

$\text{mol}^{-1}$  energetisch ungünstiger als **7**. Die Protonierung von  $[\text{FC}(\text{OH})_2]^+ \mathbf{2}$  zum Dikation **7** ist mit  $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  nur leicht endotherm. Wir haben auch den Übergangszustand **9** für die Protodissoziation von **7** in **2** bestimmt. Struktur **9** liegt um  $70.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher als **7**, d. h. das Dikation **7** weist eine sehr hohe kinetische Barriere für die Protodissoziation auf. Obwohl unter den experimentellen Bedingungen die diprotonierte Fluorameisensäure bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht als stabile Spezies beobachtet werden konnte (auch nicht in Fluorantimonsäure), könnte sie in geringen Anteilen im Gleichgewicht in supersaurer Lösung vorliegen. Gitonische Dikationen (oder verwandte protosolvatisierte Kationen) sind energiereiche, reaktive Intermediate und sollten von langlebigen relativ stabilen Intermediaten unterschieden werden.

Eingegangen am 11. Februar,  
veränderte Fassung am 21. April 1997 [Z 10103]

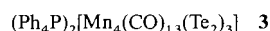
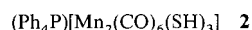
**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Carbokationen · Fluor · Fluorameisensäure · NMR-Spektroskopie

- [1] R. J. Gordon, M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 107.
- [2] D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3633.
- [3] J. S. Francisco, I. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3746.
- [4] J. S. Francisco, W. A. Ghoul, *Chem. Phys.* **1991**, *157*, 89.
- [5] F. A. Wiedmann, C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2481.
- [6] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [7] Z. Havlas, T. Kovar, R. Zahradnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7243.
- [8] C. M. Rohlffing, L. C. Allen, R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 4958.
- [9] K. E. Edgecombe, R. J. Boyd, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2881.
- [10] R. Ditchfield, J. E. Del Bene, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 703.
- [11] X. Zhang, U. Gross, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1858.
- [12] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Principles Progr.* **1990**, *23*, 165.
- [13] J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614.
- [14] G. Rasul, V. P. Reddy, L. Z. Zdunek, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2236.
- [15] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7072.
- [16] G. K. S. Prakash, J. W. Bausch, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3203.
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [18] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Quantum Theory Project*, University of Florida, Gainesville, FL, USA, **1991**.
- [19] G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, M. Burkhart, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3187.
- [20] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767.
- [21] R. K. Thauer, A. R. Klein, G. C. Hartmann, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3031.
- [22] G. K. S. Prakash, G. Rasul, A. Burrichter, K. K. Laali, G. A. Olah G., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9253.

## Organometallchemie unter hydro(solvo)thermalen Bedingungen: Synthese und Strukturen von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mn}_3(\text{CO})_9(\text{S}_2)_2(\text{SH})]$ , $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{SH})_3]$ und $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mn}_4(\text{CO})_{13}(\text{Te}_2)_3]**$

Songping D. Huang,\* Chungü P. Lai und Charles L. Barnes

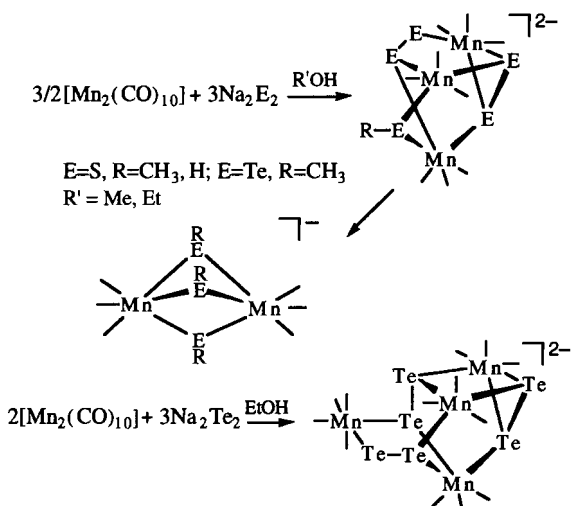
Hydrothermal- oder allgemein Hydro(solvo)thermalsynthesen können definiert werden als in überhitztem Wasser oder überhitzten organischen Lösungsmitteln unter unter-, nahe- oder überkritischen Bedingungen durchgeführte chemische Reaktionen.<sup>[1–3]</sup> Die unter solchen Bedingungen hohen Transporteigenschaften des Lösungsmittels führen oft direkt zu Kristallwachstum des Produkts ähnlich der Bildung vieler Mineralkristalle in der Natur.<sup>[4]</sup> Die Hydro(solvo)thermalsynthese hat bereits zahlreiche Anwendungen in der Festkörperchemie und den Materialwissenschaften gefunden.<sup>[5, 6]</sup> Dementsprechend hat die Verwendung ähnlicher Konzepte zur Durchführung von Organometallreaktionen in verschlossenen Ampullen oder Autoklaven bei erhöhtem Druck und Temperaturen einen neuen Weg in der Organometallclusterchemie eröffnet.<sup>[7, 8]</sup> Hier berichten wir über die drei neuartigen, durch Ethanotherrmalsynthese erhaltenen Clusterverbindungen **1–3**. Die Bildung dieser Verbindungen ermöglicht einen Einblick in die durch das Lösungsmittel bestimmten Reaktionsverläufe unter solvothermalen Bedingungen.



