

Kristall-Engineering metallorganischer Verbindungen via kooperative starke und schwache Wasserstoffbrückenbindungen – ein einfacher Weg zu Systemen aus unterschiedlichen Metallen**

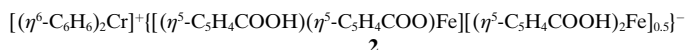
Dario Braga,* Lucia Maini und Fabrizia Grepioni*

Das Kristall-Engineering metallorganischer Verbindungen ist ein sich entwickelndes Forschungsgebiet.^[1] Ein Großteil des Reizes rührt von der Möglichkeit, die immense Fülle an Eigenschaften von funktionellen Gruppen organischer Verbindungen^[2] mit der Koordinationsgeometrie, den unterschiedlichen Ionenladungen, der Valenz und den Spinzuständen, die für metallorganische Komplexe typisch sind, zu kombinieren, um neuartige kristalline Materialien zu erhalten.^[3] Mit geschickt gewählten Bausteinen könnten magnetische, elektrisch leitfähige und supraleitfähige Materialien sowie solche mit nichtlinearen optischen Eigenschaften zugänglich werden.

Wir berichten hier über die erfolgreiche Synthese neuer metallorganischer Kristallverbindungen, die durch Umsetzung einer (recht unüblichen) Polycarbonsäure, des neutralen, metallorganischen Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2\text{Fe}]$ (FeACH_2),^[4] mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$ in THF in Gegenwart von Sauerstoff erhalten werden. Wie früher bei polypotischen organische Säuren diskutiert,^[5] beruht unsere Strategie beim Kristall-Engineering auf der Selbstorganisation von Spezies mit starken Donor-/Acceptorsystemen, z. B. FeACH_2 mit seinen beiden Carboxygruppen, um die Chrom- und Cobalt-Sandwichkomplexe. Die Reaktion verläuft über: 1) Oxidation einer THF-Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$ an der Luft und die anfängliche Bildung des stark basischen O_2^- -Ions; 2) Deprotonierung von FeACH_2 zum Anion FeACH^- (oder zu FeAC^{2-}); 3) Fällen der durch Selbstaggregation der teilweise deprotonierten Säure gebildeten metallorganischen Salze. Die Niederschläge werden aus Nitromethan umkristallisiert. Es wurden Kristalle von **1** und **2** hergestellt. Die elektronische Struktur und der Spinzustand der Metallzentren ist in den beiden Spezies unterschiedlich: In **1** liegen Fe^{II} - und Co^{III} -Zentren mit 18 Elektronen vor, während **2** Fe^{II} und paramagnetisches Cr^{I} mit 17 Elektronen aufweist. Die beiden Kristallgefüge werden durch komplementäre Beiträge von starken neutralen $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ - und/oder negativ geladenen $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den sauren Einheiten und ladungsunterstützten $\text{C}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ -Bindungen zwischen Kationen und Anionen zusammengehalten.^[6]

[*] Prof. D. Braga, Dr. F. Grepioni, Dr. L. Maini
Dipartimento di Chimica G. Ciamician, Università di Bologna
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 51-259456
E-mail: dlab@ciam.unibo.it
URL: <http://catullo.ciam.unibo.it>

[**] Crystall Engineering, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (Projekt *Supramolecular Devices*) und von der Universität von Bologna (Projekt *Innovative Materials*) gefördert. – 3. Mitteilung: D. Braga, A. Angeloni, F. Grepioni, E. Tagliavini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.



Im Kristall von **1** bilden die FeACH^- -Ionen Ketten (Abb. 1a) durch symmetrische $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen zwischen Liganden in *transoider* Konformation. Die $\text{O}-\text{O}$ -Abstände sind sehr viel kürzer als bei den $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Bindungen, die im Kristall des nicht geladenen FeACH_2 vorliegen (2.453(3) bzw. 2.606 Å). Über die ladungsunterstützten $\text{C}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind die

