) **4** als orangefarbenen, mikrokristallinen Feststoff. Schmp. $>200^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, 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 Restrestraints verfeinert, $R1$ ($I > 2\sigma(I)$) = 0.070, $wR2$ (alle Daten) = 0.199, min./max. Restelektronendichte $-496/493\text{ en m}^{-3}$. – **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 Restrestraints verfeinert, $R1 = 0.078$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.195$ (alle Daten), min./max. Restelektronendichte $-510/568\text{ en m}^{-3}$. – **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 Restrestraints verfeinert, $R1 = 0.056$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.137$ (alle Daten), min./max. Restelektronendichte $-302/444\text{ en m}^{-3}$. – 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.^[1] Insbesondere Peroxokupferkomplexe spielen bei der biochemischen Umsetzung von O_2 eine Schlüsselrolle, aber synthetische, bei Raumtemperatur stabile Cu-O₂-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.^[2] Daher besteht ein großes, ungebrochenes Interesse an Kupferkomplexen, die O_2 unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, protisches Lösungsmittel, gewöhnlicher O_2 -Partialdruck) binden.

Erst in den letzten Jahren sind synthetische zweikernige Peroxokupfer(II)-Spezies mit starren, tripodalen N₃- oder N₄-Donorliganden L charakterisiert worden.^[3] In zwei Fällen gelang dies durch Kristallstrukturanalyse.^[3a, b] Solche Peroxo-Cu^{II}-Verbindungen sind in Lösung nur bei tiefer Temperatur und in aprotischen Lösungsmitteln stabil. Einkernige [Cu^IL]⁺-Fragmente müssen sich in Lösung zusammenlagern, um unter Einwirkung von 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^[4] ungewöhnlicher vierkerniger Cu^{II}-Komplex in Methanol bei Raumtemperatur. Hier ist ein Peroxo-Dianion in einem seltenen μ_4 -(η^1)₄-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^[5] üblicherweise harte, aliphatische Stickstoffdonoren. Bisher wurde kein eindeutiger Hinweis auf die Bildung von Peroxo-Cu^{II}-Zwischenstufen in solchen Komplexen erhalten.

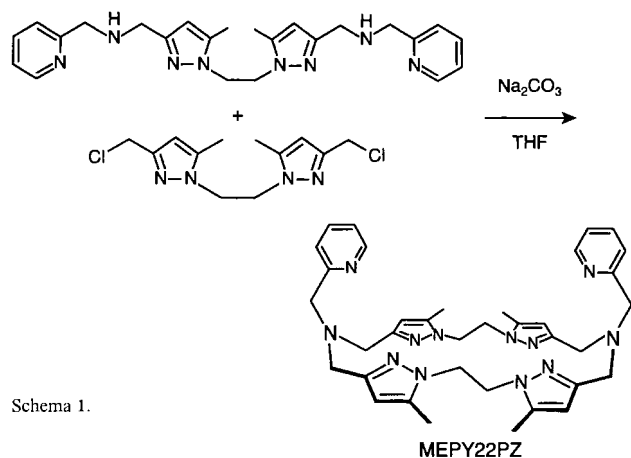
[*] Dr. W. L. Driessen, Dr. J. E. Bol, B. Maase, Prof. Dr. J. Reedijk
Leiden Institute of Chemistry
Gorlaeus Laboratories, Leiden University
P. O. Box 9502, NL-2300 RA Leiden (Niederlande)
Telefax: Int. +71/527-4451

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.

Wir haben die eingangs erwähnten Ansätze durch die Synthese eines neuartigen makrocyclischen Liganden, MEPY22PZ, kombiniert.^[6] Er enthält vier Azol- und zwei Pyridin-Donoreinheiten, die in Form zweier, durch Ethylenbrücken voneinander getrennter, tripodaler N_4 -Donoreinheiten präorganisiert sind. Die ersten Ergebnisse, die wir hier vorstellen möchten, sind äußerst ermutigend. Der hier beschriebene Peroxidokupfer(II)-Komplex ist ein wichtiger Schritt in Richtung funktioneller Verbindungen, die O_2 bei Raumtemperatur und in protischen Lösungsmitteln binden können.

