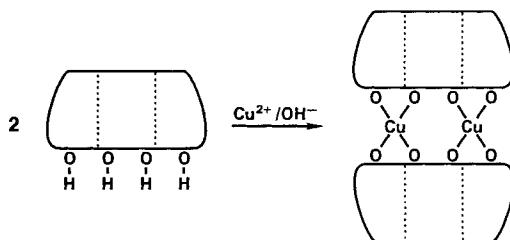


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Sandwichartige Mehrkernkomplexe aus deprotoniertem β -Cyclodextrin und Kupfer(II)-Ionen**

Von Ralf Fuchs, Norbert Habermann und Peter Klüfers*

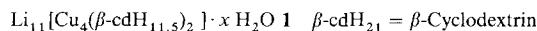
„Komplexe“ sind in der Cyclodextrinchemie meist Wirt-Gast-Komplexe, die durch Einlagerung unpolarer Moleküle in das hydrophobe Innere eines Cyclodextrin-Torus^[1] oder mehrerer -Tori^[2] entstehen. Metallkomplexe mit Cyclodextrinen oder anderen Kohlenhydraten als Liganden sind dagegen kaum untersucht^[3]. Vor allem Metallkomplexe mit großer Stabilitätskonstante sind bisher nur für Derivate beschrieben worden, bei denen der Cyclodextrin-Torus lediglich als Gerüst für komplexierende funktionelle Gruppen dient^[4]. Doch auch Cyclodextine selbst sollten zur Komplexbildung fähig sein, denn einfache Polyole und auch Monosaccharide bilden in wäßrig-alkalischer Lösung stabile Metallkomplexe, in denen sie als mehrfach deprotonierte Polylato-Liganden vorliegen. Aus Kupfer(II)-Ionen und Diolen entstehen so homoleptische Bis{diolato(2-)}cuprate mit quadratisch-planarer Koordinationsumgebung^[5]. Wir haben nun versucht, mit Cyclodextrinen sandwichartige Mehrkernkomplexe aufzubauen, in denen zwei Cyclodextrin-Tori über Kupfer(II)-Ionen gemäß Schema 1 zu einem Doppeltorus zusammengenfügt sind.



Schema 1. Bildung sandwichartiger Mehrkernkomplexe aus Cyclodextrinen und Cu^{2+} .

Wäßrig-alkalische Lösungen mit Kupfer(II)-Ionen und (den damals noch schlecht charakterisierten) Cyclodextrinen sind bereits 1927 von Messmer und später dann von japani-

schen Autoren beschrieben worden^[6]. Matsui et al.^[6b] geben an, daß eine mit NaOH im Überschuß versetzte Lösung von β -Cyclodextrin zwei Moläquivalente Kupfer(II)-hydroxid aufnimmt. Mit LiOH als Alkalimetallhydroxid erhielten wir aus solchen Lösungen durch Fällen mit Ethanol blaue Kristalle mit wechselndem Wassergehalt. Nach der am Schluß angegebenen Arbeitsvorschrift werden rhombische Kristalle einer wasserreichen Form der Verbindung **1** erhalten (**1a**, $x \approx 40$; Wassergehalt analytisch bestimmt). Die blauen



Kristalle wurden mit einem Flächendetektor röntgenographisch untersucht^[7]. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in den Abbildungen illustriert: Abbildung 1 zeigt einen homoleptischen Vierkernkomplex, in dem zwei Cyclodextrin-Tori mit ihren O-2,O-3-Rändern zusammenliegen und vier Kupfer-Ionen verzerrt quadratisch-planar von Sauerstoffatomen koordiniert werden. Im Doppeltorus wechseln mit Kupfer

