

2: Auf die gleiche Weise wurde 2 hergestellt, aber es wurden *meta*-Carboran und Diiodbenzol im Molverhältnis 2:1 eingesetzt. Das Rohprodukt wurde mit heißem Butanol extrahiert und aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 240–244 °C. Korrekte C,H-Analyse. MS: m/z 344–366 (M^+ , korrektes Isotopenmuster für $C_{10}B_{10}H_{12}$). IR (KBr): ν_{\max} [cm^{-1}] = 3065 (Carboran-CH); 2600 (BH), 1608, 1592s, 1488 (Arengerüst), 1090, 1008, 996, 909, 832, 812, 684 ($m\text{-C}_6\text{H}_4$), 728 (Carborangerüst). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz): δ = 55.1 (C7), 77.5 (C1), 127.7 (C2), 128.0 (C4',6'), 128.4 (C5'), 135.2 (C1',3'); ^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 3.07 (Carboran-CH), 7.14 (t, J = 7.9 Hz, 1H, H5'), 7.35 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H 4',6'), 7.48 (s, 1H, H2'); $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (CDCl_3): 2.18, 2.25, 2.44, 2.59 (BH) und Carboran-CH- und Aryl-CH-Signale wie zuvor; ^{11}B -NMR (CDCl_3 , 160.5 MHz, relative Intensitäten in Klammern): δ = -4.15(1), -8.63(1), -10.49(4), -13.41(2), -15.27(2). UV/VIS (THF): λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 274 (3.27).

Eingegangen am 16. April 1993 [Z 6010]

- [1] J. Plešek, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 269; M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 327.
- [2] H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, I. R. Stephenson, K. Wade, *Polym. Commun.* **1991**, 32, 272; D. A. Brown, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, J. A. H. MacBride, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 793.
- [3] L. G. Sneddon, M. G. L. Mirabelli, A. T. Lynch, P. J. Fazen, K. Su, J. S. Beck, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 407.
- [4] D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. M. Forward, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 67; D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. L. Hagitt, H. R. Powell, S. A. Westcott, T. B. Marder, N. J. Taylor, D. R. Kanis, *ibid.* **1993**, 3, 139.
- [5] F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1991**.
- [6] C. D. Gutsche, *Calixerenes*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1989**.
- [7] G. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1991**.
- [8] R. Coult, M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBride, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.
- [9] 1: M_r = 654.88, monoklin. $P2_1/n$, a = 12.147(4), b = 14.596(7), c = 21.263(7) Å, β = 91.73(4)°, V = 3768(3) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.154 g cm⁻³, $F(000)$ = 1344, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung, λ = 1.54184 Å, μ = 0.36 mm⁻¹. Mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer wurden bei 170 K 6260 unabhängige Reflexe gemessen ($2\theta_{\max}$ = 130°). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit F^2 für alle 6260 unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren). $wR2$ = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ = 0.1927, R [für F -Werte der 4789 beobachteten Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$] = 0.0565, GOF mit F^2 = 1.051 für 656 Parameter. Programme: SHELXS-86 und SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] M. A. Fox, Dissertation, University of Durham, **1991**.
- [11] R. N. Grimes, *Metal Interaction with Boron Clusters*, Plenum, New York, **1982**.
- [12] J. A. H. MacBride, K. Wade, unveröffentlichte Ergebnisse.

Molekulare Erkennung im Innern einer starren Wirtverbindung: Strukturänderungen in carboxylatoverbrückten Dimetall(II)-Komplexen beim Wechsel von sterischer Hinderung zu Wasserstoffbrückenbindungen**

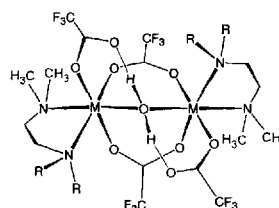
Von Karl S. Hagen*, Rene Lachicotte, Alex Kitaygorodskiy und Abdelaziz Elboudadili

Professor Richard H. Holm zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Vielfalt an Reaktionen, die molekularer Sauerstoff (O_2) mit den Dieisen(II)-Nicht-Häm-Proteinen^[1] Hämerythrin (Hr, reversible Bindung), Ribonucleotid-Reductase (R2, Erzeugung des Tyrosinradikals)^[2] und Methan-Mo-

