

Experimentelles

1: PhC≡CH (0.025 mL, 0.228 mmol) wird tropfenweise zu einer Lösung von [Au(NH₃)₂]BF₄ (0.065 g, 0.204 mmol) in wasserfreiem und entgastem Acetonitril (10 mL) gegeben. Die farblose Lösung wird 1 h gerührt. Nach etwa 10 min bildet sich ein weißer mikrokristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit Acetonitril (3 x 5 mL) gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet wird. Ausbeute 94%; Elementaranalyse für C₆H₈AuN: gef.: C 30.0, H 2.4, N 4.4; ber.: C 30.5, H 2.6, N 4.5; IR (KBr): ν(NH)-Banden bei 3318 und 3239 cm⁻¹, ν(CH) bei 3078, 3050 und 3030 cm⁻¹ und ν(C≡C) bei 2112 cm⁻¹.

2: tBuC≡CH (0.06 mL, 0.487 mmol) wird tropfenweise zu einer Lösung von [Au(NH₃)₂]BF₄ (0.065 g, 0.204 mmol) in wasserfreiem und entgastem Acetonitril (10 mL) gegeben. Der Ansatz färbt sich nach etwa 30 min gelblich. Nach weiteren 30 min Rühren wird die Lösung unter reduziertem Druck eingeeignet, bis ein dunkelgelber Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und in heißem EtOH gelöst wird. Die Lösung wird im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Fahlgelbe Kuben wachsen innerhalb von 2 d. Ausbeute 65%; Elementaranalyse für [(C₆H₈Au)₂]: gef.: C 25.6, H 2.4; ber.: C 25.9, H 3.2; IR (KBr): ν(CH) bei 2966, 2945, 2922, 2895 und 2864 cm⁻¹ und ν(C≡C) bei 2002, 1983 und 1964 cm⁻¹; ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 25 °C, TMS): δ = 1.2 (s, 36 H, 4 tBu), 0.5 (s, 18 H, 2 tBu).

Eingegangen am 18. April 1995 [Z 7892]

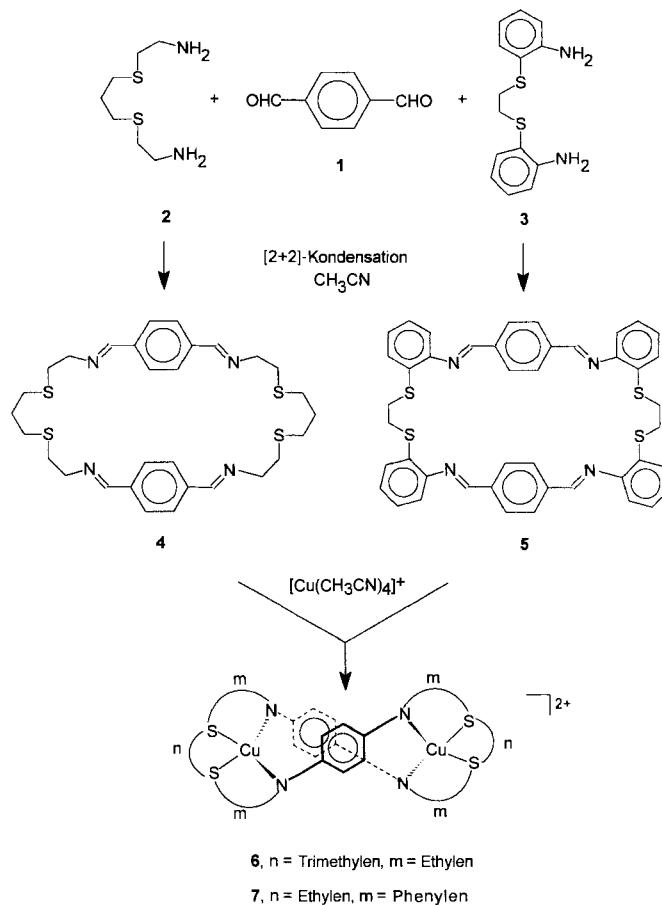
Stichworte: Auophilie · Catenane · Goldverbindungen · Selbstorganisation