Die Reaktion von  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  und Ethanol im Molverhältnis von 1:4:80 in einem verschlossenen Gefäß bei  $85^\circ\text{C}$  lieferte nach 1.5 h den Cluster **1**. Nach 80 h Reaktionszeit erhielt man analog **2**, und **3** wurde entsprechend aus  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  und Ethanol im Molverhältnis 1:2:50 synthetisiert (Schema 1). Die Strukturen von **1–3** wurden durch Kristallstrukturanalyse bestimmt.<sup>[9]</sup> Das Anion  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_9(\text{S}_2)_2(\text{SH})]^{2-}$  in **1** enthält drei Manganatome, die über zwei Disulfid- $\text{S}_2^{2-}$  und einen Hydrosulfidliganden  $\text{HS}^-$  verbrückt sind (Abb. 1). Die beiden Disulfidliganden nehmen unterschiedliche Koordinationsmodi ein:  $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1$ - bzw.  $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2$ -verbrückend. Die Hydrosulfidgruppe fungiert als  $\mu_2$ -Ligand. Das Wasserstoffatom konnte aus der Differenz-Fourier-Elektronendichtekarte der Kristallstrukturanalysedaten nicht lokalisiert werden, seine Anwesenheit wurde durch andere experimentelle Beweise gesichert (siehe unten). Der Cluster weist eine idealisierte  $C_s$ -Molekülsymmetrie mit der Spiegelebene durch O8/C8/Mn3/S5/S4/S1/H1 auf. Die jeweils durch

[\*] Prof. S. D. Huang, C. P. Lai  
Department of Chemistry, University of Puerto Rico  
San Juan, PR 00931 (USA)  
Telefax: Int. + 787/281-7349  
E-mail: huang@zintl.chem.uprr.pr  
Dr. C. L. Barnes  
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia  
Columbia, MO 65211 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom Department of Energy mit den EPSCoR-Programmen (OSR-9452893 und DE-FC02-91ER75674) gefördert. Wir danken Dr. Charles F. Campana von Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI 53719 (USA), für die Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse von **2**.



Scheme 1. Synthese der Clusteranionen von 1–3.

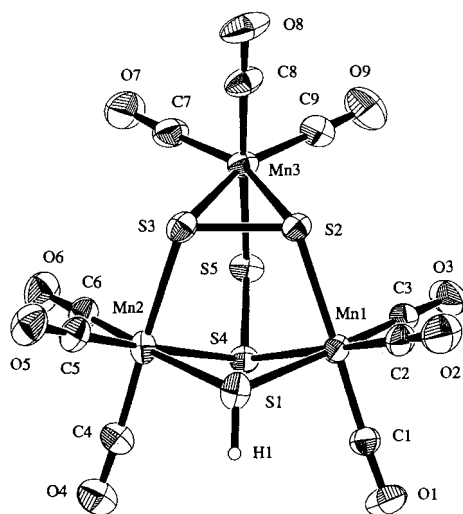


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_9(\text{S}_2)_2(\text{SH})]^{2-}$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°]: Mn1-S1 2.408(2), Mn1-S1 2.402(2), Mn1-S2 2.372(2), Mn1-S4 2.349(2), S2-S3 2.076(2), S4-S5 2.055(3); S1-Mn1-S2 88.10(7), S1-Mn1-S2 79.68(6), Mn1-S4-Mn2 96.82(6).