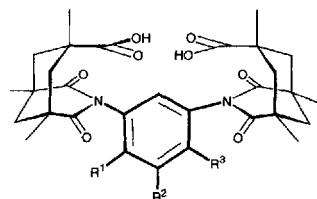
noxygenase (MMO, Hydroxylierung von CH_4 zu CH_3OH) eingehen kann, hat vermutlich zwei Gründe: Die Liganden des Dieisenzentrums sind identisch, und die Stereochemie dieses Komplexes ist variabel, was auf die Struktur der Proteinumgebung zurückgeführt werden kann, im Falle von Hr und R2 ein aus vier Helices gebildetes α -Faß. Die beiden Fe^{II} -Zentren in Hr werden von zwei Carboxylato- und einem Hydroxyloliganden verbrückt, fünf endständige Histidinreste vervollständigen die Koordinationssphäre; in R2 dagegen findet man nur zwei verbrückende Carboxylatoliganden, dafür jedoch jeweils zwei terminale Histidinreste und Carboxylatoliganden. Die Ligandensphäre des reaktiven Zentrums von MMO ist weit weniger gut untersucht; man nimmt an, daß sich die Eisenatome in einer sauerstoffreichen Umgebung befinden. Die Strukturanalyse von apo-R2^[2d] zeigte eine Gruppe von vier Carboxylatoliganden, von denen bei zweien die O-Atome 290 pm voneinander entfernt sind, sowie zwei Histidinreste.

Unsere ursprünglichen Modellkomplexe der reduzierten Form der Proteine basierten auf der Wechselwirkung von zwei Fe^{II} -Zentren mit vier Carboxylatoliganden und hatten die allgemeine Formel $[\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{tmen})_2]$ 1 ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, Ph ^[3], CF_3 (= 1-Fe), CMe_3 ; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, $\text{R} = \text{CF}_3$ (= 1-Co); tmen = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diaminoethan). All diesen Komplexen fehlt die Asymmetrie des Metalloproteins; wir haben daher nach Liganden gesucht, die mehrere in definierter Weise angeordnete funktionelle Gruppen tragen und die folglich der Proteinumgebung und den damit verbundenen geometrischen Beschränkungen näherkommen.



1-Fe $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$
 1-Co $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$
 4 $\text{R} = \text{H}$; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$

Rebek et al. haben eine Reihe starrer Nischenmoleküle wie 2a^[5] hergestellt, die aufgrund ihrer Konfiguration als Wirtverbindungen für Modelle von Metalloproteinen in Frage kommen, besonders für solche von Nicht-Häm-Proteinen, deren Dieisen(II)-Zentren von Carboxylatoliganden koordiniert sind. Neben dem bekannten Liganden 2a haben wir auch die Dicarbonsäure 2b und 2c hergestellt mit dem Ziel, unseren Modellkomplexen möglicherweise eine größere Flexibilität zu verleihen, die Symmetrie zu verändern sowie ^{19}F -Markierungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen anzubringen. Ligandenaustauschreaktionen zwi-

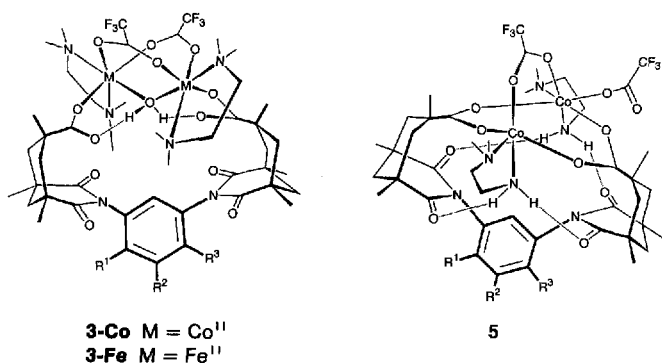


2a $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{H}$
 2b $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$
 2c $\text{R}^2 = \text{CF}_3$; $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$

schen den Dicarbonsäuren 2a–c und 1-Co/1-Fe führten zu aquaverbrückten zweikernigen Komplexen des Typs 3; aus den Dicarbonsäuren und dem zweikernigen Cobaltkomplex 4 (= 1-Co mit $\text{R} = \text{H}$ statt $\text{R} = \text{CH}_3$) entstanden Komplexe des Typs 5.

