

Komplexe mit makrocyclischen Liganden, II^[1]**Synthese, Struktur und elektrochemische Eigenschaften eines makrocyclischen Cu₂Mn^{II}-Komplexes vom Schiff-Basen-Typ**Klaus Brychey^a, Klaus-J. Jens^b, Mats Tilset^c und Ulrich Behrens^{*a}Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg^a,
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, F.R.G.STATOIL^b,
N-3960 Stathelle, NorwegenDepartment of Chemistry, University of Oslo^c,
P.O. Box 1033 Blindern, 0315 Oslo 3, Norwegen

Eingegangen am 30. November 1993

Key Words: Copper(II) complexes / Mangan(II) complexes, trinuclear / Schiff bases, macrocyclic / Redox properties**Complexes with Macrocyclic Ligands, II. – Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of a Macrocyclic Cu₂Mn^{II} Complex of Schiff Base Type**

A novel trinuclear Cu₂Mn complex **4** of a macrocyclic Schiff base ligand obtained by condensation of 5-*tert*-butyl-2-hydroxy-1,3-benzenedicarbaldehyde with 1,2-phenylenediamine was synthesized. The molecular structure of **4** was determined by X-ray diffraction revealing a sandwich-type

structure as depicted by Figure 2. Electrochemical investigations (DCV measurements) showed two one-electron reduction steps for the copper ions at $E_{1/2} = -1.383$ and -1.652 V (vs. Cp₂Fe/Cp₂Fe⁺).

Wir berichteten vor kurzem über die Synthese und Charakterisierung neuartiger, zweikerniger Kupfer(II)-Komplexe mit einem vollständig π -konjugierten Makrocyclus vom Schiff-Basen-Typ^[1] (**1a–c**). Aufgrund des eingeschränkten Platzangebotes im Makrocyclus reagieren Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Nickelsalze zu den einkernigen Verbindungen **2**.

Der Synthese und Charakterisierung heterodinuklearer, makrocyclischer Komplexe (**1** mit $M^1 \neq M^2$) kommt im Bereich der Koordinationschemie eine besondere Bedeutung zu. Im Vergleich zu acyclischen Liganden bewirkt der Makrocyclische Effekt^[2] eine thermodynamische und kinetische Stabilisierung der koordinierten Übergangsmetalle gegenüber Dissoziation und Substitution.

Im folgenden beschreiben wir Versuche zur Synthese eines kupfer- und manganhaltigen Makrocyclus. Hierbei erhielten wir überraschend den bis(monokupfermakrocyclischen) Mangankomplex (CuL¹)₂Mn(ClO₄)₂ (**4**). Mit Hilfe der Röntgenbeugung wurde die sandwichartige Anordnung der einkernigen, kupferhaltigen Liganden am Mangan(II)-Ion aufgeklärt. Elektrochemische Untersuchungen (differenzielle Cyclovoltammetrie) an **4** ermöglichen die Bestimmung von Redoxpotentialen sowohl der Kupfer-Ionen als auch des π -konjugierten, organischen Ligandensystems.

Ergebnisse und Diskussion**Synthese und spektroskopische Untersuchungen**

Zweikernige, makrocyclische Komplexe mit zwei verschiedenen Metallen vom Typ **1** ($M^1 \neq M^2$; hier: $M^1 = \text{Cu}$, $M^2 = \text{Mn}$) können prinzipiell nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt werden. Der einfachste Weg ist die auch bei homodinuklearen Komplexen durchgeführte einstufige Templatsynthese^[1] einer äquimolaren Mischung beider Metallsalze. Das Problem liegt hier in der anschließenden Trennung der drei möglichen zweikernigen Komplexe [CuCuL]²⁺, [CuMnL]²⁺ und [MnMnL]²⁺. Eine bessere Kontrolle über den Reaktionsablauf bietet der stufenweise Aufbau des Makrocyclus. Es wird zuerst ein halbgeöffneter, einkerniger Kupferkomplex (z.B. **3**) durch Reaktion stöchiometrischer Mengen von 5-*tert*-Butyl-2-hydroxy-1,3-benzodicaldehyd, 1,2-Diaminobenzol und Kupfer(II)-acetat hergestellt und isoliert (Komplex **3** in Gl. 1).