drei S-Atome und drei *cis*-CO-Gruppen gebundenen Mn-Atome befinden sich in einer annähernd oktaedrischen Umgebung. Die großen Mn-Mn-Abstände von 3.523(1)–4.048(1) Å schließen eine Metall-Metall-Bindung aus. Allen Mn-Atomen wird die formale Oxidationsstufe +1 zugeschrieben. Die durchschnittliche Mn-S-Bindungslänge von 2.372(7) Å ähnelt denen in  $[\text{Mn}_4(\text{S}_2)_2(\text{CO})_{15}]$  von 2.34–2.38 Å.<sup>[10]</sup> Die S-S-Abstände von 2.076(2) und 2.055(3) Å lassen auf normale Einfachbindungen schließen.<sup>[11]</sup>

Das in Abbildung 2 gezeigte Anion  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{SH}_3)]^{2-}$  von 2 enthält zwei durch drei  $\mu_2\text{-HS}^-$ -Liganden verbrückte Mn-Zentren. Die oktaedrische Koordination der Mn-Atome wird jeweils durch drei *cis*-CO-Gruppen vervollständigt. Das S1-Atom liegt auf der kristallographischen zweizähligen Achse, weshalb das Wasserstoffatom H1 fehlgeordnet ist. Dank der hohen Qualität der Kristallstrukturdaten, die bei tiefer Temperatur mit dem SMART-Diffraktometer gesammelt wurden, konnten beide Wasserstoffatome, H1 und H2, anhand der Differenz-Fourier-Elektronendichtekarte lokalisiert werden. Die S-

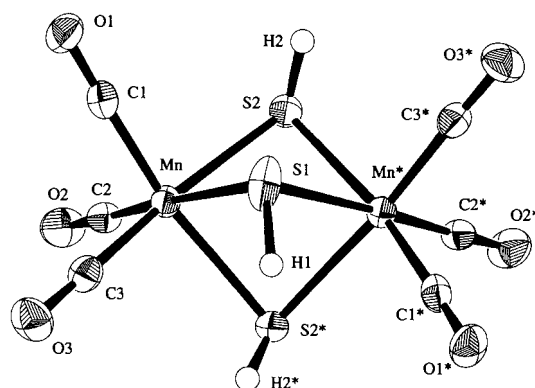


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{SH}_3)]^{2-}$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°]: Mn-S1 2.3978(9), Mn-S1 2.4091(7) sowie 2.4176(7), S1-H1 1.38(5), S2-H2 1.15(5); S1-Mn-S2 81.51(2) sowie 81.33(2), S2-Mn-S2 82.47(3), Mn-S1-H1 111(2) sowie 99(2), Mn-S2-H2 117(2) sowie 99(2).

H-Bindungslängen und die Bindungswinkel wurden zufriedenstellend verfeinert. Die drei Banden bei 2527, 2495 und 2478  $\text{cm}^{-1}$  im FT-IR-Spektrum sind den  $\nu(\text{S-H})$ -Schwingungen der verbrückenden Liganden zuzuschreiben.<sup>[12]</sup> Das Molekül ist annähernd  $D_{3h}$ -symmetrisch, wenn die H-Atome vernachlässigt werden. Der große Mn-Mn-Abstand von 3.154(1) Å deutet darauf hin, daß keine Metall-Metall-Bindungswechselwirkungen vorliegen. Die durchschnittliche Mn-S-Bindungslänge von 2.408(6) Å ist geringfügig größer als die in 1.

Abbildung 3 zeigt die ORTEP-Darstellung des Anions  $[\text{Mn}_4(\text{CO})_{13}(\text{Te}_2)_3]^{2-}$  in 3. Es besteht aus einem  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ - und

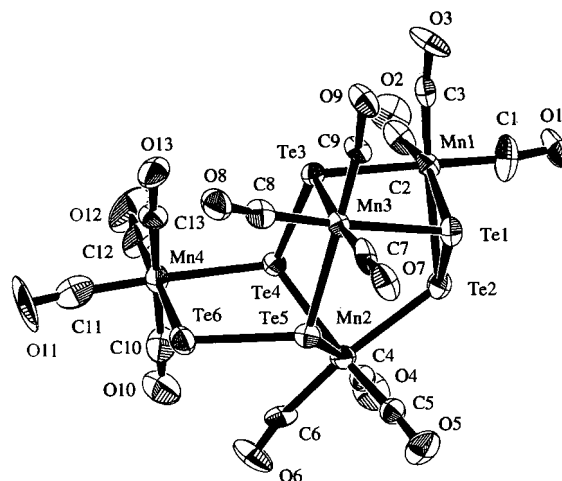
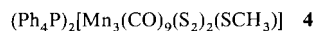