[*] Prof. K. S. Hagen, R. Lachicotte, Dr. A. Kitaygorodskiy, Dr. A. Elboudadili
 Department of Chemistry, Emory University
 1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)
 Telefax: Int. + 404/727-6586

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom University Research Committee der Emory University und von den National Institutes of Health (GM 46 506) gefördert.



Die am besten geeignete Methode, diese Ligandenaustauschreaktionen zu verfolgen, ist nicht die UV/VIS-, sondern die ^{19}F -NMR-Spektroskopie, da der Paramagnetismus der Co^{II} - und Fe^{II} -Ionen zu großen isotropen Verschiebungen der Resonanzsignale der koordinierten Trifluoracetatoliganden und denen der Dicarbonsäure **2c** führt (Abb. 1). Zu diesen Untersuchungen wurden die Co^{II} -Komplexe eingesetzt, da ihre Spektren im Vergleich zu denen der Fe^{II} -Komplexe besser aufgelöst sind, was auf die größeren dipolaren Anteile der isotropen Verschiebungen der erstgenannten zurückzuführen ist, die ihre Ursache in der verglichen mit dem High-spin- Fe^{II} -Ion größeren magnetischen Anisotropie des High-spin- Co^{II} -Ions haben^[6].

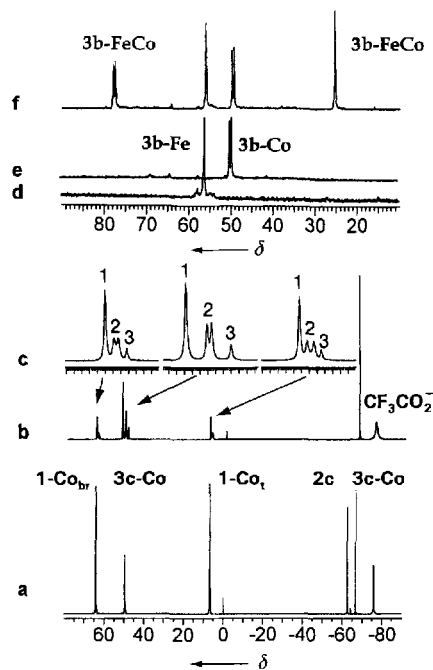


Abb. 1. 470 MHz- ^{19}F -NMR-Spektren (Abkürzungen siehe Lit. [4], Zahlenangaben sind δ -Werte) ausgewählter Dimetallkomplexe und Reaktionsmischungen. a) **1-Co** (F_b 64, F_f 7.5; Standard CFCl_3 in CDCl_3 , 24 °C) mit **2c** (-62.8) im Überschuß ergibt **3c-Co** (F_b 49.5, -66.8); freies CF_3CO_2^- (-76.0); **1-Co_{br}** und **1-Co_t**; Signal des verbrückenden bzw. terminalen Trifluoracetatoliganden in **1-Co**; b) Isotopomermischung mit **1-Co** im Überschuß; c) gespreiztes Spektrum der Isotopomermischung: D_2O als Brückenligand (1) (**1-Co** $F_{b,\text{D}}$ 65.5, $F_{f,\text{D}}$ 8.1, **3c-Co** 52.4), DOH als Brückenligand (2) (**1-Co** $F_{b,\text{HD}}$ 64.9, $F_{f,\text{HD}}$ 64.7, $F_{f,\text{HD}}$ 7.6, $F_{f,\text{HD}}$ 7.2, **3c-Co** 51.1, 50.8) und H_2O als Brückenligand (3) (**3-Co** $F_{b,\text{H}}$ 64.1, $F_{f,\text{H}}$ 6.7, **3c-Co** 49.5); d) **3b-Fe** (56); e) **3b-Co** (49.9, 49.4); f) **3b-FeCo** (F_b 78.0, 77.6, F_f 25.5).

