Konkurrierende Liganden: Theophyllin als nicht- und stark koordinierender Ligand in Quecksilber(II)-Komplexen

Competing Ligands: Theophylline as Non- and Strongly Coordinating Ligand in Mercury(II) Complexes

Matthias Nolte, Ingo Pantenburg und Gerd Meyer

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Gerd Meyer. Fax: +49 221 470 5083.
E-mail: gerd.meyer@uni-koeln.de

Z. Naturforsch. **61b,** 758 – 765 (2006); eingegangen am 28. Februar 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

$[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$ (**1**), $[\{Hg_4(Thp)_4\}(ClO_4)_4(H_2O)_8](H_2O)_4$ (**2**), $[\{Hg(ThpH)_2\}(NO_3)](NO_3)$ (**3**) and $\{Hg(Thp)Cl\}(H_2O)$ (**4**) (ThpH = theophylline, $C_7H_8N_4O_2$) have been synthesized by slow evaporation of aqueous solutions of the mercuric salts $Hg(CF_3)_2$, $Hg(ClO_4)_2$, $Hg(NO_3)_2$, or $HgCl_2$ and theophylline. Their crystal structures were determined on the basis of single crystal X-ray data. The coordination polymers **1** and **2** crystallize with triclinic symmetry, $P\bar{1}$ (no. 2), with $a = 468.8(2)$, $b = 1256.4(5)$, $c = 1445.5(6)$ pm, $\alpha = 67.15(3)$, $\beta = 89.21(3)$, $\gamma = 89.40(3)^\circ$ and $a = 833.6(1)$, $b = 1862.7(2)$, $c = 2182.9(2)$ pm, $\alpha = 111.61(1)$, $\beta = 90.98(1)$, $\gamma = 95.51(1)^\circ$, respectively. **3** and **4** crystallize with monoclinic symmetry, Pc (no. 7), $a = 1194.1(1)$, $b = 1258.8(2)$, $c = 735.5(2)$ pm, $\beta = 96.96(2)^\circ$ and $P2_1/n$ (no. 14), $a = 1069.0(2)$, $b = 911.6(1)$, $c = 1089.9(2)$ pm and $\beta = 96.87(2)^\circ$. In **1** the theophylline molecules are non-coordinating to mercury and leave the $Hg(CF_3)_2$ molecule unchanged. Only weak electrostatic attractions to one keto-oxygen atom of theophylline and one water molecule hold this co-crystallisate together. In **2**, the theophyllinate anion, Thp^-, strongly coordinates with both N(7) and N(9) to Hg^{II} forming a large ring with eight Hg atoms that incorporates the water molecules. One sort of nitrate ions in **3** is weakly attached to Hg^{II} with the theophylline molecules still bound strongly through N(9). The chloride ligand and the theophyllinate ion seem to have the same strengths as ligands in **4** as they are both attached to Hg^{II} with the shortest distances possible.

Key words: Mercury, Bis(trifluormethyl)mercury, Mercuric Nitrate, Mercuric Chloride, Theophylline

Einleitung

Purin und seine Derivate sind wichtige physiologische Abbauprodukte der Nucleinsäuren. Unter ihnen haben die Methylxanthine Koffein (1,3,7-Trimethylxanthin), Theobromin (3,7-Dimethyl-xanthin) und Theophyllin (1,3-Dimethyl-xanthin) als Pflanzeninhaltsstoffe unterschiedlich anregende Wirkungen auf den menschlichen Organismus und werden auch als Therapeutika verwendet. So kommt Theophyllin (ThpH, Abb. 1) in der Natur als Bestandteil des Tees vor und wird u. a. zur Behandlung von *Asthma bronchiale* verwendet.

Theophyllin hat, bei einem pK_s von 0,3, schwach basische Eigenschaften; im neutralen oder sauren Milieu steht nur N(9) für eine Koordination, bevorzugt an schwache Pearson-Kationen zur Verfügung. Im Theophyllinat-Anion sind die Ligator-Atome N(7) und N(9) gleichberechtigt und vergleichsweise stark basisch.

Quecksilber in seinen Oxidationsstufen +1 und +2, also in Form der „Ionen“ $[Hg_2]^{2+}$ und Hg^{2+}, ist eine weiche Pearson-Säure und hat eine herausragende Affinität zu N- oder S-Donor-Atomen, wenn diese weiche Pearson-Basen und vergleichsweise starke Lewis-Basen sind. Es kommt hinzu, dass bei Verbindungen des Quecksilbers relativistische Effekte eine deutliche Rolle spielen [1]; weiteren Einfluss auf die Chemie des zweiwertigen Quecksilbers übt die geschlossenschalige $5d^{10}$-Valenz-Elektronen-Konfiguration aus. Auf all diese Effekte ist zurückzuführen, dass die Chemie z. B. der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen seit

0932–0776 / 06 / 0600–0758 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

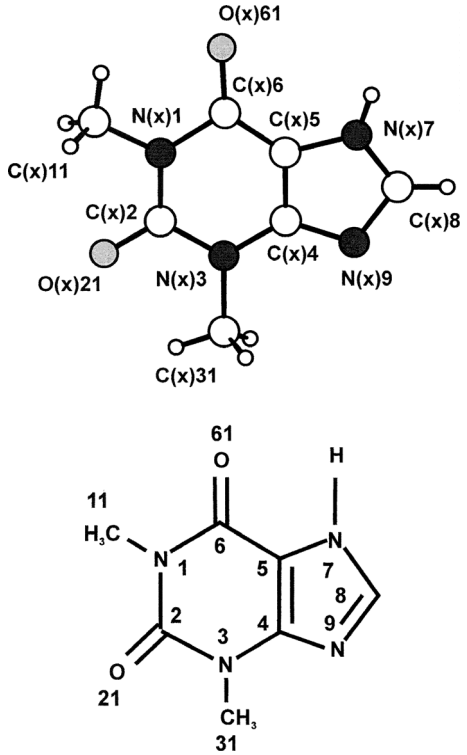

Abb. 1. Theophyllin, 1,3-Dimethylxanthin (ThpH). Strukturformel und Bezeichnungsschema für die Atome. Befinden sich kristallographisch unterscheidbare ThpH-Moleküle in der asymmetrischen Einheit wird $x = 1, 2, \ldots$

