Synthese und Struktur diastereomerer, zweikerniger Kupferkomplexe [1]

Synthesis and Structure of Diastereomeric Dinuclear Copper Complexes [1]

Rolf W. Saalfrank^{a,*}, Oliver Struck^a, Karl Peters^b, Hans Georg von Schnering^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

^b Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70506 Stuttgart

Z. Naturforsch. **49b**, 1410–1414 (1994); eingegangen am 17. März 1994

Coordination Polymers, Depolymerisation, Dinuclear Copper Complexes, Diastereomers, X-Ray

Depolymerisation of a copper(II)/pyrrolidine-based 2D-polymer **2** by 4,4'-bipyridyl [molar ratio: 2 (CuL₂):1 (Bipy)] and recrystallisation of the reaction product leads to two visually distinguishable crystal charges, composed of dark green octahedra *meso*-**4** and light green rod-shaped crystals *racem*-**5**. Separation of the conglomerate of the morphologically different crystals is accomplished by pick out. The structure of the dinuclear complex *racem*-**5** has been established unambiguously by X-ray structure analysis. EPR and susceptibility measurements of mixtures of complex *meso*-**4** and *racem*-**5** indicate that there is no interaction between the two copper(II) centres.

Einleitung

Zweikernigen Übergangsmetallkomplexen, deren paramagnetische Zentren über konjugationsfähige Liganden verbrückt sind und somit potentiell zu elektronischen oder magnetischen Austauschprozessen in der Lage sind, wird gegenwärtig große Aufmerksamkeit zuteil [2–5]. Beispielsweise wurden 4,4'-Bipyridin-verbrückte Zweikernkomplexe hinsichtlich eines möglichen intramolekularen Elektronentransfers intensiv untersucht [2, 6–8]. Es überrascht daher um so mehr, daß über die Strukturen 4,4'-Bipyridin-verbrückter, dinuklearer Komplexe so gut wie nichts bekannt ist [2, 6–8].

Kürzlich berichteten wir über die Synthese und röntgenographische Charakterisierung des neutralen 2D-Koordinationspolymers **2** [9] der allgemeinen Zusammensetzung [CuL₂]_∞ (HL = **1**, CuL₂ = **3**), das ausgehend von Kupfer(II)-acetat und dem verbrückenden Pyrrolidin-Liganden **1** [10] bequem zugänglich ist. Die Verknüpfung der aufgrund der beiden CN-Gruppen zweizähligen Monomeren **3** untereinander sättigt die Cu(II)-Zentren koordinativ ab, wobei sich das entsprechende Koordinationspolymer **2** bildet.

Die Depolymerisation des 2D-Polymers **2** mit Pyridin im Überschuß liefert das racemische penta-koordinierte Mono(pyridin)-Addukt CuL₂(Py) [9]. Der Einsatz von 4,4'-Bipyridin (Bipy), als Brückenligand, sollte die gezielte Synthese neutraler, zweikerniger Komplexe ermöglichen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von 2D-Polymer **2** mit 4,4'-Bipyridin im Molverhältnis 2 (CuL₂):1 (Bipy) in siedendem Dichlormethan führt zu einer klaren, dunkelgrünen Lösung, aus der man durch Zugabe von Diethylether ein mikrokristallines, grünes Pulver erhält (Ausb.: 93%), das bei der Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether zwei visuell leicht unterscheidbare Einkristallchargen, bestehend aus dunkelgrünen Oktaedern und hellgrünen

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. R. W. Saalfrank.

Stäbchen, liefert. Die Trennung des Konglomerats der Kristalle unterschiedlicher Morphologie erfolgt durch Auslesen [11]. Abb. 1 zeigt die REM-Aufnahmen der gewonnenen Einkristallfraktionen. Nach der Mikroanalyse handelt es sich bei beiden Produkten **4** und **5** um Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{CuL}_2)_2(4,4'\text{-Bipy})]$ ($\text{HL} = \mathbf{1}$, $\text{CuL}_2 = \mathbf{3}$), die sich IR- und UV/VIS-spektroskopisch nur geringfügig unterscheiden. In den EI-Massenspektren gelingt jeweils nur die Registrierung der monomeren Einheiten $\text{CuL}_2 \mathbf{3}$, bedingt durch die Dekoordination der Bipyridin-Liganden.

Abb. 1. REM-Aufnahmen der Kristalle von *meso*-**4** (Oktaeder, oben) und *racem*-**5** (Stäbchen, unten).