- [1] D. M. P. Mingos, J. Yau, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, C16–C17.
- [2] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 319–320.
- [3] J. Yau, D. M. P. Mingos, H. Powell, *Polyhedron* **1995**, im Druck.
- [4] G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3220–3226.
- [5] 2: Monoklin, $a = 29.378(4)$, $b = 13.112(2)$, $c = 25.805(3)$ Å, $\beta = 117.14(1)$ °; $V = 8846(2)$ Å³; Raumgruppe C2/c; $Z = 4$; $\rho_{\text{er}} = 2.506$ g cm⁻³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19.847$ mm⁻¹; Siemens-P4/PC-Diffraktometer, ω -Scans, graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung, absorptionskorrigierte Daten. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst. Die sechs tert-Butylgruppen sind deutlich fehlgeordnet; lediglich drei dieser Gruppen konnten in Paare mit unterschiedlichen Orientierungen und reduzierter Besetzung aufgespalten werden. Sämtliche tert-Butylgruppen wurden unter Verwendung von C-C-Abstandsbeschränkungen verfeinert. Anisotrope Verfeinerung der Goldatome sowie isotrope Verfeinerung der verbleibenden Nichtwasserstoffatome gegen F^2 ergaben $R_1 = 0.0722$ und $wR_2 = 0.1879$ für 3350 unabhängige beobachtete Daten [$|F_o| > 4\sigma|F_c|$, $2\theta \leq 45$ °]. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds-Transition Elements*, Vol. 2, 3. Aufl., Methuen, London, **1968**, S. 271–287.
- [7] N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170–2181.
- [8] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 32, 11–21.
- [9] C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 113–120; J. C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131–162.
- [10] C. Piquet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B. Bocquet, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 618–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 582–584.

Doppelhelicale zweikernige Kupfer(I)-Komplexe mit makrocyclischen Bis(dithiadiimin)-Liganden**

Peter Comba*, Andreas Fath, Trevor W. Hambley und David T. Richens*

Mit einer [2+2]-Kondensation^[1] sind 32- und 34gliedrige makrocyclische Liganden mit (N₂S)₂-Donoreinheiten synthetisiert worden (Schema 1). Imine und Thioether bevorzugen



Schema 1. Gegenion: ClO₄⁻.

weiche Metallzentren und stabilisieren im Falle von Kupfer die Oxidationsstufe I, bei der eine tetraedrische Koordinationsphäre bevorzugt wird. Im Zusammenhang mit unserem Programm zur Bestimmung der Strukturen von Übergangsmetallverbindungen in Lösung^[2] waren die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen 6 und 7 von besonderem Interesse. Wir beschreiben hier die Synthese der

[*] Prof. Dr. P. Comba, Dipl.-Chem. A. Fath
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/563617
E-mail: comba@akcomba.oci.uni-heidelberg.de
Dr. T. W. Hambley
School of Chemistry, University of Sydney (Australien)
Dr. D. T. Richens
School of Chemistry, University of St. Andrews
The Purdie Building
GB-St. Andrews KY16 9ST (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Deutschen Akademischen Austauschdienst, vom Australian Research Council und von der britischen Regierung (ARC Project 484) gefördert.

Liganden **4** und **5** sowie die der entsprechenden zweikernigen Kupfer(I)-Komplexe **6** bzw. **7** und deren spektroskopische, elektrochemische und strukturelle Eigenschaften.

Die Liganden **4** und **5** wurden in 60–70 % Ausbeute als weiße bzw. gelbe Festkörper aus CH_3CN -Lösungen von 3,7-Dithia-1,9-diaminononan **2** bzw. 1,2-Bis(1-aminothiophenyl)ethan **3** isoliert, zu denen äquivalente Mengen von Terephthalaldehyd **1** gegeben wurden. Alle analytischen und spektroskopischen Daten der Liganden **4** und **5** (Elementaranalysen, FAB⁺-MS, IR, ¹H- und ¹³C-NMR) sind mit symmetrischen Makrocyclen mit jeweils vier Schiff-Base-Einheiten in Einklang. Insbesondere zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, daß es sich bei **4** und **5** um hoch symmetrische Moleküle handelt. Durch Zugabe von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ zu **4** oder **5** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) wurden gelborange bzw. rote Lösungen erhalten, aus denen nach langsamem Abdampfen der Lösungsmittel bei Raumtemperatur orange bzw. rote luftstabile Kristalle, welche für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren, isoliert wurden.

Die Röntgenstrukturanalysen von **6** und **7** (Abb. 1 und 2)^[4, 5] ergaben, daß die Geometrien der beiden Dikupfer(I)-Komplexe im Festkörper in wesentlichen Aspekten sehr ähnlich sind.