Der neuartige 22gliedrige Makrocyclus MEPY22PZ wurde durch rationales Ligandendesign basierend auf den von Magnus et al.^[7] bestimmten Kristallstrukturen des Oxy-Hämocyans erhalten. Die Synthese von MEPY22PZ (Schema 1) und verwandten Liganden ist an anderer Stelle beschrieben.^[8] Das grundlegende Konzept bestand darin, alle kupferbindenden Azol-Donorgruppen kovalent miteinander zu verknüpfen, so daß in Lösung die Assoziation einkerniger Kupfereinheiten nicht mehr erforderlich sein würde. Ein Modellligand für zweikernige Kupferproteine sollte zwei Kupferionen binden und dabei in der Koordinationssphäre jedes Cu^I -Ions eine Bindungsstelle für die Aufnahme von O_2 unbesetzt lassen. Dies wurde durch die Anordnung von zwei Pyridin- und vier Pyrazolgruppen in zwei starren, tripodalen N_4 -Donoreinheiten erreicht, die durch zwei Alkylbrücken miteinander verbunden waren. Wie Modellrechnungen ergaben, schaffen die Ethylenbrücken in der Basisfläche des Liganden und die Methylenbrücken zur Anbindung der Pyridingruppen eine spannungsfreie Koordinationsumgebung zur Bindung von Disauerstoff im makrocyclischen Hohlraum.^[9] Im Fall von MEPY22PZ wurden Pyrazol- statt Imidazol-Donor-



Schema 1.

einheiten gewählt, weil sie präparativ gut zugänglich sind und sowohl hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften als auch ihrer Struktur Imidazolgruppen sehr ähneln.^[10] Die Pyrazoleinheiten in MEPY22PZ sind selektiv sowohl an N1 als auch an C3 substituiert,^[8] wobei die Aminomethylengruppe an C3 damit viel stabiler angebunden ist, als wenn sie an N1 gebunden wäre.^[11]

In Lösung reagiert MEPY22PZ mit zwei Äquivalenten $[Cu^I(CH_3CN)_4]X^{[12]}$ zu zweikernigen Cu^I -Komplexen $[Cu_2(MEPY22PZ)]X_2$ (1: $X = ClO_4^-, PF_6^-$), die durch NMR-Titration (300 MHz, $[D_3]CH_3CN$) charakterisiert worden sind. Die Tieffeldverschiebungen der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Azolgruppen deuten darauf hin, daß alle N-Donoratome in MEPY22PZ an die Cu^I -Ionen gebunden sind.^[13] Verbindung 1 wird durch Einleiten von wasserfreiem O_2 in eine blaßgelbe Lösung in Acetonitril oxidiert, was zu einem sofortigen Farbumschlag nach intensiv Purpurfarben führt. Das UV/Vis-Spektrum (Abb. 1) zeigt starke Absorptionen bei λ_{max} (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]

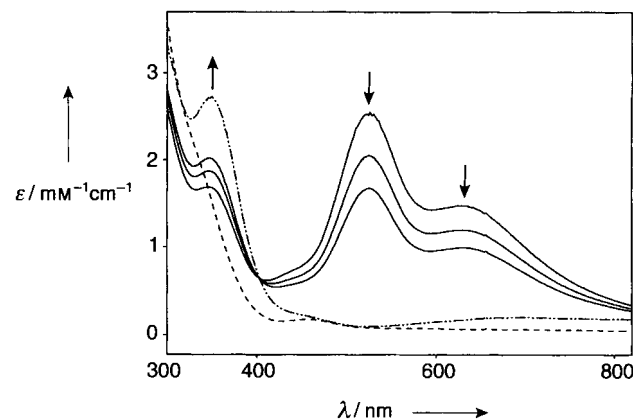


Abb. 1. Elektronenspektren des zweikernigen Cu^I -Komplexes 1 (---) und von 2 (—) nach der Umsetzung mit O_2 in CH_3CN bei $+21^\circ C$. Das Spektrum nach der Oxidation (·····) entspricht dem des blaßgrünen Dikupfer(II)-MEPY22PZ-Zerfallsprodukts.

