

Zum Komplexbildungsverhalten der 5,6-Dihalogen-7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure gegenüber 3d-Übergangsmetallen

R. Kaplonek*

Halle/S., Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

U. Baumeister und H. Hartung*

Halle/S., Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1993.

Inhaltsübersicht. Es wurden Carboxylatkomplexe des zweiwertigen Mangans, Cobalts, Nickels und Kupfers mit der 5,6-Dichlor- und 5,6-Dibrom-7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure (**3** und **4**) dargestellt. Dabei bilden sowohl Cobalt als auch Nickel zwei verschiedene Komplextypen $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_2]$ aus, wobei der letztere thermodynamisch stabiler ist. Für Mangan und Kupfer konnten dagegen nur Koordinationsverbindungen der Form $[\text{MnL}^{3/4}]$ bzw. $[\text{CuL}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_2]$ erhalten werden. Die Ergebnisse spektroskopischer und magnetischer Messungen ließen in allen Fällen auf oktaedrische Koordinationsgeometrie schließen. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe wurden durch potentiometrische

Titration bestimmt. Die thermische Zersetzung der Verbindungen wurde mit TG-, DTG- und DTA-Methoden untersucht. Dabei erwiesen sich die Koordinationsverbindungen von **3** als thermisch stabiler als die entsprechenden von **4**.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse von $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt, daß der Komplex monomer im Kristall vorliegt und das Metallatom oktaedrisch koordiniert ist. Das Dicarboxylat-Anion fungiert als dreizähniger Chelatligand, die restlichen Oktaederplätze am Co-Atom werden von Wassermolekülen besetzt. Die Chloratome sind nicht am Wasserstoffbrückennetz im Kristallgitter beteiligt.

Complex Formation of 5,6-Dihalogeno-7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic Acid with 3d Transition Elements

Abstract. Carboxylate complexes of bivalent manganese, cobalt, nickel and copper with 5,6-dichloro- and 5,6-dibromo-7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid (**3** and **4**) have been prepared. For cobalt and nickel two types of complexes are formed: $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_2]$, the latter is thermodynamically more stable. Manganese and copper form only complexes $[\text{MnL}^{3/4}]$ and $[\text{CuL}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_2]$, respectively. The stereochemical configuration of the compounds have been deduced from their spectroscopic and magnetic properties. The metal atoms have been found to be in an octahedral environment. The stability constants of the complexes have been determined by potentiometric measurements. The thermal decomposition of the complexes has been studied by thermogravimetry

and differential thermal analysis. The complexes of **3** are thermally more stable than the corresponding ones of **4**.

The X-ray structure analysis of $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ shows a monomeric structure of the complex within the crystal and an octahedral coordination of the metal ion. The dicarboxylate anion acts as a tridentate ligand, the other octahedral sites are occupied by three water molecules. The chlorine atoms are not involved in the network of hydrogen bonds within the crystal packing.

Keywords: Manganese, cobalt, nickel, copper carboxylate complexes, crystal structure

Einleitung

Ein breites Spektrum unterschiedlicher Strukturen von Koordinationsverbindungen der 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure (**1**) ist bereits bekannt [1–6]. Wie kürzlich beschrieben, erweiterten wir unsere Untersuchungen auf die binären Carboxylatkomplexe der

5,6-Dihydroxy-7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure (**2**). Unter Ausbildung einer polymeren Kettenstruktur ist im Komplex $[\text{CuL}^2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine Hydroxylgruppe in die Koordination einbezogen. Im Nickelkomplex $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dagegen sind beide Hydroxylgruppen koordinationschemisch inaktiv [6].

In der vorliegenden Arbeit sollen mit der 5,6-Dichlor-

7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure (**3**) und der 5,6-Dibrom-7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure (**4**) zwei weitere 5,6-disubstituierte Derivate von **1** auf ihr Komplexbildungsverhalten untersucht und der Einfluß der Halogensubstituenten auf dieses geklärt werden.

Experimenteller Teil

Das trans-5,6-Dichlor-7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo,3-cis-dicarbonsäureanhydrid wurde in Abänderung der bekannten Vorschrift [7] folgendermaßen dargestellt: Durch eine Suspension von 100 mmol 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo,3-cis-dicarbonsäureanhydrid in 200 ml absolutem CH_2Cl_2 leitet man langsam unter intensivem Rühren bei 0 °C einen getrockneten Chlorstrom. Mit fortschreitender Reaktionsdauer kommt es zur Bildung einer klaren Lösung, aus der nach etwa zwei Stunden eine farblose Substanz ausfällt. Nach zwei weiteren Stunden wird die Chlorierung abgebrochen und die ausgefallene Substanz wird abgesaugt. Durch vorsichtiges Einengen der Mutterlauge kann das Anhydrid von **3** isoliert werden. Dieses wird aus absolutem CH_2Cl_2 umkristallisiert (Ausbeute: 70% d. Th.; F: 165–166 °C).