Abb. 3. ORTEP-Darstellung der Struktur von  $[\text{Mn}_4(\text{CO})_{13}(\text{Te}_2)_3]^{2-}$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel[°]: Te1-Mn1 2.684(4), Te3-Mn1 2.643(4), Te5-Mn2 2.662(4), Te6-Mn4 2.717(5), Te1-Te2 2.723(3), Te3-Te4 2.777(2); Te1-Mn1-Te2 61.1(1), Te1-Mn1-Te3 84.1(1), Te2-Mn2-Te4 89.3(1), Te2-Mn2-Te5 98.5(1), Mn1-Te1-Mn3 94.3(1), Mn2-Te4-Mn4 112.9(1).

drei  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragmenten, die in ungewöhnlicher Weise durch drei Ditelluridliganden  $\text{Te}_2^{2-}$  verbrückt sind: Die drei  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragmente und die drei Ditelluridliganden bilden einen  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_9(\text{Te}_2)_3]^{2-}$ -Clusterkern, der an das Anion  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_9(\text{S}_2)_2(\text{SH})]^{2-}$  von 1 erinnert. Die geringfügige Änderung in der Bindungsart einer  $\text{Te}_2^{2-}$ -Einheit in 3 rührt aus der Notwendigkeit, ein weiteres Mn-Zentrum unterzubringen, d. h. das Te4-Atom ist nicht an das Mn3-Zentrum gebunden, so daß die

Atome Te4 und Te6 Bindungen mit dem  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragment bilden können, und statt Te4 ist nun Te3 an Mn3 gebunden. Zwei der  $\text{Te}_2^{2-}$ -Liganden in **3** sind jeweils an drei und der dritte an vier Mn-Zentren gebunden. Ihre Koordinationsmodi können mit  $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2$  für  $\{\text{Te1-Te2}\}^{2-}$ ,  $\mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^1$  für  $\{\text{Te3-Te4}\}^{2-}$  und  $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1$  für  $\{\text{Te5-Te6}\}^{2-}$  beschrieben werden. Allen Mn-Atomen kann der formale Oxidationszustand +1 zugeordnet werden, und sie liegen in einer nahezu oktaedrischen Umgebung mit lokaler  $\text{cis-}C_{3v}$ - oder  $C_{2v}$ -Symmetrie vor. Die Mn-Mn-Abstände reichen von 3.91 bis 5.41 Å, womit die Möglichkeit einer Metall-Metall-Bindung ausgeschlossen ist. Die durchschnittlichen Mn-Te-Bindungslängen von 2.665(7) Å ähneln denen in  $\text{cis-}\{[\text{Na}(\{18\text{krone-6}\}) \cdot 2\text{THF}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{TePh})_2]\}$  von 2.676(1) und 2.671(1) Å.<sup>[13]</sup> Die Te-Te-Abstände liegen durchschnittlich bei 2.75(2) Å und können somit als normale Einfachbindungen angesehen werden.<sup>[14]</sup>

Versuche, das Vorliegen des  $\text{SH}^-$ -Liganden in **1** IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch zu beweisen, waren bisher erfolglos. Wahrscheinlich ist die  $\nu(\text{S-H})$ -Schwingung zu schwach, um detektiert zu werden.<sup>[12]</sup> Spuren an Säure oder Base in der Lösung könnten aber auch zu Verbreiterung durch Austauschprozesse und Verschwinden des  $\text{SH}^-$ -NMR-Protonensignals führen, wie es bereits für andere Hydrosulfido-Metallkomplexe gezeigt wurde.<sup>[15]</sup> Die Beschreibung des Hydrosulfidliganden in **1** basiert auf den folgenden Befunden: 1) Wenn der Monosulfidligand nicht protoniert wäre, müßten für die Mn-Zentren in **1** gemischte Valenzen angenommen werden. Messungen der magnetischen Suszeptibilität ergaben aber, daß die Verbindung diamagnetisch ist, was die formale Oxidationsstufe von genau +1 für die Mn-Atome stützt. 2) Die in überhitztem MeOH durchgeführten Kontrollreaktionen führten zu den durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen<sup>[16]</sup> charakterisierten Clustern **4** und **5**, den methylierten Analoga von **1** bzw. **2**. Die Clusteranionen



