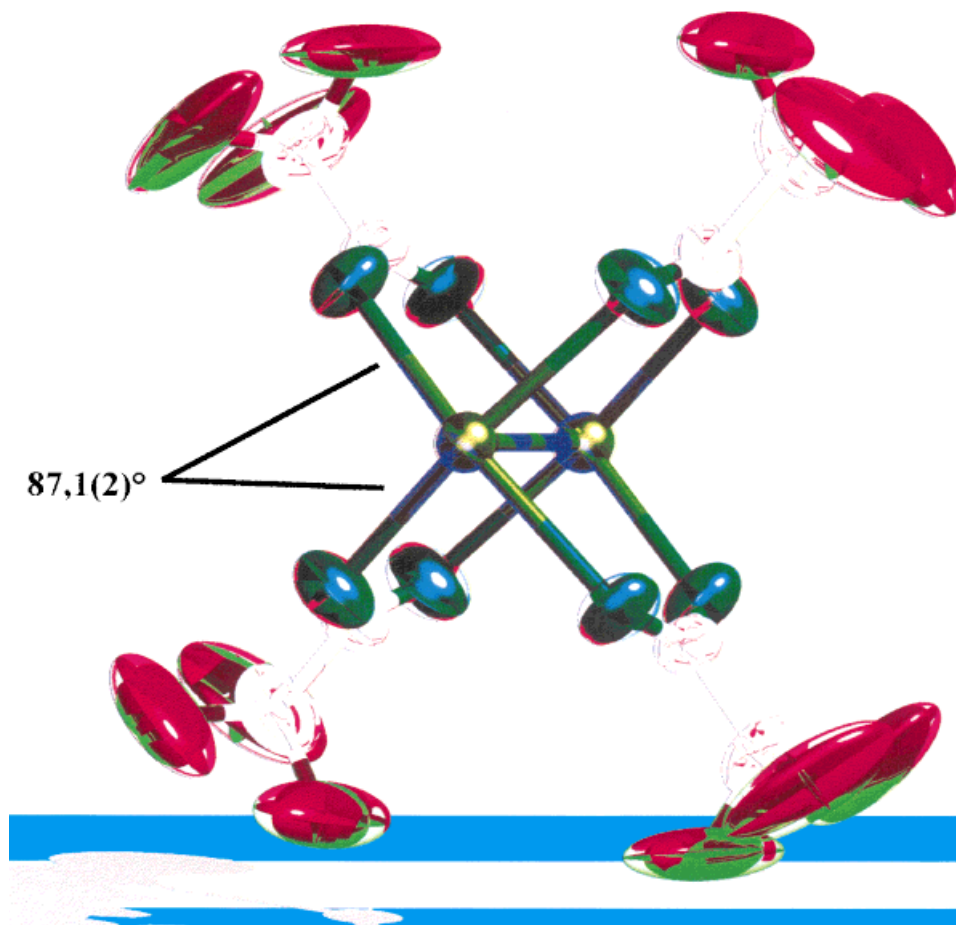
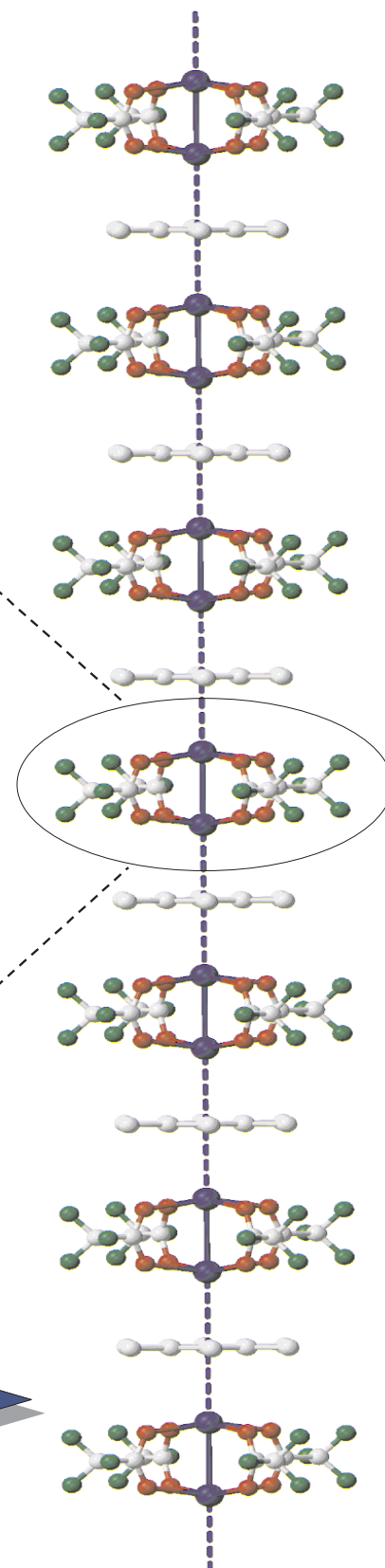