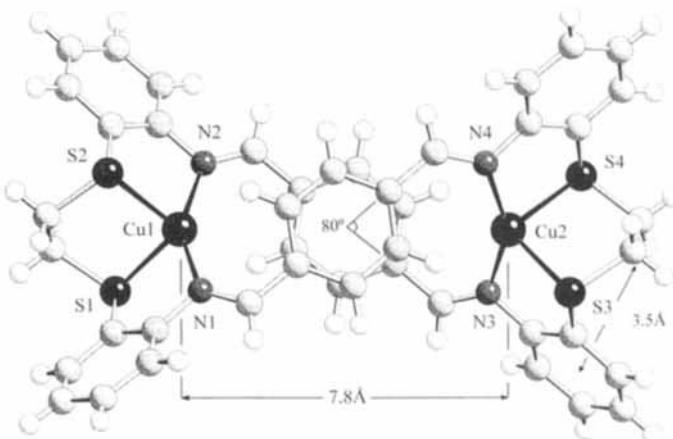


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung [3]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu1-S1 2.330(3), Cu1-S2 2.341(3), Cu1-N1 2.022(8), Cu1-N2 1.985(9), Cu2-S3 2.315(4), Cu2-S4 2.356(4), Cu2-N3 2.009(9), Cu2-N4 1.995(9), S1-Cu1-S2 92.9(1), S1-Cu1-N1 87.8(3), S1-Cu1-N2 111.5(3), S2-Cu1-N1 115.4(3), S2-Cu1-N2 88.1(3), N1-Cu1-N2 149.4(4), S3-Cu2-S4 93.2(1), S3-Cu2-N3 88.1(3), S3-Cu2-N4 111.9(3), S4-Cu2-N3 114.1(3), S4-Cu2-N4 87.8(3), N3-Cu2-N4 150.1(4).

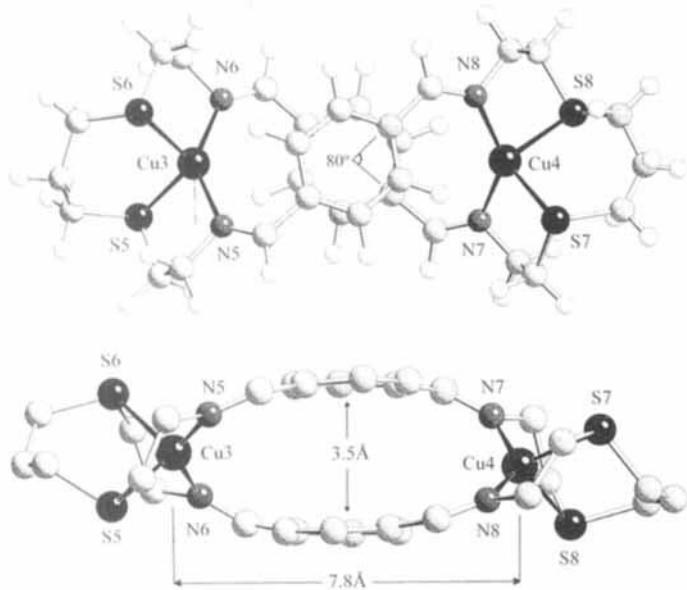


Abb. 1. Struktur von **6** (Molekül A) im Kristall (SCHAKAL-Darstellung [3]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu3-S5 2.333(3), Cu3-S6 2.347(3), Cu3-N5 2.024(8), Cu3-N6 2.023(9), Cu4-S7 2.347(3), Cu4-S8 2.388(4), Cu4-N7 2.007(9), Cu4-N8 2.011(9), S5-Cu3-S6 106.0(1), S5-Cu3-N5 90.6(3), S5-Cu3-N6 113.0(2), S6-Cu3-N5 116.4(3), S6-Cu3-N6 90.4(3), N5-Cu3-N6 138.4(4), S7-Cu4-S8 99.1(1), S7-Cu4-N7 90.3(3), S7-Cu4-N8 115.3(3), S8-Cu4-N7 120.8(3), S8-Cu4-N8 89.3(3), N7-Cu4-N8 137.7(4).

Die wichtigsten Strukturmerkmale sind: a) die jeweils zwei N_2S_2 -Donoreinheiten umgeben die Cu^I-Zentren tetraedrisch; b) die verbrückenden *para*-substituierten Phenylringe sind parallel angeordnet und haben einen Abstand von ca. 3.5 Å. Sie können daher durch π -Stapelung stabilisiert werden; c) die Diederwinkel zwischen den Substituenten der Phenylringe betragen ca. 80°, so daß insgesamt eine doppelhelicale Anordnung des Ligandgerüstes resultiert (Achterschlaufe). Dargestellt in Abbildung 1 und 2 sind die A -Konfigurationen der Moleküle **6** und **7** (beide Verbindungen kristallisieren als Racemate; im Falle von **6** enthält die asymmetrische Einheit zwei kristallographisch unabhängige Moleküle). Der Abstand der beiden Kupfer(I)-Zentren beträgt jeweils ca. 7.8 Å.