Die Darstellung des trans-5,6-Dibrom-7-oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo,3-cis-dicarbonsäureanhydrids erfolgte nach [8]. Die trans-Stellung der Bromsubstituenten gilt in Auswertung von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen als gesichert [9, 10].

Zur Darstellung der Carboxylatkomplexe werden 5 mmol des Anhydrids von **3** bzw. **4** zusammen mit 5 mmol der entsprechenden Metallnitrats in 50 ml Wasser gelöst vorgelegt. Bei einer Temperatur von 50 °C werden 9 ml 1 M NaOH zugetropft. Dabei fallen die Carboxylatkomplexe aus. Nach beendeter Zugabe der Lauge wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltenen Koordinationsverbindungen werden abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 i. V. getrocknet. Die analytischen Angaben sind aus Tabelle 1 zu entnehmen. Es konnten Ausbeuten von 75 bis 80% d. Th. erzielt werden. Einkristalle der Koordinationsverbindung $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnten folgendermaßen dargestellt werden: In Abänderung der eben beschriebenen allgemeinen Vorschrift wird die Synthese bei 80 °C ausgeführt. Die Zugabe der Lauge erfolgt äußerst langsam innerhalb einer Stunde. Bei dieser Vorgehensweise wird eine klare rotviolette Lösung erhalten, die man heiß filtriert. Nach einigen Stunden können violette Kristalle isoliert werden, die unabhängig von der Art der Aufbewahrung nach ein bis zwei Tagen trübe und pulvrig werden und dabei ihren kristallinen Charakter verlieren.

Die IR-Spektren (KBr-Preßtechnik) wurden im Bereich 350–4000 cm^{-1} mit dem IR-Spektrometer M 80 und die Reflexionsspektren im Bereich 11500 cm^{-1} –30000 cm^{-1} mit dem M 40 von Carl-Zeiss-Jena aufgenommen.

Zur Bestimmung der effektiven magnetischen Momente bei Raumtemperatur wurde eine Magnetwaage nach dem Prinzip der vertikalen Zylindermethode nach Gouy genutzt.

Dissoziationskonstanten von **3** und **4** sowie die angegebenen Komplexstabilitätskonstanten wurden unter den gleichen Bedingungen und nach der gleichen Methode wie in [6] beschrieben ermittelt.

Die thermogravimetrischen Bestimmungen erfolgten mit einer Mikrowaage L 82 der Firma Linseis. Dabei betrug die Aufheizrate 5 K pro Minute bis zu einer Endtemperatur von 600 °C bei Einwaagen von etwa 5 mg in statischer Luftatmosphäre.

Röntgenkristallstrukturanalyse von $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ein nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltener optisch klarer Kristall geeigneter Größe wurde mit einem STADI4-Diffraktometer der Firma Stoe & Cie mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) vermessen. Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte auf der Grundlage einer Least-squares-Verfeinerung der Einstellwinkel für 34 Reflexe im 2θ -Bereich zwischen 15 und 22°. Die Intensitätsdaten wurden im ω/θ -scan gemessen. Während der Meßzeit von 3 Tagen sank die Intensität der Standardreflexe auf Grund des bereits erwähnten langsamen Zerfalls des Kristalls um etwa 20%. Die Datenreduktion wurde nach dem üblichen Verfahren ohne Berücksichtigung von Absorptions- und Extinktionseffekten durchgeführt.

Die Struktur wurde mit Pattersonverfahren gelöst und mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Voll-Matrix auf F) verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Auslenkungsparameter. Die Lagen der an C-Atome gebundenen Wasserstoffatome wurden nach geometrischen Gesichtspunkten bestimmt und während der Verfeinerung nach dem Reitermodell behandelt. Die H-Atompositionen der Wassermoleküle konnten bis auf je ein H-Atom eines koordinierten und des Kristallwassermoleküls einer Differenzfouriersynthese entnommen werden und wurden während der Verfeinerung festgehalten. Die beiden nicht lokalisierten Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt. Weitere Einzelheiten der Röntgenkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Rechnungen wurden mit Hilfe der Programme SHELXS-86 [11], SHELX-76 [12], EDIT [13] und PLUTO [14] ausgeführt. Die Atomparameter sind in Tabelle 3 zusammenge stellt.