Koordinationsfigur der Dimetalleinheiten im Bismut(II)-trifluoracetat-Molekül:
der Packungsdruck auf die Angedeutete Peripherie führt im Kristall zur angegebenen Abweichung von der idealen tetragonal-prismatischen Anordnung.



$[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{18}$:
ein lineares π -Koordinations-Copolymer einer
Hauptgruppenelementverbindung mit
Hexamethylbenzol.



Weitere Informationen zu diesem Aren-Addukt des ersten reduzierten
Hauptgruppenelementcarboxylats finden Sie auf den folgenden Seiten.

[Bi₂(O₂CCF₃)₄] · C₆Me₆ – ein Aren-Addukt eines reduzierten Hauptgruppenelementcarboxylats mit Schaufelradstruktur**

Walter Frank,* Vera Reiland und Guido J. Reiß

Professor Otto J. Scherer zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Entwicklung von Bindungsmodellen für Systeme mit isolierten Metall-Metall-Bindungen haben die Übergangsmetallkomplexe mit tetragonal-prismatischer Koordinationsgeometrie und unter diesen vor allem die Übergangsmetallcarboxylate mit „Schaufelradstruktur“ eine herausragende Rolle gespielt.^[1] Bemerkenswerterweise konnte den vielen Verbindungen dieser Klasse bis heute keine entsprechende Hauptgruppenelementverbindung gegenübergestellt werden. Ganz allgemein wurden Element-Element-Bindungen überbrückende Carboxylatliganden bei Verbindungen mit häufig vorkommenden Elementen nur vereinzelt nachgewiesen: B₃H₆(O₂CR),^[2a] Ga₂(CH(SiMe₃)₂)(O₂CR)₂^[2b] und Ph₄Sn₂(O₂CR).^[2c] Bei unseren Arbeiten zur Chemie und Struktur des Bismut(III)-trifluoracetats und dessen π -Arenkomplexen isolierten wir vor kurzem die Verbindung **1**, die das erste reduzierte Hauptgruppenelementcarboxylat als Bestandteil eines Stapelverbandes mit Hexamethylbenzol enthält.

[Bi₂(O₂CCF₃)₄] · C₆Me₆ **1**

Dunkelrote Kristalle von **1** bilden sich auf noch ungeklärtem Weg bei der Thermolyse von Bismut(III)-trifluoracetat^[3] in Gegenwart von Hexamethylbenzol im geschlossenen Rohr. Die an Luft längere Zeit ohne Zersetzung handhabbare Verbindung wurde elementaranalytisch, massenspektrometrisch und kristallstrukturanalytisch^[4] charakterisiert. Sie ist weder in Arenen noch in Donor-Lösungsmitteln nennenswert löslich. Im Massenspektrum (Elektronenstoßionisation) stammt das Signal mit der höchsten Masse vom Molekülion von [Bi₂(O₂CCF₃)₄]. Weiteren Signalen zufolge treten als Fragmente alle Glieder der Reihe [Bi₂(O₂CCF₃)_n]⁺ mit $n = 3 - 0$ und trotz der Verklammerung der Bi-Atome im Komplex auch die der Reihe [Bi(O₂CCF₃)_n]⁺ mit $n = 2 - 0$ auf.