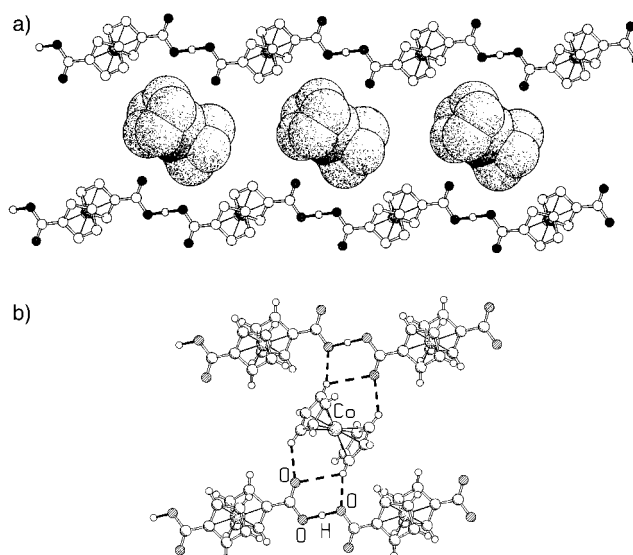


Abb. 1. a) Im Kristall von **1** bilden die FeACH^- -Ionen parallel zueinander angeordnete Ketten, die die $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$ -Ionen (Kalottendarstellung) umschließen. Der Übersichtlichkeit halber sind an C-Atome gebundene H-Atome weggelassen. b) Schematische Darstellung der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen zwischen der FeACH^- -Ionen und der ladungsunterstützten $\text{C}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linie) zwischen den FeACH^- - und den Cobalticinium-Ionen. Die beiden Sätze der drei $\text{C}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind genau auf die „nicht verwendeten“ freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome der Carboxygruppen gerichtet.

Cobalticinium-Ionen mit den FeACH^- -Ketten verknüpft. Abbildung 1b zeigt, wie die beiden Sätze der drei $\text{C}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindungen auf beiden Seiten der Kationen genau auf die „nicht verwendeten“ freien Elektronenpaare der Carboxy-Sauerstoffatome gerichtet sind. In der verzweigten Bindung gibt es zwei sehr kurze (C)H-O-Abstände (2.192 und 2.254(3) Å) und eine längere (2.523(3) Å).

Im Kristall von **2** kommt auf zwei FeACH^- -Ionen jeweils ein neutrales Molekül FeACH_2 . Dieses fungiert als Brücke zwischen den durch H-Brücken verbundenen Dimeren, die von zwei FeACH^- -Ionen gebildet werden. Die beiden $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (siehe die verzweigte Bindung in Abb. 2) sind ähnlich lang (2.570(5) und 2.569(5) Å) und länger als die in **1**, aber kürzer als die in der neutralen Säure. Alle „nicht verwendeten“ Elektronenpaare der Sauerstoffatome entlang der Kette sind nach außen gerichtet, so daß die maximale Zahl an $\text{C}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ -Wechselwirkungen mit den $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]^+$ -Ionen erreicht

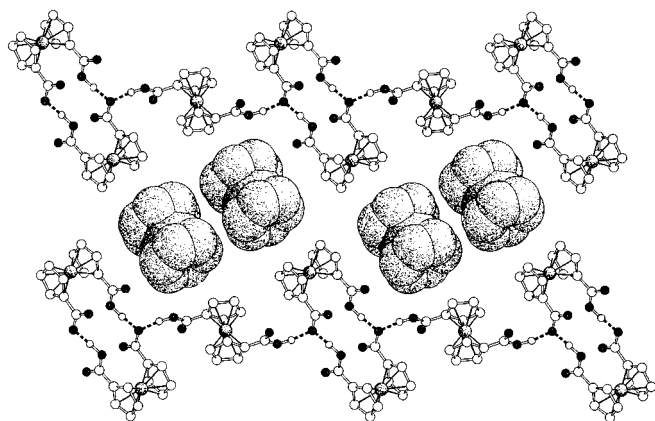
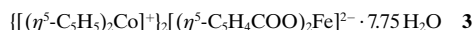


Abb. 2. Im Kristall von **2** bilden die neutralen FeACH_2 -Moleküle Brücken zwischen Dimeren aus FeACH^- -Ionen, die über negativ geladene $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Für die $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]^+$ -Ionen wurde eine Kalottendarstellung verwendet. Der Übersichtlichkeithalber sind an C-Atome gebundene H-Atome weggelassen.

werden kann. Es gibt sechs (C)H-O-Abstände, die kürzer als 2.5 Å sind, wobei einer nur 2.072(5) Å lang ist. Auch diese Werte weisen auf eine wesentliche Verstärkung der schwachen Bindungen durch elektrostatische Kräfte hin.^[7]

Die Kristallisation von Cobaltocen und FeACH_2 im Verhältnis 2:1 aus Wasser führt zu vollständiger Deprotonierung der Dicarbonsäure und liefert kristallines **3**. Eine große Zahl von Wassermolekülen wurde kürzlich auch in kristallinem $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+\}_2[\text{L-BTA}]^{2-} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ (BTA = 1*H*-Benzotriazol) festgestellt, das durch vollständige Deprotonierung von Dibenzoil-L-weinsäure erhalten wurde.^[5b] Dies weist darauf hin, daß zusätzliche Donoren erforderlich sind, wenn die Bildung von H-Brücken zwischen den Säuremolekülen aufgrund des Fehlens von COOH-Donoren nicht möglich ist.