Cu_2) = 525 (4010) und 625 nm (2290) sowie eine schwache Schulter bei 438 nm (710). Das UV/Vis-Spektrum des purpurfarbenen Komplexes ist für eine *trans*- μ -1,2-Peroxidokupfer(II)-Verbindung charakteristisch und ähnelt stark dem erstmals von Karlin und Mitarbeitern beschriebenen $[Cu(tmpa)_2(\mu-O_2)](PF_6)_2$ ($-80^\circ C$, CH_2Cl_2 ; tmpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin).^[14] Der entstandene Komplex 2 wird als tiefpurpurfarbendes Pulver erhalten, wenn die Lösung von 2 bei $-20^\circ C$ eingedampft wird.^[15] Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Ligandenfeld-Pulverspektrum von 2 (diffuse Reflexion) zeigt starke Cu^{II} -Peroxo-Charge-Transfer(CT)-Absorptionsbanden bei 522 und 654 nm, ähnlich den UV/Vis-Ligand-Metall-CT-Banden von 2 in Lösung. Damit weisen die gemessenen UV/Vis-Spektren eindeutig auf die Bildung eines zweikernigen Kupfer-Disauerstoff-Addukts $[Cu_2(MEPY22PZ)(\mu-O_2)]X_2$ mit jeweils trigonal-bipyramidal koordinierten Cu^{II} -Ionen hin (2: $X = ClO_4^-, PF_6^-$). Die starken Absorptionen von 2 bei 525 und 625 nm werden CT-Übergängen vom Typ $O_2^{2-}(\pi^*) \rightarrow Cu^{II}(d_{z^2})$ bzw. $O_2^{2-}(\pi^*) \rightarrow Cu^{II}(d_{x^2-y^2})$ zugeordnet, was mit den Ergebnissen von SCF-X α -SW-Rechnungen von Solomon et al. im Einklang ist.^[16]

Resonanz-Raman-Spektren von 2 in Acetonitril ($-40^\circ C$; Abb. 2) wurden herangezogen, um den Bindungsmodus des Peroxo-Anions zu bestimmen. Die Umsetzung von 1 mit $^{16}O_2$ führt zu einer Verbindung, deren intensives Raman-Signal bei 844 cm^{-1} der Peroxid-Streckschwingung $\nu(O-O)$ zugeordnet wird. Der für 2 erhaltenen Wert ist 12 cm^{-1} größer als der in früheren Arbeiten beschriebene Wert von $[Cu(tmpa)_2(O_2)]^{2+}$.^[14, 16] Daneben wird ein schwaches Signal bei 558 cm^{-1} beobachtet, das einer $\nu(Cu-O)$ -Streckschwingung zugeordnet wird.^[14, 16] Mit $^{18}O_2$ statt $^{16}O_2$ verschiebt sich die Bande der $\nu(O-O)$ -Streckschwingung nach 798 und die der $\nu(Cu-O)$ -Streckschwingung nach 532 cm^{-1} . Die für 2 erhaltenen Resonanz-Raman-Schwingungen stimmen damit einschließlich der $^{16}O_2/^{18}O_2$ -Isotopeneffekte vollständig mit den für $[Cu(tmpa)_2(O_2)]^{2+}$ beschriebenen Werten überein, was nachdrücklich die Annahme eines end-on-*trans*- μ -1,2-verbrückenden Peroxidliganden in 2 stützt.

Um sicherzustellen, daß es sich bei 2 tatsächlich um ein intramolekulares O_2 -Addukt und nicht etwa um intermolekulare $\{Cu_2(L)O_2\}_n$ -Oligomere handelt,^[9] wurde ein Elektrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektrum bei $-40^\circ C$ in CH_3OH aufgenommen. Das Massenspektrum zeigt vor allem Ionengruppen bei m/z 401 und 947, deren Massen und Isotopenmuster mit denen des Dikations $[Cu_2(MEPY22PZ)(O_2)]^{2+}$ (Isotopenauf-