Unter den hier beschriebenen Bedingungen kristallisiert **1** in der monoklinen Raumgruppe *C2/m*. Im Kristall sind entlang [010] Bi₂(O₂CCF₃)₄- und C₆Me₆-Moleküle aufgereiht (Abb. 1),^[5] wobei sowohl das reduzierte Carboxylat als auch das beidseitig η^6 -verbrückende Hexamethylbenzol 2/*m*-Symmetrie aufweisen. Der Abstand des Metallatoms von der Ebene des Arens ist mit 3.053(2) Å geringfügig kleiner als in [Me₆C₆(BiCl₃)₂]^[6a] (3.07 Å) und deutlich größer als im kationischen Komplex [Me₆C₆BiCl₂][AlCl₄] (2.62 Å).^[6b] Der Bi-Bi-Abstand ist in **1** mit 2.947(1) Å deutlich kleiner als in

(Me₃Si)₄Bi₂ (3.035(3) Å),^[7a] 2,2',5,5'-Tetramethyldibismol (2.9905(5) Å)^[7b] und den drei strukturell charakterisierten Ph₄Bi₂-Modifikationen (2.984(2)–2.990(2) Å).^[7c-e] Er ist nur knapp 5 % größer als in Tbt₂Bi₂ (Tbt = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl) (2.8206(8) Å),^[8] das kürzlich als Verbindung mit Bi-Bi-Doppelbindung beschrieben wurde. Die Bi-O-Abstände liegen mit 2.387(6) und 2.417(7) Å im Bereich der kürzeren Bi-O-Abstände von Bi(O₂CCF₃)₃ · HO₂CCF₃,^[3b] bei dem die Bi-O-Abstände zwischen 2.26(3) und 2.91(3) Å liegen. Sieht man das Ringzentrum des Arens als Koordinationsstelle an, so ergibt sich für die Bismutatome eine oktaedrische Koordination, deren Verzerrung eine direkte Folge der unzureichenden Spannweite der Liganden ist. Eine im Sinne eines stereochemisch aktiven einsamen Elektronenpaares deutbare Lücke weist die Koordinationssphäre des Bi-Atoms nicht auf (Abb. 2), eine bei Bismutkomplexen mit koordinierten O-Atomen ausgesprochen seltene Situation.^[9]

Neben den beschriebenen roten Nadeln erhielten wir bei einer anderen Reaktionstemperatur orangefarbene Plättchen

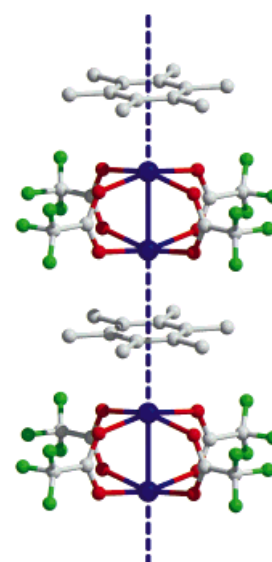


Abb. 1. Ausschnitt aus dem eindimensionalen unendlichen Verbund von Bismut(III)-trifluoracetat- und Hexamethylbenzol-Molekülen in Kristallen von **1**; Bi-Atome sind blau, F-Atome grün, O-Atome rot und C-Atome grau dargestellt. Die charakteristischen „Achsenabschnitte“ Bi-Bi und Bi-Aren_{zentrum} sind mit 2.9466(11) bzw. 3.053(2) Å ähnlich lang. Die Abstände zwischen dem Bi-Atom und den drei kristallographisch unabhängigen Ring-C-Atomen betragen 3.354(4), 3.357(4) und 3.358(3) Å.