Die Bildung der diastereomeren, zweikernigen Komplexe *meso*-**4** und *racem*-**5** erfolgt unter Depolymerisation von **2D-2** mit 4,4'-Bipyridin durch Verknüpfung zweier C_{2h} -symmetrischer, prochiraler Monomere $\text{CuL}_2 \mathbf{3}$. Die Diastereomere **4** und **5** liegen annähernd im Verhältnis 1:1 vor.

Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei den Stäbchen um den zweikernigen Molekülkomplex *racem*-**5** mit exakter C_2 -Symmetrie (Abb. 2). Beide Cu-Atome sind tetragonal pyramidal koordiniert, wobei Cu(1) um 10,4 pm und Cu(2) um 29,8 pm aus den von zwei N- und zwei O-Atomen gebildeten Ebenen in Richtung der Bipyridin-Stickstoffe herausragen. Aus der Kristallstruktur geht ferner hervor, daß infolge eines Diederwinkels von $50,0^\circ$, den die Bipyridinringebenen untereinander einschließen, die Konjugation stark eingeschränkt ist [2, 12]. Die Elementarzelle enthält beide Enantiomere.

Im Kristall sind die dinuklearen Komplexe von *racem*-**5** derart gestapelt, daß die Cu-Atome benachbarter Molekülkomplexe entlang [001] auf Deckung angeordnet sind (Abb. 3). Daraus resultiert ein intermolekularer $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand von 386 pm.

Von *meso*-**4** konnte bisher keine Strukturanalyse angefertigt werden. Alle untersuchten oktaedrischen Kristalle waren orthorhombisch verzwilligt. Sämtliche analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. Experimenteller Teil) stehen jedoch mit *meso*-**4** im Einklang. Ausgehend von *meso*-**4** bzw. *racem*-**5** wird durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether ein Diastereomeregemisch aus *meso*-**4** und *racem*-**5** (Oktaeder **4**:Stäbchen **5** = 1:1) erhalten. Dieser Befund ist durch eine partielle Dissoziation der dinuklearen Komplexe **4** und **5** in Lösung zu erklären. Die Annahme, es handle sich bei den Okta-

Abb. 2. Molekülstruktur der Verbindung *racem-5* (ein Enantiomer, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cu(1)–N(1) 230,0(8), Cu(1)–O(11) 197,5(2), Cu(1)–O(11a) 197,5(2), Cu(1)–N(18) 196,1(3), Cu(1)–N(18a) 196,1(3), Cu(2)–N(8) 231,4(10), Cu(2)–O(21) 200,1(3), Cu(2)–O(21a) 200,1(3), Cu(2)–N(28) 194,1(3), Cu(2)–N(28a) 194,1(3), Cu(1)–Cu(2) 1166,5; N(1)–Cu(1)–O(11) 92,1(2), N(1)–Cu(1)–O(11a) 92,1(2), N(1)–Cu(1)–N(18) 95,5(2), N(1)–Cu(1)–N(18a) 95,5(2), O(11)–Cu(1)–O(11a) 175,9(4), O(11)–Cu(1)–N(18) 90,2(1), O(11)–Cu(1)–N(18a) 89,4(1), O(11a)–Cu(1)–N(18a) 90,2(1), N(18)–Cu(1)–O(11a) 89,4(1), N(18)–Cu(1)–N(18a) 169,1(4), N(8)–Cu(2)–O(21) 93,6(2), N(8)–Cu(2)–O(21a) 93,6(2), N(8)–Cu(2)–N(28) 95,0(2), N(8)–Cu(2)–N(28a) 95,0(2), O(21)–Cu(2)–O(21a) 172,8(4), O(21)–Cu(2)–N(28) 90,1(1), O(21)–Cu(2)–N(28a) 89,2(1), O(21a)–Cu(2)–N(28a) 90,1(1), N(28)–Cu(2)–O(21a) 89,2(1), N(28)–Cu(2)–N(28a) 170,0(4).

edern **4** und den Stäbchen **5** um ein polymorphes System würde voraussetzen, daß sich aus **2** und 4,4'-Bipyridin hoch diastereoselektiv ausschließlich racemisches Material bilden würde, was als äußerst unwahrscheinlich anzusehen ist.

Die Umkristallisation von **4** aus Trichlormethan/Diethylether führt durch Dekoordination des Bipyridin-Liganden unter Repolymerisation zu **2D-2**.

ESR- und Suszeptibilitätsmessungen der Komplexe *meso-4* und *racem-5* (Gemisch) zeigen im

Abb. 3. Kristallpackung von *racem-5* (beide Enantiomere, ohne H-Atome). Die intermolekularen Cu...Cu-Abstände sind gestrichelt gekennzeichnet.

