

# Synthese und Struktur zweikerniger Kupfer(II)-Komplexe eines neuen Hexaaza-Makrocyclus mit verbrückenden Oxalat- und Acetat-Ionen

Sabine Warzeska und Roland Krämer\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster, Germany

Eingegangen am 14. September 1994

**Key Words:** Polyazamacrocycles / Dinucleating ligands / Copper complexes / Oxalate complexes

## Synthesis and Structure of Dinuclear Copper(II) Complexes of a Novel Hexaaza Macrocycle Containing Bridging Oxalate and Acetate Ions

Non-template Schiff base [2 + 2] condensation of pyridine-2,6-dicarbaldehyde with 1,4-diamino-2-butyne yields the hexaazamacrocyclic ligand **1**, which is converted to **2** by NaBH<sub>4</sub> reduction of the imino groups. Two dinuclear copper(II) complexes of **2** containing oxalate and acetate ions, [(2)Cu<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**) and [(2)Cu<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2.25</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub> (**4**), were characterized by X-ray crystallography.

The oxalate ligand in **3** forms a (μ-η<sup>4</sup>:η<sup>4</sup>) bridge between the copper atoms. Compound **4** contains a *syn-anti*-bridging acetate ion. The Cu–Cu distances are 5.315 Å in **3** and 4.746 Å in **4**, respectively. Oxalate can be separated from other carboxylates in aqueous solution by selective binding to the [(2)Cu<sub>2</sub>] unit and precipitation of **3**.

Zweikernige Übergangsmetallkomplexe makrocyclischer Liganden, deren Metall-Ionen koordinativ noch nicht abgesättigt sind, können verbrückende Substrate einschließen und sind daher als synthetische Rezeptoren und als Modellsysteme für die Bindung und Aktivierung von Substraten durch zweikernige Zentren von Metalloproteinen von Interesse. Durch Variation des makrocyclischen Grundgerüsts und durch geeignete Wahl der Metall-Ionen ist es möglich, die Komplexe den sterischen und elektronischen Bedürfnissen eines Substratmoleküls anzupassen und die Substratselektivität zu steuern. Die allgemeinen Ideen, die dem Design solcher Systeme zugrundeliegen, wurden von Lehn formuliert<sup>[1]</sup>. Aus elektrostatischen Gründen ist die Bindung verbrückender Anionen besonders günstig. Potentiometrische Studien haben gezeigt, daß beispielsweise zweikernige, makrocyclische Kupfer(II)-Komplexe in wässriger Lösung eine viel höhere Affinität zu Halogenid-Ionen haben als vergleichbare einkernige Komplexe oder freie Kupfer(II)-Ionen<sup>[2]</sup>. Wie ein eingeschlossenes Substrat an die beiden Metall-Ionen koordiniert ist, läßt sich oft nur durch Kristallstrukturanalyse genau klären. Röntgenographisch charakterisiert wurden makrocyclische Komplexe mit Azid<sup>[3]</sup>, Cyanid<sup>[4]</sup>, Cyanat<sup>[5]</sup>, Thiocyanat<sup>[6]</sup>, Imidazolat<sup>[7]</sup>, Nitrit<sup>[8]</sup>, Acetat<sup>[8]</sup>, Halogeniden<sup>[8]</sup>, Hydroxid<sup>[9]</sup> und Alkoxiden<sup>[6b,10]</sup> als verbrückenden Anionen. Daß auch natürlich vorkommende, makrocyclische Peptide zweikernige Komplexe mit verbrückenden Anionen bilden, belegt die Kristallstruktur des carbonatverbrückten Dikupfer(II)-Komplexes von Ascidiacylamid<sup>[11]</sup>. Dieses Peptid wurde aus Tunikaten isoliert und könnte beim in-vivo-Transport von Carbonat eine Rolle spielen.

Im folgenden beschreiben wir die Synthese des Hexaaza-Makrocyclus **2** und die Kristallstrukturen zweikerniger

Kupfer-Komplexe dieses Liganden mit eingeschlossenen Oxalat- und Acetat-Ionen.

