

- Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; h) T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 57; i) J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7219; j) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *ibid.* **1986**, 108, 7410.
- [4]  $\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Alkyleliminierung: a) P. Watson, C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6471; b) „Initiation of Polymerisation“: P. L. Watson, T. Herskovitz, *ACS Symposium Series* **1983**, 212, 459; c) W. Kaminsky, H. Luker, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, 5, 225; d) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Res.* **1985**, 18, 51; e) E. Bunel, B. Burger, J. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 976; f) L. Schock, T. J. Marks, *ibid.* **1988**, 110, 7701; g) B. Burger, M. Thompson, D. Cotter, J. Bercaw, *ibid.* **1990**, 112, 1566; h) J. Eshuis, Y. Tan, J. Teuben, J. Renkema, *J. Mol. Catal.* **1990**, 62, 277; i) L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1025; j) J. J. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evens, *Organometallics* **1992**, 11, 362; k) K. McNeill, R. A. Andersen, R. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3625; l) A. D. Horton, *Organometallics* **1996**, 15, 2675; m) L. D'ornelas, S. Reyes, F. Quignard, A. Choplin, J.-M. Basset, *Chem. Lett.* **1993**, 1931.
- [5] V. Dufaud, J.-M. Basset (CPE Lyon), XF-B 958552, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, 126, 293 772y].
- [6] F. Quignard, C. Lecuyer, C. Bougault, F. Lefebvre, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 928.
- [7] a) F. Quignard, A. Choplin, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1589; b) F. Quignard, C. Lecuyer, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 353.
- [8] J. Corker, F. Lefebvre, C. Lecuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans, J.-M. Basset, *Science* **1996**, 276, 966.
- [9] S. L. Scott, J.-M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 5.
- [10] 1 ist formal eine  $Zr^{IV}$ - $d^0$ -Verbindung mit 8 Elektronen wenn man die  $p_\pi$ - $d_\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar am Sauerstoff und den Zirkoniumorbitalen nicht berücksichtigt.
- [11] C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1660.
- [12] Ein vorgeschlagener<sup>[7]</sup> Mechanismus enthält folgende Schritte: 1) Aktivierung einer C-H-Bindung des Alkans durch das stark elektrophile Zirkoniumhydrid auf der Oberfläche durch Methathese der  $\sigma$ -Bindungen, 2)  $\beta$ -Alkylwanderung unter Bildung eines (Alkyl)(olefin)zirkonium-Komplexes, 3) Hydrogenolyse des Komplexes unter Freisetzung eines Alkans und Bildung eines (Hydrido)(olefin)zirkonium-Komplexes, 4) Insertion des koordinierten Olefins in die Zr-H-Bindung, 5) Hydrogenolyse der entstandenen Alkylzirkonium-Verbindung unter Freisetzung eines Alkans und Regeneration des elektrophilen Zirkoniumhydrids. Mit Ethan wurde keine Hydrogenolyse beobachtet, da keine  $\beta$ -ständige Alkylgruppe vorhanden ist.
- [13] IR-Daten von Polyethylen und Polypropylen: C. Pouchert in *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, **1981**, 3. Ausg.
- [14] Die Polymerisation von Ethylen und Propylen durch Zirkoniumhydride auf Aluminiumoxid ist gut bekannt: a) A. M. Pyle, K. J. Jens, *J. Mol. Catal.* **1986**, 38, 337; b) V. A. Zakharov, Y. A. Ryndin, *ibid.* **1989**, 56, 183; c) J. P. Candlin, H. Thomas, *Adv. Chem. Ser.* **1976**, 132, 212; d) Y. I. Yermakov, V. A. Zakharov in *Coordination Polymerization* (Hrsg.: J. C. Chien), Academic, New York, **1975**, S. 91; e) V. A. Zakharov, V. K. Dudchenko, A. I. Minkov, O. N. Efrimov, L. G. Khomyakova, V. P. Babenko, Y. I. Yermakov, *Kinet. Catal.* **1976**, 17, 643; f) V. A. Zakharov, Y. I. Yermakov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979**, 19, 67; g) L. E. Firment, *J. Catal.* **1983**, 82, 196; h) P. J. Toscano, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 653.
- [15] S. Reyes, G. P. Nicolai, J.-M. Basset, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] a) D. R. McAlister, D. K. Erwin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5966; b) J. E. Bercaw, *Adv. Chem. Ser.* **1978**, 167, 136; c) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203.
- [17] S. A. King, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3771.

## Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wasser und Pyrazin\*\*

Walther Caminati,\* Laura B. Favero, Paolo G. Favero, Assimo Maris und Sonia Melandri

Wasserstoffbrückenbindungen, an denen aromatische Ringe beteiligt sind, insbesondere Stickstoff-Heterocyclen, sind von fundamentaler Bedeutung in der Natur. Sie sind z.B. entscheidend für die Basenpaarung von Oligonucleotiden und bestimmen die Tertiärstruktur und die Funktionen von Biopolymeren. Da all diese Prozesse in wässrigem Milieu ablaufen, sind die Wechselwirkungen mit Wasser besonders interessant.<sup>[1]</sup> Obwohl seit vielen Jahren vermutet wird, daß die  $\pi$ -Elektronenwolke aromatischer Ringe ein Acceptor für Wasserstoffbrückenbindungen sein kann, wurde das Wasserstoffatom in einem durch Überschallstrahl-Expansion erhaltenen 1:1-Komplex aus Benzol und Wasser anhand von Rotationsspektren eindeutig lokalisiert.<sup>[2, 3]</sup> Demnach befindet sich das Wassermolekül oberhalb der Ringebene des Benzols und führt eine annähernd freie innere Rotation aus, wobei beide Wasserstoffatome auf die  $\pi$ -Elektronen gerichtet sind. Da aromatische Stickstoffheterocyclen wesentliche Bestandteile von Proteinen und Nucleotiden sind, hielten wir es für interessant, die Art der Wechselwirkungen solcher Verbindungen mit Wasser zu untersuchen. Über Rotationsübergänge bei Pyridin/Wasser wurde bereits berichtet, aber das Forschungsprojekt wurde eingestellt.<sup>[4]</sup> Obwohl Pyrimidin der häufigste aromatische Sechsring in der Natur ist, wählten wir Pyrazin (Prz) als Prototyp, weil in diesem Fall in der Aren/Wasser-Mischung nur das Spektrum des Komplexes beobachtbar ist, da Prz kein Rotationsspektrum liefert (das elektrische Dipolmoment  $\mu$  ist bedingt durch die Molekülsymmetrie gleich Null). Hinweise auf die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen Prz- und Wassermolekülen wurden aus dem Elektronenspektrum in Lösung<sup>[5]</sup> und in einer Argonmatrix<sup>[6]</sup> erhalten, während intensive Bemühungen, die Bildung eines solchen Komplexes in einer Überschallstrahl-Expansion nachzuweisen, erfolglos waren.<sup>[7]</sup> Die Position des Wasserstoffatoms ist noch nicht genau bestimmt worden, allerdings deutet die Blauverschiebung des  $n$ - $\pi^*$ -Übergangs stark darauf hin, daß das Wasserstoffatom an das Stickstoffatom gebunden ist. Der Einfluß einer Wasserstoffbrückenbindung auf die elektronischen Molekülspektren des Prz/Wasser-Komplexes und von Prz in Lösung wurde theoretisch von Zeng et al. untersucht.<sup>[8]</sup> In allen Fällen beruhte die Interpretation der experimentellen Spektren auf der Annahme einer linearen Geometrie für die O-H...N-Bindung. Zur Untersuchung der Rotationsspektren von

[\*] Prof. W. Caminati, Prof. P. G. Favero, Dr. A. Maris, Dr. S. Melandri  
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell'Università  
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)  
Fax: (+39) 51-259456  
E-mail: CAMINATI@CIAM.UNIBO.IT  
Dr. L. B. Favero  
Istituto di Spettroscopia Molecolare del C.N.R.  
Via Gobetti 101, I-40129 Bologna (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica sowie vom C.N.R. gefördert. Wir danken A. Millemaggi für technische Hilfe.

Molekülkomplexen aromatischer Moleküle wurden Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellen(MBFTMW)-Spektrometer eingesetzt. Beispielsweise wurden Komplexe sechsgliedriger aromatischer Ringe mit Edelgasen<sup>[9–16]</sup> oder mit kleinen polaren Molekülen<sup>[2, 3, 17]</sup> beschrieben. Da wir kürzlich mit der einfacheren Technik der Überschallstrahl-Millimeterwellen-Absorptionsspektroskopie erfolgreich Molekülkomplexe von sechsgliedrigen Arenen untersucht haben,<sup>[18–20]</sup> entschieden wir uns auch bei der Untersuchung von Komplexen aus aromatischen Molekülen und Wasser für die Anwendung dieser Technik.

Prz hat zwei Protonenacceptor-Stellen: die  $\pi$ -Elektronenwolke des Rings und das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom; die Rotationskonstanten des Komplexes wurden daher versuchsweise für zwei Modelle abgeschätzt: a) mit der Bindung des Wassermoleküls oberhalb des Rings, mit denselben intermolekularen Abständen wie im Benzol/Wasser-Komplex, und b) in der Ringebene, mit einer linearen N...H–O-Anordnung und einer N–H(O)-Bindungslänge von 1.9 Å.<sup>[7]</sup> Die Geometrie von Prz wurde aus Lit.<sup>[21]</sup> unter der Annahme übernommen, daß sie im Komplex unverändert bleibt. Mit den abgeleiteten Rotationskonstanten und aufgrund von Symmetriebetrachtungen waren folgende Rotationsspektren zu erwarten: ein Spektrum des Typs  $\mu_a$  im Fall a) und Spektren sowohl vom Typ  $\mu_a$  als auch vom Typ  $\mu_b$  im Fall b), wobei  $\mu_a$  und  $\mu_b$  die Dipolmomente entlang der *a*- bzw. *b*-Achse sind.