Festkörper praktisch keine Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Zentren. Die Temperaturabhängigkeit der effektiven magnetischen Momente läßt sich mit der Annahme zweier ungekoppelter $S = 1/2$ -Spins mit $g = 2,11$ anpassen. Die ESR-Spektren der zweikernigen Komplexe **4** und **5**, aufgenommen bei Raumtemperatur in Dichlormethan, unterscheiden sich nur geringfügig von dem der einkernigen Referenzverbindung $CuL_2(Py)$ [9]. Somit nimmt die N,N'-Bipyridin-Brücke weder im Kristall noch in Lösung eine Konformation ein, durch welche eine Metall–Metall-Wechselwirkung ermöglicht wird. Die dinuklearen Komplexe **4** und **5** sind daher formal bestehend aus je zwei isolierten $CuL_2(Py)$ -Fragmenten zu betrachten [7].

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: Beckman Acculab 1, 3 und 8; UV/VIS: Spektrophotometer Beckman DU-64; MS: Varian-MAT CH-48. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Mikroautomat.

2D-Polymer 2 [9] wurde nach loc. cit. dargestellt.

Dinukleare Kupfer(II)-Komplexe **4, 5**

Ein Gemisch von 788 mg (2,0 mmol) Kupfer(II)-**2D-Polymer 2** [9] und 156 mg (1,0 mmol) 4,4'-Bipyridin in 80 ml Dichlormethan wird unter Rüh-

ren für 30 min zum Rückfluß erhitzt (klare dunkelgrüne Lösung). Man läßt auf R.T. abkühlen, engt die Lösung im Vakuum auf *ca.* die Hälfte des Volumens ein und fällt das Produkt durch Überschichten mit 150 ml Diethylether bei 4 °C aus. Das grüne Pulver wird auf einer P4-Fritte gesammelt und mit Diethylether gewaschen. Durch Umkristallisation aus einer Dichlormethan-Lösung und anschließendes Überschichten mit Diethylether werden dunkelgrüne Oktaeder und hellgrüne Stäbchen erhalten, die durch Auslesen voneinander getrennt werden. Gesamtausb.: 881 mg (93,3%).

meso-Bis[bis[2-cyan-1-methoxy-2-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)ethen-1-olato-O,N']-kupfer(II)]-(4,4'-bipyridin-N,N) (4)

Dunkelgrüne Oktaeder, nicht unzersetzt schmelzbar. – IR (KBr): ν = 2950, 2870 cm^{-1} (CH), 2205 (CN), 1605 (C=N), 1530 (C=C). – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 416 nm (2,88), 282 (4,75), 233 (4,86). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 156 (100) $[\text{Bipy}]^+$, m/z -Werte von **2** [13].

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$ (944,0)

Ber. C 53,44 H 4,70 N 14,84%,

Gef. C 53,65 H 4,78 N 15,04%.

racem-Bis[bis[2-cyan-1-methoxy-2-(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)ethen-1-olato-O,N']-kupfer(II)]-(4,4'-bipyridin-N,N) (5)

Hellgrüne Stäbchen, nicht unzersetzt schmelzbar. – IR (KBr): ν = 2950 cm^{-1} (CH), 2195 (CN), 1615 (C=N), 1530 (C=C). – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 415 nm (2,86), 281 (4,74), 231 (4,89). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 156 (100) $[\text{Bipy}]^+$, m/z -Werte von **2** [13].

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$ (944,0)

Ber. C 53,44 H 4,70 N 14,84%,

Gef. C 53,53 H 4,74 N 15,00%.

Kristallstrukturanalyse von racem-5 [14]: Grüne Stäbchen aus Dichlormethan/Diethylether. Einkristall mit 0,25×0,95×0,15 mm. Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$; Molmasse: 943,97. – a = 1725,6(2), b = 1605,9(2), c = 1552,4(2) pm; V = 4301,9(5)×10⁶ pm³; Z = 4; $d(\text{ber.})$ = 1,457 g×cm⁻³. Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: Aba2. Diffraktometer: STOE/STADI4. Strahlung: MoK α , λ = 71,073 pm; Programmsystem: Siemens SHELXTL-PLUS (Micro VAXII); Monochromator: Graphit. – Meßmethode: θ/θ -Scan; Meßbereich: $[\theta]$: 1,75 bis 30,0°. Ausschnitt des reziproken Gitters: h = 0 bis 24, k = 0 bis 22, l = 0

Tab. I. Ortsparameter ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\times 10^{-1}$) [pm²] von **5** ($U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$).