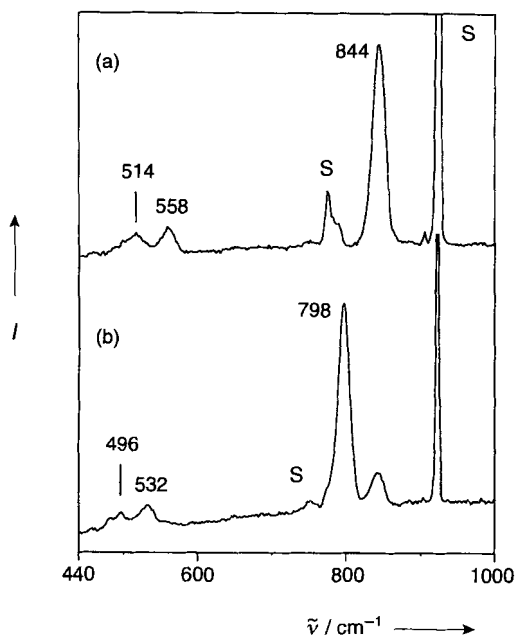


Abb. 2. Resonanz-Raman-Spektren (Anregung bei 514.5 nm) von **2**, das durch Oxygenierung von **1** mit a) $^{16}\text{O}_2$ und b) $^{18}\text{O}_2$ in wasserfreiem CH_3CN bei -40°C erhalten wurde. S = Lösungsmittel.

spaltung 0.5 Da) bzw. des Monokations $\{[\text{Cu}_2(\text{MEPY22PZ})(\text{O}_2)](\text{PF}_6)\}^+$ (Isotopenaufspaltung 1 Da) übereinstimmen (Abb. 3). Die beobachteten Signale deuten eindeutig auf eine Cu/O_2 -Stöchiometrie von 2:1 hin und beweisen, daß Disauerstoff in **2** intramolekular gebunden ist.

Nach seiner Bildung zersetzt sich der purpurfarbene Peroxo-Komplex **2** bei Raumtemperatur langsam unter Verblässen der

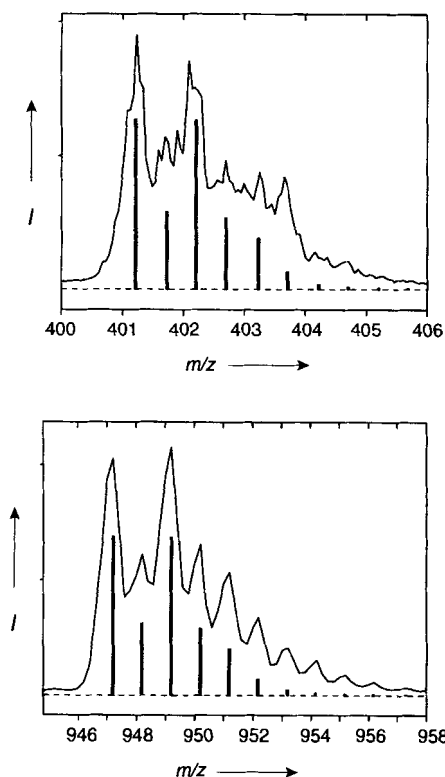


Abb. 3. Positiv-Ionen-ESI-Massenspektrum von **2** bei m/z 401 und 947 ($[\text{Cu}_2(\text{MEPY22PZ})(\text{O}_2)]^{2+}$ (oben) bzw. $\{[\text{Cu}_2(\text{MEPY22PZ})(\text{O}_2)](\text{PF}_6)\}^+$ (unten)); das berechnete Isotopenmuster ist jeweils durch Balken dargestellt.

Farbe, nach ca. 30 min ist die Lösung blaßgrün. Die Zersetzungsreaktion in wasserfreiem Acetonitril folgt einer Kinetik (pseudo-)erster Ordnung mit $t_{1/2} = 200$ s. Erstaunlicherweise entsteht **2** unter ähnlichen Bedingungen (21°C) auch in CH_3OH , ohne daß besondere Maßnahmen zur Trocknung des Lösungsmittels ergriffen werden mußten. Die purpurne Farbe von **2** kann sogar auch dann noch mehrere Minuten beobachtet werden, wenn der Lösung in Methanol bis zu 20 % H_2O zugesetzt worden sind. Kinetische Untersuchungen in CH_3OH (21°C) ergaben $t_{1/2} = 250$ s, ein Wert, der darauf hindeutet, daß **2** in einem protischen Lösungsmittel ebenso stabil ist wie in einem aprotischen.