Übereinstimmend mit dem Modell b) liefert das gemessene Spektrum mehrere Linien im R-Zweig vom Typ  $\mu_b$  mit hohen Werten für die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl *J* und die Komponenten-Quantenzahl um die *a*-Achse für ein asymmetrisches Kreiselmolekül  $K_a$ , die aus jeweils zwei überlappenden Komponenten bestehen, mit einer Quasi-Entartung der beteiligten Niveaus wegen der bei diesen  $K_a$ -Werten annähernd gestreckten (prolaten) Symmetrie. Später wurden die schwächeren Linien mit niedrigeren  $K_a$ -Werten, aufgelöst in Asymmetrie-Dubletts, ebenfalls gemessen. Alle beobachteten Übergänge waren in zwei Komponenten mit einer relativen Intensität von 5:3 sowie 3:5 aufgespalten, abhängig von der Parität von  $K_a$ . Diese Intensitätsverhältnisse wechselten sich für aufeinanderfolgende  $K_a$ -Werte ab. Nach Zuordnung des Rotationsspektrums des Komplexes mit normalem H<sub>2</sub>O wurden die Spektren der Komplexe mit den Isotopomeren D<sub>2</sub>O, HDO und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O untersucht. Hinsichtlich der Linienverdopplung und der relativen Intensitäten wurde

für alle Isotopomerenkomplexe derselbe Spektrentyp wie für den H<sub>2</sub>O-Komplex beobachtet. Interessanterweise hätten sich im Fall des Prz/HDO-Komplexes prinzipiell zwei Komplexanordnungen bilden können, mit H oder D in der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung (Prz...H'OD und Prz...D'OH, wobei H' und D' das jeweils an der Brückenbindung beteiligte Atom bezeichnen), aber nur das Spektrum des Prz...D'OH-Komplexes wurde beobachtet. Dies könnte auf die niedrigere Nullpunktsenergie von Prz...D'OH zurückzuführen sein, da die Prz-D-Streckschwingung, in harmonischer Näherung,  $(1/\sqrt{2})$ mal soviel Energie enthält wie die Prz...H-Streckschwingung.<sup>[31]</sup> Die beiden Komponenten jedes Übergangs sind Zustandsänderungen unter Beteiligung der beiden Unterniveaus des Grundzustands, die aus einer niederenergetischen Bewegung auf einer Doppelminimum-Potentialenergiefläche resultieren. Um die 0<sup>+</sup>- und 0<sup>-</sup>-Niveaus gleichzeitig zu analysieren, verwendeten wir einen gekoppelten Hamilton-Operator auf der Grundlage von Picketts System reduzierter Achsen (reduced axes system, RAS) [Gl. 1], wobei  $H(0^+)$  und  $H(0^-)$  durch Gleichung (2) bzw. (3) gegeben sind.<sup>[22, 23]</sup>

$$H = H(0^+) + H(0^-) \quad (1)$$

$$H(0^+) = H_R(0^+) + H_{ZV}(0^+) \quad (2)$$

$$H(0^-) = H_R(0^-) + H_{ZV}(0^-) + \Delta E \quad (3)$$

$H_R$  und  $H_{ZV}$  sind die Hamilton-Operatoren der Rotation bzw. der Zentrifugalverzerrung, und  $\Delta E$  ist die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen. Die in der Theorie<sup>[22, 23]</sup> auftretenden Wechselwirkungsterme wurden hier, wie für kleine  $\Delta E$ -Werte üblich, nicht berücksichtigt. Die Parameter der Zentrifugalverzerrung vierter Ordnung entsprechen der irreduziblen Darstellung I<sup>r</sup> von Watsons reduziertem Hamilton-Operator „A“.<sup>[24]</sup>

Die mit diesem Ansatz erhaltenen spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Parameter der Zentrifugalverzerrung können als effektive Anpassungsparameter aufgefaßt werden. In einer detaillierteren Analyse können beispielsweise die großen Werte der Zentrifugalkonstanten  $\Delta_{JK}$  und  $\Delta_K$  mit niederenergetischen Biegeschwingungen des Wassermoleküls relativ zum Ring gedeutet werden, während die entgegengesetzten Vorzeichen der Zentrifugalkonstante  $\delta_K$  für die 0<sup>+</sup>- und 0<sup>-</sup>-Zustände wahrscheinlich auf die ungenaue Interpretation der beiden Potentialminima der

Tabelle 1. Rotationskonstanten, Zentrifugalkonstanten und Energiedifferenzen zwischen den beiden Unterniveaus des Grundzustands für die Pyrazin/Wasser-Komplexe.