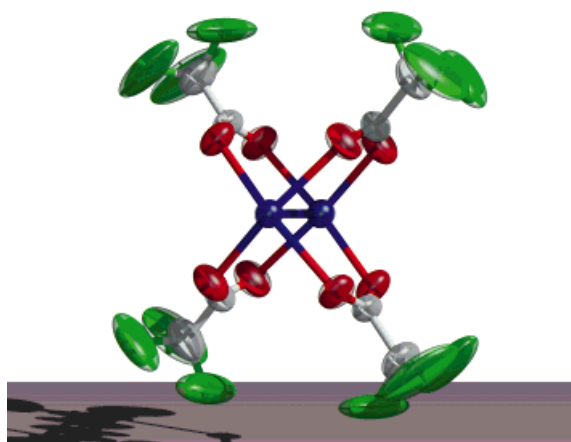


Abb. 2. Struktur des *C*_{2h}-symmetrischen Bi₂(O₂CCF₃)₄-Moleküls (Schwingelellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben; Farbkodierung wie bei Abb. 1). Die CF₃-Gruppen weisen im Kristall eine hohe Beweglichkeit auf.

[*] Prof. Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. V. Reiland, Dr. G. J. Reiß
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern
Fax: (+49) 631-205-2187
E-mail: wfrank@rhrk.uni-kl.de

[**] Schwermetall- π -Komplexe, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 13. Mitteilung: W. Frank, V. Reiland, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.

einer weiteren Modifikation von **1**. Darüber hinaus wandelt sich die rote Phase bei tiefer Temperatur langsam in eine gelbe um. Untersuchungen zu den Phasenverhältnissen sind deshalb ebenso im Gang wie Bemühungen, den Verlauf der Bildungsreaktion von **1** aufzuklären.

Experimentelles

catena-Poly[[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa O, \kappa O'$)dibismut(*Bi*-*Bi*)]- μ - η^6 -hexamethylbenzol] **1**: Ein Gemisch aus 0.010 g (0.18 mmol) $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ ^[3b] und 0.020 g (0.12 mmol) frisch sublimiertem Hexamethylbenzol wird in einer Duran-Glasampulle in einem Aluminiumblockofen auf 100 °C erhitzt. Zunächst in Form hellgelber Plättchen an der Glaswand wachsendes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5 \text{C}_{12}\text{H}_{18}$ verschwindet in mehreren Wochen, während dunkelrote, nadelige Kristalle von **1** wachsen (isoliert 0.019 g, 20.5 %; es verbleibt ein gelblichgrauer Rückstand). Elementaranalyse ($M_r = 1032.30$): ber. (gef.): C 23.1 (22.1), H 1.7 (1.8) %; MS (EI, 70 eV, 1.0 mA, $T(\text{Ionenquelle}) = 220^\circ\text{C}$): m/z (%): 870 (9) [$(1 - \text{C}_{12}\text{H}_{18})^+$], 757 (24) [$(\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3)^+$], 644 (7) [$(\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2)^+$], 531 (6) [$(\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3))^+$], 435 (8) [$(\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2)^+$], 418 (6) [Bi_2^+], 322 (19) [$(\text{BiO}_2\text{CCF}_3)^+$], 209 (50) [Bi^+], 162 (57) [$\text{C}_{12}\text{H}_{18}^+$], 147 (100) [$\text{C}_{11}\text{H}_{15}^+$].

Eingegangen am 22. Juni 1998 [Z12017]

Stichwörter: Arenkomplexe • Bismut • Carboxylatkomplexe • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Stapelwechselwirkungen