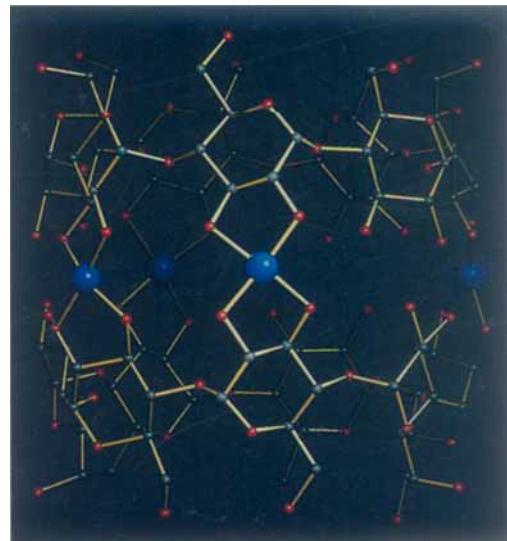


Abb. 1. Struktur des Doppeltorus in **1a** in Seitenansicht; blau: Kupfer, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff.

verbundene Anhydroglucosereste mit kupferfreien Monomereinheiten ab. Wegen der ungeraden Zahl an Ringgliedern ist dies natürlich nicht durchgehend möglich, sondern Cu-a und Cu-g folgen unmittelbar aufeinander. Für Abbildung 2 ist der Doppeltorus zwischen diesen beiden Kupferatomen aufgeschnitten, abgerollt und von der Außenseite dargestellt.

Die Abbildung hebt eine Besonderheit des Komplexes hervor, die in den Komplexen einfacher Polylolate nicht gefunden wird, nämlich intramolekulare Wasserstoffbrücken. Diese lassen sich ausgehend vom Deprotonierungsgrad der Cyclodextrinringe erschließen: In der Kristallstruktur von **1a** wurden elf Lithium-Ionen pro Cu_4 -Komplex lokalisiert, jeder Cyclodextrinligand ist daher mindestens 9.5fach deprotoniert. Die an Kupfer gebundenen Diolatgruppen sind nach den Erfahrungen mit einfachen Polyolen jeweils doppelt deprotoniert, daraus errechnet sich für jede nicht mit Kupfer verbundene Anhydroglucoseeinheit ein Deprotonierungsgrad von 1/2. Mit diesen Zahlenwerten und den O-O-Abständen in **1a** läßt sich auf eine regelmäßige Anordnung von

[*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dr. R. Fuchs, Dr. N. Habermann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-7500 Karlsruhe 1
Telefax: Int. + 721/608-4290

[**] Polyol-Metall-Komplexe, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319368A) sowie der Akzo AG, Wuppertal, und der Wacker-Chemie, München, (Cyclodextrinspende) gefördert. – 3. Mitteilung: [sa].

neun isolierten Wasserstoffbrücken vom Typ $O^- \cdots H-O$ schließen, die in Abbildung 2 als unterbrochene Linien dargestellt sind.