	Prz...HOH		Prz...H <sup>18</sup> OH		Prz...DOH		Prz...DOD	
	0 <sup>+</sup>	0 <sup>-</sup>	0 <sup>+</sup>	0 <sup>-</sup>	0 <sup>+</sup>	0 <sup>-</sup>	0 <sup>+</sup>	0 <sup>-</sup>
A [MHz]	6290.15(3)	6290.20(3)	6288.90(3)	6289.00(3)	6279.79(4)	6279.72(3)	6251.12(3)	6251.01(3)
B [MHz]	1466.15(5)	1466.07(6)	1374.12(6)	1374.10(6)	1439.7(1)	1439.3(1)	1377.85(4)	1377.53(5)
C [MHz]	1190.43(6)	1188.82(6)	1128.58(6)	1127.48(5)	1172.7(1)	1170.96(9)	1130.80(5)	1129.77(5)
$\Delta_J$ [kHz]	2.42(6)	–1.08(8)	1.76(6)	–0.68(7)	2.8(1)	–1.9(1)	1.77(5)	–1.16(7)
$\Delta_{JK}$ [kHz]	7.4(5)	19.8(6)	7.7(4)	17.0(4)	4.4(8)	22.9(9)	7.5(4)	19.0(5)
$\Delta_K$ [kHz]	–9.1(6)	–14.8(6)	–7.3(6)	–10.2(6)	–5(1)	–18.9(9)	–5.8(6)	–13.4(5)
$\delta_J$ [kHz]	–1.09(6)	1.13(6)	–0.7(1)	1.2(1)	–1.7(3)	0.9(2)	–0.45(4)	1.02(4)
$\delta_K$ [kHz]	52(6)	–47(7)	56(6)	–29(6)	80(10)	–79(11)	38(5)	–76(6)
$\Delta E$ [MHz]		68.8(7)		51.6(5)		96.0(8)		67.8(5)

inneren Rotationsbewegungen des Wassermoleküls zurückzuführen sind.

Wie oben gezeigt wurde, ist das Wassermolekül über eines der beiden Protonen an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms gebunden. Die nahe bei Null liegenden Werte der Trägheitsdefekte ( $-0.23$ ,  $-0.14$ ,  $-0.37$  und  $-0.52$  u Å<sup>2</sup> für den H<sub>2</sub>O-, den H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-, den HDO- bzw. den D<sub>2</sub>O-Komplex) deuten auf eine vollständige Planarität der Komplexe hin. Dies wird auch durch die  $r_s$ -Substitutionskoordinaten bestätigt, die durch Anwendung der Kraitchmann-Gleichungen<sup>[25]</sup> auf die Mittelwerte der Rotationskonstanten der beiden Unterniveaus der vier Isotopomerenkomplexe erhalten werden. Sie sind in Tabelle 2 aufgeführt und geben weitere Hinweise auf die Struktur des Komplexes. Die kleinen, von Null verschiedenen Werte von  $|b|$  und  $|c|$  für das Sauerstoff- und das Wasserstoffatom in der Wasserstoffbrückenbindung werden wahrscheinlich von Bewegungen mit großer Amplitude hervorgerufen, die für diese Art von Komplexen charakteristisch sind (siehe z. B. Lit.<sup>[19]</sup>). Sie sind daher mit Werten von Null für den Gleichgewichtszustand in Einklang. Der größere  $|b|$ -Wert für das nicht an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligte Wasserstoffatom weist darauf hin, daß dieses zwar nicht auf der  $a$ -Achse, aber auf jeden Fall in der  $ab$ -Ebene liegt.

Alternativ wurde eine plausible Struktur mit dem Abstandsparameter für den Schwingungs-Grundzustand  $r_0$  aus den Rotationskonstanten berechnet. Die Geometrien von freiem Wasser und Prz<sup>[21]</sup> wurden für die beiden Einzelmoleküle aus der Literatur übernommen, außer daß für Prz, für das keine  $r_0$ -Struktur verfügbar ist, der C-N-C-Winkel von 115.6 auf 116.7° geändert wurde. Die Wasserstoffbrückenbindungs-Parameter sind in Abbildung 1 angegeben und die aus dieser  $r_0$ -Struktur errechneten  $r_s$ -Koordinaten sowie die experimentell ermittelten in Tabelle 2. Die Gleichgewichtsanordnung des Komplexes ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die drei Translations- und die drei Rotations-Freiheitsgrade des freien Wassermoleküls werden bei der Komplexbildung durch sechs niederenergetische Schwingungsmoden ersetzt. Eine dieser Bewegungen kann als Streckschwingung der Schwerpunkte der beiden beteiligten Moleküle angesehen werden, während man sich die anderen als zwei Biegeschwingungen und drei innere Rotationen des komplexierten Wassermoleküls vorstellen kann. Betrachtet man die äquivalenten Anordnungen, die von diesen Bewegungen verursacht werden, sowie die Tatsache, daß das Wassermolekül an jedes der beiden Stickstoffatome des Rings gebunden sein kann, so wird die Potentialenergiefläche, die die Position des Wasser-