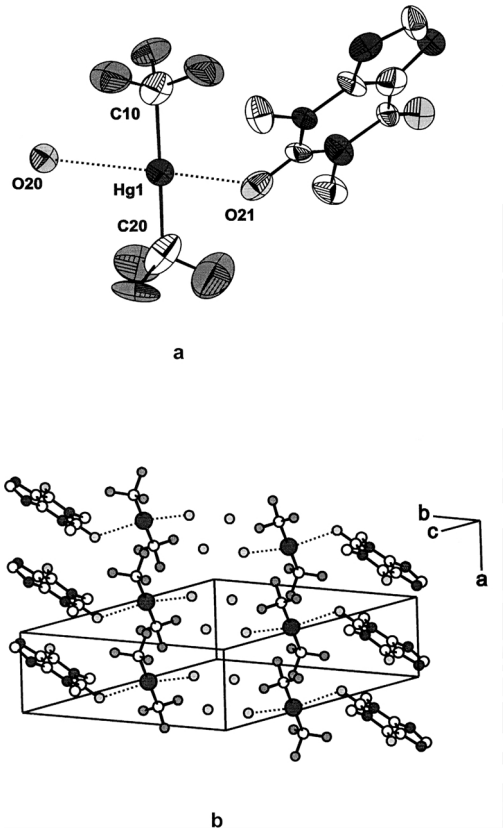

Abb. 2. $[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$ (**1**). (a) Umgebung von Hg^{2+}. (b) Perspektivische Darstellung eines Ausschnittes aus der Kristallstruktur.

den 1840er Jahren immer wieder Anlass zu Überraschungen gibt, angefangen von der Millon'schen Base [2] und ihren Salzen über die schmelzbaren und unschmelzbaren Präzipitate [3, 4] bis zu kanal- und käfigartigen Koordinationspolymeren, die erst jüngst gefunden wurden (siehe auch unten). Drei Übersichtsartikeln ist der Stand der Forschung zu entnehmen [5 – 7].

Diese Arbeit möchte einen Beitrag zum Einfluss konkurrierender Liganden auf die innere Koordinationssphäre des zweiwertigen Quecksilbers leisten [8].

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Darstellung von $[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$ (**1**) gelang durch Überschichtung von 30 ml einer gesättigten ethanolischen Lösung von Theophyllin mit 10 ml Diethylether und anschließender Überschichtung mit einer Lösung von 2 mmol Bis(trifluormethyl)quecksilber(II) in 20 ml Diethylether. Nach wenigen Tagen bildeten sich an der Phasengrenze klare nadelförmige Kristalle von **1**.

Zur Synthese von $[\{Hg_4(Thp)_4\}(ClO_4)_4(H_2O)_8](H_2O)_4$ (**2**) wurden 360 mg (2 mmol) Theophyllin in 50 ml eines 1 : 1 Ethanol/Wasser-Gemisches gelöst. Zu dieser Lösung wurden 4 ml einer wässrigen Quecksilber(II)-perchlorat-Lösung der Konzentration 0,1 mol/l langsam mit einer Pasteurpipette hinzugegeben. Das kurze Zeit nach der Zugabe entstehende weiße Präzipitat wurde abfiltriert und verworfen. Nach isothermem Verdampfen des Lösungsmittelgemisches kristallisierte **2** in matt weißen, abgerundeten Quadern.

Zur Darstellung von $[\{Hg(ThpH)_2\}(NO_3)](NO_3)$ (**3**) wurden 360 mg (2 mmol) Theophyllin in 20 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden etwa 4 ml einer Quecksilber(II)-nitrat-Lösung der Konzentration 0,1 mol/l tropfenweise hinzugegeben. Durch isothermes Einengen der Lösung konnten nach 10 Tagen einige wenige nadelförmige, farblose Kristalle von **3** gewonnen und isoliert werden.

Für eine Kristallstruktur-Analyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung $\{Hg(Thp)Cl\}(H_2O)$ (**4**) erhält man durch isothermes Einengen von 5 ml einer gesättigten Theophyllin-Lösung in 15 ml Wasser, zu der tropfenweise 3 ml einer wässrigen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung der

Tab. 1. $[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$ (**1**), $[\{Hg_4(Thp)_4\}(ClO_4)_4(H_2O)_8](H_2O)_4$ (**2**), $[\{Hg(ThpH)_2\}(NO_3)](NO_3)$ (**3**) und $\{Hg(Thp)Cl\}(H_2O)$ (**4**): Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