Vier Experimente zeigen, daß der Ligandenaustausch quantitativ ist, und das Produkt die gleiche Stereochemie aufweist wie die Ausgangskomplexe **1-Fe** und **1-Co**: 1) Wird **1-Fe** (oder **1-Co**) mit der Dicarbonsäure **2c** versetzt, so tritt

die Reaktion erst nach Basenzugabe ein; die beiden ^{19}F -NMR-Signale der CF_3CO_2^- -Gruppen von **1-Fe** (oder **1-Co**) verschwinden und werden von intensitätsgleichen Signalen ersetzt, die vom diamagnetischen freien CF_3CO_2^- -Ion und vom paramagnetischen koordinierten CF_3CO_2^- -Ion in **3c-Fe** stammen (oder **3c-Co**, Abb. 1a). Werden **1-Co** und **2c** (Molverhältnis 1:1) mit einem Überschuß an Base umgesetzt (nicht gezeigt), so verschwindet das ^{19}F -NMR-Signal der Dicarbonsäure **2c** bei $\delta = -62.6$, und ein neues Signal taucht bei $\delta = -66.8$ auf, das zu **3c-Co** gehört und das anzeigt, daß die Reaktion quantitativ verläuft. 2) Die Anwesenheit von zwei CF_3CO_2^- -Gruppen im Produkt ergibt sich aus der Umsetzung von **2b** mit **1-Co** zu **3b-Co**, dem jede Symmetrie fehlt (Punktgruppe C_1), was in zwei dicht beieinander liegenden, isotrop verschobenen CF_3CO_2^- -Resonanzsignalen zum Ausdruck kommt (Abb. 1e), die im Falle von **3b-Fe** nicht aufgelöst sind (Abb. 1d). 3) Das Vorliegen eines Zweikernkomplexes kann durch Mischen von Lösungen von **3b-Fe** mit **3b-Co** erkannt werden, wobei sich sofort durch Metallaustausch der Dimetallkomplex **3b-FeCo**^[7] bildet. Das Spektrum der Reaktionsmischung (Abb. 1f) zeigt eine statistische Verteilung der Resonanzsignale von **3b-Fe** und **3b-Co** sowie die zwei neuen Resonanzsignale von **3b-FeCo**. 4) Die Anwesenheit eines verbrückenden Aqualiganden kann durch Verwendung einer Mischung von H/D-Isotopomeren bewiesen werden^[8]. Vier ^{19}F -NMR-Signale von drei Isotopomeren (H_2O , D_2O (jeweils ein Signal, Punktgruppe C_2) und HOD (zwei Signale für jeden CF_3CO_2^- -Liganden, Punktgruppe C_1)) werden in den Spektren von **1-Co** und **3c-Co** beobachtet (Abb. 1b, c).

Die ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebungen von **3-Co** und **3-Fe** legen nahe, daß eher die terminalen als die verbrückenden Carboxylatoliganden von **1-Co** und **1-Fe** durch die Dicarbonsäure ersetzt werden. Dies wird durch die Röntgenstrukturanalysen von **3a-Co** (Abb. 2) und **3a-Fe**^[9] bestätigt. Die $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{tmen})_2]^{2+}$ -Einheit von **1-Co** hat