Zwei unterschiedliche Wege führen nun zu den zweikernigen Heterokomplexen:

a) Nach einer Methode von Gagné et al.^[3] kann im nächsten Schritt durch die Reaktion von **3** mit Mangan(II)-perchlorat der geöffnete Komplex MnCuL'(ClO₄)₂ synthetisiert werden, welcher in einem letzten Schritt durch Zugabe des Diamins zur Zielverbindung CuMnL(ClO₄)₂ (siehe **1**) cyclisiert.

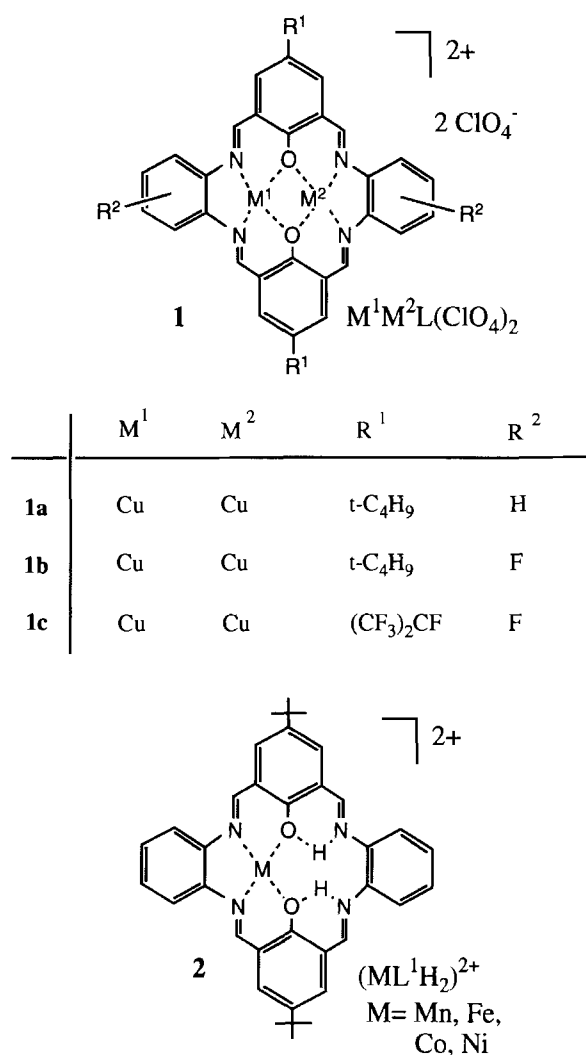
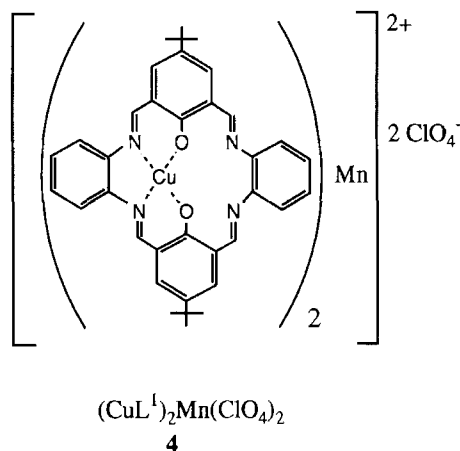
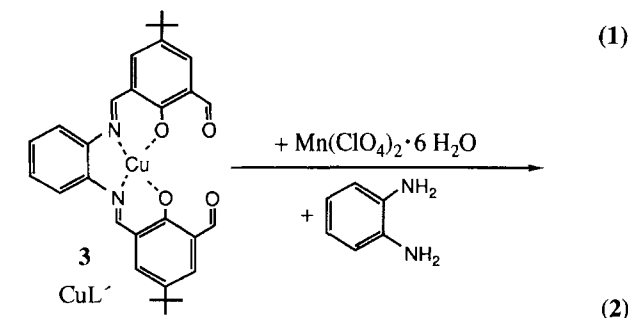
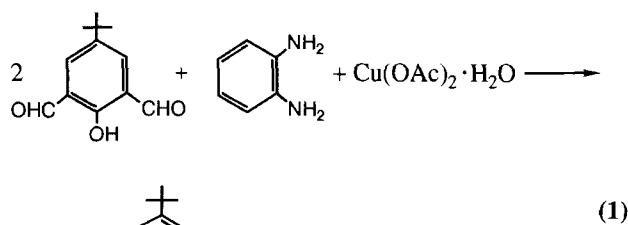