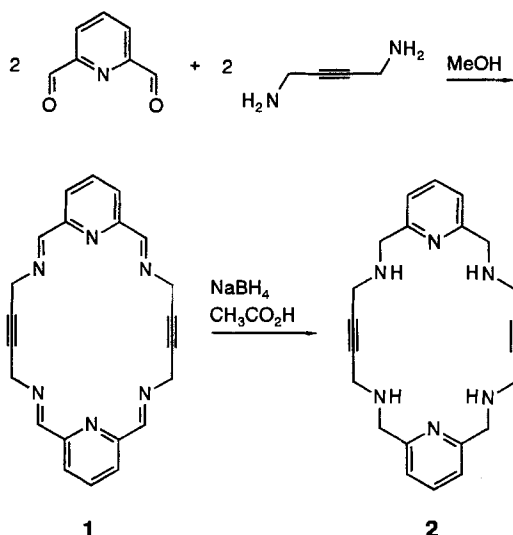
## Ergebnisse und Diskussion

### Synthesen

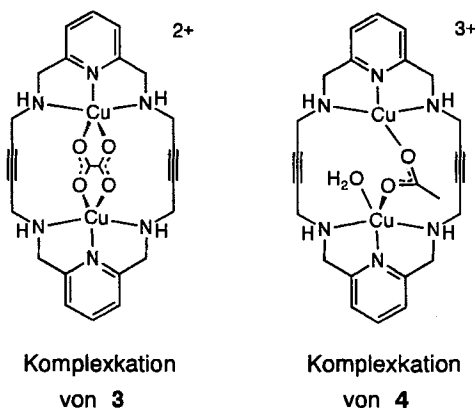
Durch templatfreie [2 + 2]-Schiffbase-Kondensation von Pyridin-2,6-dialdehyd und 1,4-Diamino-2-butyne in Methanol war der Makrocyclus **1** leicht zugänglich. Die Reduktion der Iminogruppen von **1** mit Natriumborhydrid in Eisessig ergab **2** in 74% Gesamtausbeute. **2** ist aus zwei 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin-Einheiten aufgebaut, die durch zwei starre CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>-Spacer verbunden sind. Einige ditope Liganden dieses Typs, in denen zwei 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin-Einheiten jedoch durch flexiblere (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (*n* = 4, 5)- und CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (X = O, NH)-Spacergruppen verknüpft sind, wurden bereits beschrieben<sup>[12]</sup>.

**1** und **2** wurden durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Mikroanalyse charakterisiert.

Durch Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und einem Äquivalent Natriumoxalat wurde eine tiefblaue Lösung erhalten, aus der mit NaBPh<sub>4</sub> das Komplexsalz [(2)Cu<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**) ausgefällt werden konnte. Die ν(NH)-Infrarotbande des Liganden verschiebt sich infolge der Metallkoordination an die 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin-Einheit von 3347 nach 3222 cm<sup>-1</sup>. Eine intensive Bande bei 1653 cm<sup>-1</sup> deutet auf die Gegenwart einer Cu(II)(μ-η<sup>4</sup>:η<sup>4</sup>-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cu(II)-Struktureinheit hin. Die ν(C=O)-Banden anderer oxalatverbrückter Kupfer(II)-Komplexe mit N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>- und N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Koordinatoren erscheinen bei ähnlichen Wellenzahlen<sup>[13]</sup>. Die Existenz zweikerniger, makrocyclischer Kupfer(II)- und Cobalt(II)-Komplexe mit verbrückenden Oxalat-Ionen in Lösung wurde auf der Basis potentiometrischer Titrations postuliert<sup>[14]</sup>.



Aus einer Lösung von **2**, 2 Äquivalenten  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Natriumacetat in Methanol/ $\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert nach Zusatz von  $\text{NaPF}_6$  und langsamem Verdunsten des Methanols bei Raumtemperatur ein blaues Komplexsalz der Zusammensetzung  $[(2)\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_{2.25}(\text{NO}_3)_{0.75}$  (**4**) aus. Die  $\nu(\text{NH})$ -Infrarotbande von **4** liegt bei  $3279\text{ cm}^{-1}$ .

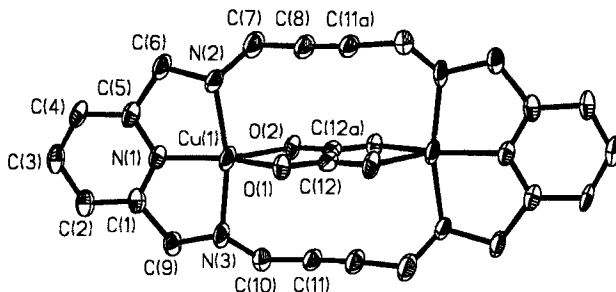


#### Kristallstrukturanalyse von **3**

Blaue Einkristalle von  $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden aus einer Lösung des Komplexes in einem DMSO-Wasser-Acetonitril-Gemisch nach Verdunsten des Acetonitrils bei Raumtemperatur erhalten. Das Komplexkation  $[(2)\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$  (Abb. 1) ist kristallographisch bedingt zentrosymmetrisch. Die Kupfer(II)-Ionen sind jeweils von drei Stickstoff-Atomen

des Liganden und zwei Oxalat-Sauerstoff-Atomen koordiniert.