		1	**2**	**3**	**4**
Summenformel		$C_9H_{12}N_4O_4F_6Hg$	$C_{28}H_{52}N_{16}O_{36}Cl_4Hg_4$	$C_{14}H_{16}N_{10}O_{10}Hg$	$C_7H_9N_4O_3ClHg$
Formelmasse [g mol^{-1}]		554,82	2133,02	684,96	433,22
Kristallform		Nadel	Quader	Nadel	Nadel
Kristallfarbe		farblos	farblos	farblos	farblos
Abmessungen [mm]		$0{,}3 \times 0{,}05 \times 0{,}05$	$0{,}2 \times 0{,}15 \times 0{,}125$	$0{,}3 \times 0{,}05 \times 0{,}05$	$0{,}5 \times 0{,}35 \times 0{,}2$
Kristallsystem		triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	Pc (Nr. 7)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zellparameter	a [pm]	468,8(2)	833,6(1)	1194,1(1)	1069,0(2)
	b [pm]	1256,4(5)	1862,7(2)	1258,8(2)	911,6(1)
	c [pm]	1445,5(6)	2182,9(2)	735,5(2)	1089,9(2)
	α [°]	67,15(3)	111,61(1)		
	β [°]	89,21(3)	90,98(1)	96,96(2)	96,87(2)
	γ [°]	89,40(3)	95,51(1)		
Zellvolumen [pm^3]		$784{,}5(5) \cdot 10^6$	$3131{,}4(7) \cdot 10^6$	$1097{,}4(3) \cdot 10^6$	$1054{,}4(3) \cdot 10^6$
Formeleinheiten pro Zelle		2	2	2	4
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]		2,349	2,262	2,073	1,729
$F(000)$		520	2016	660	800
Messgerät		STOE **I**mage **P**late **D**iffraction **S**ystem II		STOE **I**mage **P**late **D**iffraction **S**ystem I	
Strahlung		Mo-K$_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.073$ pm)		Mo-K$_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.073$ pm)	
Messgeometrie		$0° \leq \omega \leq 180°$; $\varphi = 0°$	$0° \leq \omega \leq 180°$; $\varphi = 0°$	$0° \leq \varphi \leq 200°$	$0° \leq \varphi \leq 220°$
		$0° \leq \omega \leq 58°$; $\varphi = 90°$	$0° \leq \omega \leq 78°$; $\varphi = 90°$		
		$\Delta\omega = 2°$	$\Delta\omega = 2°$	$\Delta\varphi = 2°$	$\Delta\varphi = 2°$
Anzahl Bilder		119	129	100	110
Belichtungszeit [min]		10	6	5	5
Detektorabstand [mm]		100	120	60	60
Messtemperatur [K]		170(2)	170(2)	298(2)	298(2)
Messbereich $2\theta_{min/max}$ [°]		2,30/59,50	1,90/54,80	3,80/56,30	3,80/56,30
$h_{min/max}$, $k_{min/max}$, $l_{min/max}$		−5/5, −16/16, −18/18	−10/9, −24/23, −27/26	−15/15, −16/16, −9/9	−14/14, −12/12, −14/14
Reflexe, gesamt		7645	35138	10313	10766
, unabhängig		3362	13832	4881	2489
, beobachtet		1738	6519	3102	1698
σ-Schranke		$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
R_{int}		0,1713	0,0763	0,0699	0,0824
μ(Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]		9,9	10,1	7,1	14,8
Absorptionskorrektur		numerisch [11, 12]		numerisch [11, 12]	
Transmission $T_{min/max}$		0,2230/0,3033	0,1841/0,3103	0,3246/0,4026	0,1122/0,2157
Strukturlösung		SIR92 [13]		SIR92 [13]	
Verfeinerung		SHELXL93 [14]		SHELXL93 [14]	
Anzahl Parameter		220	656	319	156
$R1$ (beob./alle)		0,0690/0,1484	0,0594/0,1304	0,0419/0,0849	0,0322/0,0607
$wR2$ (beob./alle)		0,1337/0,1653	0,1397/0,1627	0,0848/0,1198	0,0593/0,0647
S (alle)		0,915	0,822	0,984	0,902
Flack x				0,02(2)	
Restdichte $\lvert\Delta\rho\rvert$ [e 10^{-6}pm^{-3}]		−3,16/2,30	−2,11/2,27	−0,75/1,37	−1,25/1,08

F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Es gilt: $R1 = \Sigma\|\|F_o| - |F_c\|\|/\Sigma|F_o|$, $wR2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2/\Sigma w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2/(n-p)]^{1/2}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0{,}0577 \cdot P)^2$ für **1**, $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0{,}0890 \cdot P)^2$ für **2**, $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0{,}0559 \cdot P)^2$ für **3** und $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0{,}0279 \cdot P)^2$ für **4**, mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_c^* = kF_c[1 + 0{,}001 \cdot |F_c|^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$ berücksichtigt.

Konzentration 0,1 mol/l gegeben wird. Nach 24 h konnten farblose, nadelförmige Kristalle von **4** isoliert werden.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Präparation der Kristalle erfolgte direkt aus der Mutterlauge. Zur Sammlung der Intensitätsdaten (Image-Plate-Diffraktometer STOE IPDS I bzw. STOE IPDS II) [9, 10] wurde jeweils ein geeigneter Einkristall in einer Glaskapillare fixiert und eingeschmolzen. Die Datenreduktion erfolgte gemeinsam mit einer Lorentz- und Polarisationskorrektur. Absorptionseffekte wurden nach Vermessen der Kristalle unter dem Lichtmikroskop und Optimierung der Kristallabmessungen mit dem Programm X-SHAPE [11] numerisch kor-

Tab. 2. $[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$ (**1**), $[\{Hg_4(Thp)_4\}(ClO_4)_4(H_2O)_8](H_2O)_4$ (**2**), $[\{Hg(ThpH)_2\}(NO_3)](NO_3)$ (**3**) und $\{Hg(Thp)Cl\}(H_2O)$ (**4**): Ausgewählte interatomare Abstände [pm] (Standardabweichung) entprechend den Abbildungen 2 bis 5.