Tabelle 1 Quantitative Analysenergebnisse der dargestellten Komplexverbindungen (X = Halogen)

Nr.	Komplex	M [g/mol]	C gef. (ber.) [%]	H	X	M
3a	$[\text{MnL}^3]$	307,97	31,22(31,20)	1,89(1,96)	22,80(23,02)	17,37(17,84)
3b	$[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]$	348,00	27,00(27,61)	2,89(2,90)	20,49(20,37)	16,88(16,93)
3c	$[\text{NiL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]$	347,76	27,70(27,63)	2,78(2,90)	20,11(20,39)	16,86(16,88)
3d	$[\text{CuL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]$	352,61	27,04(27,25)	2,71(2,86)	20,25(20,11)	17,93(18,02)
4a	$[\text{MnL}^4]$	396,88	23,74(24,21)	1,48(1,52)	41,17(40,27)	13,24(13,84)
4b	$[\text{CoL}^4(\text{H}_2\text{O})_2]$	436,90	20,95(21,99)	2,22(2,31)	37,04(36,58)	13,35(13,49)
4c	$[\text{NiL}^4(\text{H}_2\text{O})_2]$	436,66	21,02(22,00)	2,30(2,31)	36,15(36,60)	13,41(13,44)
4d	$[\text{CuL}^4(\text{H}_2\text{O})_2]$	441,51	21,15(21,76)	2,13(2,28)	35,97(36,19)	14,40(14,39)

Tabelle 2 Ausgewählte Parameter der Röntgenkristallstrukturanalyse von $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	384,03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter $a(\text{\AA})$	15,968(8)
$b(\text{\AA})$	8,147(4)
$c(\text{\AA})$	11,108(6)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	104,89(3)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{\AA}^3)$	1396,5
Z	4
$F(000)$	780
$\mu(\text{MoK}\alpha) (\text{cm}^{-1})$	16,5
$\rho_x (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1,827
Kristallgröße (mm)	$0,49 \times 0,42 \times 0,08$
Reflexanzahl gemessen	3429
symmetrieunabhängig	2941 ($R_{\text{int}} = 0,051$)
beobachtet ($F_o > 3,92 \sigma(F_o)$)	2149 (= 83,8%)
min./max. h, k, l (symmetrieunabhängig)	19, 0, 0/19, 10, 13
min./max. $2\theta (^{\circ})$	3,8/52,0
Kontrollreflexe hkl	200 020 002
max. Abweichung (%)	$\pm 6,6 \pm 11,4 \pm 8,4$
Koeff. χ d. empir. Extinktionskorrektur	0,0028(5)
gemäß $F_{\text{corr}} = F_o(1 - 10^{-4} \chi F_o^2 / \sin \theta)$	
max. Δ/σ im letzten l.-s.-Zyklus	0,001
Reflexanzahl/Parameter	11,8
min./max. $\Delta\rho (\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3})$ in abschl.	-0,734/1,312
Differenz-Fouriersynthese	
$R/wR/S$	0,057/0,075/3,580

Tabelle 3 Koordinaten der Nichtwasserstoffatome und deren äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum U_{11} a_i a_i^* a_i^*$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Co1	0,15259(5)	0,16867(8)	0,07144(6)	0,0230(2)
Cl1	0,5154(1)	-0,0208(2)	0,2079(2)	0,0448(6)
Cl2	0,3847(1)	-0,0363(2)	0,4701(1)	0,0479(6)
O1	0,2067(3)	0,1327(5)	-0,0773(3)	0,032(1)
O2	0,2818(3)	-0,0165(6)	-0,1798(4)	0,051(2)
O3	0,1210(3)	-0,0792(5)	0,0562(4)	0,034(1)
O4	0,1578(3)	-0,3086(5)	-0,0240(4)	0,048(2)
O5	0,2757(2)	0,1001(4)	0,1976(3)	0,024(1)
O1W	0,2022(3)	0,4016(5)	0,0971(4)	0,044(2)
O2W	0,0335(3)	0,2266(5)	-0,0455(4)	0,035(1)
O3W	0,1084(3)	0,1968(5)	0,2283(3)	0,037(1)
O4W	0,0217(3)	-0,0284(5)	0,3356(4)	0,045(2)
C1	0,2653(4)	0,0300(7)	-0,0830(5)	0,029(2)
C2	0,1761(4)	-0,1867(6)	0,0413(5)	0,028(2)
C3	0,2714(4)	-0,1583(7)	0,1093(5)	0,029(2)
C4	0,3211(4)	-0,0371(6)	0,0408(5)	0,026(2)
C5	0,3467(4)	0,0977(7)	0,1381(5)	0,028(2)
C6	0,4200(4)	0,0439(7)	0,2502(5)	0,030(2)
C7	0,3755(3)	-0,0851(7)	0,3111(4)	0,027(2)
C8	0,2813(4)	-0,0717(6)	0,2334(5)	0,026(2)