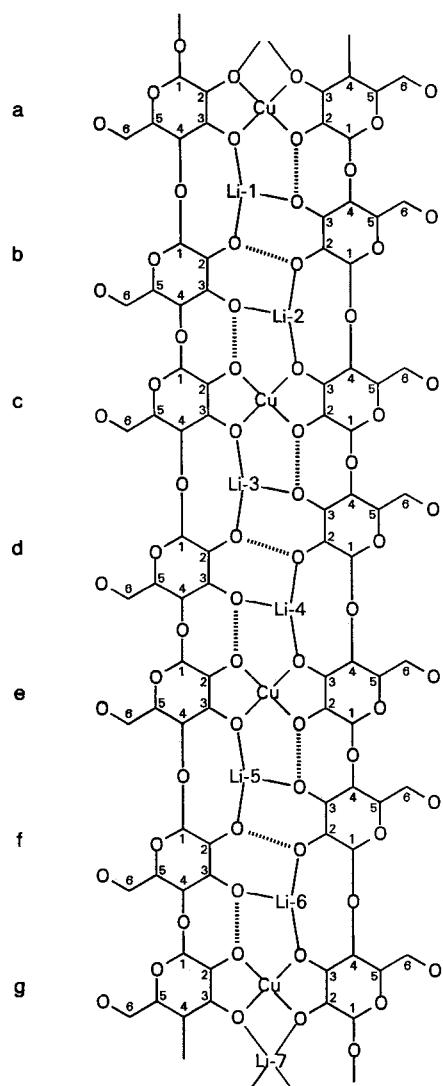


Abbildung 2. Topologie des Doppeltorus und Atombezeichnungen. Alle Atome außer Li werden nach dem Schema A-nm bezeichnet (A = Atomsymbol, n = Nummer im Anhydroglucosering, m = Monomereinheit, d.h. a-g im linken und a'-g' im rechten Anhydroglucose-Strang). $O \cdots O$ -Abstände [pm] in $O^- \cdots H-O$ -Bindungen in **1a/1b** ($\sigma = 2$ pm): O-2a'-O-3b' 261/263, O-2b-O-2b' 250/259, O-3b-O-2c 256/260, O-2c'-O-3d' 256/261, O-2d-O-2d' 247/254, O-3d-O-2e 257/267, O-2e'-O-3f' 258/257, O-2f-O-2f' 262/246, O-3f-O-2g 258/256.

Da bei den einfachen Polyolen und Monosacchariden eine hinreichende Menge an Alkalimetallhydroxid und Kupfer(II)-Salz dazu führt, daß nahezu alles Polyl zu deprotoniertem Ligand wird, ist nicht unmittelbar verständlich, warum nur vier und nicht sieben Kupfer-Ionen in unseren Komplex eingebaut werden. Wir nehmen als Ursache die intramolekularen Wasserstoffbrücken an, die sich bei β -Cyclodextrin als einem Oligosaccharid, nicht aber bei einem einfachen Polyol oder Monosaccharid bilden können: Die Acidität der neun Protonen in den Wasserstoffbrücken ist erniedrigt, eine Deprotonierung zu Diolat(2-)Liganden unter den gegebenen Bedingungen offenbar nicht möglich.

An das komplexe Tetracuprat-Ion lagern sich in auffälliger Weise – nämlich von der Innenseite des Doppeltorus her – sieben der elf Lithium-Ionen an. Eines dieser Lithium-Ionen verbrückt die benachbarten, an Kupfer-Ionen koordinierten Anhydroglucosepaare a und g; die anderen sechs Li-

thium-Ionen binden in einem regelmäßigen Muster (Abb. 2 und 3) an jeweils drei Cyclodextrin-O-Atome. Sieben Wassermoleküle, die in der polaren Mitte des zu den Öffnungen hin hydrophoben Innenraums ein Siebeneck aufspannen, vervollständigen die Umgebung der sieben Lithium-Ionen zu Tetraedern.

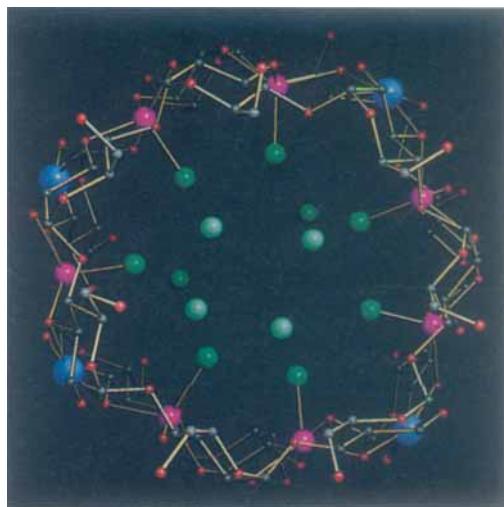


Abbildung 3. Struktur des Doppeltorus in **1a** in Aufsicht; Farben wie in Abb. 1, außerdem: violett: Lithium, grün: Wasser.

In **1a** sind weitere Wassermoleküle an das Wasser-Siebeneck gebunden. Abbildung 3 zeigt sechs – zum Teil unterbesetzte – Lagen solcher Wassermoleküle, die sich im Innern des Doppeltorus befinden und Kontakt zu außen liegenden Wassermolekülen in der Nähe der Öffnungen des Doppeltorus haben.