1		**2**	
Hg1-C10	211(3)	Hg1-N49	210,4(12)
Hg1-C20	207(3)	Hg1-N37	210,8(10)
Hg1-O20	276,0(12)	Hg1-O52	262,7(16)
Hg1-O21	286,0(14)	Hg1-O53	270,4(14)
3		Hg1-O51	279,8(16)
Hg1-N27	210,7(10)	Hg1-O14	273,3(18)
Hg1-N17	214,0(10)	Hg2-N47	207,1(13)
Hg1-O311	258,7(12)	Hg2-N19	209,2(12)
Hg1-O311'	262,5(12)	Hg2-O21	253(3)
4		Hg2-O57	262(3)
Hg1-N7	208,2(5)	Hg3-N17	208,2(11)
Hg1-Cl1	229,1(2)	Hg3-N29	211,7(17)
Hg1-O10	264,4(7)	Hg3-O56	258,0(17)
Hg1-N9	279,7(2)	Hg3-O54	260,0(20)
		Hg3-O512	279,9(19)
		Hg3-O34	272,7(20)
		Hg4-N27	206,2(13)
		Hg4-N39	207,1(12)
		Hg4-O55	258(3)
		Hg4-O42	276,2(19)

rigiert [12]. Die Strukturlösungen gelangen jeweils mit Direkten Methoden [13]. Die Strukturen wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit $|F_0|^2$ unter Verwendung der vollständigen Matrix verfeinert [14]. Die Lagen der Wasserstoffatome der Theophyllin-Moleküle wurden für alle Verbindungen geometrisch berechnet. Chemisch äquivalenten H-Atomen wurde dabei jeweils ein gemeinsam verfeinerter isotroper Auslenkungsparameter zugeordnet. Die OH_2-Lagen in **4** wurden der Differenz-Fourier-Karte entnommen und mit einem festen O-H Abstand von 82 pm verfeinert. Die H_2O-Moleküle in **1** und **2** wurden ohne H-Atome verfeinert. Die Anionen und Lösemittelmoleküle in **2** sind stark fehlgeordnet, insbesondere die Sauerstoff-Atome der Perchlorat-Anionen zeigen hohe isotrope Auslenkungsparameter und sind bezüglich ihrer Lage stark unterbesetzt. Die Cl-O-Abstände wurden daher unter Angabe eines festen interatomaren Abstandes nur isotrop verfeinert.

Die Kristalldaten der Verbindungen **1** bis **4** sowie Daten zur Messung der Reflexe und zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefasst [15]. Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungslängen. Die Abbildungen 2 – 5 zeigen die einzelnen Baugruppen sowie die jeweilige Packung der Ionen im Kristall.

Ergebnisse: Kristallstrukturen

*$[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$ (**1**)*

Die Koordination um das zentrale Hg^{2+}-Ion in **1** ist linear. Quecksilber(II) bildet kovalente Bindungen

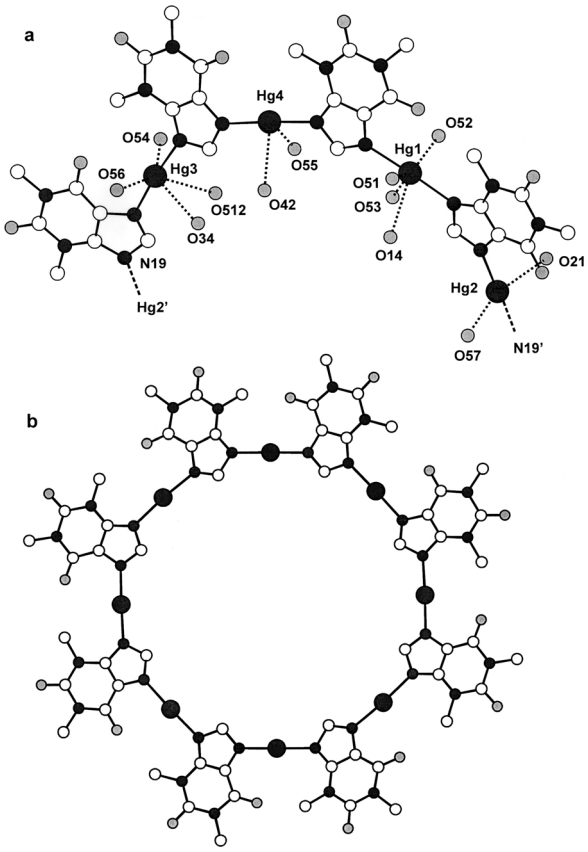

Abb. 3. $[\{Hg_4(Thp)_4\}(ClO_4)_4(H_2O)_8](H_2O)_4$ (**2**). (a) Umgebung der vier kristallographisch unterschiedlichen Hg^{2+}-Kationen. (b) Ringförmige Baugruppe $\{Hg_8(Thp)_8\}^{8+}$.

zu zwei Trifluormethylgruppen aus. Die Bindungslängen betragen 206(3) und 211(3) pm bei einem Bindungswinkel von 179,7(10)°. Die beobachteten Bindungslängen und -winkel entsprechen gut jenen in unkoordiniertem $Hg(CF_3)_2$ (212(2) pm (2×), 180°) [16] sowie in $[Hg(CF_3)_2(Pur)]_4$ (Pur = Purin; 207(2) und 209(2) pm, 166,8(9)° [17]) und $Hg(CF_3)_2(Pip)$ (Pip = Piperazin, 210,6(7) pm (2×), 170,7(4)° [18]).

Gewöhnlich weist ein Abweichen des Bindungswinkels von 180°, so wie in $[Hg(CF_3)_2(Pur)]_4$ und $Hg(CF_3)_2(Pip)$, auf eine gewisse bindende Wechselwirkung des Co-Liganden hin. So sind die kürzesten Hg-N-Abstände in $[Hg(CF_3)_2(Pur)]_4$ 263(2) pm und in $Hg(CF_3)_2(Pip)$ 268,2(6) pm. Wie der C-Hg-C-Bindungswinkel im $Hg(CF_3)_2$-Molekül von 179,7(10)° in **1** zeigt, wirkt das Theophyllin-Molekül hier nicht als N-Donor-Ligand. Die Basizität von N(7) und N(9) in Theophyllin reicht nicht