Helicale Metallkomplexe haben in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Von besonderem Interesse sind die Topologie und die intrinsische Chiralität helicaler Verbindungen. Diese Eigenschaften und ihre Bedeutung im Zusammenhang mit biologischen Systemen, mit supramolekularer Chemie und Materialeigenschaften sind eingehend besprochen worden^[8, 9]. Die meisten der veröffentlichten Systeme basieren auf offenkettigen Liganden mit Polypyridin- oder Phenanthrolin-Donoren, aber auch Makrocyclen und Liganden mit anderen Donoren sind beschrieben worden^[10]. Man findet doppel- und dreifachhelicale Systeme, und Präorganisation der Liganden, Self-assembly und chirale Selbstorganisation sind beobachtet und untersucht worden^[8–10]. Die Einfachheit der Achterschlaufe, die aus der Kupfer(I)-induzierten Verdrillung von **4** und **5** hervorgeht, ist in diesem Zusammenhang ein interessantes neues Strukturmotiv.

Von Bedeutung sind die Fragen, ob a) die helicalen Strukturen der Dikupfer(I)-Spezies in Lösung erhalten bleiben und ob b) die metallfreien Liganden präorganisiert sind, ob sie also eine helicale oder die offene makrocyclische Struktur, wie sie in Schema 1 gezeigt ist, haben. Wie bei anderen Systemen^[9, 10] können diese Fragen mit ¹H-NMR-Spektroskopie beantwortet werden. Die Methylenprotonen des metallfreien Liganden **5** sind chemisch äquivalent (Singulett bei $\delta = 2.68$). Im Dikupfer(I)-Komplex **7** sind diese Protonen diastereotop und erscheinen als einfaches AX-System mit einer geminalen Kopplungskonstanten von 10.5 Hz und einem Unterschied in der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta = 1.5$. Diese Beobachtungen zeigen, daß der Dikupfer(I)-Komplex **7** auf der NMR-Zeitskala in Lösung chiral und kinetisch inert ist, während der korrespondierende metallfreie Ligand **5** eine offene makrocyclische Struktur hat (siehe Schema 1). Erste Modellstudien^[11] am Dikupfer(I)-Komplex **7** mit δ -Konformation der Chelatringe (wie in der Kristallstruktur, siehe Abb. 2; A -Helix des Komplexes) führen zu einer Geometrie, die gut mit der im Festkörper beobachteten übereinstimmt. Die axialen Methylenprotonen haben einen Abstand von 3.5 Å zu den durch die Methylengruppe getrennten Phenylringen der fünfgliedrigen Chelatringe (siehe Pfeil in Abb. 2). Das Konformer von **7** mit λ -Konformationen der fünfgliedrigen Chelatringe (A -Konfiguration des Komplexes) ist ebenfalls mit Molekülmechanik-Methoden^[11] berechnet worden. In dieser

Form ist der Komplex mindestens 6 kJ mol⁻¹ stabiler, und die axialen Protonen haben hier einen Abstand von 3.4 Å zu den benachbarten Phenylringen. Die Differenz der chemischen Verschiebung des AX-Systems der Methylenprotonen von $\Delta\delta = 1.5$ kann auf den Ringstromeffekt zurückgeführt werden. Die Symmetrie des Dikupfer(I)-Komplexes und der geringe Unterschied des Abstandes von Proton zu Phenylring in beiden Konformeren, erlauben es mit den vorläufigen Modellrechnungen nicht, die Lösungsstruktur einem der beiden Isomere zuzuordnen.

Zwei Effekte können zur Stabilisierung der helicalen Anordnung des Makrocyclusrings führen, die Präferenz von Kupfer(I) für eine tetraedrische Koordinationsgeometrie und π -Stapelung der Phenylringe. Die Lösungsstrukturen des freien Liganden **5** und des Dikupfer(I)-Komplexes **7**, die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt wurden, zeigen, daß eine Stabilisierung durch π -Stapelung alleine für eine helicale Anordnung nicht ausreicht. Geplante Studien an Metallkomplexen mit einer Serie von Liganden des Typs **4** und **5**, koordiniert an Kupfer(I) und anderen Metallzentren, und unterstützt durch Molecular Modelling, könnten dazu beitragen, den Effekt von π -Stapelung zu quantifizieren. Aus der Anordnung der verbrückenden *para*-substituierten Phenylringe, die induziert ist durch die tetraedrische Koordinationsgeometrie, ergibt sich ein wichtiger zusätzlicher Aspekt: Falls metallfreie Liganden vom Typ **4** und **5** durch Verbrücken der Phenylringe in eine helicale Struktur gezwungen werden können, erreicht man damit eine tetraedrische Präorganisation und somit eine selektive Stabilisierung von Metallzentren mit einer Präferenz für tetraedrische Koordination.