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57365, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion von Nitraten des Cobalts und Nickels mit den Dicarbonsäuren **3** und **4** unter Zugabe von 1 M NaOH konnten offenbar zwei verschiedene Reihen von Carboxylatkomplexen isoliert werden. Setzt man bei Temperaturen bis 50 °C unter zügiger Zugabe von NaOH um, so haben die Verbindungen die aus Tabelle 1 ersichtliche Zusammensetzung $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit $M = \text{Co}, \text{Ni}$. Wird die Umsetzung bei 80 °C unter sehr langsamer Zugabe von NaOH ausgeführt, so werden filtrierbare Lösungen erhalten, aus denen nach einigen Stunden Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) in kristalliner Form isoliert werden können. Nach kurzer Zeit verlieren diese ihre Kristallinität und zerfallen zu altrosafarbenen (Cobalt) bzw. hellgrünen (Nickel) Pulvern der in Tabelle 1 beschriebenen Zusammensetzungen. Eine Lagerung der kristallinen Verbindungen über CaCl_2 i. V. beschleunigt diesen Prozeß. Diese Erscheinung ist offenbar mit der Abgabe von koordinativ gebundenem Wasser der monomeren Komplexe $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugunsten der Ausbildung wahrscheinlich polymerer Spezies der Zusammensetzung $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_3]$ zu erklären. In letzterem Komplex wird eine nun vakante Oktaederposition durch ein verbrückendes Carboxylat-O-Atom eines zweiten Dicarboxylatliganden besetzt. Die zusätzliche Ausbildung von Carboxylatbrücken zu der bisher immer beobachteten facialen Koordination des Dicarboxylatanions von **1** findet sich mehrfach bestätigt [1, 2, 4]. Diese Vermutung wird bei den hier diskutierten Cobalt- und Nickelkomplexen durch die IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die von den Komplexen der Zusammensetzung $[\text{ML}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgenommenen IR-Spektren zeigen eine sehr intensive und breite Bande mit ihrem Schwerpunkt bei 1620 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) + \delta(\text{OH})$) und eine weniger intensive $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ -Bande bei 1376 cm^{-1} . Dagegen ist in den IR-Spektren der Verbindungen **3b**, **3c** und **4b**, **4c** deutlich $\delta(\text{OH})$ des koordinativ gebundenen Wassers bei 1630 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ bei 1572 cm^{-1} und eine in zwei gleichintensive Peaks aufgespaltene $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ -Bande bei 1372 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} zu registrieren. Die so erfolgte Verringerung der Differenz $\Delta = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ und die Aufspaltung der $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ -Bande kann durch die Ausbildung einer Carboxylatbrücke erklärt werden.

Unabhängig von den Reaktionsbedingungen können die Mangan- und Kupferkomplexe nur in der Form $[\text{MnL}^{3/4}]$ bzw. $[\text{CuL}^{3/4}(\text{H}_2\text{O})_2]$ isoliert werden. Im IR-Spektrum von **3a** und **4a** fehlen die $\nu(\text{OH})$ -Banden, und für $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ werden bedingt durch die fehlende $\delta(\text{OH})$

Bande eine sehr scharfe und intensive Bande bei 1600 cm^{-1} und für $\nu_s(\text{COO}^-)$ eine weniger intensive Bande bei 1416 cm^{-1} gefunden. Für die Kupfercarboxylate **3d** und **4d** wurden als charakteristische Banden $\nu(\text{OH})$ bei 3400 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} , $\delta(\text{OH})$ bei 1630 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ bei 1585 cm^{-1} und $\nu_s(\text{COO}^-)$ bei 1390 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} registriert. Die Lage der Carboxylatoxybanden weist auch hier auf das Vorhandensein von Carboxylatbrücken hin.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse der magnetischen Messungen und der Reflexionsspektroskopie für die Verbindungen **3a–3d** sprechen für das Vorliegen durchweg oktaedrischer Strukturen. Alle für **3a–3d** erzielten Resultate sind identisch mit denen von **4a–4d**, woraus sich keinerlei Unterschied von Chlor- oder Bromsubstitution auf das Ligandenfeld ableiten läßt.

Bei der Betrachtung der durch potentiometrische Titration ermittelten Stabilitätskonstanten (Tabelle 5) wird der Einfluß der Größe des Substituenten auf die entsprechenden lgK-Werte deutlich. So ergibt sich folgende Stabilitätsreihe in Abhängigkeit vom Liganden: $1 > 2 > 3 \geq 4$. Die *Irving-Williams-Reihe* bleibt in allen Stabilitätsreihen eines Liganden gewahrt.

Tabelle 4 Spektroskopische und magnetische Daten der Verbindungen **3a–3d**

Nr.	$\nu[\text{cm}^{-1}]$	$\mu_{\text{eff}}[\text{B.M.}]$
3a	—	5,78
3b	21 320, 20 400, 19 400(sh), 15 400(sh)	5,22
3c	25 100, 21 400(sh), 14 920, 13 500	3,28
3d	12 840	2,00

Tabelle 5 Vergleich der Dissoziationskonstanten und der individuellen Komplexstabilitätskonstanten von **1**, **2**, **3** und **4**

	1	2	3	4
$\text{p}K_{\text{a}1}$	4,04	3,81	3,52	3,34
$\text{p}K_{\text{a}2}$	5,92	5,80	5,41	5,24
Mn(II)	3,70	3,49	2,17	2,10
Co(II)	4,95	4,32	2,80	2,71
Ni(II)	5,59	4,74	3,36	3,28
Cu(II)	6,30	5,58	4,14	4,04

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen der Verbindungen **3a–3d** und **4a–4d** gehen aus Tabelle 6 hervor. Danach verläuft die thermische Zersetzung über drei Stufen:

1. Dehydratisierung (endothermer Prozeß),
2. Abspaltung eines Produktes $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}_2\text{O}$ innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls infolge einer Bindungsspaltung zwischen den C-Atomen C4 und C5 sowie C3 und C8 (vgl. Abb. 3) in einem exothermen Prozeß und
3. Zersetzung des verbliebenen Carboxylats über ein breites Temperaturintervall (exothermer Prozeß).