Wir haben damit gezeigt, daß neuartige, durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaute metallorganische Architekturen erhalten werden können, wenn man metallorganische Carbonsäuren als Bausteine für die Konstruktion anionischer, wasserstoffverbrückter Gerüste verwendet. Die Säure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2\text{Fe}]$ ist sehr nützlich, nicht nur weil sie an wasserstoffverbrückten Netzen als neutrale, mono- und diprotonierte Spezies teilnehmen kann, sondern auch weil die Freiheit in der Konformation eine optimale räumliche Orientierung der funktionellen Gruppen ermöglicht. Mit Säure-Base-Reaktionen können Synthesen einer Vielzahl von wasserstoffverbrückten metallorganischen Kristallverbindungen geplant werden, in denen die Metallatome in unterschiedlichen Oxidationsstufen und Spinzuständen in stabilen, wasserstoffverbrückten Überstrukturen miteinander kombiniert werden können. Ferner ist die Verwendung von C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen bei den häufig vorkommenden polarisierten C-H-Gruppen metallkoordinierter Liganden wie C_5H_5 und C_6H_6 vorteilhaft, insbesondere da sie verstärkt werden können, wenn der H-Brücken-Donor Teil eines Kations und der H-Brücken-Acceptor Teil eines Anions ist.^[6]

Experimentelles

FeACH_2 (84 mg, 0.3 mmol) wurde in 20 mL wasserfreiem THF gelöst und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ (57 mg, 0.3 mmol) hinzugefügt. FeACH_2 (71 mg, 0.26 mmol) wurde in 16 mL wasserfreiem THF gelöst und $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]$ (54 mg, 0.26 mmol) hinzugefügt. Cobaltocen bzw. Bisbenzolchrom wurden nahezu sofort oxidiert. In beiden Fällen bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, der nach 1 h abfiltriert wurde. Die orangefarbenen Pulver wurden aus Nitromethan umkristallisiert. Es wurden luftstabile, orangefarbene Kristalle von **1** und **2** erhalten.^[8] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$ (57 mg, 0.3 mmol) wurde in 20 mL Wasser gelöst und bis zur vollständigen Oxidation zu gelbem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}][\text{OH}]$ gerührt. FeACH_2 (8 mg, 0.03 mmol) wurde zu 5 mL der Lösung gegeben, und es wurde 15 min gerührt. Die gelb-orangefarbene Lösung wurde filtriert und zur Trockene eingedampft. Der erhaltene Feststoff wurde aus Nitromethan umkristallisiert und lieferte wohlausgebildete Kristalle von **3**.^[8]

Eingegangen am 26. März 1998 [Z11647]

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Kristall-Engineering • Sandwichkomplexe • Wasserstoffbrücken

- [1] a) D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Commun.* **1996**, 571; b) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1375.
- [2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.
- [3] Siehe z. B. a) C. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7452; b) D. Braga, F. Grepioni, D. Walthers, K. Heubach, A. Schmidt, W. Imhof, H. Görls, T. Klettke, *Organometallics* **1997**, 16, 4910; c) P. J. Davies, N. Veldman, D. M. Grove, A. L. Spek, B. T. G. Lutz, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1959.
- [4] F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 2888.
- [5] a) D. Braga, F. Grepioni, J. J. Byrne, A. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1023; b) D. Braga, A. L. Costa, F. Grepioni, L. Scaccianocce, E. Tagliavini, *Organometallics* **1997**, 16, 2070.
- [6] An Sauerstoffatome gebundene Wasserstoffatome in den Kristallen von **1** und **2** wurden in den Fourier-Karten gefunden. Zur Charakterisierung der C-H \cdots O-Bindungen wurden die C-H-Abstände auf den aus Neutronenbeugungsmessungen erhaltenen Wert von 1.08 Å normalisiert; es wurde das Programm PLATON verwendet: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, C31.
- [7] a) D. Braga, F. Grepioni, *F. Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 81; b) D. Braga, G. Cojazzi, F. Grepioni, N. Scully, S. M. Draper, *Organometallics* **1998**, 17, 296.
- [8] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-101304“ 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).