Die elektrochemischen Eigenschaften von **6** wurden cyclovoltammetrisch in Acetonitril^[14] untersucht. Das Cyclovoltammogramm zeigt, daß sich die beiden Kupferzentren aufgrund des relativ großen Cu-Cu-Abstandes elektrochemisch unabhängig verhalten. Die Oxidation von Cu^I zu Cu^{II} bei einem Potential $E_{1/2} = 1.34$ V (gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)) ist unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit (0.1–2 Vs⁻¹). Der Abstand der Maxima (ΔE_p) von 55 mV zeigt, daß die Reduktion reversibel ist. Das stark positive Potential weist auf eine Stabilisierung von Cu^I durch die tetraedrisch angeordneten Imin- und Thioetherdonoreinheiten hin.

Experimentelles

Die Diaminodithiaalkane **2** und **3** wurden wie für **2** beschrieben [15] dargestellt. Der Dialdehyd **1** ist kommerziell erhältlich.

Zur Darstellung der makrocyclischen Liganden **4** und **5** wurde **1** (4.2 g, 31.5 mmol; gelöst in 500 mL CH₃CN) langsam (24 h) zu einer gerührten Lösung von **2** (6.2 g, 31.5 mmol) oder **3** (7.7 g, 31.5 mmol), gelöst in 800 mL CH₃CN, getropft. Der daraus isolierte weiße oder gelbe Festkörper wurde zweimal aus CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) umkristallisiert.

4: Ausbeute: 5.6 g (9.7 mmol, 62%). Korrekte C,H,N,S-Analyse. MS (FAB⁺, Noba-Matrix): *m/z* 585 (M^+ , 30%). ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.27$ (s, 4H, NCH), 7.74 (s, 8H, Ar-H), 3.79 (t, 8H, $J = 6.5$ Hz, NCH₂), 2.82 (t, 8H, $J = 6.9$ Hz, NCH₂CH₂), 2.62 (t, 8H, $J = 7.1$ Hz, CH₂CH₂CH₂), 1.85 (p, 4H, $J = 7.2$ Hz, CH₂CH₂CH₂); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 161.56$ (NCH), 137.95 (Ar-C-CHN), 128.42 (*o*-Ar-C), 61.87 (NCH₂), 32.82 (NCH₂CH₂), 31.22 (CH₂CH₂CH₂), 29.37 (CH₂CH₂CH₂); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1639 (s), (C-N) s.

5: Ausbeute: 7.9 g (10.0 mmol; 68%). Korrekte C,H,N,S-Analyse; ¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.82$ (s, 4H, NCH), 7.30 (s, 8H, *p*-Ar-H), 2.68 (s, 4H, SCH₂), 6.25–7.90 (m, 16 H, *m*-Ar-H); ¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 159.52$ (NCH), 149.82 (Ar-C-NC), 137.87 (Ar-C-S), 135.77 (Ar-C-CN), 129.95, 129.84 (S-*m*-Ar-C, N-*m*-Ar-C), 129.24 (C-*o*-Ar-C), 116.43 (S-*o*-Ar-C), 114.37 (N-*o*-Ar-C), 33.50 (CH₂); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1616 (s), (C-N) s.

Die Komplexe **6** und **7** wurden unter Schutzgas in wasserfreien und entgassten Lösungsmitteln synthetisiert. Zu einer gerührten Lösung von **4** (200 mg, 0.34 mmol) oder **5** (200 mg, 0.27 mmol) in 200 mL CH₃CN/CH₂Cl₂ (1:1) wurde frisch hergestelltes [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄ [16] in CH₃CN im Überschuß langsam zugetroffen. Nach 1 h wurde die gelborange (rotbraune) Lösung filtriert und bei Raumtemperatur auf 50 mL eingeeignet. Aus dieser Lösung kristallisierte gelboranges (rotbraunes) Produkt, [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄, welches im ersten Fall als weißes Nebenprodukt anfiel und an der Luft oxidiert wurde, konnte durch Waschen mit kalten CH₃CN entfernt werden.

- 6:** Ausbeute: 134 mg (0.15 mmol, 43%). Korrekte C,H,N,S-Analyse. ¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 8.67$ (s, 4H, NCH), 7.48 (s, 8H, Ar-H), 4.04–4.22 (m, 8H, NCH₂), 2.92–3.38 (m, 16H, NCH₂CH₂ + CH₂CH₂CH₂), 2.18–2.25 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): $\delta = 166.64$ (NCH), 138.10 (Ar-C-NC), 129.07 (*o*-Ar-C), 61.01 (NCH₂), 36.17 (NCH₂CH₂), 32.91 (CH₂CH₂CH₂), 26.14 (CH₂CH₂CH₂); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1619 (s), (C-N) s, 1093 (br.s), (Cl-O) s.
- 7:** Ausbeute: 140 mg (0.13 mmol, 47%). Korrekte C,H,N,S-Analyse. ¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN): $\delta = 9.05$ (s, 4H, NCH), 8.23 (s, 8H, *m*-Ar-H), 7.95 (d, 4H, $J = 6.0$ Hz, N-*o*-Ar-H), 7.54–7.65 (m, 12H, Ar-H + S-*o*-Ar-H), 3.96 (d, 4H, $J_{AX} = 10.5$ Hz, SCH₂), 2.47 (d, 4H, $J_{AX} = 10.5$ Hz, SCH₂), $\Delta\nu = 298.9$ Hz; ¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃CN): $\delta = 165.60$ (NCH), 152.36 (Ar-C-NC), 140.98 (Ar-C-S), 135.42 (Ar-C-CN), 132.51 (S-*o*-Ar-C), 131.54 (*m*-Ar-H), 128.08 (C-*o*-Ar-C), 122.34 (N-*o*-Ar-C), 38.25 (CH₂); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1593 (s), (C-N) s, 1088 (br.s), (Cl-O) s.