Wie erwartet kann der purpurfarbene Peroxo- Cu^{II} -Komplex auch aus dem entsprechenden Dikupfer(II)-Komplex^[12] in CH_3OH durch Zugabe eines Äquivalents an wäßrigem H_2O_2 in Gegenwart von zwei Äquivalenten Base synthetisiert werden.^[3b] Dabei tritt ein sofortiger Farbumschlag nach intensiv Purpurfarben auf; die UV/Vis-Daten sind denen von **2** in CH_3CN sehr ähnlich: λ_{max} ($\epsilon[\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}/\text{Cu}_2]$) = 516 nm (4450); Schulter bei 625 nm (1825). Eingefrorene purpurfarbene Lösungen von **2** (MeOH/EtOH , 9/1; 77 K), die aus Cu^{I} und O_2 oder aus Cu^{II} , H_2O_2 und Base erhalten wurde, sind EPR-inaktiv, ebenso **2** als Feststoff, was nahelegt, daß die Cu^{II} -Ionen antiferromagnetisch gekoppelt sind.^[3b] Die Peroxid-Reaktion eines Cu^{II} -Komplexes mit H_2O_2 und Base ist mit den von Katajima et al. beschriebenen Befunden in Einklang.^[3a]

Alle erhaltenen Daten erhärten den Schluß, daß die Dikupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{MEPY22PZ})]\text{X}_2$ ein Äquivalent molekularen Disauerstoffs bei Raumtemperatur binden, wobei O_2 intramolekular zwischen den beiden Kupferionen als $(\text{O}_2)^{2-}$ -Ion in Form eines end-on-gebundenen *trans*- μ -1,2-Peroxo-Liganden im Hohlraum des 22gliedrigen Makrocyclus vorliegt. Aus Kraftfeldrechnungen folgt ebenfalls, daß eine intramolekular verbrückte $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{-}\mu$ -Peroxo-Struktur bei **2** möglich ist.^[17] Daß das erhaltene O_2 -Addukt wesentlich inerte ist, geht wahrscheinlich auf die Abschirmung durch den makrocyclischen Liganden MEPY22PZ zurück; der Zerfall ist verlangsamt, weshalb der Komplex in protischen Lösungsmitteln untersucht werden kann. Obwohl der Bindungsmodus von Disauerstoff in **2** sich von dem im natürlichen Protein Hämocyanin unterscheidet (*trans*- μ -1,2-Peroxo statt μ - η^2 - η^2), ist der hier beschriebene MEPY22PZ-Komplex das erste Beispiel für einen zweikernigen Kupferkomplex, der molekulares O_2 bei Raumtemperatur in protischen Lösungsmitteln bindet. Der makrocyclische Ligand verringert vermutlich die Reaktionsenthalpie der Bindung von Disauerstoff, was die Bildung eines zweikernigen Peroxo- Cu^{II} -Komplexes bei Raumtemperatur ermöglicht.^[19]

Experimentelles

Vorsicht: Komplexe mit organischen Liganden und Perchlorat-Ionen sind potentiell explosiv!