Tabelle 6 Thermogravimetrische Untersuchungen der Verbindungen **3a–3d** und **4a–4d**

Nr.	Dehydratisierung ($-2\text{H}_2\text{O}$) Bereich in $^{\circ}\text{C}$	1. Zersetzung ($-\text{C}_4\text{H}_4\text{X}_2\text{O}$) Bereich in $^{\circ}\text{C}$	2. Zersetzung Bereich in $^{\circ}\text{C}$
3a	—	311–322 (319)	322–452 (437)
3b	102–168 (157)*	293–369 (304)	369–483
3c	173–217 (210)	275–330 (321)	330–524
3d	74–151 (136)	246–277 (270)	277–543
4a	—	291–384 (300)	384–438 (410)
4b	104–153 (135)	274–287 (281)	358–399 (376)
4c	140–203 (166)	231–341 (292)	341–415
4d	84–175 (116)	234–268 (259)	268–494 (306)

* Wert in Klammern entspricht der zum jeweiligen Abspaltungsvorgang gehörenden Peaktemperatur der DTG-Kurve in $^{\circ}\text{C}$

Abbildung 1 zeigt diese typische Abspaltungsfolge am Beispiel des Nickelkomplexes **3c**. Im Vergleich dazu repräsentiert Abbildung 2 die Zersetzung des Komplexes $[\text{NiL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der signifikante Unterschied des Verlaufs beider Thermoanalysen liegt im Dehydratisierungsprozeß. Die TG-Kurve des wasserreicheren Produktes zeigt zwei zusätzliche Stufen in den Intervallen $23^{\circ}\text{C}–51^{\circ}\text{C}$ (40°C , Peaktemperatur der DTG-Kurve) bzw. $51^{\circ}\text{C}–90^{\circ}\text{C}$ (70°C) für die Abspaltung des Kristallwassermoleküls und eines koordinativ gebundenen Wassermoleküls. Im Ergebnis dieser beiden Prozesse entsteht praktisch **3c**, und der sich daran anschließende thermische Abbau ist dann in beiden Fällen identisch.

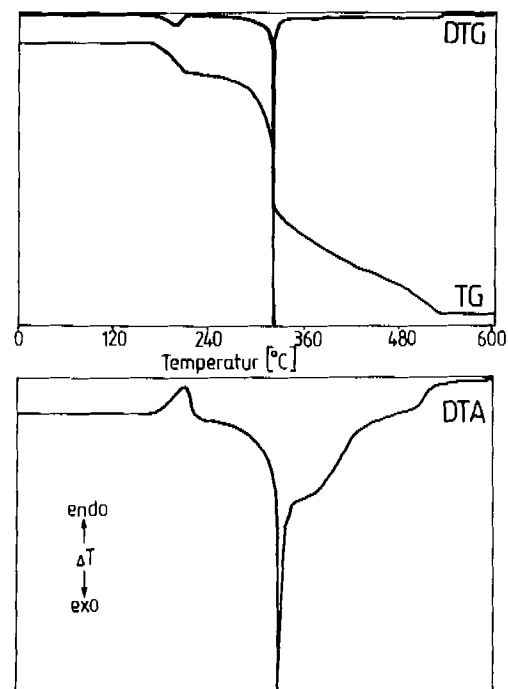


Abb. 1 Thermische Zersetzung von $[\text{NiL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3c**)