Abb. 1. Ellipsoid-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des Komplexkations von **3**<sup>[a]</sup>



<sup>[a]</sup> Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–N1 1.911(3), Cu1–N2 2.071(4), Cu1–N3 2.065(4), Cu1–O1 1.998(3), Cu1–O2 2.115(3); O1–Cu1–O2 82.5(1), N1–Cu1–N2 83.1(1), N1–Cu1–N3 83.8(1), N2–Cu1–N3 166.0(1), N1–Cu1–O1 148.2(1).

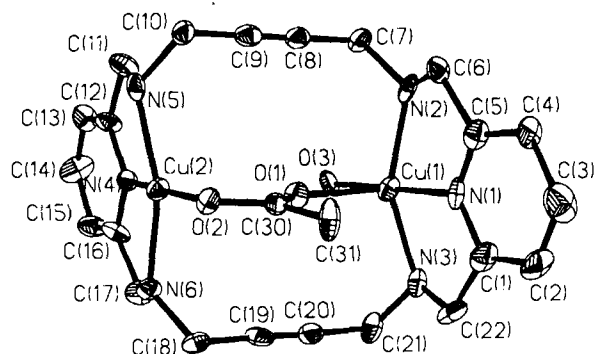
Einer Analyse der Koordinationsgeometrie nach Addison und Reedijk<sup>[15]</sup> zufolge ergibt sich für **3** der geometrische Parameter  $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ = 0.30$  mit den Winkeln  $\alpha$  ( $\text{N1–Cu1–O1}$ ) =  $148.2^\circ$  und  $\beta$  ( $\text{N3–Cu1–N2}$ ) =  $166.0^\circ$ . Den Grenzfällen einer ideal quadratisch-pyramidalen und ideal trigonal-bipyramidalen Geometrie entsprechen die Werte  $\tau = 0$  bzw.  $\tau = 1$ . In **3** liegt demnach eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Koordination der Kupferatome vor mit den Donoratomen N1, N2, N3 und O1 in der Koordinationsebene und O2 in der apikalen Position. Die Bindung Cu1–O2 ist mit 2.115 Å etwas länger als Cu1–O1 (1.998 Å). Die Cu–N-Abstände und N–Cu–N-Winkel von **3** sind den entsprechenden Bindungsparametern von  $[\text{Cu}(\text{bamp})(\text{Cl})](\text{ClO}_4)$  [bamp = 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin] sehr ähnlich<sup>[16]</sup>.

Der Cu–Cu-Abstand in **3** beträgt 5.315 Å und ist mit den für  $[(\text{Et}_5\text{dien})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{Et}_5\text{dien} = N,N',N'',N'''\text{-Pentaethyldiethylenetriamin}$ ) und  $[(\text{Me}_4\text{en})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{Me}_4\text{en} = N,N',N'',N'''\text{-Tetramethylethylenediamin}$ ) gefundenen Metall–Metall-Abständen von 5.457 Å und 5.232 Å vergleichbar<sup>[17]</sup>. In diesen Komplexen werden jeweils zwei voneinander unabhängige  $[(\text{Et}_5\text{dien})\text{Cu}]$ - bzw.  $[(\text{Me}_4\text{en})(\text{OH}_2)\text{Cu}]$ -Einheiten mit verzerrt quadratisch-pyramidal koordinierten Kupfer-Ionen durch den Oxalat-Liganden verbrückt.

Das van-der-Waals-Modell von **3** (Abb. 3) veranschaulicht die komplementäre Struktur von Oxalat und  $[(2)\text{Cu}_2]$ -Komplexfragment und zeigt, daß das planare Oxalat-Ion ziemlich genau in den etwa 5.7 Å breiten Spalt zwischen den  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ -Spacern paßt.