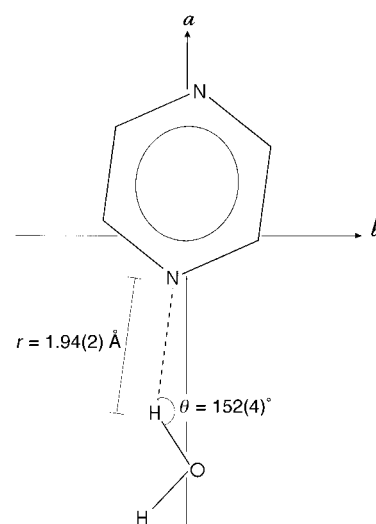


Abb. 1. Geometrie und Hauptachsensystem des Pyrazin/Wasser-Komplexes. Angegeben sind die Wasserstoffbrückenbindungs-Parameter für die  $r_0$ -Struktur. (Der Abstand  $R$  zwischen den Schwerpunkten der Einzelmoleküle beträgt 4.19(3) Å.)

moleküls relativ zum Prz-Molekül beschreibt, durch acht äquivalente Minima charakterisiert. Nur eine der Barrieren zwischen diesen Minima ist so niedrig, daß Dubletts, die wir für alle Übergänge beobachtet haben, und die in Tabelle 1 angegebenen Abstände der Schwingungsniveaus ( $\Delta E$ ) resultieren. Sie kann mit der inneren Rotation des Wassermoleküls um die H-N-Bindung relativ zum Ring erklärt werden. Beim Übergang von einem der beiden äquivalenten Minima zum anderen (Abb. 2) bewirkt diese Bewegung einen Vorzeichenwechsel im Wert der  $\mu_b$ -Komponente des Dipolmoments und legt somit nahe, daß jeder Übergang vom Typ  $\mu_b$

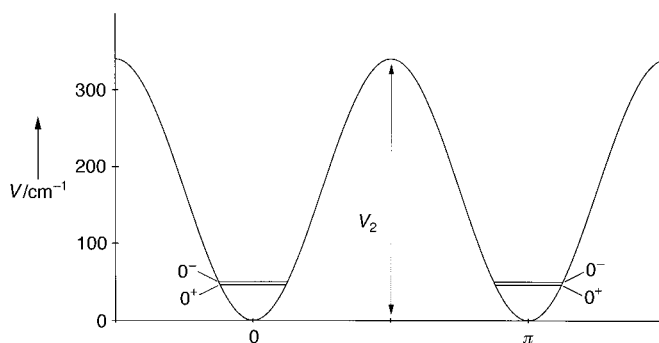


Abb. 2. Potentialenergiefunktion  $V$  für die innere Rotation des Wassermoleküls relativ zum Pyrazinring.

Tabelle 2. Substitutionskoordinaten [Å] für die Pyrazin/Wasser-Komplexe. Die Geometrien der komplexierten Moleküle entsprechen denen der unkomplexierten (siehe Text). Das an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligte Atom ist jeweils durch einen Strich gekennzeichnet.

$r_s$ -Koordinaten Komplex	Atom	$ a $		$ b $		$ c $	
		exp.	ber. <sup>[a]</sup>	exp.	ber. <sup>[a]</sup>	exp.	ber. <sup>[a]</sup>
Prz...H'OH	O	3.432(3)	3.441	0.18(5)	0.07	0.16(6)	0.0
	H'	2.526(6)	2.559	0.25(5)	0.30	0.27(6)	0.0
	H	3.977 <sup>[b]</sup>	4.021	0.56	0.69	0.29	0.0
Prz...D'OH	D'	2.501(6)	2.533	0.25(6)	0.29	0.26(6)	0.0
	H	3.952(4)	3.997	0.56(3)	0.66	0.29(6)	0.0

[a] Berechnet mit den Wasserstoffbrückenbindungs-Parametern der  $r_0$ -Struktur (siehe Abb. 1 und Text). [b] Erhalten aus der  $a$ -Koordinate von H im Prz...D'OH-Komplex durch Addition der Differenz der  $a$ -Koordinaten von H' im Prz...HOH- und im Prz...D'OH-Komplex.