$[\text{Mn}_3(\text{CO})_9(\text{E}_2)_2(\text{ER})]^{2-}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{CH}_3, \text{H}$ ;  $\text{E} = \text{Te}, \text{R} = \text{CH}_3$ )<sup>[17]</sup> werden durch den Angriff des Lösungsmittels (z. B. MeOH oder EtOH) an den koordinierten Monochalkogenidliganden wegen der Nucleophilie oder Lewis-Basizität dieser Atome gebildet.<sup>[17]</sup> Diesem Reaktionsmuster, bei dem eine Protonierung für die Reaktion erforderlich ist, kann Tellur nicht folgen. Statt dessen wird der Monotellurid- gegen einen Ditelluridliganden ausgetauscht und die Struktur durch ein zusätzliches  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragment erweitert. Dies stimmt mit der geringeren Lewis-Basizität von Tellurid- gegenüber Sulfidgruppen überein. Wir nehmen daher an, daß **1** und **3** zwar möglicherweise auf dem gleichen Weg gebildet werden, die endgültige Struktur aber dadurch bestimmt wird, wie dem elektronischen Anspruch des Monochalkogenidliganden begegnet wird: mit Methylierung, Protonierung oder Austausch gegen einen Dichalkogenidliganden.

Reines **1** reagiert erstaunlicherweise nicht mit EtOH zu **2**. An der Bildung von **2** war möglicherweise neben EtOH eine nicht identifizierte, in situ gebildete Zwischenstufe beteiligt. Auch waren wir nicht in der Lage, **1**, **2** oder **3** in Ethanol unter Rückflußbedingungen zu synthetisieren. Kolis und Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Reaktion zwischen  $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) und  $\text{K}_2\text{E}_x$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $x = 2-4$ ) in DMF  $\text{E}_4^{2-}$ -enthaltende Dimere  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{M}_2(\text{E}_4)_2(\text{CO})_6]$  liefert.<sup>[18]</sup> Diese reagieren beim Erhitzen in DMF zu homoleptischem  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{M}(\text{E}_4)_2]$ .<sup>[18]</sup> All dies unterstreicht den inhärenten Unterschied zwischen der Chemie unter hydro(solvo)thermalen Bedingungen und der bei gewöhnlichen Temperaturen und Drücken.

## Experimentelles

$\text{Na}_2\text{S}_2$  und  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  wurden durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen an Schwefel bzw. Tellur mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt. Die anderen Reagentien wurden wie kommerziell bezogen eingesetzt. Alle Reaktionen wurden unter wasserfreiem Stickstoff in einer Labconco-Glovebox durchgeführt.

**1**: 40 mg (0.1 mmol)  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ , 44 mg (0.4 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2$  und 252 mg (0.6 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  wurde vermahlen und mit einem Pistill in einem Mörser gut vermischt. Die Reagentien wurden in eine dickwandige Pyrex-Ampulle (ca. 25 cm lang) überführt. Nach Zugabe von 0.4 mL EtOH wurde das Gefäß mit flüssigem  $\text{N}_2$  abgekühlt, evakuiert und abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde bei 85 °C 1.5 h getempert, und man erhielt orangefarbene Einkristalle von **1**. Analytisch reine Kristalle wurden durch Waschen mit Ethanol und Diethylether in 34% Ausbeute erhalten. IR:  $\tilde{\nu}$  (CO-Region) = 1999(sh), 1972(s), 1955(s), 1900(sh), 1878(s), 1859(sh)  $\text{cm}^{-1}$ .

**2**: Arbeitsvorschrift wie für **1** angegeben, allerdings wurde die verschlossene Ampulle 80 h auf 85 °C erhitzt: orangegelbe, würfelförmige Einkristalle, 70% Ausbeute. IR:  $\tilde{\nu}$  (CO-Region) = 1994(s), 1910(sh), 1898(s), 1884(s), 1863(sh)  $\text{cm}^{-1}$ .