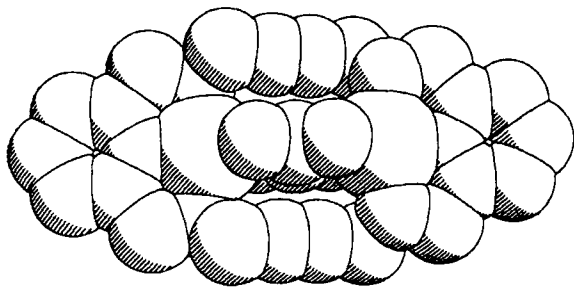
#### Kristallstrukturanalyse von **4**

Blaue Kristalle von  $[(2)\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_{2.25}(\text{NO}_3)_{0.75}$  (**4**) wurden aus Methanol/Wasser erhalten. Die orthorhombische Elementarzelle enthält 4 Komplexkationen  $[(2)\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)(\text{OH}_2)]^{3+}$  und 8  $\text{PF}_6^-$ -Ionen. Die verbleibenden 4 Anionenplätze der Zelle sind statistisch mit drei Nitrat-Ionen und einem Hexafluorophosphat-Ion be-

Abb. 2. Ellipsoidplot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des Komplexations von **4**<sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–N1 1.93(1), Cu1–N2 2.08(1), Cu1–N3 2.05(1), Cu1–O1 2.310(8), Cu1–O3 1.960(9), Cu2–N4 1.91(1), Cu2–N5 2.04(1), Cu2–N6 2.06(1), Cu2–O2 1.95(1); N1–Cu1–N2 81.0(5), N1–Cu1–N3 81.7(5), N2–Cu1–O3 97.7(4), N3–Cu1–O3 98.8(4), N2–Cu1–N3 152.6(4), N1–Cu1–O3 177.6(4), N4–Cu2–N5 82.4(5), N4–Cu2–N6 82.3(4), N5–Cu2–O2 99.8(4), N6–Cu2–O2 97.2(4), N5–Cu2–N6 160.0(5), N4–Cu2–O2 171.3(4).

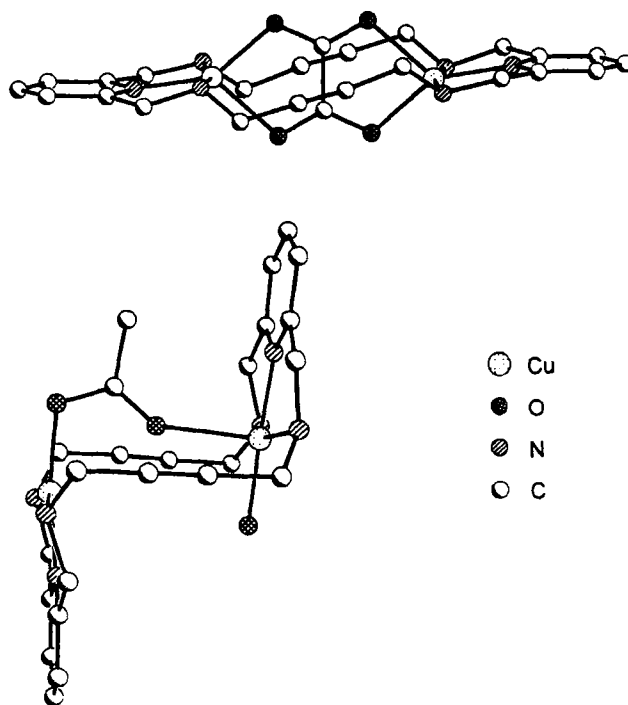
setzt. Das Komplexation enthält zwei Kupfer(II)-Ionen in unterschiedlicher koordinativer Umgebung (Abb. 2). Für das fünffach-koordinierte Cu1 ergibt sich mit den Winkeln  $\beta$  (N1–Cu1–O3) = 177.6° und  $\alpha$  (N2–Cu1–N3) = 152.6° der geometrische Parameter  $\tau = 0.42$ . Es liegt also eine Zwischenform der beiden Grenzfälle mit idealer  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$ -Symmetrie vor. Cu1 bildet 4 koordinative Bindungen normaler Länge zu N1, N2, N3 und dem Wassermolekül (O3) sowie eine lange Bindung (2.31 Å) zum Acetat-Sauerstoffatom O1 aus.

Abb. 3. van-der-Waals-Modell des Komplexations von **3**

Cu2 ist in erster Näherung verzerrt quadratisch planar von N4, N5, N6 und dem Acetat-Sauerstoffatom O2 koordiniert. Zusätzlich wird eine sehr lange, apikale Bindung zum Sauerstoff-Atom (2.50 Å) oder Fluor-Atom (2.74 Å) eines Anions auf einer partiell mit Nitrat bzw. Hexafluorophosphat besetzten Position ausgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde dieses Anion nicht in die Koordinationssphäre miteinbezogen.