MEPY22PZ: Unter wasserfreiem Stickstoff wurden 3.7 g (26.6 mmol) wasserfreies Na_2CO_3 und 5.52 g (12.8 mmol) 1,2-Bis(3-(2-pyridin-2-ylmethylamino)-5-methyl-1-pyrazolyl)ethan sowie 1 Äquiv. 1,2-Bis(3-chlormethyl-5-methyl-1-pyrazolyl)ethan in einem Gemisch aus 1.7 L wasserfreiem THF und 300 mL wasserfreiem MeCN suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 10 d unter Rückfluß erhitzt, wobei es allmählich bräunlich wurde. 600 mL einer gesättigten NaCl-Lösung wurden hinzugefügt, danach 50 mL 1 M HCl, so daß pH ≤ 1 erreicht wurde. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, mit Et_2O gewaschen, mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man ca. 4.5 g eines dunklen, rotbraunen Feststoffs, der säulenchromatographisch (Kieselgel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, 85/15) gereinigt (blaßgelber Feststoff, $R_f \approx 0.6$) und anschließend aus MeOH/Ether umkristallisiert wurde. Ausbeute: 1.28 g (1.99 mmol; 16%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.41 (d, J = 5.6 Hz, 2H, Py-H6), 7.85 (dd, J = 7.7 Hz, 2H, Py-H4), 7.38 (d, J = 7.7 Hz, 2H, Py-H3), 7.46 (m, 2H, Py-H5), 5.92 (s, 4H, Pz-H4), 4.41 (s, 8H, Pz- αCH_3), 3.56 (s, 4H, Py- CH_3), 3.36 (s, 8H, Pz- CH_2N), 2.15 (s, 12H, Pz- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 159.2 (Py-C2), 149.6 (Py-C6), 149.3 (Pz-C3),

145.3 (Py-C4), 138.5 (Pz-C5), 125.2 (Py-C5), 123.7 (Py-C3), 107.5 (Pz-C4), 60.1 (Py- α -CH₂), 50.7 (Pz-CH₂N), 47.7 (Pz- α -CH₂), 10.8 (Pz-CH₃); Positiv-Ionen-ESI-MS: m/z : 645 [$M^+ + H$, ber.: 644.82], 667 [$M + Na^+$], 683 [$M + K^+$], 323 [$M + 2H]^2+$; IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1588(s), 1568(s), 1568(s) (beide C=N (Py), 1545 (vs) (C=N (Pz)), 1474 (s), 1437 (s), 1398 (s), 1320 (s), 792 (s), 763(s). Das Produkt enthält 0.5 Äquiv. H₂O (¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.7). C,H,N-Analyse (%): ber. für C₃₀H₄₄N₁₂ · 0.5 H₂O: C 66.13, H 6.94, N 25.71; gef.: C 66.09, H 6.84, N 25.57.

1: 0.68 mL einer 51.5 mm Lösung von [Cu^I(CH₃CN)₄](ClO₄)₂ (34.1 μ mol) wurden zu einer Lösung von MEPY22PZ (11.0 mg, 17.06 μ mol) in 15 mL wasserfreiem Acetonitril gegeben. Die hellgelbe Lösung wurde 15 min gerührt. ¹H-NMR (300 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 8.51 (d, J = 4.6 Hz, 2H, Py-H6), 7.93 (dd, J = 7.5 Hz, 2H, Py-H4), 7.42 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Py-H3), 7.48 (m, 2H, Py-H5), 5.94 (s, 4H, Pz-H4), 4.45 (s, 8H, Pz- α -CH₂), 3.86 (s, 4H, Py-CH₂), 3.63 (s, 8H, Pz-CH₂N), 2.18 (s, 12H, Pz-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): 159.7 (Py-C2), 150.5 (Py-C6), 150.2 (Pz-C3), 146.5 (Py-C4), 138.8 (Pz-C5), 124.6 (Py-C5), 125.2 (Py-C3), 106.2 (Pz-C4), 61.4 (br., Py- α -CH₂), 54.3 (Pz-CH₂N), 48.9 (Pz- α -CH₂), 11.3 (Pz-CH₃). Zur Bildung von **2** wurde wasserfreier Sauerstoff bei Raumtemperatur 30 s durch eine wasserfreie Lösung von **1** geleitet.

ESI-Massenspektren von **2** bei Raumtemperatur wurden nach einem beschriebenen Verfahren [18] auf einem PE-Sciex-API-III-Tripel-Quadrupol-Massenspektrometer (Sciex, Thornhill, ON, Kanada) aufgenommen. Proben einer Lösung von **2** in Methanol (1 mM) wurden bei -40 °C mit einer Spritzeninfusionspumpe (Modell 22 von Harvard Apparatus (South Natick, MA, USA)) durch eine Kieselgel-Kapillare mit 76 μ m Innendurchmesser bei einer Fließgeschwindigkeit von 15 mL min⁻¹ eingespritzt. Die Massenspektren wurden bei einer Schrittweite von 0.2 Da und einer Verweilzeit von 5–10 ms pro Schritt aufgenommen. Ohne Kühlung der Spritzen waren die Peaks der Peroxo-Verbindung **2** so lange sichtbar, wie die purpurne Färbung anhielt.