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cu(1)	5000	0	0	34(1)
Cu(2)	5000	0	–7514(1)	36(1)
N(1)	5000	0	–1482(5)	33(2)
C(2)	5504(3)	463(3)	–1931(4)	46(2)
C(3)	5522(3)	487(3)	–2811(4)	40(1)
C(4)	5000	0	–3269(6)	43(3)
C(5)	5000	0	–4222(6)	30(2)
C(6)	5680(2)	–113(3)	–4683(4)	43(1)
C(7)	5647(3)	–119(3)	–5577(4)	46(2)
N(8)	5000	0	–6024(6)	53(4)
O(11)	6109(1)	299(1)	46(4)	42(1)
C(12)	6675(2)	–176(3)	42(5)	47(1)
C(13)	6659(2)	–1048(2)	105(5)	45(1)
C(14)	5949(2)	–1495(2)	146(4)	42(1)
C(15)	5959(2)	–2434(2)	191(5)	58(2)
C(16)	5112(3)	–2663(3)	195(6)	70(3)
C(17)	4670(3)	–1853(2)	155(6)	57(2)
N(18)	5267(2)	–1181(2)	120(5)	40(1)
O(19)	7398(3)	148(2)	–19(6)	66(1)
C(19)	7441(3)	1048(2)	–57(7)	78(2)
C(20)	7372(2)	–1489(3)	155(5)	63(2)
N(20)	7937(2)	–1834(3)	188(6)	106(3)
O(21)	5235(2)	1218(2)	–7595(4)	48(1)
C(22)	4776(3)	1806(3)	–7508(5)	49(1)
C(23)	3972(2)	1742(2)	–7472(5)	47(1)
C(24)	3577(2)	959(2)	–7535(4)	43(1)
C(25)	2700(2)	934(3)	–7493(6)	59(2)
C(26)	2538(5)	30(2)	–7693(8)	68(3)
C(27)	3299(2)	–420(2)	–7665(5)	49(2)
N(28)	3901(2)	235(2)	–7623(5)	39(1)
O(29)	5041(2)	2589(3)	–7426(5)	68(1)
C(29)	5874(2)	2715(3)	–7475(6)	80(2)
C(30)	3514(2)	2480(3)	–7363(5)	64(2)
N(30)	3125(2)	3049(2)	–7297(6)	107(3)

bis 22. Anzahl der gemessenen Intensitäten: 4791; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 3249; Anzahl der Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 3094. Linearer Absorptionskoeffizient: 1,05 mm⁻¹. – Absorptionskorrektur: ψ -Scan. Verhältnis von $F/\text{Parametern}$: 10,89, R = 0,067, R_w = 0,035, w = $1/\sigma^2(F)$. Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten enthält Tab. I.

Dank

Diese Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. O. Struck dankt dem Freistaat Bayern für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Ferner gilt unser Dank H. Forke und B. Fohrer, Institut für Paläontologie der Universität Erlangen-Nürnberg, für

die Aufnahme der REM-Abbildungen sowie A. Wolski, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für die Messung der Einkristallaufnahmen. A. X. Trautwein, E. Bill

und C. Butzlaff, Institut für Physik der Medizinischen Universität zu Lübeck, sind wir für die Messung der EPR- und SQUID-Spektren zu Dank verpflichtet.

-
- [1] 7. Mitteilung über Koordinationspolymere; 6. Mitteilung: R. W. Saalfrank, D. Danion, F. Hampel, J. Hassa, O. Struck, L. Toupet, *Chem. Ber.*, **127**, 1283 (1994).
- [2] A. Das, J. C. Jeffery, J. P. Maher, J. A. McCleverty, E. Schatz, M. D. Ward, G. Wollermann, *Angew. Chem.* **104**, 1554 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1515 (1992).
- [3] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **30**, 1 (1983).
- [4] S. L. W. McWhinnie, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. Collison, F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 940.
- [5] *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willett, D. Gatteschi und O. Kahn), Reidel, Dordrecht, Niederlande, NATO ASI Serie Nr. 140, 1985.
- [6] W. E. Hatfield, in E. A. Boudreaux und L. N. Mulay (Herausg.): *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, S. 350, Wiley, New York (1976).
- [7] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1405.
- [8] J. E. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* **20**, 3125 (1981).
- [9] R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **126**, 837 (1993).
- [10] Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **81**, 301 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 343 (1969).
- [11] Vgl. hierzu: Trennung eines Konglomerats enantiomorpher Kristalle durch Auslesen (Pasteur, 1848).
- [12] C. P. Brock, R. P. Minton, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4586 (1988).
- [13] Mit zunehmender Meßzeit polymerisieren **4** und **5** unter EI-Bedingungen zu **2** durch Dekoordination des Bipyridin-Liganden.
- [14] Weitere Einzelheiten zu der Kristalluntersuchung von **5** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400294, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.