**3**: In einem verschlossenen Pyrex-Gefäß wurden 80 mg (0.2 mmol)  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ , 120 mg (0.4 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}_2$ , 252 mg (0.6 mmol)  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  und 0.4 mL EtOH 14 h auf 85 °C erwärmt. Nach dem Waschen mit Ethanol und Diethylether wurden schwarze Einkristalle von **3** in ca. 55% Ausbeute per Hand abgetrennt. IR:  $\tilde{\nu}$  (CO-Region) = 2030(s, scharf), 1962(vs, breit), 1929(s, Schulter), 1883(s, Multiplett)  $\text{cm}^{-1}$ . Semiquantitative Elementaranalyse (SEM-EDAX): P:Mn:Te = 1:2.07:3.11.

Für **1** und **2** wurden befriedigende C,H-Analysen erhalten. Die Phasenidentität und die Homogenität der drei Verbindungen wurden durch Vergleich der experimentellen Röntgen-Pulverbeugungsmuster mit denen, die aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen berechnet wurden, bestätigt.

Eingegangen am 18. Dezember 1996,  
veränderte Fassung am 2. Mai 1997 [Z 9905]

**Stichworte:** Cluster · Hydrothermalsynthesen · Mangan · Schwefel · Tellur

- [1] L. M. Demianets, A. N. Lobachev in *Crystallization Process under Hydrothermal Conditions* (Hrsg.: A. N. Lobachev), Consultants Bureau, New York, 1973.
- [2] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, New York, 1982.
- [3] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1026.
- [4] R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, 65(39), 30.
- [5] a) M. I. Khan, Q. Chen, D. P. Goshorn, H. Hope, S. Parkin, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3341, zit. Lit.; b) J. B. Parise, *Science* **1991**, 251, 293; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1553; d) R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai, *Science* **1989**, 246, 1289, zit. Lit.
- [6] a) W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 23; b) W. S. Sheldrick, H.-J. Häuser, *ibid.* **1988**, 557, 98; c) *ibid.* **1988**, 557, 105; d) W. S. Sheldrick, J. Kaub, *ibid.* **1986**, 535, 179.
- [7] Für Beispiele zur Hydro(solvo)thermalsynthese von Organometallclustern siehe: a) S. Huang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5477; b) *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 821–825; c) *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 230, 9; d) B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1011; e) *ibid.* **1995**, 34, 5721; f) *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 1.
- [8] a) R. Seidel, R. Kliss, S. Weissgräber, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2791; b) R. Seidel, B. Schnauzt, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1710.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $\text{C}_{57}\text{H}_{41}\text{Mn}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_8$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 11.6577(6)$ ,  $b = 25.967(1)$ ,  $c = 19.286(1)$  Å,  $\beta = 102.880(1)^\circ$ ,  $V = 5691.3(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.467$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.949$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 295$  K, Strukturlösung und Verfeinerung basieren auf 5181 Reflexen mit  $I_0 \geq 3.0\sigma(I_0)$  angenähert an  $R = 0.0516$ ,  $R_w = 0.0638$  und GOF = 1.65. – **2**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{Mn}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 18),  $a = 14.1505(5)$ ,  $b = 16.7409(5)$ ,  $c = 6.4639(2)$  Å,  $V = 1531.25(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.554$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.123$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 153$  K, Strukturlösung und Verfeinerung basieren auf 1867 Reflexen mit  $I_0 \geq 3.0\sigma(I_0)$  angenähert an  $R = 0.0245$ ,  $R_w = 0.0408$  und GOF = 1.51. – **3**:  $\text{C}_{61}\text{H}_{40}\text{Mn}_4\text{O}_{13}\text{P}_2\text{Te}_6$ , triklin, Raumgruppe  $P(-1)$  (Nr. 2),  $a = 12.331(1)$ ,  $b = 12.601(1)$ ,  $c = 22.846(2)$  Å,  $\alpha = 95.64(2)$ ,  $\beta = 90.34(2)$ ,  $\gamma = 106.93(2)^\circ$ ,  $V = 3377.4(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.994$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.376$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 295$  K, Strukturlösung und Verfeinerung basieren auf 3714 Reflexen mit  $I_0 \geq 3.0\sigma(I_0)$  angenähert an  $R = 0.0575$ ,  $R_w = 0.0577$  und GOF = 1.60. – Die Kristallstrukturbestimmungen erfolgten auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Auf jeden Datensatz wurde eine empirische Absorptionskorrektur basierend auf simulierten c-Scans angewendet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406241 (**1**), -406242 (**2**) und -406559 (**3**) angefordert werden.