Der Acetatligand bildet eine *syn-anti*-Brücke zwischen den Kupfer-Atomen mit den Bindungswinkeln Cu1–O1(*anti*)–C30 = 143.6° und Cu2–O2(*syn*)–C30 = 111.5°. Der Metall–Metall-Abstand beträgt 4.746 Å. Eine vergleichbare *syn-anti*-Acetatbrücke liegt im makrocyclischen Komplex [(taec)Cu<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [taec =

*N,N',N'',N'''*-Tetrakis(2-aminoethyl)-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecan] vor<sup>[8]</sup>. Der Abstand zwischen den verzerrt quadratisch-pyramidal koordinierten Kupferzentren beträgt in diesem Komplex 4.758 Å. Ein zweikerniger Kupfer(II)-Komplex des Makrocyclus 1,4,7,13,16,19-Hexaaza-10,22-dioxacyclotetracosan mit *syn-anti*-verbrückenden Acetatliganden wurde ebenfalls beschrieben<sup>[9a]</sup>. Hier sind die Metallatome jedoch intermolekular verbrückt, so daß eine polymere Struktur entsteht. Der Abstand zwischen den CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>-Spacern in **4** beträgt 6.05 Å. Im Gegensatz zum Oxalat-Liganden in **3** ist der Acetat-Ligand nicht genau zwischen den Alkin-Spacern lokalisiert (Abb. 4).

Abb. 4. Konformation der Komplexationen von **3** (oben) und **4** (unten) im Kristall

Das [(2)Cu<sub>2</sub>]-Fragment enthält mit den aliphatischen Stickstoff-Atomen 4 Chiralitätszentren, und theoretisch ist die Bildung von 5 Diastereoisomeren möglich. Die Komplexationen von **3** und **4** liegen jedoch beide als achirale *RRSS*-Isomere vor. Abb. 4 macht deutlich, daß die [(2)Cu<sub>2</sub>]-Einheit trotz der starren CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>-Spacer zwischen den [{2,6-Bis(aminomethyl)pyridin}]Cu-Einheiten noch flexibel genug ist, um ihre Konformation der Struktur des Substrats in gewissen Grenzen anzupassen.

#### Selektive Abtrennung des Oxalat-Ions von anderen Carboxylat-Ionen in wäßriger Lösung

Aufgrund der komplementären Struktur von [(2)Cu]<sup>4+</sup>-Komplexfragment und Oxalat war eine selektive Bindung dieses Substrats in Gegenwart anderer chelatbildender Carboxylate zu erwarten. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde eine wäßrige Lösung von **2** und 2 Äquivalenten Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei pH = 8.0 mit einem „Anionen-Cocktail“, der neben Oxalat auch Acetat, Tartrat, Citrat und Glycin in äquimolarer Menge enthielt, umgesetzt. Nach Zusatz von

Tetraphenylborat fiel aus dieser Lösung **3** in 83% Ausbeute aus. In vergleichbarer Ausbeute erhielten wir **3** aus einer Lösung von **2**, 2 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Oxalat. Durch Bindung an die [(2)Cu<sub>2</sub>]-Einheit und anschließende Fällung des Komplexkations [(2)Cu<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup> als Tetraphenylborat läßt sich Oxalat also selektiv von anderen Carboxylaten abtrennen. Eine selektive Fällung von Oxalat durch Versetzen der oben beschriebenen Anionen-Mischung mit Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist dagegen nicht möglich. Man erhält eine klare Lösung, obwohl beim Zusammengeben von reinem Natriumoxalat und Kupfernitrat sofort Kupferoxalat ausfällt.

Die Kristallstrukturen der Komplexe **3** und **4** geben einen Einblick in Struktur-Selektivitäts-Beziehungen bei der Bindung von Anionen an die [(2)Cu<sub>2</sub>]-Einheit. Durch die CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>-Spacer wird der Abstand der Metall-Ionen auf etwa 5 Å fixiert, wodurch die Aufnahme dreiatomig verbrückender Substrate begünstigt ist. Auch der Einbau zweiatomig verbrückender Substrate läßt sich an Molekülmodellen nachvollziehen, während die Bildung einatomiger Brücken (z.B. μ-OH<sup>-</sup>) aus sterischen Gründen praktisch auszuschließen ist. Die Alkylspacer begrenzen außerdem einen ca. 5.9 Å breiten Spalt, der nur den Einschluß planarer Substrate zuläßt. Die Anwendung zweikerniger Metallkomplexe von **2** und dessen Derivaten zur selektiven Extraktion von Anionen aus wäßriger Lösung und als Komponenten von anionenselektiven Chemosensoren<sup>[18]</sup> wird zur Zeit erprobt.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Frau M. Läge danken wir für die kristallographische Datensammlung.