Eingegangen am 23. Oktober 1996 [Z 9691]

Stichworte: Kupfer · N-Liganden · O-O-Aktivierung · Peroxo-komplexe · Zweikernkomplexe

- [1] Übersichtsartikel: *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 567–856 (Themenheft „Metal-Dioxygen Complexes“).
- [2] a) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *107*, 47–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43–60; b) E. I. Solomon, M. D. Lowery, *Science* **1993**, *259*, 1575–1581.
- [3] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277–1291; b) P. P. Paul, Z. Tyeklár, R. R. Jacobson, K. D. Karlin, *ibid.* **1991**, *113*, 5322–5332; c) W. E. Lynch, D. M. Kurtz, Jr., S. Wang, R. A. Scott, *ibid.* **1994**, *116*, 11030–11038; d) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397–1400.
- [4] J. Reim, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2040–2042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1969–1971.
- [5] a) A. E. Martin, J. E. Bulkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1434–1436; b) D. A. Rockcliffe, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3143–3152; c) D. A. Rockcliffe, A. E. Martell, J. H. Reibenspies, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 167–175.
- [6] MEPY22PZ nach der IUPAC-Nomenklatur für Phane benannt: [9,22-Di(pyridin-2-ylmethyl)-5,13,18,26-tetramethyl-1,4,9,14,17,22,27,28,29,30-decaaza]-pentacyclo[22.2.1.1^{4,7}.1^{11,14}.1^{17,20}]triantan-5,7(28),11(29),12,18,20(30), 24(27),25-octaen.
- [7] K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727–735.
- [8] J. E. Bol, B. Maase, G. Gonesh, W. L. Driessen, K. Goubitz, J. Reedijk, *Heterocycles*, eingereicht.
- [9] Ein zwei Kerne koordinierender Ligand mit zwei tripodalen N₄-Einheiten, die nur über eine Ethenbrücke verbunden sind, begünstigt ebenfalls die Bildung intramolekularer Dikupfer(II)-Addukte: D. H. Lee, N. Wei, N. N. Murthy, Z. Tyeklár, K. D. Karlin, S. Kaderli, B. Jung, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12498–12513.
- [10] a) E. Bernarducci, W. F. Schwindinger, J. L. Hughey, K. Krogh-Jespersen, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1686–1691; b) F. Mani, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 325–359.
- [11] a) G. De Martino Norante, M. Di Vaira, F. Mani, S. Mazzi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2822–2829; b) W. L. Driessen, F. Paap, J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 317–320.
- [12] Durch UV/Vis-Titration von MEPY22PZ mit Cu^{II}(ClO₄)₂ in MeOH wurde bestätigt, daß der makrocyclische Ligand zwei Cu^{II}-Ionen bindet (λ_{\max} (ϵ [M⁻¹cm⁻¹/Cu₂]) = 350 (2580), 700 nm (135)). Die starke Absorption bei 350 nm deutet auf verbrückende Hydroxidionen hin. L. Casella, O. Carugo, M. Gullotti, S. Garofani, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2056–2067.
- [13] Die hohe Symmetrie des [Cu₂(MEPY22PZ)]²⁺-Ions (NMR-Spektren erster Ordnung bei 600 MHz) schließt eine weitere spektroskopische Konformationsanalyse aus.