über diese beiden Schwingungsunterniveaus verläuft. Außerdem wird, in Übereinstimmung mit der Permutations-Gruppentheorie nichtstarrer Moleküle,<sup>[26, 27]</sup> das Verhältnis der Intensitäten dieser Übergänge durch die beiden Paare äquivalenter Wasserstoffatome im Ring verursacht: 5:3 für Rotationszustände des Grundzustands ( $0^+$ ) mit geradem und 3:5 mit ungeradem  $K_a$ ; für den  $0^-$ -Zustand sind diese Beziehungen umgekehrt. Eine quantitative Beschreibung dieser Drehung wurde durch Anwendung von Meyers ein-dimensional-flexible Modell<sup>[28]</sup> auf die  $\Delta E$ -Aufspaltung der vier isotopomeren Komplexe erhalten, der Parameter  $V_2$  wurde dabei nach Gleichung (4) bestimmt, wobei  $\tau$  der Winkel der inneren Rotation des Wassermoleküls ist (der mit dem O-H-N-C-Diederwinkel übereinstimmt).

$$V(\tau) = 1/2 V_2 (1 - \cos 2\tau) \quad (4)$$

Wie sich herausstellte, ist der Wert des N-H'-O-Winkels ebenfalls ein wichtiger Modellparameter. Er wurde zu ca.  $140^\circ$  bestimmt, was nicht sehr verschieden von dem in Abbildung 1 angegebenen Wert für die  $r_0$ -Struktur ist. Der Wertebereich bis  $2\pi$  für  $\tau$  wurde für die Rechnung in 21 Abschnitte unterteilt.<sup>[28]</sup> Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Für  $V_2$  wurden zwei Werte

Tabelle 3. Experimentelle und aus dem flexiblen Modell erhaltene Energiedifferenzen für die innere Rotation des Wassermoleküls relativ zum Pyrazinring in den vier isotopomeren Pyrazin/Wasser-Komplexen.

	Prz...HOH <sup>[a]</sup>	Prz...H <sup>18</sup> OH <sup>[a]</sup>	Prz...DOH <sup>[b]</sup>	Prz...DOD <sup>[b]</sup>
$\Delta E_{\text{exp.}}$ [MHz]	68.8(7)	51.6(5)	96.0(8)	67.8(5)
$\Delta E_{\text{ber.}}$ [MHz]	68.2	52.1	97.8	64.3

[a] Verwendete Parameter:  $V_2 = 346 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = 140^\circ$ . [b] Verwendete Parameter:  $V_2 = 308 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = 140^\circ$ .

verwendet, je nach dem an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Wasserstoffisotop (H' oder D'). Ein Deuteriumatom in der Wasserstoffbrückenbindung führt zu einer Absenkung des  $V_2$ -Werts um ca. 10 %. Das hängt vermutlich mit dem Ubbelohde-Effekt<sup>[29]</sup> zusammen, also der Verkürzung der Wasserstoffbrückenbindung zu Deuteriumatomen, wodurch auch die Abstände zwischen den daran beteiligten schweren Atomen der beiden Komplexbestandteile verringert werden. Die anderen zwei Drehbewegungen des Wassermoleküls im Komplex würden den Bruch der Wasserstoffbrückenbindung bewirken, die entsprechende Barriere für die innere Rotation ist allerdings sehr hoch. Daher fanden wir keine, auf diesen Bewegungen beruhende weitere Aufspaltung der Rotationslinien. Der Einfluß der beiden Biegeschwingungen kommt in den ungewöhnlich hohen Werten der Zentrifugalverzerrungs-Parameter  $\Delta_{JK}$  und  $\Delta_K$  zum Ausdruck, wie für mehrere Komplexe aus Arenmolekülen und Edelgasen beschrieben wurde.<sup>[9–20]</sup> Informationen über die Kraftkonstanten dieser Bewegungen sind aus dem Rotationsspektrum leicht ableitbar, wenn der Komplex die Gestalt eines symmetrischen Kreisel hat.<sup>[9]</sup> Mit einem komplizierteren Verfahren sind sie auch für Molekülkomplexe mit  $C_s$ -Symmetrie zugänglich,<sup>[30]</sup> in unserem Beispiel stellt sich diese Aufgabe aber als schwierig heraus.

Ein Vergleich unserer Ergebnisse für Prz...H<sub>2</sub>O mit den für den Benzol/Wasser-Komplex erhaltenen<sup>[2, 3]</sup> ergibt, daß in diesen beiden Komplexen vollkommen unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Da die hier untersuchte Wechselwirkung eine der am weitesten verbreiteten in der Natur ist, können unsere Ergebnisse ein experimentell gesichertes Ausgangsmodell für die Interpretation ähnlicher Bindungen in komplizierteren natürlich vorkommenden Systemen sein.

### Experimentelles

Das in dieser Arbeit benutzte Stark- und pulsmodierte Freistrahlspektrometer wurde bereits beschrieben.<sup>[18]</sup> Die Komplexe wurden hergestellt, indem wassergesättigtes Argon bei Raumtemperatur und einem Druck von ca. 2 bar über eine auf ca.  $40^\circ\text{C}$  erwärmte Prz-Probe geleitet wurde. Das Gemisch wurde bei einem Staudruck von 0.5 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 0.35 mm gepulst auf ca.  $5 \times 10^{-3}$  mbar expandiert (Wiederholungsrate 5 Hz), dabei wurde eine geschätzte „Rotations“-Temperatur von ca. 10 K erreicht. Alle Proben waren käuflich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Genauigkeit der Frequenzmessung betrug etwa 0.05 MHz.