Ein Teil des Kristallwassers von **1a** kann leicht entfernt werden. Bereits beim Erwärmen auf 70 °C (Normaldruck) werden etwa 2/3 des Wassers abgegeben. Ein wasserärmerer Kristall von **1** (**1b**, $x \approx 25$; Wassergehalt nur röntgenographisch bestimmt), den wir aus Lösungen mit etwas höherem Elektrolytgehalt erhielten, gibt eine Vorstellung von den Vorgängen bei der Entwässerung. **1b** kristallisiert mit gleicher Symmetrie und ähnlicher Metrik wie **1a**. Die Strukturanalyse^[17] zeigt den gleichen $[Li_7(H_2O)_7Cu_4(\beta\text{-cdH}_{11.5})_2]^{4-}$ -Kern wie in **1a**, jedoch sind hier die Kanäle aus Wasser-Siebenecken leer, ebenso fehlen Wassermoleküle zwischen den Doppeltori – nicht betroffen sind jedoch die offensichtlich fester gebundenen Wassermoleküle, die als Wasserstoffbrückendonoren die Koordinationszahlen nahezu aller Alkoholat-O-Atome zu vier ergänzen. Abbildung 4 zeigt den als Folge der Wasserentfernung etwas gestauchten, im wesentlichen jedoch unveränderten Doppeltorus (siehe Legende zu Abbildung 2). Die Packung der Doppeltori im Kristall nach Art einer Geldrolle erleichtert die Diffusion der Wassermoleküle. In **1b** ist die Packung dichter, in **1a** sind die von mehr Wasser umgebenen Tori stärker gegen die Rollenachse gekippt.

Mit dem hier vorgestellten metallverbrückten Cyclodextrin-Doppeltorus könnte sich der Nutzen von Cyclodextrinen als Enzymmodelle oder als eigenständige Katalysatoren vergrößern. Wie bei den Cyclodextrinen selbst liegt auch bei **1** eine hydrophobe Röhre vor, die jedoch stärker funktionalisiert ist als im einfachen Cyclodextrin: Das ca. 1.5 nm lange, hydrophobe Innere eines Doppeltorus ist durch einen polaren Bereich in der Mitte in zwei Hälften unterteilt. Die polare Region wird von basischen Alkoholateinheiten gebildet, die Lewis-saure Zentren unterschiedlicher Stärke und Härte bin-

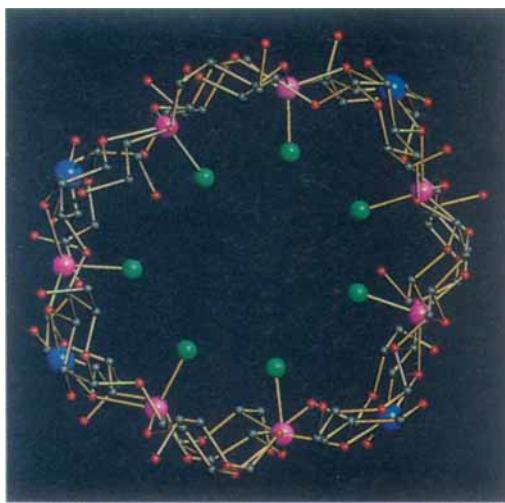


Abb. 4. Struktur des Doppeltorus in **Ib** in Aufsicht; Farben wie in Abb. 3.

den (Li^+ , Cu^{2+}); mit Cu^{2+} ist außerdem ein redoxaktives Übergangsmetall vorhanden, und schließlich ist in diesem Bereich Wasser fixiert.