Eingegangen am 22. Februar 1995 [Z 7730]

Stichworte: Helicale Strukturen · Komplexe mit makrocyclischen Liganden · Kupferverbindungen · Molecular Modeling · Supramolekulare Chemie

- [1] a) S. R. Cooper in *Crown Compounds Toward Future Applications* (Hrsg.: S. R. Cooper), VCH, Weinheim, 1992, S. 112; b) R. Menif, A. E. Martell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1521.
- [2] a) P. V. Bernhardt, P. Comba, T. W. Hambley, S. S. Massoud, S. Stebler, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 2644; b) P. Comba, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4577; c) P. Comba, *Comments Inorg. Chem.* 1994, 16, 133; d) P. Comba, H. Jakob, B. K. Keppler, B. Nuber, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 3396; e) P. Comba, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, H. Stratermeier, *ibid.* 1995, 34, im Druck.
- [3] E. Keller, SCHAKAL 92, Universität Freiburg, 1992.
- [4] Röntgenstrukturanalyse von **6**-(ClO₄)₂ · 0.5H₂O (C₃₀H₃₈Cl₂Cu₂N₄O_{8.5}S₄), $M = 916.74$; gelbe prismatische Kristalle (Kantenlängen 0.45 × 0.25 × 0.20 mm³); trikline Raumgruppe $\overline{P}1$; $a = 13.364(4)$, $b = 24.126(11)$, $c = 12.266(6)$ Å; $\alpha = 102.62(3)$, $\beta = 100.02(3)$, $\gamma = 90.64(3)$ °; $V = 3795(3)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{re}} = 1.604$ g cm⁻³; $F(000) = 1880$; $\mu = 46.34$ cm⁻¹; min./max. Transm. 0.693–1.000; 10155 Reflexe wurden auf einem Rigaku-AFC7R-Vierkreisdiffraktometer bei 21 °C gemessen (Cu_{Kα}-Strahlung, Graphit-Filter); $\lambda = 1.5418$ Å (ω -2θ-Scan, $1^\circ < \theta < 110$ °). Die Struktur wurde nach einer Absorptionskorrektur mit dem teXsan-System [6] mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [7]) gelöst. Die Wasserstoffatome wurden auf idealen Positionen mit festgelegten isotropen thermischen Parametern berechnet. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung (Vollmatrix, Kleinste Fehlerquadrate) von 909 Variablen aus 6037 Reflexen mit $I > 2.5\sigma(I)$ konvergierte bei $R = 0.070$ und $R_w = 0.075$, Restelektronendichte 0.5, -0.6 e Å⁻³. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Molekülkationen. Ein Kohlenstoffatom im Kation A (C6) ist fehlgeordnet [5].
- [5] Röntgenstrukturanalyse des Salzes **7**-(ClO₄)₂ · 0.5H₂O · 0.5CH₃CN (C₄H_{41.5}Cl₂Cu₂N_{4.5}O_{8.5}S₄), $M = 1100.43$; braune prismatische Kristalle (Kantenlängen 0.45 × 0.25 × 0.20 mm³); monokline Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 2); $a = 16.085(5)$, $b = 17.999(6)$, $c = 1619(4)$ Å; $\beta = 101.61(4)$ °; $V = 4798(3)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{er}} = 1.523$ g cm⁻³; $F(000) = 2254$; $\mu = 41.72$ cm⁻¹; min./max. Transm. 0.903–0.993. 6597 Reflexe wurden unter gleichen Bedingungen wie bei der Strukturuntersuchung von **6** aufgenommen, und die Struktur wurde entsprechend gelöst. Die Verfeinerung (Vollmatrix, Kleinste Fehlerquadrate) von 585 Variablen aus 3402 Reflexen mit $I > 2.5\sigma(I)$ konvergierte bei $R = 0.069$ und $R_w = 0.072$, Restelektronendichte 0.54, -0.54 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] tesXan, Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, 1985, 1992.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86 in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, S. 175–189.
- [8] a) E. C. Constable, *Nature (London)* 1990, 346, 314; b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 319; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1304; d) E. C. Constable, *Chem. Ind. (London)* 1994, 56.
- [9] a) U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature (London)* 1990, 346, 339; b) W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 1991, 74, 1843; c) J. K. Judice, S. J. Keipert, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1323; d) K. T. Potts, M. Keshavarz-K, F. S. Tham, H. D. Abruña, C. Arana, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 4436; e) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* 1993, 105, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 703; f) E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *ibid.* 1993, 105, 1486 bzw. 1993, 32, 1465; g) A. Bilyk, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 77.
- [10] a) C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Boquet, A. Quattropani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7440; b) R. Ziessel, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* 1993, 105, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 877; c) D. E. Fenton,