Abb. 1. Schematische Darstellungen ein- und zweikerniger Metall(II)-Komplexe

b) Ein von Okawa und Kida^[4] beschriebener Weg sieht zuerst die Cyclisierung des einkernigen Komplexes **3** zu CuL^1 (**2** mit $M = Cu$) vor. Anschließend wird das Mangan(II)-Ion eingebaut.

In unserem Fall lässt sich **3** in einer glatten Reaktion nach Gl. (1) synthetisieren. Das Vorliegen charakteristischer Absorptionen im IR-Spektrum [$\tilde{\nu} = 1674\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1616 cm^{-1} (C=N)] sowie elementaranalytische Daten bestätigen die Zusammensetzung von CuL^1 (**3**). Im zweiten Schritt der Reaktion führt sowohl die Methode a als auch b ausschließlich zur Rückgewinnung des Eduktes **3**. Erst die einstufige Templatesynthese nach Gl. (2) führt zu einer Umsetzung. Es bildet sich aber nicht der erwartete Komplex **1a** ($M^1 = Cu$, $M^2 = Mn$), sondern die dreikernige, bismakrocyclische Verbindung **4**.

Aus dem IR-Spektrum sind keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zum zweikernigen Kupferkomplex $Cu_2L^1(ClO_4)_2$ (Abb. 1) erkennbar, die auf einen solchen Biskomplex schließen lassen. Die C=N-Absorption wird bei $\tilde{\nu} = 1615\text{ cm}^{-1}$ beobachtet und liegt damit $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$



niedriger als bei den Dikupferkomplexen $Cu_2L^n(ClO_4)_2$, $n = 1\text{--}3$ (Abb. 1).

Ein FAB-Massenspektrum bestätigt die Zusammensetzung von **4**. Die Signale mit einer rel. Intensität von 75 und 100% werden bei m/z 1388 und 1289 beobachtet. Anhand berechneter Isotopenmuster können sie eindeutig den Molekül-Ionen $[(CuL^1)_2Mn(ClO_4)^+]$ und $[(CuL^1)_2Mn^+]$ zugeordnet werden.

Kristallstrukturuntersuchung von $[(CuL^1)_2Mn](ClO_4)_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**4** · 2 CH_3CN)

Das dreikernige Komplexkation $[(CuL^1)_2Mn]^{2+}$, zwei Perchlorat-Anionen sowie zwei nichtkoordinierte Acetonitrilmoleküle bilden die asymmetrische Einheit der Elementarzelle. Strukturell sind sich die beiden CuL^1 -Einheiten ähnlich. Es ist jeweils ein Cu^{II} -Ion durch den nahezu planaren N_2O_2 -Donorsatz eines Makrocyclus koordiniert (Abb. 2, 3). $Cu(1)$ weicht geringfügig [6.3(6) pm] entgegen dem Manganzentrum, $Cu(2)$ mit 12.8(8) pm in Richtung des Mangan-Ions aus den N_2O_2 -LSQ-Ebenen heraus. Da weder die Perchlorat-Sauerstoffatome noch die Acetonitrilmoleküle koordiniert sind, ergibt sich für die Kupferzentren jeweils eine quadratisch-planare Anordnung des vierzähligen Liganden. Diese in der Reihe der Robson-Kom-

plexe^[5] ungewöhnliche Kupfer-Koordinationsgeometrie wird ebenfalls für einen Pb^{II}-Sandwich beobachtet^[6].