## Experimenteller Teil

Pyridin-2,6-dicarbaldehyd<sup>[19]</sup> und 1,4-Diamino-2-butan<sup>[20]</sup> wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert. – IR: Perkin-Elmer 683. – <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 300, Restwasserstoff-Signale des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard. – UV/Vis: Shimadzu UV-PC-3100. – MS: Varian MAT 312. – Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. – Mikroanalysen: Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster.

**3,8,16,21,27,28-Hexaazatricyclo[21.3.1.1<sup>10,14</sup>]octacosal(27),2,8,10,12,14(28),15,21,23,25-decaen-5,18-diin (1):** Zu einer Lösung von 1.12 g (8.29 mmol) Pyridin-2,6-dialdehyd in 30 ml Methanol tropft man unter Rühren 697 mg (8.29 mmol) 1,4-Diamino-2-butan in 10 ml Methanol. Noch während des Zutropfens fällt ein voluminöser, weißer Niederschlag aus. Nach 15 min Rühren wird der Niederschlag abfiltriert und bei Raumtemp. 7 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.30 g (86%), Schmp. 190°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1651 cm<sup>-1</sup> s (C=N); eine C≡C-Bande wird nicht beobachtet. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.11 (s, 4H, N=CH), 8.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, py-H), 7.82 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, py-H), 4.80 (s, 8H, CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV), *m/z* (%): 366 (67) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub> (366.4): ber. C 72.12, H 4.95, N 22.93; gef. C 71.75, H 5.04, N 22.41.

**3,8,16,21,27,28-Hexaazatricyclo[21.3.1.1<sup>10,14</sup>]octacosal(27),10,12,14(28),23,25-hexaen-5,18-diin (2):** Unter Rühren werden 413 mg (10.9 mmol) Natriumborhydrid bei 5–10°C in 30 ml konz. Essigsäure portionsweise eingetragen. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen (Wasserbad) und gibt 250 mg (682 mmol) **1** in kleinen Portionen zu der Lösung. Dabei ist darauf zu achten, daß die jeweils zugesetzte Menge vollständig aufgelöst sein muß, bevor

die nächste Zugabe erfolgt. Die klare, schwach gelbe Reaktionslösung wird mit 150 ml Wasser verdünnt und unter Eiskühlung und Rühren mit festem Natriumhydroxid stark alkalisch gemacht. Nach einiger Zeit fällt ein weißer, faseriger Niederschlag aus. Die Suspension wird zweimal mit 150 ml Chloroform extrahiert, wobei sich der Niederschlag wieder auflöst. Die vereinigten organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält **2** als farblosen, faserigen Feststoff, der 5 h bei 50°C i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 220 mg (86%), Schmp. 182°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3347 cm<sup>-1</sup> m, 3302 w (NH); eine C≡C-Bande wird nicht beobachtet. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.57 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, py-H), 7.15 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, py-H), 3.95 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-py), 3.50 (s, 8H, C≡CCH<sub>2</sub>), 2.14 (s, 4H, NH). – MS (70 eV), *m/z* (%): 374 (14) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub> (374.5): ber. C 70.57, H 7.00, N 22.43; gef. C 70.40, H 7.27, N 21.74.

**[(2)Cu<sub>2</sub>(μ-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3):** 20 mg (0.053 mmol) **2** werden in einer Mischung aus 1.5 ml Methanol und 0.5 ml Wasser gelöst. Man gibt unter Rühren zunächst 25.8 mg (0.107 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in 1 ml Wasser und anschließend 7.1 mg (0.053 mmol) Natriumoxalat in 2 ml Wasser zu. Durch langsames Zutropfen einer Lösung von 37 mg (0.11 mmol) Natriumtetraphenylborat in 2 ml Wasser unter Rühren wird 3 · 2 H<sub>2</sub>O als hellblaues, mikrokristallines Pulver ausgefällt, abzentrifugiert und 15 h im Vakuum getrocknet. Ausb. 58 mg (87%). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3222 cm<sup>-1</sup> w (NH). – UV/Vis (>300 nm, DMSO):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 668 nm (2.33). – C<sub>72</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (1264.1): ber. C 68.41, H 5.58, N 6.65; gef. C 68.41, H 5.37, N 7.14.