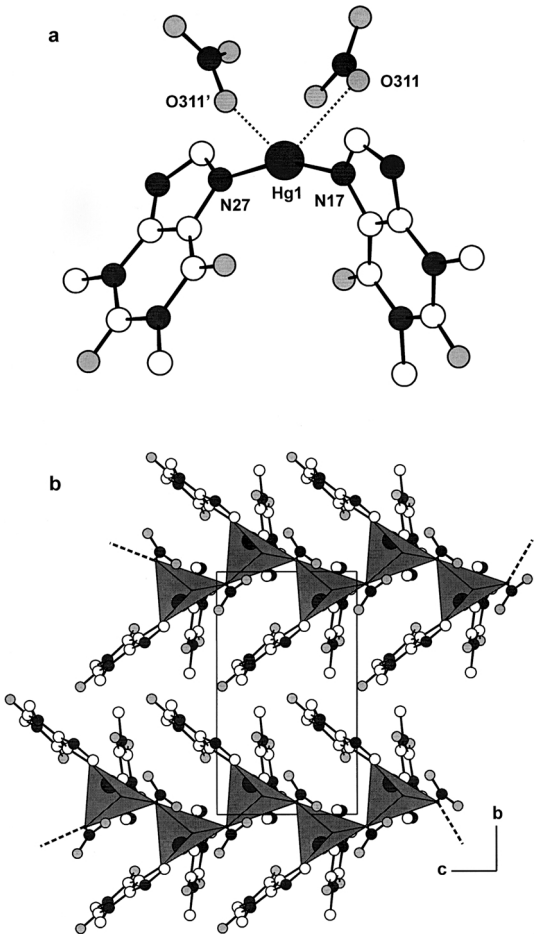

Abb. 4. $[\{Hg(ThpH)_2\}(NO_3)](NO_3)$ (**3**). (a) Umgebung von Hg^{2+}. (b) Projektion der Kristallstruktur entlang der *a*-Achse.

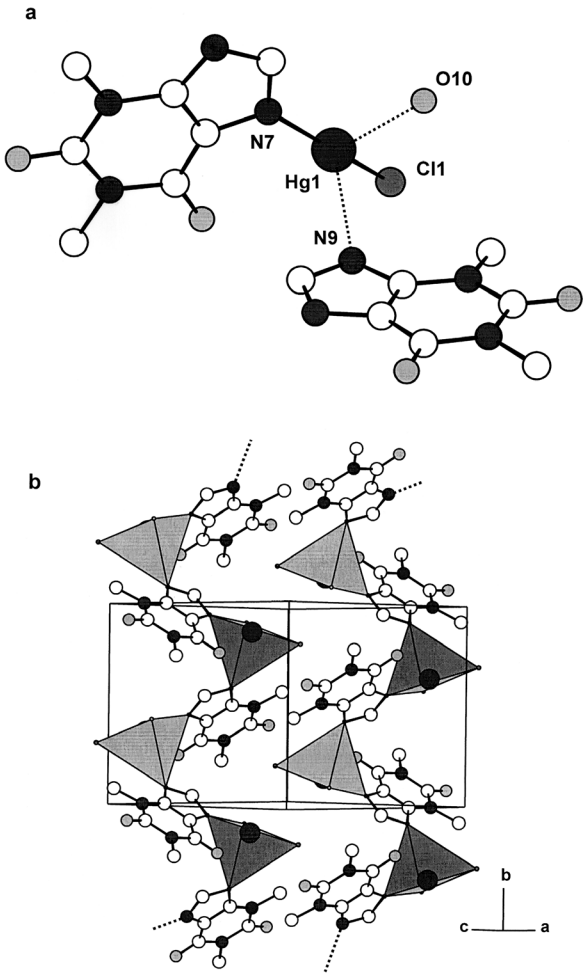

Abb. 5. $\{Hg(Thp)Cl\}(H_2O)$ (**4**). (a) Umgebung von Hg^{2+}. (b) Perspektivische Darstellung eines Ausschnittes aus der Kristallstruktur.

aus, um mit den stark kovalent gebundenen CF_3-Gruppen um einen „Bindungsplatz“ an Hg^{II} zu konkurrieren. Mit Abständen von $d(Hg\text{-}OH_2) = 276{,}0(12)$ und $d(Hg\text{-}O(21)) = 286{,}0(14)$ pm sind lediglich noch zwei Sauerstoff-Atome an das Quecksilber-Atom „assoziiert“. Bei diesen handelt es sich zum einen um das Sauerstoff-Atom eines Wasser-Moleküls, zum anderen um das Atom O(21) (vgl. Abb. 1) einer Keto-Gruppe des Theophyllin-Moleküls (Abb. 2b). Die Sauerstoff-Atome schließen mit dem zentralen Hg^{2+}-Ion einen Winkel von 154,1(4)° ein. Die annähernd planaren Theophyllin-Moleküle sind um etwa 126° aus der $Hg(CF_3)_2$-Ebene heraus gedreht.

In der Kristallstruktur von **1** liegen „Doppel-Schichten“ von $\{Hg(CF_3)_2\}$-Molekülen vor, zwischen die assoziiert bzw. als Kristallwasser zwei Wasser-Moleküle eingelagert sind. Diese Doppelschichten werden in Richtung [110] alternierend mit „Doppel-Schichten“ von Theophyllin-Molekülen gestapelt. So gesehen kann man $[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$ als Co-Kristallisat von $\{Hg(CF_3)_2\}$ mit Theophyllin unter Addition von Wasser (im wesentlichen zur Auffüllung von Lücken zwischen den $\{Hg(CF_3)_2\}$-Molekülen) auffassen. Einen ähnlichen Fall haben wir für $HgCl_2$(Caf) (Caf = Koffein) [19] beobachtet, das als reines Co-Kristallisat von $HgCl_2$- und Koffein-Molekülen aufgefasst werden kann.

Andererseits kann man die $[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$-Einheiten auch als solche betrachten. Sie sind in Richtung der *a*-Achse mit einem Abstand von 468,8(9) pm parallel zueinander angeord-

net. Entlang der Ebenendiagonalen [011] sind aufeinander folgende Koordinationseinheiten in der Ebene um 180° um das zentrale Quecksilber-Atom gedreht, so dass auf der einen Seite zwei Theophyllin-Moleküle in einem Abstand von etwa 370 pm zueinander liegen, woraus sich auf eine gewisse (stabilisierende) π-π-Wechselwirkung schließen ließe. Auf der anderen Seite der F_3C–Hg–CF_3-Achse befinden sich die beiden Wasser-Moleküle (Abb. 2b).