Die Cu–N-Bindungslängen in der äquatorialen Koordinationsebene [zwischen 190.8(3) und 191.9(3) pm] liegen im Bereich der zweikernigen, phenylendiaminverbrückten Makrocyclen Cu₂Lⁿ(ClO₄)₂, n = 1–3 (Abb. 1)^[1]. Mit Werten von 186.6(2) bis 188.5(2) pm für die Kupfer-Phenoxy-

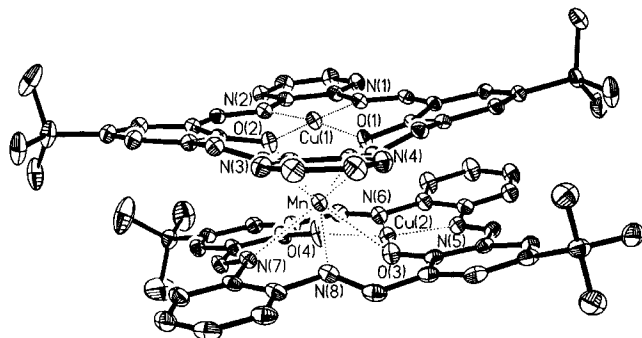


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne H-Atome und nichtkoordinierte Lösemittel- und Perchloratmoleküle)

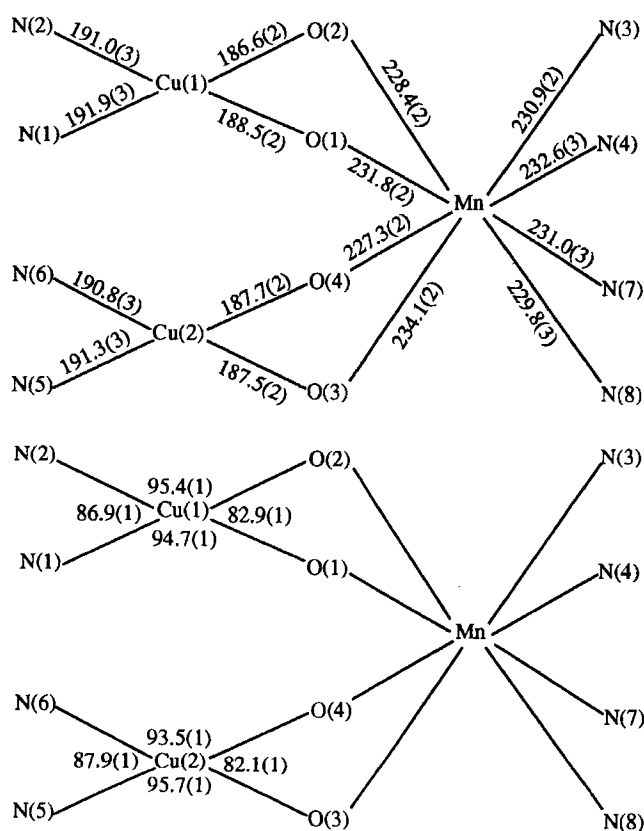


Abb. 3. Schematische Darstellung der Metallkoordinationsphären mit ausgewählten Bindungsabständen [pm] und -winkeln [°] von **4**

sauerstoff-Bindungslängen sind diese um durchschnittlich 2 pm kürzer als bei den zweikernigen Verbindungen. Bei Betrachtung der N₂O₂-Bindungswinkel zum Kupferzentrum sind keine signifikanten Unterschiede zu den Komplexen Cu₂Lⁿ(ClO₄)₂, n = 1–3 festzustellen.

Die andere N₂O₂-Seite des Makrocyclus koordiniert zum Mn^{II}-Ion. Beide vierzähligen CuL¹-Moleküle ordnen sich sandwichartig um das Manganzentrum an, so daß dieses von acht Ligandenatomen umgeben ist. Für das Mn^{II}-Ion ergibt sich eine quadratisch-antiprismatische Koordinationsgeometrie (das Metallatom liegt exakt im Zentrum; beide makrocyclischen Ringsysteme sind aus der völlig verdeckten Konformation um nahezu 45° gegeneinander verdreht). Beide N₂O₂-Ebenen des Prismas stehen im Abstand von 273 pm praktisch parallel zueinander [Abweichung 3.69(11)°].