- [10] V. Küllmer, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 782.
- [11] A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 245.
- [12] W. Beck, W. Danzer, R. Höfer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 77.
- [13] W.-F. Liaw, D.-S. Ou, Y.-S. Li, W.-Z. Lee, C.-Y. Chuang, Y.-P. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3747.
- [14] a) H. D. Lutz, M. Jung, G. Waschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 87; b) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 916; c) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, F. A. Cotton, B. Wilson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4084.
- [15] D. Kwon, J. Real, D. Curtis, A. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1991**, *10*, 143.
- [16] **4**: triklin, Raumgruppe  $P(-1)$  (Nr. 2),  $a = 20.70(1)$ ,  $b = 23.40(1)$ ,  $c = 12.837(5)$  Å,  $\alpha = 91.86(4)$ ,  $\beta = 90.50(4)$ ,  $\gamma = 69.84(4)^\circ$ ,  $V = 5835(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . – **5**: triklin, Raumgruppe  $P(-1)$  (Nr. 2),  $a = 10.162(6)$ ,  $b = 11.667(7)$ ,  $c = 16.665(9)$  Å,  $\alpha = 107.15(5)$ ,  $\beta = 92.75(5)$ ,  $\gamma = 113.44(4)^\circ$ ,  $V = 1701(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .
- [17] S. Huang, Dissertation, Michigan State University (USA), **1993**.
- [18] a) S. C. O'Neal, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3134; b) *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1980.

## Protonenabhängige Monomer-Oligomer-Umwandlung von Metallkomplexen

Naohide Matsumoto,\* Yukiko Mizuguchi, Genjin Mago, Shingo Eguchi, Hitoshi Miyasaka, Toshio Nakashima und Jean-Pierre Tuchagues\*

Metallgesteuerte Selbstorganisationsprozesse wie die Bildung von Catenanen und Helicaten durch spontane Organisation von Oligo-2,2'-bipyridinsträngen und Metallionen haben in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfahren.<sup>[1]</sup> Als weitere Entwicklung dieses faszinierenden Gebietes der supramolekularen Chemie sind Metallkomplexe von allergrößtem Interesse, die sich – ausgelöst durch ein äußeres, z. B. durch Protonen, Elektronen oder Photonen vermitteltes Signal – reversibel von Monomeren in selbstorganisierte Oligomere umwandeln. Sie könnten zu neuen funktionellen Materialien führen, die eine Schalterfunktion haben, z. B. die Fähigkeit, Gastmoleküle oder -ionen je nach der nach den eingestellten äußeren Bedingungen zu binden oder freizugeben. Voraussetzung ist, daß der mehrzählige Ligand mit dem Metallion eine monomere Spezies bilden kann, die die folgenden Baustein-Eigenschaften aufweist:<sup>[2]</sup>

a) potentielle Donoreigenschaften an einer geeigneten äußeren Seite des chelatisierten Liganden; b) potentielle Acceptorfähigkeit an einer freien oder substituierbaren Metall-Koordinationsstelle; c) die Umwandlung der Monomere in die oligomere Form und die Bildung der Monomere bei der Rückreaktion werden durch entsprechend kontrollierte äußere Signale ausge-

löst; d) im Fall der Bindung/Freigabe von Gastmolekülen oder -ionen muß das Oligomer einen oder mehrere Hohlräume aufweisen, die durch die sterischen Gegebenheiten des Ligandengerüsts und die durch das Metallion vorgegebene Koordinationsgeometrie definiert werden.

Derzeit wird untersucht, ob mit mehrzähligen, imidazolhaltigen Liganden Metallkomplexe synthetisiert werden können, die solche Monomer-Oligomer-Umwandlungen durch Selbstorganisation eingehen.<sup>[3]</sup> Wir beschreiben hier die pH-abhängige Umwandlung des Cu<sup>II</sup>-Komplexes von 2-(4-Imidazolyl)ethyl-imino-6-methylpyridin (HL) zwischen dem Monomer [Cu(HL)Cl<sub>2</sub>] **1** mit protoniertem Liganden und dem selbstorganisierten cyclischen Hexamer [{Cu(L)}<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> **3** mit deprotoniertem Liganden. Um den Einfluß des Metallions auf den Organisationsprozeß zu demonstrieren, werden außerdem der monomere Pd<sup>II</sup>-Komplex [Pd(HL)Cl]Cl **2** und das selbstorganisierte cyclische Tetramer [{Pd(L)}<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> **4** beschrieben.