*[{Hg$_4$(Thp)$_4$}(ClO$_4$)$_4$(H$_2$O)$_8$](H$_2$O)$_4$ (**2**)*

Die asymmetrische Einheit von **2** enthält jeweils vier kristallographisch unterschiedliche Hg^{2+}-, Thp^-- und ClO_4^--Ionen sowie zwölf Wasser-Moleküle. Da das Theophyllin-Molekül in **2** deprotoniert vorliegt, also zwei Koordinationsstellen, N(7) und N(9), hat, bindet jedes der vier Quecksilber-Atome in linearer Anordnung zwei Stickstoff-Atome, vgl. Abb. 3a, von unterschiedlichen Theophyllinat-Anionen. Die Hg–N-Abstände reichen dabei von 206,2(13) bis 211,7(19) pm, die Bindungswinkel variieren zwischen 174,9(5) und 178,5(6)°. Es liegen somit stark bindende Wechselwirkungen zwischen den Hg^{2+}-Kationen und den Thp^--Anionen vor. Sie führen überraschenderweise zu (isolierten) Achtringen, $[\{Hg_4(Thp)_4\}_2]^{8+}$, siehe Abb. 3b. Sie sind parallel (100) im Sinne einer hexagonal-dichtesten Packung von Kreisen angeordnet. Der maximale Durchmesser der Achtringe beträgt 1616 pm. Die Theophyllin-Anionen sind in jedem Ring leicht nach oben und nach unten aus der durch die acht Quecksilber-Atome aufgespannten Ebene herausgedreht. Die vier Perchlorat-Anionen einer asymmetrischen Einheit befinden sich oberhalb der Ringebene, die vier übrigen, durch Inversionssymmetrie erzeugten ClO_4^--Anionen unterhalb. Der Ringhohlraum ist mit den nicht koordinierenden H_2O-Molekülen gefüllt.

Die zentralen Quecksilber-Atome (Hg1 bis Hg4) sind außer durch N(7) und N(9) noch auf sehr unterschiedliche Weise von den Sauerstoff-Atomen der Perchlorat-Anionen sowie von Wasser-Molekülen (schwach) koordiniert. Hg1 wird unregelmäßig von drei Wasser-Molekülen (d(Hg1-O52) = 262,7, d(Hg1-O53) = 270,4, d(Hg1-O51) = 279,8 pm) sowie einem Perchlorat-Sauerstoff-Atom (d(Hg1-O14) = 273,3 pm) koordiniert. Zusätzlich beobachtet man noch einen recht langen Kontakt zu einem der beiden Keto-Sauerstoff-Atome eines Theophyllin-Moleküls (d(Hg1-O361) = 295,9 pm). Das zweite kristallographisch unabhängige Quecksilber-Atom wird zusätzlich nur noch durch ein Wasser-Molekül (d(Hg2-O57) = 262,0 pm) sowie ein Sauerstoff-Atom eines Perchlorat-Anions (d(Hg2-O21) = 253,0 pm) koordiniert. Die Koordinationssphäre des Quecksilber-Atoms Hg3 ähnelt jener der Hg1-Umgebung. Auch hier wird das zentrale Hg3 von drei Wasser-Molekülen (d(Hg3-O56) = 258,0, d(Hg3-O54) = 260,0, d(Hg3-O512) = 279,9 pm) sowie einem Sauerstoff-Atom eines Perchlorat-Anions (d(Hg3-O34) = 272,7 pm) koordiniert. Der Abstand zum entsprechenden Keto-Sauerstoff-Atom (O161) des Theophyllin-Moleküls beträgt hier 305,8 pm. Die formale Koordinationszahl vier erreicht das Quecksilber-Atom Hg4 durch ein einzähnig koordinierendes Perchlorat-Anion (d(Hg4-O42) = 276,2 pm) sowie durch einen zusätzlichen H_2O-Kontakt (d(Hg4-O55) = 258,0 pm). Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass allen vier zentralen Quecksilber-Atomen lediglich die starke lineare N-Hg-N-Bindung gemeinsam ist. Die weitergehenden Koordinationen unterliegen keiner offensichtlichen Gesetzmäßigkeit, sie sind als schwach einzuordnen: Die Perchlorat-Anionen dienen dem Ladungsausgleich, die Wasser-Moleküle der Auffüllung leeren Raumes. $Hg(Thp)(ClO_4)(H_2O)_3$, so die „analytische Formel“ ist als Salzhydrat gemäß $[Hg_4(Thp)_4]^{8+}(ClO_4^-)_8(H_2O)_{16}(H_2O)_8$ aufzufassen. Es verwundert nicht, dass die Perchlorat-Anionen und die Wassermoleküle, die zwischen den Achtringen und in den von ihnen gebildeten Kanälen liegen, nur schlecht lokalisiert werden können. Andererseits liegt hier ein Koordinationsoligomer vor mit einem großen, offensichtlich stabilen Kanal, der mit unterschiedlichen schwach koordinierenden Anionen und Molekülen gefüllt werden könnte. Ein ähnlicher Fall wurde z. B. für $[Mg(H_2O)_6][(Hg_2)_3(OH)_2](NO_3)_6$ beobachtet [20], in dem $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$-Kationen und Nitrat-Anionen etwa 1 nm große Kanäle auffüllen.