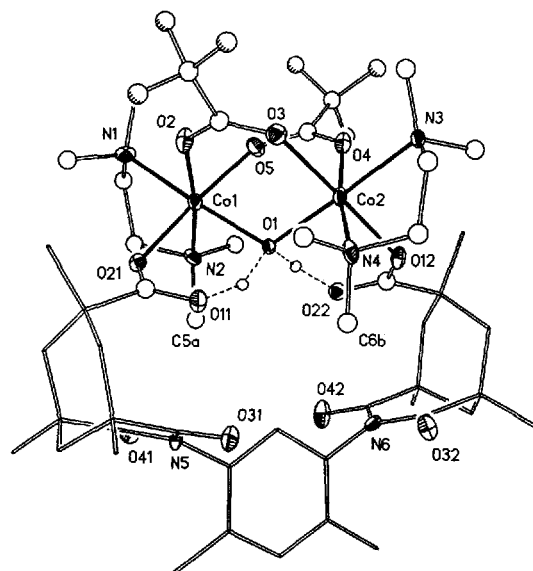


Abb. 2. Struktur von **3a-Co** im Kristall (thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit für Co, N und O; schattierte und unshattierte Kugeln mit willkürlichen Radien für F bzw. C). Die Wirtverbindung **2a** ist bis auf ihre Heteroatome als Stabmodell dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [°]: $\text{Co1} \cdots \text{Co2}$ 370.1; H-Brücken-O-Atome: $\text{O1} \cdots \text{O11}$ 249.3, $\text{O1} \cdots \text{O22}$ 253.4; sterische Wechselwirkungen: $\text{C5a} \cdots \text{O41}$ 331, $\text{C5a} \cdots \text{O42}$ 382, $\text{C6b} \cdots \text{O31}$ 341, $\text{C6b} \cdots \text{O32}$ 341; Bindungen: Co1-O1 211.5(5), Co2-O1 211.7(4), Co1-O2 210.6(5), Co1-O5 210.7(6), Co2-O3 210.0(6), Co2-O4 211.4(6), Co1-O21 208.7(5), Co2-O12 206.2(5), Co1-N1 217.7(7), Co1-N2 219.8(7), Co2-N3 217.7(6), Co2-N4 220.8(7); Co1-O1-Co2 122.0(2).

an die molekulare Nische von **2a** angedockt, wobei koordinative Bindungen zwischen der Dicarbonsäure und den Co-Zentren sowie zwei Wasserstoffbrücken zu dem μ -Aqualiganden ausgebildet werden; dabei ändern die C- und H-Atome in **1-Co**^[9, 10] und die entsprechenden Atome in **3a-Co** ihre Lagen nur wenig. Der Abstand der beiden konvergent angeordneten Carboxylatgruppen der Dicarbonsäure ist nun beträchtlich vergrößert, wenn man mit dem über starke Wasserstoffbrücken verbundenen Carbonsäurepaar in **2b** vergleicht^[11]. Die Carboxylat-Kohlenstoffatome in **3a-Co** sind 581 pm voneinander entfernt; in **2b** beträgt dieser Abstand lediglich 385 pm. Die O...O-Kontakte in **3a-Co** sind enger als in **1-Co** (um 11 und um 5 pm), was darauf hinweist, daß die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Dicarbonsäure und dem verbrückenden Aqualiganden stärker sind als zwischen dem Aqualiganden und den geometrisch nicht eingeschränkten endständigen Carboxylatliganden in **1-Co**.

Der Dicarbonsäureligand und die Dimetalleinheit sind jeweils U-förmig, mit hydrophobem Äußeren und hydrophilem Inneren. Beide Teilstrukturen fügen sich nahtlos ineinander; lediglich abstoßende sterische Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen der Aminoeinheiten und der Diimid-Sauerstoffatome von **2a** verhindern eine stärkere Wechselwirkung, bei der die Carboxylatgruppen der Dicarbonsäure zu Brückenliganden würden. Setzt man dagegen **4**, den zu **1-Co** analogen Komplex, dem lediglich die hinderlichen Methylgruppen fehlen, mit **2a** um, so werden die abstoßenden sterischen Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen ersetzt, und es bildet sich **5a** (Abb. 3).