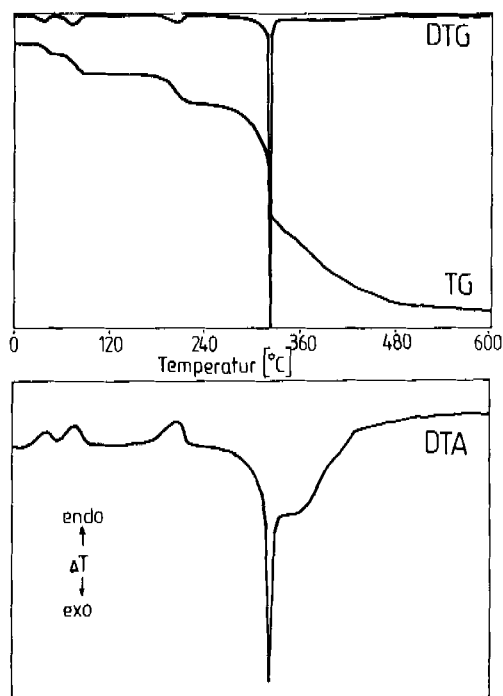


Abb. 2 Thermische Zersetzung von $[\text{NiL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zum gleichen Ergebnis führt die vergleichende Untersuchung von **3b** und $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. In letzterem werden in einer zusätzlichen Stufe von 35 °C bis 102 °C (92 °C) zwei Moleküle Wasser abgespalten, was unter Berücksichtigung der ermittelten Molekülstruktur nur die Abspaltung des Kristallwassermoleküls und eines koordinativ gebundenen Wassermoleküls bedeuten kann. Diese Abspaltungsfolge überrascht um so mehr, als die O-Atome der drei koordinativ gebundenen Wassermoleküle praktisch gleiche Bindungslängen zum Zentralatom besitzen. Auch hier ist die Bildung des thermodynamisch stabileren, polymeren Komplexes **3b** die treibende Kraft für den Verlauf der Dehydratisierung. Es können also parallel zu den Dehydratisierungsprozessen Ligandensubstitutionsreaktionen, hier sehr wahrscheinlich durch nichtkoordinierte Carboxylatsauerstoffatome, diskutiert werden.

An die Dehydratisierung schließt sich die erste Phase der Zersetzung des Ligandengerüsts an. Mit Ausnahme von **3d** läßt sich für diese Stufe ein Masseverlust berechnen, der einer Abspaltung eines Produktes $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) entspricht (Tab. 6). Eine mögliche Abspaltung von HX unter Bildung einer Doppelbindung zwischen C6 und C7 (vgl. Abb. 3) und der darauf folgenden 3-Halogenfuran-Abspaltung (*Retro-Diels-Alder-Reaktion*) ist durch den Verlauf der DTG-Kurve nicht zu belegen. Dies überrascht, da die Pyrolyse der Anhydride von **3** und **4** in Gegenwart von KOH bzw. Chinolin als HX-Akzeptoren zur Darstellung von 3-Chlor- und 3-Brom-furan genutzt wird [15, 16]. Offensichtlich bewirkt in den Carboxylatkomplexen die koordinative Bindung eine Verschiebung der Elektronendichte in Richtung des Zentralatoms und führt so zu einer Schwächung der beiden C—C-Bindungen C4—C5 bzw. C3—C8 und letztlich zu ihrer Spaltung [17]. Der Vergleich der Peaktemperaturen für die Dehydratisierung sowie für den Prozeß der $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}_2\text{O}$ -Abspaltung zeigt eine größere thermische Stabilität für die Koordinationsverbindungen von **3**. Die Ur-

sache dafür sollte in der Größe der Substituenten liegen. Der im Vergleich zum Chlorsubstituenten deutlich größere Bromsubstituent bewirkt in den Carboxylatkomplexen von **4** die Ausbildung schwächerer intermolekularer Bindungen als in denen von **3**. Je schwächer die intermolekularen Bindungen im Komplex sind, desto geringer ist deren thermische Stabilität [18–21]. Die letzte Phase des thermischen Abbaus stellt die Zersetzung des verbliebenen Carboxylats bis zu einem stabilen Endprodukt dar. Dieser Prozeß verläuft innerhalb eines größeren Temperaturintervalls zumeist ohne erkennbare Peaktemperaturen in der DTG-Kurve. Die Rückstände sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten als MnO, CoO und NiO zu charakterisieren. Wie schon bei thermischen Untersuchungen an Oxalaten [22], Succinaten [23], Phthalaten [24] und Benzentricarboxylaten [25] des zweiwertigen Kupfers beobachtet, muß im Falle der Kupfercarboxylate **3d** und **4d** ein Gemisch aus Cu + Cu₂O als Endprodukt angenommen werden.

Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Molekülstruktur wird durch die in Tabelle 7 zusammengestellten geometrischen Bindungsparameter quantitativ beschrieben und durch Abbildung 3 illustriert. Die Koordinationsgeometrie ist die gleiche wie bereits für $[\text{NiL}^2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben [6]: Das Co-Atom ist leicht verzerrt oktaedrisch von den drei Ligandatomen O1, O3 und O5 des Carboxylatliganden L³ in facialearordnung sowie von drei Wassermolekülen umgeben. Dabei unterscheiden sich fünf Co—O-Bindungslängen nur geringfügig (maximal um 0,02 Å) voneinander, während die Bindung zum Etherbrücken-O-Atom O5 um etwa 0,1 Å länger ist (vgl. Tab. 7). Eine solche größere Abweichung tritt zwar in der genannten Nickelverbindung nicht auf, wurde aber auch schon in anderen Oxabicycloheptandicarboxylat-Komplexen gefunden. Das heterobicyclische Grundgerüst zeigt sich in seiner Geometrie erfahrungsgemäß gegenüber Substituenteneinflüssen sehr stabil. Vergleiche sowohl mit der freien 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäure (**1**) [26] als auch mit anderen Komplexverbindungen lassen keine bemerkenswerten Unterschiede in den Strukturparametern erkennen. Die Carboxylatgruppen liegen erwartungsgemäß in der für die beschriebene Dreifachkoordination des Liganden erforderlichen exo-Konformation vor. Dabei sind ihre C-Atome C1 und C2 mit Bezug auf die C3—C4-Bindung voll ekliptisch zueinander orientiert. Dagegen weichen die beiden Chloratome durch Drehung um die C6—C7-Bindung einander aus und weisen eine anticlinale Konformation mit einem Torsionswinkel von 111,8(4)° auf.