Eingegangen am 23. September 1997 [Z10963]

**Stichwörter:** Moleküldynamik • N-Liganden • Rotationspektroskopie • Wasserstoffbrücken

- [1] G. C. Pimentel, A. C. McClellan in *The hydrogen bond* (Hrsg.: L. Pauling), Freeman, San Francisco, **1960**.
- [2] S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, G. A. Blake, *Science* **1992**, 257, 942–945.
- [3] H. S. Gutowsky, T. Emilsson, E. Arunan, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4883–4892.
- [4] a) R. L. Kuczkowski in *Microwave Information Letters* (Hrsg.: F. J. Lovas), **1995**, Nr. XXXVIII, S. 37; b) R. L. Kuczkowski in *Microwave Information Letters* (Hrsg.: F. J. Lovas), **1996**, Nr. XXXIX, S. 39.
- [5] C. Marzacco, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1774–1777.
- [6] R. Rossetti, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4730–4736.
- [7] J. Wana, J. A. Menapace, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1795–1805.
- [8] J. Zeng, C. Woywod, N. S. Hush, J. R. Reimers, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8618–8626.
- [9] a) T. Brupbacher, A. Bauder, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 173, 435–438; b) T. Brupbacher, J. Makarewicz, A. Bauder, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9736–9746.
- [10] T. D. Klots, T. Emilsson, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 5335–5340.
- [11] E. Arunan, T. Emilsson, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 6208–6210.
- [12] J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A* **1992**, 47, 681–684.
- [13] E. Jochims, W. Stahl, J.-U. Grabow, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, 158, 278–286.
- [14] E. Jochims, H. Mäder, W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, 180, 116–120.
- [15] T. D. Klots, T. Emilsson, R. S. Ruoff, H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1255–1265.
- [16] R. M. Spycher, D. Petiprez, F. L. Bettens, A. Bauder, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11863–11869.
- [17] M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, W. Stahl, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 967–982.
- [18] S. Melandri, G. Maccaferri, A. Maris, A. Millemaggi, W. Caminati, P. G. Favero, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 261, 267–271.
- [19] W. Caminati, S. Melandri, P. G. Favero, R. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 393–400.
- [20] W. Caminati, A. Millemaggi, P. G. Favero, J. Makarewicz, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 9272–9275.
- [21] S. Craddock, P. B. Lieschkeski, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2758–2762.

- [22] H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1715–1723.  
 [23] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371–377.  
 [24] J. K. G. Watson in *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 6 (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, New York, **1977**, S. 1–89.  
 [25] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **1953**, *21*, 17–25.  
 [26] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 445–460.  
 [27] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1979**, Kap. 12.  
 [28] R. Meyer, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *76*, 266–300.  
 [29] A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 71–83.  
 [30] R. P. A. Bettens, R. M. Spycher, A. Bauder, *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 487–511.  
 [31] Die gemessenen Übergangsfrequenzen für alle Komplexe sind bei den Autoren erhältlich.

## Einfluß des *trans*-Substituenten auf die N<sub>2</sub>-Bindung in Fe<sup>II</sup>-Phosphan-Verbindungen: Synthese, Struktur und Eigenschaften der monomeren Addukte *trans*-[FeX(N<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>, X = Cl, Br\*\*

Beatrix E. Wiesler, Nicolai Lehnert, Felix Tuczek,\*  
 Jörg Neuhausen und Wolfgang Tremel

Bei unseren Untersuchungen zur Bindung und Aktivierung von Distickstoff an Übergangsmetallen haben wir den Komplex „*trans*-[FeCl(depe)<sub>2</sub>](μ-N<sub>2</sub>)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ (depe = Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>) nach einer Vorschrift von Bellerby et al. synthetisiert,<sup>[1]</sup> der das einzige Literaturbeispiel für ein N<sub>2</sub>-verbrücktes Fe<sup>II</sup>-Dimer mit einer oktaedrischen Koordination aus Donorliganden ist. Dieser Komplex wäre als potentielle phosphananalogue N<sub>2</sub>-Vorstufe der Diazen-verbrückten Fe<sup>II</sup>-Dimere mit oktaedrischer Thiolat-/Thioetherumgebung von Interesse,<sup>[2]</sup> deren elektronische und Schwingungseigenschaften wir unlängst charakterisiert haben.<sup>[3]</sup> Zu den bekannten Fe-N<sub>2</sub>-Dimeren zählen zweikernige Fe<sup>0</sup>-Komplexe mit trigonal bipyramidaler Koordination durch P-Donor- und CO-Liganden neben N<sub>2</sub> sowie Fe<sup>II</sup>-Komplexe mit Vierfachkoordination aus N<sub>2</sub>-, Diphosphan- und Cyclopentadienyl-Liganden.<sup>[4]</sup> N<sub>2</sub>-verbrückte Komplexe mit oktaedrischer Umgebung gibt es sonst nur bei den höheren Homologen Ruthenium(II) und Osmium(II).