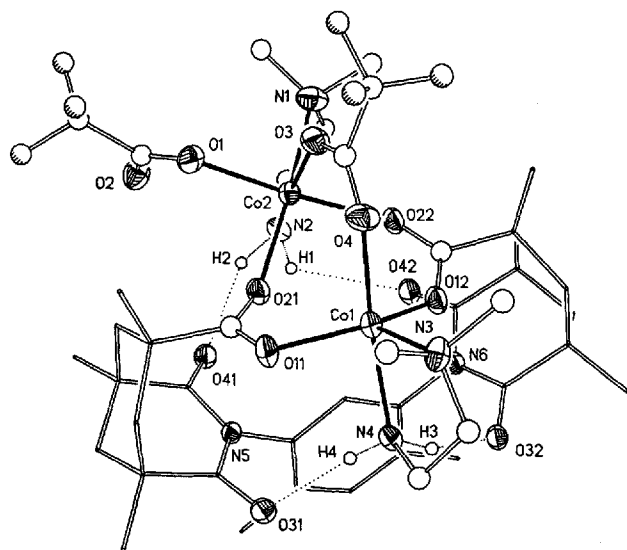


Abb. 3. Struktur von **5a** im Kristall (gezeigt ist eines der beiden kristallographisch unabhängigen Dimere; thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit; schattierte und ungeschattierte Kugeln mit willkürlichen Radien für F bzw. C. Die Wirtverbindung **2a** ist bis auf ihre Heteroatome als Stabmodell dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [°]: Co1...Co2 389.5; H-Brücken-Aminogruppen: N2...O41 307, N2...O42 332, N4...O31 304, N4...O32 311; Bindungen: Co1-O4 208.2(6), Co1-O11 198.5(6), Co1-O12 195.3(6), Co2-O1 201.7(6), Co2-O3 208.0(6), Co2-O21 214.9(6), Co2-O22 215.6(5), Co1-N3 212.3(7), Co1-N4 218.2(6), Co2-N1 225.4(8), Co2-N2 209.6(6).

Aufgrund der erhöhten Paßgenauigkeit und der neu gebildeten Wasserstoffbrückenliganden sind die Metall-Ionen um 140 pm weiter in die Nische hinein versetzt; die Carboxylatgruppen der Dicarbonsäure verbrücken nun beide Co-Zentren. Der verbrückende Aqualigand wurde verdrängt und durch einen Trifluoracetatoliganden ersetzt; insgesamt resul-

tiert also ein dreifach carboxylatverbrückter Komplex^[12]. Eines der Metallzentren ist nur noch zusätzlich von einem endständigen *N,N*-Dimethyl-1,2-diaminoethan(dmen)-Liganden koordiniert, also insgesamt fünffach, und weist eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre auf. Das andere Cobaltatom ist sechsfach koordiniert, mit einem zusätzlichen terminalen dmen- und einem Trifluoracetatoliganden. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **5a** zeigt zwei breite Resonanzsignale bei $\delta = 42$ und -4 , was in Einklang mit der Struktur im Kristall ist (verbrückende und endständige Trifluoracetatoliganden).

Durch molekulare Erkennung (schwache nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast in der zweiten Koordinationssphäre von Metallen) konnten wir die Geometrie von Metallkomplexen variieren. Auf diese Weise gelang es uns, einen asymmetrischen Komplex herzustellen, der zwei Arten von Carboxylatoliganden enthält sowie ein sechsfach und ein fünffach koordiniertes Metallatom, das weniger stark koordinativ gesättigt ist. Diese Asymmetrie ist auch für Dieisen(II)-Zentren von Proteinen relevant, da diese freie Koordinationsstellen für die Reaktion mit molekularem Sauerstoff aufweisen müssen. Mit diesem Ligandensystem ist es also möglich, unterschiedliche terminale Liganden einzuführen und so die Stereochemie und die Reaktivität analog gebauter Dieisen(II)-Modellkomplexe abzustimmen.

Experimentelles

Die Dicarbonsäuren **2b** und **2c** wurden nach der in Lit. [5a] angegebenen Vorschrift für **2a** hergestellt [13]. Die Komplexe **3a-Fe**, **3a-Co** und **3c-Co** konnten in hohen Ausbeuten isoliert werden, wenn man heiße Lösungen von jeweils einem Äquivalent **1-Fe**, **1-Co** und **2a** bzw. **2c** in Gegenwart von Triethylamin im Überschuß unter trockenem Stickstoff abkühlen ließ. Die Komplexe **4** und **5a** wurden analog den Komplexen **1-Co** bzw. **3a-Co** hergestellt; anstelle von tmen wurden dmen verwendet.