Auffallendstes Merkmal der Molekülpackung ist die lokale Konzentration der Wassermoleküle und Carboxylat-Sauerstoffatome und damit der Wasserstoffbrückenbindungen auf eine Schicht um die bc-Ebene der Elementarzelle, während die Chloratome in einer dazu parallelen Schicht mit x/a etwa gleich 0,5 zu finden sind (Abb. 4). So sind die Cl-Atome auch nicht am Wasserstoffbrückennetz beteiligt. Generell existieren außer den durch ihren Do-

nator-Akzeptor-Abstand in Tabelle 7 charakterisierten O—H···O-Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur des Co-Komplexes keine intermolekularen Kontaktabstände, die kürzer als die Summe der entsprechenden *van der Waals-Radien* sind.

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die gerätetechnische Unterstützung der Röntgenkristallstrukturanalyse.

Tabelle 7 Ausgewählte geometrische Bindungsparameter von $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bindungslängen und Donator-Akzeptor-Abstände für H-Brücken in Å, Bindungswinkel und Torsionswinkel in °)

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungslänge
Co1—O1	2,073(4)	C1—O1	1,268(7)
Co1—O3	2,078(4)	C1—O2	1,231(7)
Co1—O5	2,173(4)	C1—C4	1,534(8)
Co1—O1W	2,048(4)	C2—O3	1,281(7)
Co1—O2W	2,063(4)	C2—O4	1,220(7)
Co1—O3W	2,054(4)	C2—C3	1,533(8)
C6—C11	1,786(6)	C7—C12	1,780(5)

Atome	Bindungswinkel	Atome	Bindungswinkel
O1—Co1—O3	86,5(2)	O3—Co1—O3W	92,8(2)
O1—Co1—O5	89,1(2)	O5—Co1—O1W	84,0(2)
O1—Co1—O1W	90,9(2)	O5—Co1—O2W	177,8(2)
O1—Co1—O2W	92,1(2)	O5—Co1—O3W	86,1(2)
O1—Co1—O3W	175,2(2)	O1W—Co1—O2W	97,9(2)
O3—Co1—O5	87,9(2)	O1W—Co1—O3W	89,1(2)
O3—Co1—O1W	171,5(2)	O2W—Co1—O3W	92,6(2)
O3—Co1—O2W	90,3(2)	C5—O5—C8	96,4(4)

Atome	Torsionswinkel	Atome	Torsionswinkel
Co1—O1—C1—C4	−19,9(5)	C11—C6—C7—C12	111,8(4)
O1—C1—C4—C3	70,9(5)	O5—C5—C6—C11	166,2(4)
Co1—O3—C2—C3	36,3(5)	O5—C8—C7—C12	87,9(4)
O3—C2—C3—C4	−82,1(6)	C4—C5—C6—C11	57,4(5)
C1—C4—C3—C2	−0,6(5)	C3—C8—C7—C12	−164,3(4)

Atome (Symmetrie- beziehung)	Abstand	Atome (Symmetrie- beziehung)	Abstand
O1—O3W	2,705(6)	O4—O4W	2,680(7)
(x, 1/2 − y, −1/2 + z)		(x, −1/2 − y, −1/2 + z)	
O2—O1W	2,649(6)	O2W—O4W	2,774(6)
(x, 1/2 − y, −1/2 + z)		(x, 1/2 − y, 1/2 + z)	
O3—O2W	2,719(6)	O3W—O4W	2,749(6)
(−x, −y, −z)		(x, y, z)	
O4—O1W	2,719(6)	O3W—O4W	3,012(6)
(x, −1 + y, z)		(−x, 1/2 + y, 1/2 − z)	

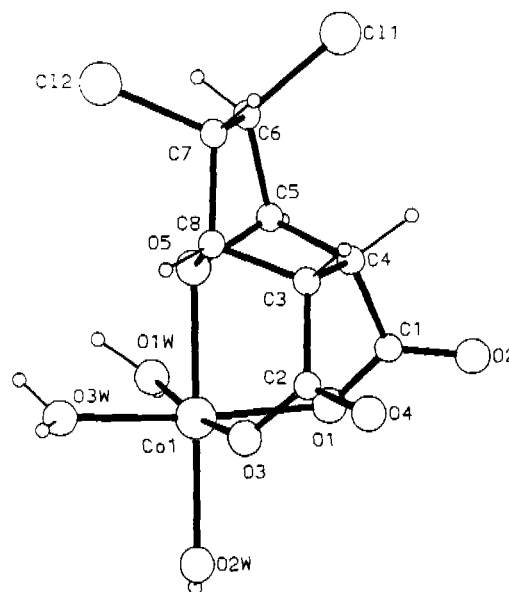


Abb. 3 Molekülstruktur von $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Atombezeichnung