1993, 105, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 877; c) D. E. Fenton, R. W. Matthews, M. McPartlin, B. P. Murphy, I. J. Scowen, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1391; d) T. Adatia, N. Beynek, B. P. Murphy, *Polyhedron* 1995, 14, 335.

[11] Molekülmechanik-Rechnungen wurden mit dem Programm MOMEM [12], welches HyperChem (HyperCube Inc., Waterloo, Ontario, Canada) als Graphikoberfläche verwendet, und mit dem in Lit. [12] beschriebenen Kraftfeld durchgeführt (die Metall-Ligand-Bindungslängen wurden auf die experimentell beobachteten Werte fixiert).

[12] P. Comba, T. W. Hambley, N. Okon, *MOMEM, A Molecular Mechanics Program for Coordination Compounds*. Altenhoff & Schmitz, Dortmund, 1995.

[13] P. V. Bernhardt, P. Comba, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 2638.

[14] Das Cyclovoltamogramm von **6** (1.0 mm in wasserfreiem CH_3CN mit 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt) wurde mit einem BAS-100B-Gerät mit einer C-Arbeitselektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer AgCl/Ag^0 -Referenzelektrode aufgenommen; als interner Standard diente das Potential von Ferrocen (+0.44 V); Reversibilität wurde nur nach dem Zufügen von mindestens einem Äquivalent Ferrocen beobachtet. Die Potentiale wurden auf das NHE-Potential umgerechnet.

[15] R. W. Hay, P. M. Gidney, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 779.

[16] J. v. Rijn, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2579.

$[\text{Zr}_6\text{X}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ -Ionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und verwandte Clusterkerne**

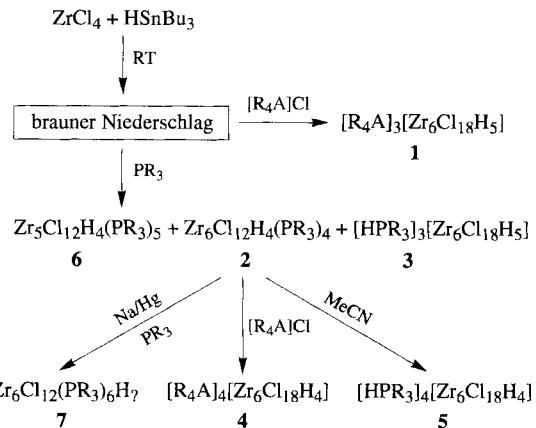
Linfeng Chen, F. Albert Cotton* und William A. Wojtczak

Unsere Arbeiten über niedervalente Zirconiumcluster begannen 1988 mit der zufälligen Synthese und Charakterisierung von $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}(\text{PMe}_2\text{Ph})_6]^{11}$. Es war eindeutig, daß dessen Zr_6 -Oktaeder keine weiteren Atome, außer eventuell Wasserstoffatomen, enthält. Dies unterscheidet den Cluster von vielen $\text{Zr}_6\text{X}_{12}\text{Z}$ -Verbindungen, deren Z-Atome ($\text{Z} = \text{B}, \text{C}, \text{N}$ oder noch schwere Elemente) im Zentrum der Zr_6 -Oktaeder lokalisiert sind^[2]. Auf der Suche nach einer effizienten und reproduzierbaren Synthesemethode für Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}(\text{PR}_3)_6]$ gelang zunächst die Herstellung der etwas weniger reduzierten $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}(\text{PR}_3)_4]$ -Verbindungen^[3], die ebenfalls keine weiteren Atome – außer möglicherweise Wasserstoffatomen – im oder am Cluster aufweisen. Bei keiner dieser Strukturen ergaben sich aus den Röntgendiffraktionsdaten Hinweise auf das Vorhandensein von Wasserstoffatomen, und die NMR-Daten waren bis vor kurzem in dieser Hinsicht noch nicht eindeutig zu interpretieren. Die Reduktion von $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ mit Na/Hg in Gegenwart von PMe_2Ph vervollständigte den lang gesuchten, verbesserten Syntheseweg für $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}(\text{PMe}_2\text{Ph})_6]$ ^[4].