**[(2)Cu<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2,25</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>0,75</sub> (4):** 50.0 mg (0.134 mmol) **2** werden in 4 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit 64.7 mg (0.268 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in 1 ml Wasser versetzt. Zu der tiefblauen Lösung gibt man zunächst 11.0 mg (0.134 mmol) Natriumacetat und anschließend 1 ml einer gesättigten, wäßrigen NaPF<sub>6</sub>-Lösung. Man läßt das Methanol bei Raumtemp. in einem offenen Gefäß verdunsten. Nach mehreren Tagen erhält man den Komplex [(2)Cu<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(μ-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2,25</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>0,75</sub> in Form tiefblauer Kristalle. Ausb. 56 mg (44%). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3626 cm<sup>-1</sup> w (H<sub>2</sub>O), 3279 s (NH), 1455 s (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 843 s, br. (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). – UV/Vis (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 216 nm (4.041), 258 (4.041), 660 (2.11). – C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>13,5</sub>N<sub>6,75</sub>O<sub>5,25</sub>P<sub>2,25</sub> (951.3): ber. C 30.30, H 3.28, N 9.93; gef. C 30.75, H 3.17, N 10.25.

**Selektive Abtrennung des Oxalat-Ions von anderen Carboxylat-Ionen durch Bindung an das [(2)Cu<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>-Fragment und Fällung als 3:** 74.8 mg (0.200 mmol) **2** werden in 15 ml Wasser bei 40°C gelöst. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 96.5 mg (0.400 mmol) Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat in 5 ml Wasser zu. Die tiefblaue Lösung wird in zwei 10 ml Fraktionen (A und B) aufgeteilt. Zu Fraktion A gibt man eine Lösung von 13.4 mg (0.100 mmol) Natriumoxalat in 25 ml Wasser und stellt den pH-Wert mit 0.1 M NaOH auf 8.0 ein. Durch Zutropfen von 75 mg (0.22 mmol) Natriumtetraphenylborat in 5 ml Wasser unter Rühren wird ein hellblaues, mikrokristallines Pulver ausgefällt. Das Pulver wird abzentrifugiert, mit 10 ml Wasser gewaschen, erneut zentrifugiert und 10 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 107 mg (85%). – Fraktion B wird mit 25 ml einer wäßrigen Lösung versetzt, die je 0.100 mmol Natriumoxalat, Natriumacetat (13.6 mg), Natriumcitrat (29.4 mg), Natriumtartrat (23.0 mg) und Glycin (7.5 mg) enthält. Nach Einstellung des pH-Werts auf 8.0 wird der Komplex wie für Fraktion A beschrieben isoliert. Ausb. 105 mg (83%). Die IR-Spektren der aus Fraktion A und Fraktion B gefällten Komplexe stimmen überein und entsprechen dem Spektrum von kristallinem 3 · 2 H<sub>2</sub>O. – Versetzt man dagegen 5 ml einer wäßrigen Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (40 mM) mit 1 ml einer Lösung

Tab. 1. Daten zu den Kristallstrukturanalysen<sup>[23]</sup>

	3	4
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>13.5</sub> <sup>-</sup> N <sub>6.75</sub> O <sub>5.25</sub> P <sub>2.25</sub>
Molmasse [g/mol]	1228.01	951.32
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a [pm]	1673.0(5)	1278.7(4)
b [pm]	1159.9(3)	1503.9(5)
c [pm]	1545.5(4)	1774.5(6)
β [°]	94.84(2)	
V [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2988.4(14)	3412.4(19)
Z	2	4
ρ (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.365	1.852
μ [Mo-Kα] [mm <sup>-1</sup> ]	0.77	1.47
Kristallgröße [mm]	0.28×0.24×0.17	0.1×0.12×0.22
Diffraktometer	Siemens P3	
Wellenlänge [Å]	0.71073 (Mo-Kα-Strahlung)	
Meßtemperatur [K]	170	170
Abtastmodus	ω-scan	
Abtastbreite [°]	1.2	
2θ-Bereich [°]	4-54	5-54
Indizes	0 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	0 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	6604	4117
Symmetrieunabhängige Reflexe	6389	4117
Beobachtete Reflexe mit I > 2σ(I)	3740	2365
Programme	SHELXS-86 <sup>[24]</sup> , SHELXL-93 <sup>[25]</sup>	
Absorptionskorrektur	keine	
Strukturverfeinerung	full matrix least squares	
Zur Verfeinerung benutzte Reflexe	6389	4117
Verfeinerte Parameter (Nicht H-Atome)	405	429
H-Atome	geometrisch positioniert mit fixiertem U <sub>iso</sub>	
R[a]	0.0673	0.0745
R <sub>w</sub> [b]	0.1594	0.1770
Restelektronendichten [e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	-1.141/0.906	-1.148/1.016

[a]  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ , - [b]  $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^{1/2}]^{1/2}$ ;  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0994 P)^2]$  für 3 bzw.  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1143 P)^2]$  für 4 mit  $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$ .

von Natriumoxalat, Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumtartrat und Glycin (jeweils 0.5 Äquivalente), so bildet sich bei pH = 8.0 kein Niederschlag. Bei Zugabe von reinem Natriumoxalat (0.5 Äquivalente in 1 ml H<sub>2</sub>O) fällt hellblaues Kupferoxalat der Zusammensetzung Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) · x H<sub>2</sub>O (x ≈ 1)<sup>[21]</sup> aus, das abzentrifugiert und 10 h i. Vak. getrocknet wird. Ausbeute 12 mg (71%).