Es gibt Hinweise, daß diese Bauelemente auch in Lösung vorliegen. Eine erste Untersuchung von Lösungsgleichgewichten zeigt für einfache Polyole und Monosaccharidderivate in alkalischer Lösung Komplexe mit großer Stabilitätskonstante an – ab $\text{pH} \approx 11$ wird selbst Ethylendiamin durch Diolat(2–)-Liganden von Kupfer verdrängt; in aminfreien Lösungen liegen ab $\text{pH} \approx 7$ Diolatokupferkomplexe vor^[8]. Zur Zeit wissen wir dagegen noch nichts darüber, inwieweit an große und hochgeladene Anionen wie in **I** auch in Lösung Alkalimetall-Kationen assoziieren.

Arbeitsvorschrift

In einer Lösung von 0.97 g (10 mmol) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 5.68 g (5 mmol) β -Cyclodextrin (Cyclomaltoheptaose), 8 mL H_2O und 8 mL 5 M LiOH (40 mmol LiOH) läßt man unter Licht- und Luftausschluß aus der Gasphase Ethanoldämpfe eindifundieren. Innerhalb einiger Wochen entstehen blaue Kristalle; $F_p = 205^\circ\text{C}$ (Zers., vorher allmähliche Wasserabgabe). Der röntgenographisch untersuchte Kristall von **Ia** stammt aus einer solchen Probe; die Elementaranalyse zeigt 3.6 statt 4 Cu und 13.2 statt 11 Li an, d.h. **Ia** liegt wohl im Gemisch mit weiteren Komplexen vor.

Eingegangen am 24. Dezember 1992 [Z 5776]

- [1] Zum Einstieg siehe G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991, S. 309ff.
- [2] J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 860–862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 846–848.
- [3] K. Burger, L. Nagy in *Biocoordination Chemistry* (Hrsg.: K. Burger), Ellis Horwood, Chichester, 1990, S. 236–283.
- [4] A. W. Coleman, C.-C. Ling, M. Miocene, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1402–1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1381–1383.
- [5] a) M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668; b) N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814.
- [6] a) E. Messmer, *Z. Phys. Chem.* **1927**, *126*, 369–416; b) Y. Matsui, T. Kurita, M. Yagi, T. Okayama, K. Mochida, Y. Date, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2187–2191.
- [7] **Ia**: $\text{C}_{84}\text{H}_{121}\text{Cu}_4\text{Li}_{11}\text{O}_{70} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 3301.981$; $0.20 \times 0.25 \times 0.30$ mm großer Kristall mit gestörter Ordnung entlang [100], der Packungsrichtung der Cyclodextrin-Tori; $P2_12_12_1$; $a = 1918.2(3)$, $b = 2706.2(4)$, $c = 3575.4(9)$ pm; $V = 18560(6) \times 10^6$ pm 3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.2214(4)$ g cm $^{-3}$; STOE-IPDS, Mo K_α , $0 < \omega < 66^\circ$ und $100 < \omega < 121^\circ$ in Schritten von 1.1° , 8 min Aufnahmzeit pro Platte bei 1.5 kW Aufnahmleistung der Röntgen-Röhre, $T = -60^\circ\text{C}$, 45569 Reflexe, davon 25140 symmetrieeunabhängige ($R = 0.052$), $\theta_{\text{max.}} = 24^\circ$; Strukturlösung mit Direkten (SHELXS) und Fourier-Methoden (Beta-Testversion von SHELXL-92), abschließende Verfeinerung (volle Matrix) mit SHELX-76; 10089 Reflexe mit $I \geq 6 \sigma(I)$, 917 Parameter, $R = 0.103$, $R_w = 0.141$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00166 F^2$; $S = 1.09$. Wegen der noch unbefriedigenden Kristallqualität wurde mit folgenden Einschränkungen gearbeitet: nur Cu anisotrop; bei den Besetzungs faktoren der Wasser-O-Atome wurde nur zwi-