Zweifel an der dimeren Struktur des eingangs erwähnten Fe-N<sub>2</sub>-depe-Komplexes wurden bereits 1993 von Hughes et al. aufgrund eines Vergleiches mit dem analogen dmpe-Komplexes geäußert (dmpe = Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PM<sub>2</sub>), für den

spektroskopische Befunde eine monomere Struktur nahelegen.<sup>[5]</sup> Tatsächlich ergab nun unsere röntgenstrukturanalytische Charakterisierung der Chloro- und Bromo-depe-Komplexe [FeClN<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> **1** bzw. [FeBrN<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> **2** monomere oktaedrische Strukturen mit *end-on* terminal gebundenem Distickstoff *trans* zum Halogenidliganden. Dies sind die ersten Röntgenstrukturanalysen von [FeXN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Komplexen mit X = Halogen. Entsprechende Strukturen mit X = H sind bekannt.<sup>[6]</sup>

Die Umsetzung von [FeX<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br)<sup>[7]</sup> mit N<sub>2</sub> in Methanol bei Raumtemperatur ergibt eine orangefarbene Lösung. Nach Zugabe von NaBPh<sub>4</sub> fallen Kristalle von [FeX(N<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (X = Cl **1**,<sup>[8]</sup> X = Br **2**<sup>[9]</sup>) aus. Im IR-Spektrum ist die N-N-Streckschwingung im typischen Bereich für Komplexe mit *end-on* koordiniertem N<sub>2</sub> (**1**:  $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2088 \text{ cm}^{-1}$ ; **2**:  $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2091 \text{ cm}^{-1}$ ; vgl.:  $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2090 \text{ cm}^{-1}$  in [FeHN<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> **3**<sup>[7]</sup>), jedoch bei tieferer Wellenzahl als in den analogen, strukturell nicht charakterisierten Komplexen [FeXN<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (X = Cl:  $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2105 \text{ cm}^{-1}$ , X = Br:  $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2107 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[10]</sup> Eine weitere Bande, die sich der Fe<sup>II</sup>-N<sub>2</sub>-Einheit zuordnen läßt, wird für **1** bei 513 cm<sup>-1</sup> und für **2** bei 509 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Es ist uns gelungen, von den Komplexen **1** und **2** Raman-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$  (30 K, 30 mW) zu erhalten. Dabei wurde  $\tilde{\nu}_{\text{NN}}$  bei 2088 cm<sup>-1</sup> (für **1**) bzw. 2090 cm<sup>-1</sup> (für **2**) gefunden. Entsprechend der zeitlichen Abnahme der NN-Bande wird eine rasche Zersetzung der Substanzen bei Laserbestrahlung beobachtet.

Sowohl **1** (Abb. 1a, b) als auch **2** wurden in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen Mößbauer-spektroskopisch vermessen (Tabelle 1). Das Spektrum von **1**

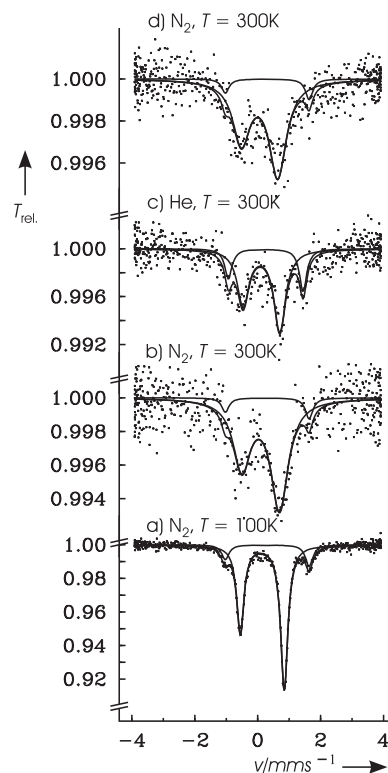


Abb. 1. Mößbauer-Spektren von **1** in N<sub>2</sub>- und He-Atmosphäre. T<sub>rel</sub>: relative Transmission.

[\*] Dr. habil. F. Tuczek, Dipl.-Chem. B. E. Wiesler, Dipl.-Chem. N. Lehnert  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
 Staudingerweg 9, D-55099 Mainz  
 Fax: (+49) 6131-39-2990  
 E-mail: Tuczek@iacgu7.chemie.uni-mainz.de  
 Dr. J. Neuhausen, Prof. Dr. W. Tremel  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
 Becherweg 24, D-55099 Mainz

[\*\*] Wir danken S. Stauf für die Diffraktometermessungen, Prof. Dr. P. Güthlich für die Bereitstellung der Mößbauer-Apparatur sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Tu58-04/2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.