*[{Hg(ThpH)$_2$}(NO$_3$)](NO$_3$) (**3**)*

In Abb. 4a ist die Umgebung eines Hg^{2+}-Ions in **3** dargestellt. Die Koordination kann als stark verzerrt tetraedrisch aufgefasst werden, im Sinne einer 2+2-Koordination. In kurzem Abstand koordinieren zwei Theophyllin-Moleküle jeweils über die N(7)-Atome (Abb. 1 und 4a), d(Hg-N27) = 210,7(10) pm und d(Hg-N17) = 214,0(10) pm, mit einem Bindungswinkel N17-Hg-N27 von 158,3(4)°. Dieser Winkel

weicht zwar mit annähernd 49° stark vom Tetraederwinkel ab, aber eben auch stark von der Linearität. Diese Abweichung muss auf die beiden NO_3^--Anionen zurückgeführt werden, die der inneren Koordinationssphäre des Quecksilber-Atoms zuzurechnen sind. Zu jeweils einem Sauerstoff-Atom dieser beiden Nitrationen werden zwei weitere Bindungen ausgebildet. Die Hg-ONO_2-Abstände betragen 258,7(12) (Hg-O311) und 262,5(12) pm (Hg-O311'). Dabei wird ein Winkel von 96,5(2)° eingeschlossen. Die verzerrt tetraedrische Koordination um das zentrale Quecksilber-Atom wird durch vier weitere assoziative Kontakte zu je einem Keto-Sauerstoff-Atom der entsprechenden ThpH-Moleküle (d(Hg-O261) = 298,7(10), d(Hg-O161) = 313,4(10) pm) sowie zwei weiteren Sauerstoff-Atomen der Nitrat-Anionen ergänzt (d(Hg-O313) = 288,0(10), d(Hg-O312) = 298,5(12) pm). Bemerkenswerterweise koordinieren die Sauerstoff-Atome des zweiten kristallographisch unabhängigen Nitrat-Anions nicht an das Quecksilber-Atom. Die entsprechenden Hg-O-Abstände beginnen bei 580,1(12) pm.

[{Hg(ThpH)$_2$}(NO_3)](NO_3) bildet entlang der *c*-Achse parallel verlaufende Zickzack-Ketten, siehe Abb. 4b. Die Quecksilber-Atome sind innerhalb dieser Ketten über ein Sauerstoff-Atom einer Nitrat-Gruppe miteinander verbrückt. Ein ThpH-Molekül ordnet sich dabei etwa planar in der (001)-Ebene senkrecht zur Kettenrichtung an. Das in der Kette vorhergehende und folgende ThpH-Molekül ist diesem gegenüber relativ zur *c*-Achse verdreht. Wechselwirkungen zwischen zwei Ketten werden nicht beobachtet, die Verbindung kann daher als Salz gemäß [{Hg(ThpH)$_2$}(NO_3)]$^+$(NO_3)$^-$ aufgefasst werden.

*{Hg(Thp)Cl}(H_2O) (**4**)*

Die Umgebung des zentralen Quecksilber-Atoms in **4** lässt sich als annähernd trigonal-pyramidal beschreiben. In jeweils kurzen, kovalenten Abständen von 229,1(2) und 208,2(5) pm koordinieren ein Chlor-Atom und das N(7)-Atom eines deprotonierten Theophyllin-Moleküls an das Hg^{2+}-Ion. Man beachte, dass der Hg-Cl-Abstand derselbe ist wie in $HgCl_2$ (229,1(9) pm [21]) und der Hg-N-Abstand jenem entspricht, der in [Hg(NH_3)$_2$][$HgCl_3$]$_2$ (207,2(16) pm [22]) beobachtet wird. Der zwischen dem Stickstoff-, Quecksilber- und Chlor-Atom in (**4**) eingeschlossene Winkel beträgt 166,7(2)° und weicht somit um 13° von einer für Quecksilber charakteristischen, linearen Koordination ab. In assoziativen Abständen zum Metallzentrum finden sich in {Hg(Thp)Cl}(H_2O) ein benachbartes Theophyllinat-Ion sowie ein Wasser-Molekül. Der Abstand zum Sauerstoff-Atom des Wasser-Moleküls beträgt 264,4(7) pm. Das Thp^--Anion koordiniert über N(9) (vgl. Abb. 5a), ist jedoch mit einem Abstand von 279,7(2) pm nur schwach gebunden. Diese beiden Liganden schließen mit dem zentralen Hg^{2+}-Ion einen Winkel von 84,4(1)° ein (Abb. 5a).

In {Hg(Thp)Cl}(H_2O) sind einander in Richtung der *b*-Achse benachbarte Quecksilber-Atome über Theophyllinat-Ionen miteinander verbrückt. Der Brückenligand koordiniert über die Stickstoff-Atome N(7) und N(9). Auf diese Weise bilden sich die in Abb. 5b gezeigten Helices (2_1) von alternierenden Quecksilber- und Theophyllinat-Einheiten entlang [010]. Der Winkel, den diese Stickstoff-Atome benachbarter Theophyllinat-Ionen mit dem zwischen ihnen liegenden Quecksilber-Atom einschließen, weicht mit 92,8(1)° nur wenig von der Orthogonalität ab. In Richtung der *c*-Achse nähern sich die Wasser-Moleküle der einen Kette und die O(2)-Atome der Theophyllinat-Ionen der benachbarten Kette auf einen Abstand von etwa 280 pm. Die daher zu postulierenden Wasserstoffbrücken-Bindungen beeinflussen zweifellos die räumliche Struktur von **4**.

Diskussion

In den neuen Verbindungen [{Hg(CF_3)$_2$}(ThpH)(H_2O)](H_2O) (**1**), [{Hg_4(Thp)$_4$}(ClO_4)$_4$(H_2O)$_8$](H_2O)$_4$ (**2**), [{Hg(ThpH)$_2$}(NO_3)](NO_3) (**3**) und {Hg(Thp)Cl}(H_2O) (**4**) konkurrieren die Liganden –CF_3, ThpH, Thp^-, ClO_4^-, NO_3^-, Cl^- und H_2O um die am Hg^{2+}-„Ion“ vorhandenen Koordinationsstellen.