- [1] a) F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., University Press, Oxford, **1992**; b) F. A. Cotton, R. A. Walton, *Struct. Bonding* **1985**, 62, 1; c) F. A. Cotton, M. H. Chisholm, *Chem. Eng. News* **1982**, 60, 40; d) F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12, 35; e) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 1.
- [2] a) H. Binder, B. Brellochs, B. Frei, A. Simon, B. Hettich, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1049; b) W. Uhl, I. Hahn, H. Reuter, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1425; c) S. Adams, M. Dräger, B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 186.
- [3] a) P. V. Radheshwar, R. Dev, G. H. Cady, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 3913. b) G. J. Reiß, W. Frank, J. Schneider, *Main Group Metal Chem.* **1995**, 18, 287.
- [4] $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Bi}_2\text{F}_{12}\text{O}_8$, $M_r = 1032.30$; Kristallabmessungen: $0.02 \times 0.02 \times 0.1 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 19.963(4)$, $b = 9.053(2)$, $c = 9.040(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.22(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1542.7(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 2.222 \text{ Mg m}^{-3}$, $T = -10 \pm 1^\circ\text{C}$, $2\theta_{\text{max}} = 52.1^\circ$, STOE-IPDS, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 5558 gemessene, 1397 unabhängige und 1321 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, LP-Korrektur ($\mu = 11.50 \text{ mm}^{-1}$), Patterson-Methode und ΔF -Synthese, Minimierung von $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0599 P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, 114 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0367$, $wR_2 = 0.0850$; max./min. Restelektronendichte $+1.18/-1.37 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102011“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)
- [5] Die Abbildungen in dieser Arbeit wurden auf Basis von ORTEX-Bildern (P. McArdle, *J. Appl. Cryst.* **1995**, 28, 65) mit den Programmen RASTEP und RENDER (E. A. Merritt, D. J. Bacon, *Meth. Enzymol.* **1997**, 277, 505) erstellt.
- [6] a) A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 757; b) W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 74.
- [7] a) O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42; b) A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, D. B. Puranik, A. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, 11, 2743; c) F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 507;

d) F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365; e) K. H. Whitmire, J. M. Cassidy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 917.

[8] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, *Science* **1997**, 277, 78.

[9] W. Frank, G. J. Reiß, J. Schneider, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2416.

Kooperative Wasserstoffbrückenbindungen und Enzymkatalyse**

Hong Guo* und Dennis R. Salahub*

Das Verständnis der strukturellen Grundlagen für die Stabilisierung von Übergangszuständen in enzymkatalysierten Reaktionen ist von großer Bedeutung, denn es würde bei der Verbesserung von bekannten und der Entwicklung von neuen Enzymen helfen.^[1, 2] Wichtige Merkmale der aktiven Zentren von Enzymen wurden durch hochauflösende Röntgenstrukturanalysen bestimmt.^[3, 4] Die Identifizierung der für die Katalyse entscheidenden Faktoren erwies sich wegen der Komplexität der Wechselwirkungen, die die zugrundeliegenden Mechanismen verschleiern, als schwierig.^[5, 6] Dies ist z. B. der Fall bei der Stabilisierung eines Übergangszustands unter Beteiligung von α -Helices. Obwohl die Fähigkeit der Helices, negativ geladene Zwischenprodukte und Übergangszustände zu stabilisieren, bekannt ist,^[2, 3, 7] ist die Ursache für diese Ladungsstabilisierung noch ungeklärt.^[3, 5]

Wir berichten hier über Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen, nach denen ein starker kooperativer Effekt durch die Wechselwirkung eines Anions mit einem Netz aus Peptid-Wasserstoffbrückenbindungen direkt oder über einen Imidazolyl(Im)-Rest induziert wird. Den Hauptbeitrag zu dieser Kooperativität liefern nichtadditive Mehrkörpereffekte, die sich nicht durch die Paarwechselwirkungen des geladenen Liganden mit den beteiligten Peptideinheiten beschreiben lassen und die im engen Zusammenhang mit dem Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen stehen. Die Zunahme dieses kooperativen Effekts beim Übergang vom neutralen zum negativ geladenen Liganden ist groß genug, um einen wichtigen Beitrag zur Katalyse leisten zu können, indem die Bildung der Ladung während der enzymkatalysierten Reaktion stabilisiert wird. Der hier vorgeschlagene Mechanismus beruht auf dieser Verstärkung kooperativer Wasserstoffbrückenbindungen und liefert eine plausible Interpretation sowohl für das häufige Auftreten von Helices in den aktiven Zentren von Enzymen^[3] und Phosphat- sowie

[*] Dr. H. Guo, Prof. D. R. Salahub
Centre de Recherche en Calcul Appliqué
5160, boul. Décarie, bureau 400, Montréal, Québec, H3X 2H9 (Kanada) und
Département de chimie, Université de Montréal
C.P. 6128 Succursale centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Kanada)
Fax: (+1) 514-343-2468
E-mail: Dennis.Salahub@Umontreal.ca

[**] Diese Arbeit wurde von Biosym Technologies und vom Astra Research Centre, Montreal, unterstützt.