**Kristallstrukturanalysen:** Einkristalle von 3 · 2 H<sub>2</sub>O wurden aus einer Lösung von 20 mg des Komplexes in DMSO, zu der unter Rühren 20 ml Acetonitril und 2 ml Wasser zugegeben wurden, erhalten. Nach Verdunsten des Acetonitrils bei Raumtemp. bildeten sich nach mehreren Tagen blaue Kristalle. Einkristalle von 4 wurden bei der Darstellung der Verbindung gewonnen. 4 wurde in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> als Inversionszwillings mit dem Flack-Parameter<sup>[22]</sup> x = 0.47(5) verfeinert. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen sind in Tab. 1 aufgeführt<sup>[23]</sup>.

[1] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2441.

- [2] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, B. Dietrich, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1588; S. Kida, I. Murase, C. Harada, L. Dai-zeng, M. Mikuriya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 2595; A. Evers, R. D. Hancock, I. Murase, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2160.
- [3] Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3381; M. G. B. Drew, M. McCann, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 481; J. Comarmond, P. Plumeré, J.-M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6330; Y. Agnus, R. Louis, J. P. Gisselbrecht, R. Weiss, *ibid.* **1984**, 106, 93.
- [4] Y. Agnus, J. P. Gisselbrecht, R. Louis, B. Metz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1494.
- [5] M. Mikuriya, S. Kida, I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1355.
- [6] [6a] S. M. Nelson, F. S. Esho, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 388. - [6b] M. G. B. Drew, F. S. Esho, A. Lavery, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 545.
- [7] M. G. B. Drew, M. McCann, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 481; P. K. Coughlin, J. C. Dewan, S. J. Lippard, E.-I. Watanabe, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 265; S. M. Nelson, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2461; C. A. Salata, M.-T. Youinou, C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9278; C. A. Salata, M.-T. Youinou, C. J. Burrows, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3454.
- [8] M. Mikuriya, S. Kida, I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1681.
- [9] [9a] P. K. Coughlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2328. - [9b] C. Bazzicaluppi, A. Bencini, A. Bianchi, V. Fusi, P. Paoletti, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 881.
- [10] M. G. B. Drew, P. C. Yates, F. S. Esho, J. Trocha-Grimshaw, A. Lavery, K. P. McKillop, S. M. Nelson, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2995.
- [11] A. L. van den Brenk, K. A. Byriel, D. P. Fairlie, L. R. Gahan, G. R. Hanson, C. J. Hawkins, A. Jones, C. H. L. Kennard, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3549.
- [12] M. W. Hosseini, J. Comarmond, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1066.
- [13] N. F. Curtis, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1584. N. F. Curtis, I. R. N. McCormick, T. N. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1537; K. Nonoyama, H. Ojima, K. Ohki, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 41, 155.
- [14] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8059.
- [15] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [16] P. Bonhôte, M. Ferigo, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, C49, 2102.
- [17] J. Sletten, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1983**, A 37, 569.
- [18] Die Konstruktion einer nitritselektiven Elektrode auf der Basis von Cobalt(III)-Corrin-Komplexen hat gezeigt, daß der Einsatz positiv geladener Metallkomplexe als anionenselektive Carrier in Membranen prinzipiell möglich ist: P. Schulthess, D. Ammann, B. Kräutler, C. Caderas, R. Stepánek, W. Simon, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1397.
- [19] N. W. Alcock, R. G. Kingston, P. Moore, C. Pierpont, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1937; M. Newcomb, J. M. Timko, D. W. Walba, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6392. L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-Chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart-New York, **1981**, S. 327.
- [20] A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 2, 1009.
- [21] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, **1961**, System-Nr. 60, S. 729.
- [22] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found Crystallogr.* **1983**, A39, 876; G. Bernardinelli, H. D. Flack, *ibid.* **1985**, A41, 500.
- [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401233 (für 3) und CSD-401234 (für 4), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1993**.