Wir können nun über weitere Synthesefolge auf diesem Gebiet berichten. Wie in Schema 1 gezeigt, gelang die Herstellung von Clustern mit $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_n]^{x-}$ -Ionen ($x = 3, 4$). Darüber hinaus konnten wir inzwischen ^1H -NMR-spektroskopisch eindeutig Wasserstoffatome in diesen Cluster-Anionen nachweisen, so daß die korrekte Formulierung $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ und $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4]^{4-}$

[*] Prof. F. A. Cotton, Dr. L. Chen, Dr. W. A. Wojtczak
Department of Chemistry and
Laboratory for Molecular Structure and Bonding
Texas A & M University
College Station, TX 77843-3255 (USA)
Telefax: Int. +409/845-9351

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation (Grant Nr. A494) gefördert. Wir danken Dr. Gong Chen für seine Unterstützung bei den präparativen Arbeiten und Dr. Lee M. Daniels für seine Beratung bei kristallographischen Fragen.



Schema 1. Die Anzahl der Wasserstoffatome in den Verbindungen **1–5** wurde NMR-spektroskopisch, die der Verbindungen **6** röntgenographisch ermittelt. Bei **7** ist noch ungeklärt, ob Wasserstoffatome vorhanden sind.

lautet. Auch beim bekannten $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}(\text{PMe}_3)_4]$ ist die Gelegenheit von Wasserstoffatomen durch ^1H -NMR-Spektroskopie zu belegen, so daß die korrekte Zusammensetzung $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}\text{H}_4(\text{PMe}_3)_4]$ ist. Diese Ergebnisse waren möglich, indem wir absolut reine, kristalline Proben einsetzen und die Intensitäten der Signale der H-Atome des Clusters in Bezug zu denen der H-Atome der Kationen oder der PMe_3 -Liganden setzen. In Abbildung 1 und Tabelle 1 sind die Resultate exemplarisch für drei repräsentative Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten (in CD_3CN).

Verbindung	δ [a]	n [b]
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]$	– 3.07	5
$[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4]$	– 5.19	4
$\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}\text{H}_4(\text{PMe}_3)_4$	– 5.17	4

[a] Signale der Wasserstoffatome der Cluster relativ zu TMS ($\delta = 0$). [b] Die Anzahl n der Wasserstoffatome der Cluster wurde aus dem Verhältnis der integrierten Intensität des Cluster-H-Signals zu der eines ausgewählten Kation- oder Liganden-Signals berechnet.

Bei der Strukturaufklärung der Verbindungen mit den neuartigen $[\text{Zr}_6\text{X}_{18}\text{H}_n]^{x-}$ -Anionen ($x = 3, 4$) versuchten wir zunächst nicht das Vorhandensein und die Position von Wasserstoffatomen nachzuweisen. Die so charakterisierten Verbindungen und die Mittelwerte ihrer internuclearen Zr-Zr , Zr-X_t und Zr-X_b -Abstände (b = verbrückend, t = terminal) sind in Tabelle 2

Tabelle 2. Ausgewählte Strukturparameter der $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4]^{4-}$, $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ und $[\text{Zr}_6\text{Br}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ -Ionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Verbindung	mittlerer Abstand [\AA]			
	Zr-Zr	Zr-X_t	Zr-X_b	Zr-H
1a: $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [a]	3.404	2.565	2.479	1.971
1b: $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]$ [a]	3.414	2.569	2.483	1.978
1c: $[\text{Pr}_4\text{N}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]$ [b]	3.393	2.559	2.484	1.970
1d: $[\text{Pr}_4\text{N}]_3[\text{Zr}_6\text{Br}_{18}\text{H}_5]$ [b]	3.438	2.687	2.661	1.985
1e: $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5] \cdot 4.5\text{MeCN}$ [c]	3.416	2.574	2.481	
3: $[\text{HP}(\text{tBu})_2\text{Ph}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ [b]	3.416	2.573	2.486	
4: $[\text{HPMe}_2\text{Ph}]_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4] \cdot 2\text{MeCN}$ [b]	3.356	2.573	2.549	
5a: $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4] \cdot 4\text{MeCN}$ [b]	3.370	2.566	2.544	
5b: $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4] \cdot 2\text{MeCN}$ [b]	3.366	2.565	2.540	
5c: $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]_6[\text{Zr}_6\text{Cl}_6] \cdot [\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4] \cdot 4\text{MeCN}$ [b]	3.371	2.568	2.538	

[a] Bei 20 °C. [b] Bei –60 °C. [c] Bei –100 °C.