Bei Betrachtung der C=N-Bindungslängen im Ligandensystem von **4** fallen die um durchschnittlich 1.5 pm größeren Werte für die kupferkoordinierten Azomethingruppen im Vergleich zu denen des Mangans auf. Der intramolekulare Cu–Cu-Abstand [Cu(1)–Cu(2) 364.5(1) pm] ist zu groß, um direkte Wechselwirkungen zu vermuten, jedoch fallen die Cu–Mn-Abstände mit Cu(1)–Mn 322.1(1) und Cu(2)–Mn 316.7(1) pm in Bereiche, bei denen schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen nicht auszuschließen sind. Damit ließe sich von der elektrochemischen Seite (siehe dort) die verhältnismäßig große Differenz ΔE zwischen den Reduktionspotentialen für Cu^{II}/Cu^I → Cu^I/Cu^I und Cu^{II}/Cu^I → Cu^I/Cu^I erklären.

Elektrochemische Untersuchungen

Dem Differentiellen Cyclovoltammogramm (DCV) der Verbindung **4** lassen sich vier verschiedene Potentiale entnehmen (Abb. 4).

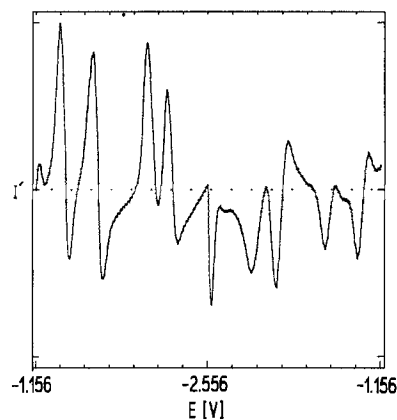


Abb. 4. Differenziell-cyclisches Voltammogramm von **4** (Übersicht). Aufnahmebedingungen: DMSO/0.1 M (nBu)₄NPF₆/Pt Durchmesser 0.6 mm/1 Vs⁻¹; E [V] vs. Cp₂Fe/Cp₂Fe⁺

Bei $E_{1/2} = -1.383$ und -1.652 V (vs. Cp₂Fe/Cp₂Fe⁺) bzw. -0.983 und -1.252 V (vs. NHE) werden die Kupfer-Reduktionsstufen Cu^{II}/Cu^I → Cu^I/Cu^I sowie Cu^I/Cu^I → Cu^I/Cu^I beobachtet. So sind mit Potentialdifferenzen $\Delta E_p(1) = 67$ und $\Delta E_p(2) = 87$ mV und nahezu identischen Strom-Spannungsverläufen für Hin- und Rückcyclus die Elektronenübergänge reversibel (zur Erklärung der angegebenen Größen siehe Lit.^[1]). Die beiden weiteren Reduktionspotentiale bei $E_{1/2} = -2.093$ und -2.228 V (vs. Cp₂Fe/Cp₂Fe⁺) bzw. -1.693 und -1.828 V (vs. NHE) ordnen wir den Ligandenreduktionen L¹/L¹ → L¹/(L¹)⁻ und L¹/(L¹)⁻

→ $(L^1)^-(L^1)^-$ zu. Die beobachteten Potentialdifferenzen $\Delta E_p(3) = 158$ und $\Delta E_p(4) = 126$ mV sprechen für quasireversible Elektronenübergänge, wobei Unterschiede der Strom-Spannungskurven der Hin- und Rückcyclen besonders auffällig für die vierte Reduktionsstufe sind.