- [14] λ_{\max} (ϵ [M⁻¹cm⁻¹/Cu₂]) = 440 (4000), 525 (11 500), 590 nm (Schulter, 7600); R. R. Jacobson, Z. Tyeklár, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690–3692.
- [15] An der Luft zersetzt sich das purpurfarbene Pulver langsam (1–2 h) zu einem hellgrünen.
- [16] Eine Gauß-Analyse des UV/Vis-Spektrums von [Cu(tmpa)₂(O₂)](PF₆)₂ ergab: λ_{\max} (ϵ [M⁻¹cm⁻¹/Cu₂]) = 435 (1700), 524 (11 300), 615 nm (5800); M. J. Baldwin, P. K. Ross, J. E. Pate, Z. Tyeklár, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8671–8679.
- [17] Kraftfeldrechnungen mit dem Programm MOMECC zum Kation von **2** wurden unter Verwendung optimierter Cu^{II}-Pyrazol-Kraftfeldparameter durchgeführt. Für das Peroxid-Anion wurden die Strukturdaten von [Cu(tmpa)₂(O₂)]²⁺ verwendet. In der minimierten Struktur nehmen die Azol-Liganden in MEPY22PZ eine trigonal-bipyramidale Anordnung um die Cu^{II}-Ionen ein, bei der das Peroxid-Anion die axialen Positionen besetzt; die Cu-O₂-Cu-Einheit bleibt weitgehend unbeeinflusst (Cu-Cu 4.39, O-O 1.42 Å). C. Buning, M. Ströhle, J. E. Bol, J. Reedijk, P. Comba, *Helv. Chim. Acta*, eingereicht.
- [18] J. Kim, Y. Dong, E. Larka, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2369–2372.
- [19] Anmerkung bei der Korrektur (24. März 1997): Kürzlich wurde ein zwei Kerne koordinierender offenkettiger Ligand beschrieben, der die Stabilität eines Cu₂O₂-Komplexes in aprotischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur erhöht: K. D. Karlin, D.-H. Lee, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Chem. Commun.* **1997**, 475–476.

Kleine Goldcluster mit Carboran-Liganden – Synthese und Struktur der neuartigen Verbindung [Au₄{(PPh₂)₂C₂B₉H₁₀}]₂(AsPh₃)₂]*

Olga Crespo, M. Concepción Gimeno, Peter G. Jones, Antonio Laguna,* M. Dolores Villacampa

Die Chemie der Homo- und Hetero-Mehrkern-Goldcluster ist nach wie vor von großem Interesse, und viele Beispiele mit unterschiedlicher Nuclearität sind bekannt.^[1–5] Kleinere Cluster sind allerdings bisher selten vertreten. Die einzigen bekannten Tetraeder-Cluster sind [Au₄I₂(PPh₃)₄]^[6] und [Au₄(SnCl₃)₂(PPh₃)₄]^[7] in denen die beiden Iod- bzw. SnCl₃-Gruppen zwei gegenüberliegende Kanten eines Gold-Tetraeders verbrücken, und die kürzlich vorgestellten Cluster^[8,9] [Au₄L₄](BF₄)₂ (L = PrBu₃, P(mesityl)₃), die nahezu eine tetraedrische Symmetrie aufweisen. Alle diese Cluster waren Nebenprodukte (Ausbeuten 5–15 %) – abgesehen von [Au₄{P(mesityl)₃}]₄(BF₄)₂, das in hoher Ausbeute erhalten wurde. Das Interesse gilt nicht nur neuen Komplexen, sondern auch dem Verständnis der Komplexbildung, da so bequeme und reproduzierbare Synthesen der gewünschten Produkte entwickelt werden können. Wir berichten hier über die Synthese des tetranuclearen Goldclusters [Au₄{(PPh₂)₂C₂B₉H₁₀}]₂(AsPh₃)₂, der über eine neuartige, unerwartete Reaktion in hoher Ausbeute zugänglich ist. Dieser Komplex ist das erste Beispiel eines durch Arsenliganden stabilisierten Goldclusters.

Gegenwärtig untersuchen wir Reaktionen, bei denen der Carboran-Käfig des Diphosphans [1,2-(PPh₂)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀] teilweise zum anionischen *nido*-Liganden [7,8-(PPh₂)₂-7,8-C₂B₉H₁₀]⁻ abgebaut wird. So führt die Reaktion zwischen [AuCl(PPh₃)] und dem Diphosphan in siedendem Ethanol zu

[*] Prof. Dr. A. Laguna, Dr. O. Crespo, Dr. M. C. Gimeno, Dr. M. D. Villacampa
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-C. S. I. C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)
E-mail: alaguna@posta.unizar.es
Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB94-0079) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.