Von den genannten Liganden ist Trifluormethyl zweifellos der stärkste Ligand. Hg(CF_3)$_2$ bildet mit Theophyllin- und Wasser-Molekülen in **1** nur ein Co-Kristallisat. Lediglich schwache Wechselwirkungen zwischen den Hg-Atomen und den ThpH-Keto-O-Atomen sowie einem der beiden Wasser-Moleküle können erkannt werden.

Auf der anderen Seite verfügt das Theophyllinat-Ion, Thp^-, über zwei gleichberechtigte Ligator-Atome, N(7) und N(9), die starke Bindungen zu Hg^{2+} ausbilden. In **2** sind die N(7)-Hg-N(9)-Teile der Struktur praktisch linear und die Hg–N-Abstände von

206,2(13) bis 211,7(19) pm entsprechen jenen, die man im Kation des Salzes $[Hg(NH_3)_2][HgCl_3]_2$ (207,2(16) pm) findet [22]. Praktisch gleiche Hg-N(7)-Abstände, 208(1) pm, findet man auch in der Halb-Quecksilberorganischen Verbindung Quecksilber(II)-β-methoxyethyl-theophyllinat [23] mit einem Hg-C-Abstand von 213(2) pm und einem N-Hg-C-Winkel von 173,3(6)°. Diese geringe Nicht-Linearität ist auf eine schwache Wechselwirkung Hg-N(9) zurückzuführen (291(1) pm).

Die ClO_4^--Ionen und die Wasser-Moleküle in **2** komplettieren den Festkörper durch elektrostatische Wechselwirkungen bzw. durch Auffüllung des Raumes. Im Gegensatz zu den ClO_4^--Ionen sind die NO_3^--Ionen deutlich stärkere Liganden. Zwei ThpH-Moleküle koordinieren in **3** über die N(7)-Atome mit Abständen von 210,7(10) bzw. 214,0(10) pm an Hg^{2+} unter einem Winkel N-Hg-N von 158,3(4)°. Das verzerrte Koordinations-Tetraeder um Hg^{II} in **3** wird durch zwei O-Atome von zwei Nitrationen, d(Hg-O) = 258,7(12) bzw. 262,5(12) pm, ∡(O-Hg-O) = 96,5(2)°, komplettiert.

In **4** wird der Einfluss der für Hg^{II} etwa gleich starken Liganden Thp^- und Cl^- deutlich. Der Winkel N(7)-Hg-Cl weicht mit 166,7(2)° zwar von der Linearität ab, die Abstände Hg-Cl und Hg-N(7) entsprechen mit 229,1(2) bzw. 208,2(5) pm aber jenen, die man in den linearen Einheiten $HgCl_2$ bzw. $[Hg(NH_3)_2]^+$ beobachtet. Die Abweichung des Winkels N(7)-Hg-Cl von der Linearität muss auf die „assoziativen" Wechselwirkungen mit dem N(9)-Ligatoratom des Theophyllinat-Anions und dem Wasser-Molekül zurückgeführt werden.

Dank

Wir danken dem Land Nordrhein-Westfalen und der Universität zu Köln für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Professor Dieter Naumann und Herrn Dr. Frank Schulz danken wir herzlich für die Überlassung einer Probe von $Hg(CF_3)_2$.

[1] P. Pyykkö, Chem. Rev. **88**, 563 (1988).
[2] E. Millon, Ann. Chim. Phys. **18**, 333 (1846).
[3] C. H. McGillavry, J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. **94**, 231 (1936).
[4] W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. **4**, 266 (1951); A. Leineweber, H. Jacobs, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2143 (2000).
[5] D. Breitinger, K. Brodersen, Angew. Chem. **82**, 379 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9**, 357 (1970).
[6] G. Meyer, P. Nockemann, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1447 (2003).
[7] D. Breitinger, in: Comprehensive Coordination Chemistry II (J. A. McCleverty, T. J. Meyer, editors-in-chief), Vol. 6 (D. E. Fenton, volume editor), chapter 6.9, p. 1253, Elsevier, Amsterdam (2004).
[8] M. Nolte, Staatsexamensarbeit, Universität zu Köln (2003); M. Nolte, Dissertation, Universität zu Köln (2005).
[9] IPDS-Bedienungsanleitung, Stoe, Darmstadt (1997).
[10] X-AREA MainMenu V. 1.15, Stoe Darmstadt (2001).
[11] X-SHAPE V 1.02, Stoe, Darmstadt (1997).
[12] X-RED V 1.08a, Stoe, Darmstadt (1997).
[13] A. Altomare, G. Cascarano, A. Guagliardi, C. Giacovazzo, J. Appl. Crystallogr. **27**, 435 (1994).
[14] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Deutschland (1993).
[15] Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als Supplementary publication nos. CCDC-299132, $[\{Hg(CF_3)_2\}(ThpH)(H_2O)](H_2O)$ (**1**), CCDC-299133, $[\{Hg_4(Thp)_4\}(ClO_4)_4(H_2O)_8](H_2O)_4$ (**2**), CCDC-212423, $[\{Hg(ThpH)_2\}(NO_3)](NO_3)$ (**3**) und CCDC-212424 $\{Hg(Thp)Cl\}(H_2O)$ (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
[16] D. J. Brauer, H. Bürger, R. Eujen, J. Organomet. Chem. **135**, 281 (1977).
[17] P. Nockemann, F. Schulz, D. Naumann, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 649 (2005).
[18] M. Nolte, I. Pantenburg, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 2923 (2005).
[19] G. Meyer, M. Nolte, A.-V. Mudring, Z. Anorg. Allg. Chem. **632**, 107 (2006).
[20] G. Meyer, M. Nolte, R. Berners, unveröffentlichte Ergebnisse.
[21] V. Subramanian, K. Seff, Acta Crystallogr. **B36**, 2132 (1980).
[22] P. Nockemann, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 123 (2003).
[23] K. Caldwell, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. C. Lee, A. J. Canty, Acta Crystallogr. **C40**, 1533 (1984).