Im Vergleich zu den dimetallischen Kupfermakrozyklen $Cu_2L^n(ClO_4)_2$, $n = 1-3$ ist die Potentialdifferenz ΔE beider Kupferreduktionsstufen in **4** mit einem Wert von 0.269 V um 0.13–0.25 V kleiner. Hieraus berechnet sich eine Komproportionierungskonstante $K_{com} = \exp[nF(\Delta E)/RT] = 3.8 \cdot 10^4$, die als Summe beider Reduktionsgleichungen ($Cu^{II}/Cu^{II} \rightarrow Cu^{II}/Cu^I$ und $Cu^{II}/Cu^I \rightarrow Cu^I/Cu^I$) ein Ausdruck für die Stabilität der gemischt-valenten Spezies $[(Cu^{II}L^1)(Cu^IL^1)Mn]^+$ ist. Dieser Wert entspricht einer freien Stabilisierungsenergie $\Delta G_{com} = 11.3$ kJ/mol^[1]. Da den Kupferzentren die Möglichkeit der antiferromagnetischen Kopplung über die Phenoxy-Sauerstoffatome fehlt, wäre bei völliger Isolierung beider Monokupfer-Makrocyclen nur ein einziges Signal für den $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$ -Elektronenübergang im DCV zu erwarten. Von diesem Standpunkt aus betrachtet erscheint die Aufspaltung von $\Delta E = 0.269$ V ungewöhnlich groß. Eine direkte Cu–Cu-Van-der-Waals-Wechselwirkung ist bei einem Abstand von 364.5(1) pm eher unwahrscheinlich. Daher kann der elektrochemische Befund dahingehend interpretiert werden, daß beide Kupferzentren über das Manganatom schwach gekoppelt sind. Dabei ist es unklar, ob die metallverbrückenden Phenoxy-Sauerstoffe hierbei, ähnlich den dimetallischen Kupfermakrocyclen, eine Rolle spielen. Aufgrund der komplexen Spin-Austauschkopplung dreikerniger Heterometallcluster gestaltet sich eine quantitative Bestimmung der Kopplungswerte mit Hilfe temperaturabhängiger magnetischer Suszeptibilitätsmessungen als schwierig.

Wir danken der DEMINEX (Norge) A/S, dem Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd (NTNF) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen und Präparationen wurden, soweit nicht anders angegeben, in der Standard-Schlenk-Technik ausgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und unter N_2 (oder Ar) sowohl destilliert als auch gelagert. – IR: Festsubstanzen als KBr-Verreibungen; FT-IR 1720 (Perkin-Elmer). – MS: VG 70-250S [doppeltfokussierend; Fast-Atom-Bombardment (Xe-Ionisation)]. Signalintensitäten (in %) beziehen sich auf den jeweiligen Basispeak. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – Elektrochemie: Die differentiell-cyclovoltammetrischen (DCV) Messungen wurden bei Raumtemp. unter Ar mit folgender elektrochemischen Arbeitseinheit durchgeführt: EG&G Princeton Applied Research Model 273-Potentiostat, Hewlett Packard 3314A-Funktionengenerator, EG&G Princeton Applied Research Model 189-Differentiator, Nicolet 310-Digitaloszilloskop und IBM PS/2 Model 50-Rechnereinheit (institutsinterne Programme); Arbeitselektrode: Platinscheibe ($\varnothing = 0.6$ mm); Referenzelektrode: Ag/0.01 M $AgNO_3$ in MeCN [0.1 M $(nBu)_4NPF_6$]; Hilfelektrode: Platindraht; Reaktionslösung: 0.1 M $(nBu)_4NPF_6/10^{-4}$ M Metallkomplex im angegebenen Lösemittel^[7].

5-tert-Butyl-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd^[1] wurde gemäß der Literaturvorschrift synthetisiert.

1. Darstellung von $[(CuL^1)_2Mn](ClO_4)_2$ (**4**)

1.1. Darstellung von CuL^1 (**3**): 1.03 g (5.0 mmol) 5-tert-Butyl-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd werden bei 40°C in 7 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 0.27 g (2.5 mmol) 1,2-Diaminobenzol (gelöst in 2 ml DMF) versetzt. Nun gibt man zu der klaren, orangefarbenen Reaktionsmischung 0.50 g (2.5 mmol) $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (in 7 ml DMF gelöst), wobei ein rostbrauner Feststoff ausfällt. Es wird 45 min bei 40°C gerührt, der Niederschlag abfiltriert (G4-Fritte) und mit drei Portionen Diethylether (je 10 ml) gewaschen. Nach sechsständiger Trocknung i. Vak. (<0.01 Torr) bleibt ein braungrüner Feststoff übrig, welcher nicht weiter gereinigt werden muß. Ausb. 1.13 g (82%), braungrüner Feststoff. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1674$ cm^{-1} (C=O), 1616 (C=N). – $C_{30}H_{30}CuN_2O_4$ (546.1): ber. C 65.98, H 5.54, N 5.13; gef. C 65.14, H 5.72, N 5.39.