Die monomeren Komplexe **1** (hellgrüne Kristalle) und 2·H<sub>2</sub>O (gelbe Nadeln) wurden durch Umsetzung von CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O bzw. PdCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O mit HL (Molverhältnis Metall:Ligand 1:1) in Methanol erhalten. Bei Erhöhung des pH-Wertes von Lösungen von **1** in MeOH, MeOH/H<sub>2</sub>O oder H<sub>2</sub>O durch Zugabe von NaOH ändert sich die Farbe von Grün nach Blau. Die pH-Abhängigkeit der UV/Vis-Spektren bei tropfenweiser Zugabe von wäßriger NaOH zu einer Lösung von **1** in Methanol bis zum äquimolaren Verhältnis von **1**:NaOH wurde untersucht: Das ursprüngliche Spektrum von **1** (d-d-Absorption bei 750 nm) ändert sich dabei zu dem des neuartigen Kations von **3** (d-d-Absorption bei 640 nm), wobei ein isosbestischer Punkt bei 690 nm auftritt. Bei Zugabe einer wäßrigen HCl-Lösung zur erhaltenen Lösung von **3** nimmt die Intensität der d-d-Bande bei 640 nm ab und die der d-d-Bande bei 750 nm zu, wobei die grüne Farbe wiederkehrt.<sup>[4]</sup> Zwar gehen bei **2** mit dem Farbwechsel von Gelb nach Orange bei einer Erhöhung des pH-Wertes keine signifikanten Änderungen im Spektrum einher, doch zeigen die NMR-Spektren deutlich die Bildung des neuartigen Kations von **4**. Die Perchlorat-Salze **3** und **4** wurden quantitativ in Form dunkelblauer bzw. orangefarbener Kristalle synthetisiert.

Die Strukturen der Komplexe **1**–**4** im Kristall<sup>[5]</sup> liefern ein aufschlußreiches Bild der protonenabhängigen Umwandlung zwischen dem jeweiligen Monomer und Hexamer (**1** ↔ **3**) bzw. dem Tetramer (**2** ↔ **4**). Die ORTEP-Darstellungen der Komplexe **1** und **2** sowie der Komplexkationen von **3** und **4** sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt. Offensichtlich ist die treibende Kraft dieser Monomer-Oligomer-Umwandlungen die Deprotonierung/Protonierung der Imidazoleinheit des mehrzähligen Liganden, der je nach Protonenverfügbarkeit in der protonierten dreizähligen oder in der deprotonierten vierzähligen Form vorliegt (Schema 1). Das Metallion bestimmt dabei durch die vorgegebene Koordinationsgeometrie die Zahl der Kerne der oligomeren Spezies: Obwohl die Ligandenumgebung des Metallions in beiden Oligomeren fast quadratisch-planar ist, bildet sich in **3** wegen der Flexibilität des Cu<sup>II</sup>-Atoms, sowohl die quadratisch-planare als auch die tetraedrische Koordinationsgeometrie sowie Zwischenformen annehmen zu können, eine cyclische, hexamere Anordnung von [CuL]<sup>+</sup>-Bausteinen, wohingegen das nicht so flexible Pd<sup>II</sup>-Atom in **4** eine cyclische, tetramere Anordnung der [PdL]<sup>+</sup>-Einheiten erfordert.

Ein detaillierteres Bild der Strukturänderungen bei diesen Monomer-Oligomer-Umwandlungen ergibt sich durch die vergleichende Untersuchung der Metall-Koordinationsphären von **1**–**4**. Die trigonale Grundfläche des pentakoordinierten Cu<sup>II</sup>-Atoms in **1** besteht aus zwei Cl<sup>−</sup>-Ionen und dem zentralen

[\*] Prof. N. Matsumoto, Y. Mizuguchi, G. Mago, S. Eguchi, H. Miyasaka  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University  
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812 (Japan)  
Telefax: Int. + 92/642-2607  
E-mail: hideosc@mbbox.nc.kyushu-u.ac.jp

Prof. J.-P. Tuchagues  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
UP8241 liée par conventions à l'Université Paul Sabatier  
et à l'Institut National Polytechnique  
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 561/553-003  
E-mail: tuchague@lcc-toulouse.fr

Prof. T. Nakashima  
Faculty of Education, Oita University (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research Nr. 04453048) gefördert.