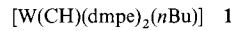
schen den Werten 1 (U in SHELXL-92 < 150 pm 2) und 0.5 ($U > 150$ pm 2) unterschieden; röntgenographischer Wassergehalt: $42\text{H}_2\text{O} = 1\text{b}$: $\text{C}_{84}\text{H}_{121}\text{Cu}_4\text{Li}_{11}\text{O}_{70} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 3031.753$; $0.08 \times 0.10 \times 0.11$ mm großer Kristall mit gestörter Ordnung entlang [100]; $P2_12_12_1$; $a = 1613.4(12)$, $b = 2755.1(20)$, $c = 3323.5(33)$ pm; $V = 14773(21) \times 10^6$ pm 3 ; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.363(19)$ g cm $^{-3}$; STOE-IPDS, Mo K_α , $0 < \omega < 360^\circ$ in Schritten von 1.1° , 45 min Aufnahmzeit pro Platte bei 1.5 kW Aufnahmleistung der Röntgen-Röhre, Raumtemperatur, 166289 Reflexe, davon 21930 symmetrieeunabhängig ($R = 0.043$), $\theta_{\text{max.}} = 24^\circ$; Strukturbestimmung wie bei **Ia**; 11026 Reflexe mit $I \geq 6 \sigma(I)$, 825 Parameter, $R = 0.121$, $R_w = 0.110$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00025 F^2$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56990, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] N. Habermann, P. Klüfers, unveröffentlicht.

[W(CH)(dmpe) $_2$ (nBu)], ein Komplex mit einem gewinkelten Methylidin-Liganden**

Von Joseph Manna, Steven J. Geib und Michael D. Hopkins*

Unter der enormen Zahl von Alkylidin (Carbin)-Komplexen^[1] findet man nur vergleichsweise wenige Stammverbindungen, d.h. Komplexe mit Methylidin(CH)-Liganden^[2–4]. Dies ist zweifellos ein Mangel, da es nur in Verbund mit den Strukturen, Eigenschaften und Reaktivitäten der Stammverbindungen möglich ist, die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Alkylidin-Liganden aller anderen Komplexe in vollem Ausmaß zu verstehen. Über die Reaktivität von Methylidin-Komplexen ist zwar einiges bekannt^[2–5], doch scheiterte die einzige Röntgenstrukturanalyse eines derartigen Komplexes an Fehlordnung im Kristall^[6]. Als Teil unserer Untersuchungen der elektronischen Strukturen von Alkylidin-Komplexen^[7] haben wir nun den Methylidin-Komplex **1** hergestellt und strukturell charakterisiert. **1** inter-



dmpe = Me $_2$ PCH $_2$ CH $_2$ PM $_2$

essiert nicht nur aufgrund der Tatsache, daß nun erstmals exakte Strukturdaten für einen Methylidin-Komplex vorliegen, sondern **1** ist auch ein signifikantes Beispiel dafür, daß die Geometrie und die elektronische Struktur der M≡C–H-Einheit nachhaltig durch den trans-ständigen Stützliganden beeinflußt werden können. Darüber hinaus ist der Methylidin-Ligand überraschenderweise um fast 20° abgewinkelt.

1 kann in 45% Ausbeute erhalten werden, wenn man n-Butyllithium (1 Äquiv.) zu einer Pentan/Toluol-Lösung (4:1) von [W(CH)(dmpe) $_2$ (OTf)] (1 Äquiv., OTf = O $_3$ SCF $_3$)^[8] gibt, aufarbeitet und das Produkt aus Toluol bei -40°C umkristallisiert. **1** wurde durch Elementaranalyse^[9], ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie^[9] sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse^[10] charakterisiert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit einer Formulierung von **1** als Komplex mit η^1 -koordiniertem Methylidin-Liganden vollkommen überein. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale dieses Liganden erscheinen bei $\delta = 6.01$ bzw. $\delta = 244.9$, was nahezu identisch mit der Lage der entsprechenden Signale

[*] Prof. M. D. Hopkins, J. Manna, Dr. S. J. Geib
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15260 (USA)
Telefax: Int. + 412/624-8552

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Camille and Henry Dreyfus Foundation, der Alfred P. Sloan Foundation und der David and Lucile Packard Foundation gefördert.