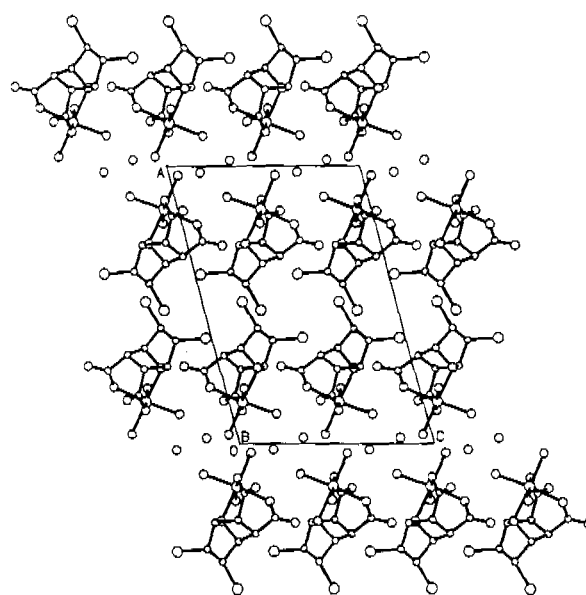


Abb. 4 Packung von $[\text{CoL}^3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Kristallverband in einer Projektion in [010]-Richtung. (Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.)

Literatur

- [1] H. Wang, N. Zhu, H. Fu, R. Li, K. Wang, Jiegou Huaxue **3** (1984) 87
- [2] H. Wang, N. Zhu, H. Fu, R. Li, K. Wang, Scientia Sinica **31** (1988) 20
- [3] C. H. L. Kennard, G. Smith, Z. Kristallogr. **188** (1989) 63
- [4] G. Smith, D. E. Lynch, C. H. L. Kennard, T. C. W. Mak, Polyhedron **10** (1991) 1569
- [5] R. Kaplonek, G. Fechtel, U. Baumeister, H. Hartung, Z. anorg. allg. Chem. **617** (1992) 161

- [6] R. Kaplonek, G. Fechtel, U. Baumeister, H. Hartung, Z. anorg. allg. Chem. **619** (1993) 1616
- [7] N. N. Mel'nikow, V. A. Kraft, Zh. Obshch. Khim. **26** (1956) 213
- [8] J. A. Berson, R. Swidler, J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 4366
- [9] D. Gagnaire, E. Payo-Subiza, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 2627
- [10] D. Gagnaire, E. Payo-Subiza, A. Rousseau, Nucl. Magnetic Resonance Chem., Proc. Symp., Cagliari, Italy 1964, S. 165
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the solution of crystal structures, Univ. Göttingen 1986
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for crystal structure determination, Univ. Cambridge, England, 1976
- [13] M. Jaskólski, EDIT, Procedure to edit atomic information from atom data files, Univ. Poznań, Polen, 1982
- [14] W. D. S. Motherwell, W. Clegg, PLUTO, Program for plotting molecular and crystal structures, University of Cambridge 1978
- [15] J. Srogl, M. Janda, I. Stibor, Collect. Czech. Commun. **35** (1970) 3478
- [16] R. Fikentscher, H. Kröper, J. Sand, Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 6/4, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1964
- [17] G. I. Danilenko, V. M. Buzash, S. S. Butsko, Zh. Obshch. Khim. **45** (1975) 480
- [18] G. D'Ascenzo, U. Biader Ceipidor, A. Marino, A. Magri, Anal. Chim. Acta **65** (1973) 105
- [19] G. D'Ascenzo, U. Biader Ceipidor, E. Cardarelli, A. D. Magri, Thermochim. Acta **13** (1975) 449
- [20] E. Cardarelli, G. D'Ascenzo, A. D. Magri, A. Pupella, Thermochim. Acta **33** (1979) 267
- [21] U. Biader Ceipidor, R. Bucci, V. Carunchio, A. M. Girelli, A. D. Magri, J. Thermal Anal. **35** (1989) 1513
- [22] V. A. Sharov, E. A. Nikonenko, Koord. Khim. **6** (1980) 1510
- [23] H. Yokobayashi, K. Nagase, K. Muraishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48** (1975) 2789
- [24] P. S. Bassi, P. C. Kalsi, C. M. Khajuria, J. Thermal. Anal. **18** (1980) 77
- [25] W. Brzyska, W. Wołodkiewicz, J. Thermal. Anal. **31** (1986) 961
- [26] Y. Han, X. Xu, G. Zhou, Y. Tang, F. Yang, C. Li, Acta Chim. Sin. **41** (1983) 999

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Hartung
Institut für Physikalische Chemie
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Mühlpforte 1
D-06108 Halle/Saale

Dr. R. Kaplonek
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Hoher Weg 7
D-06120 Halle/Saale