1.2. Darstellung von **4**: 0.33 g (0.92 mmol) $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ werden bei Raumtemp. mit 0.50 g (0.92 mmol) festem **3** vermengt. Zu diesem homogenen Feststoffgemisch wird eine methanolische 1,2-Diaminobenzol-Lösung [0.10 g (0.92 mmol) in 2 ml Methanol] getropft, und es wird 7 d gerührt. Zur Aufarbeitung filtriert man den Feststoff ab (G4-Fritte), wäscht ihn mit drei Portionen Methanol (je 2 ml) und trocknet ihn anschließend i. Vak. (<0.01 Torr). Ausb. 0.48 g (70%) mikrokristalliner, rostroter Feststoff. Löslichkeit: ca. 0.2 g/100 ml MeOH; gut in MeCN. Umkristallisation: MeOH oder MeCN. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1615$ cm^{-1} (C=N), 1094, 967, 623 (ClO_4^-). – FAB-MS, *m/z* (%): 1388 (80) $[(CuL^1)_2Mn(ClO_4)^+]$, 1289 (100) $[(CuL^1)_2Mn^+]$, 771 (60) $[(CuMnL^1)(ClO_4)^+]$. – $C_{72}H_{68}Cl_2Cu_2MnN_8O_{12}$ (1490.3): ber. C 58.03, H 4.60; gef. C 58.11, H 4.79.

2. Röntgenographische Untersuchungen^[8]: Die Bestimmung der Gitterparameter und die Sammlung des Intensitätsdatensatzes erfolgte auf einem P4-Einkristall-Diffraktometer der Fa. Siemens mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung nach der $\omega/2\theta$ -Scan-Technik. Das Phasenproblem konnte mit der „Direkten Methode“ gelöst werden. Fehlende Atomlagen wurden anschließend über Differenz-Fourier-Rechnungen bestimmt. Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen, anisotropen Temperaturfakten verfeinert (Full-Matrix), die H-Atomlagen in berechneten Positionen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS (VMS-System)^[9] durchgeführt.

2.1. Kristallographische Daten von $[(CuL^1)_2Mn](ClO_4)_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**4** · 2 CH_3CN): $C_{75}H_{74}Cl_2Cu_2MnN_{10}O_{12}$ (1572.43 $gmol^{-1}$); monoklin $P2_1/n$; $a = 1433.3(2)$, $b = 1733.8(2)$, $c = 2853.3(4)$ pm, $\beta = 103.74(2)^\circ$, $V = 6887.7(17) \cdot 10^6$ pm^3 , $Z = 4$, $d_{ber} = 1.516$ gcm^{-3} ; Kristallgröße $0.90 \times 0.50 \times 0.40$ mm; Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K_\alpha) = 0.94$ mm^{-1} ; Meßbereich $5.0^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$; Reflexe 17232 gesamt, davon 15816 symmetrieunabhängig und 9752 signifikant ($|F_o| > 4\sigma_{F_o}$); Verfeinerte Parameter 929; Verfeinerung bis $R = 0.042$, $R_w = 0.047$ ($w = [\sigma_{F_o}^2 + 0.0005|F_o|^2]^{-1}$); GooF 1.20, Restelektronendichte 0.71 eA^{-3} ; Meßtemperatur 153 K.

[1] K. Brychcy, K. Dräger, K.-J. Jens, M. Tilset, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 465–476.

[2] [2a] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6540–6541. – [2b] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2151–2153.

- [3] R. R. Gagné, C. L. Spiro, T. J. Smith, C. A. Hamann, W. R. Thies, A. K. Shiemke, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4073–4081.
- [4] H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1759–1764.
- [5] N. H. Pilkington, R. Robson, *Austr. J. Chem.* **1970**, *23*, 2225–2236.
- [6] M. Tadokoro, H. Okawa, N. Matsumoto, M. Koikawa, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1657–1663.
- [7] [7^a] M. Tilset in *Energetics of Organometallic Species* (Ed.: J. A. M. Simões), Kluwer Academic, Dordrecht, **1992**, S. 109–129. – [7^b] E. Ahlberg, V. D. Parker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *121*, 73–84. – [7^c] V. D. Parker, *Electroanal. Chem.* **1986**, *14*, 1–111. – [7^d] V. D. Parker, *Acta Chem. Scand., Sect. B*, **1984**, *38*, 165–173.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57870 angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Release 4.21/V, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc., **1990**.

[382/93]