Eingegangen am 23. Dezember 1992,
veränderte Fassung am 27. Mai 1993 [Z 5771]

- a) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344–361; b) J. B. Vincent, G. L. Olivier-Lilley, B. A. Averill, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1447–1467; c) L. Que, Jr., A. Truc, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97–200; d) E. I. Solomon, Y. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 343–352; e) R. G. Wilkins, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 171–178.
- a) B.-M. Sjöberg, A. Gräslund, *Adv. Inorg. Biochem.* **1983**, *5*, 87–110; b) P. Nordlund, B.-M. Sjöberg, H. Eklund, *Nature* **1990**, *345*, 593–598; c) R2 mit Mn^{II} anstelle von Fe^{III}: M. Atta, P. Nordlund, A. Åberg, H. Eklund, M. Fontecave, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 20682–20688; d) Struktur von apo-R2: A. Åberg, P. Nordlund, H. Eklund, *Nature* **1990**, *361*, 276–278.
- K. S. Hagen, R. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8741–8742.
- Abkürzungen: F_b: CF₃CO₂⁻ verbrückend; F_t: CF₃CO₂⁻ terminal; F_b und F_t: CF₃CO₂⁻ nichtäquivalent, verbrückend; F_{bD}, F_{tD}: CF₃CO₂⁻ mit verbrückendem D₂O; F_{bHD}, F_{tHD}: F_{bD} und F_{tD} mit verbrückendem HOD; F_{bH}, F_{tH}: CF₃CO₂⁻ mit verbrückendem H₂O.
- a) J. Rebek, Jr., L. Marshall, R. Wolak, K. Parris, M. Killoran, B. Askew, D. Nemeth, N. Islam, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7476–7481; b) J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *ibid.* **1987**, *109*, 2426–2431; c) J. Rebek, Jr., *Science* **1987**, *235*, 1478–1484; d) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245–255.
- a) *NMR of Paramagnetic Molecules* (Hrsg.: G. N. LaMar, W. D. Horrocks, Jr., R. H. Holm), Academic Press, New York, **1973**; b) I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA, **1986**.
- Ni-Co-Dimere wurden UV/VIS- und ESR-spektroskopisch sowie durch Röntgenbeugung charakterisiert: U. Turpeinen, R. Hämäläinen, J. Reedijk, *Polyhedron* **1987**, *7*, 1603–1610.
- R. Lachicotte, A. Kitaygorodskiy, K. S. Hagen, unveröffentlicht.
- Kristalldaten: **3a-Co**·MeCN: monokline Raumgruppe C2/c; *a* = 35.245(7), *b* = 15.116(3), *c* = 23.408(5) Å, β = 101.07(3)°, *V* = 12239(4) Å³, ρ_{ber} = 1.318 g cm⁻³, *Z* = 8. Im Falle von **3a-Co** und **3a-Fe** wurden die Reflexe bei 173 K gesammelt, MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), $2\theta_{\text{max}}$ = 45°, Einkristall-Röntgendiffraktometer. Strukturlösung mit Patterson-Methoden und sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXS-86); Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten

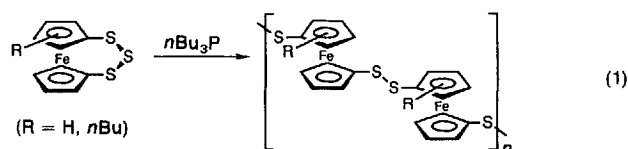
Fehlerquadrate (SHELXTL). 5483 Reflexe zur Verfeinerung benutzt, $R(wR) = 0.074$ (0.1009). – **3a**-Fe·MeCN ist isostrukturell mit **3a**-Co: monokline Raumgruppe $C2/c$; $a = 35.475(17)$, $b = 15.139(7)$, $c = 23.360(12)$ Å, $\beta = 101.03(3)^\circ$, $V = 12311(12)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.303$ g cm⁻³, $Z = 8$. 5343 Reflexe zur Verfeinerung benutzt, $R(wR) = 0.0675$ (0.0956). – **1**-Co: monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 15.377(4)$, $b = 13.729(3)$, $c = 16.921(5)$ Å, $\beta = 113.98(2)^\circ$, $V = 3264(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.670$ g cm⁻³, $Z = 4$. 4398 Reflexe zur Verfeinerung benutzt, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $R(wR) = 0.0562$ – 0.0756 . – **5**: monokline Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 20.807(4)$, $b = 12.872(3)$, $c = 40.099(8)$ Å, $\beta = 93.73(2)^\circ$, $V = 10717(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.407$ g cm⁻³, $Z = 8$. 8230 Reflexe zur Verfeinerung benutzt, $R(wR) = 0.0615$ (0.0724). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] Isostruktureller Ni-Komplex: M. Ahlgrén, U. Turpeinen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *32*, 276–279.
 [11] Struktur von **2b**: R. Lachicotte, A. Elbouadili, A. Kitaygorodskiy, K. S. Hagen, unveröffentlicht.
 [12] $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]$ BPh₄(Me₃tacn = *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) ist das einzige andere bekannte dreifach carboxylatoverbrückte Dimer: K. Wiegardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398–7411.
 [13] Korrekte C,H,N-Analysen für **2b**·H₂O, **2c**·H₂O, **3a**-Co·MeCN, **4** und **5a**·MeCN. – **2b**: Flüssig-Sekundärionen-MS (LSI-MS): m/z 573 $[M + \text{Li}]^+$, 579 $[M - \text{H} + 2\text{Li}]^+$, 585 $[M - 2\text{H} + 3\text{Li}]^+$. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1738, 1706, 1690$ (sh) cm⁻¹. Schmp. > 300 °C. – **2c**: MS (LSI-MS): m/z 627 $[M + \text{Li}]^+$, 633 $[M - \text{H} + 2\text{Li}]^+$, 639 $[M - 2\text{H} + 3\text{Li}]^+$. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1738, 1706, 1690$ (sh) cm⁻¹. Schmp. > 300 °C. – **3a**-Co: IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1731, 1714, 1690$ cm⁻¹.

Von Ferrocenpolysulfiden abgeleitete metallorganische Riesennetzwerke**

Von Collin P. Galloway und Thomas B. Rauchfuss*

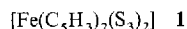
Wir berichteten kürzlich über einen neuen Typ metallorganischer Polymere, der auf disulfidoverknüpften Metallozenen beruht und nach Gleichung (1) hergestellt wird^[1].



Wir beschreiben nun Wege zur Synthese verwandter dreidimensionaler Netzwerke; diese beinhalten auch die Herstellung stereochemisch neuartiger Vernetzungsmittel sowie deren Umsetzung zu metallorganischen Aggregaten mit sehr hoher Molmasse. Auf einem ähnlichen Konzept beruhen zwei weitere Netzwerkstrukturen: Polysilane, die durch Dehalogenierung von Trichlorsilanen hergestellt werden^[2], sowie (Bipyridin)ruthenium-Arborole^[3].

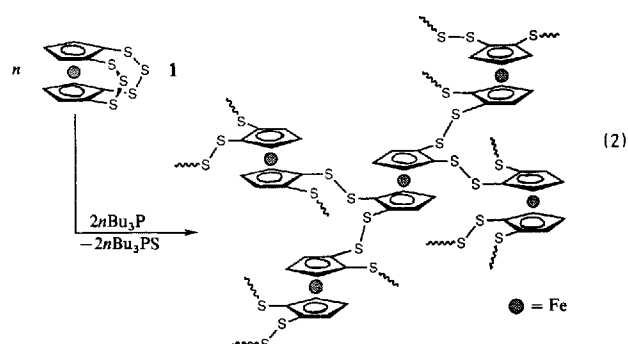
Vernetzende Einheiten für polymere Metallocene mit Disulfidbrücken können im Prinzip aus den höheren Ferrocenpolysulfiden $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5-x)_2(\text{S}_3)_x]$ ($x > 1$) gewonnen werden^[4]. Das Hexasulfid ($x = 2$) ist durch Tetralithierung von 1,1'-Ferrocendithiol und nachfolgender Sulfurierung mit S₈ zugänglich; dieses Verfahren haben auch Long et al. be-

schrieben^[5]. Bei dieser Methode werden wie bei der Metallierung von Thiophenolen^[6] die Thioleinheiten deprotoniert und beide Ringe anschließend *ortho*-metalliert. Durch extraktive Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man **1** in etwa 20% Ausbeute. Die spektroskopischen Eigenschaften von **1** stimmen mit den veröffentlichten Daten überein.



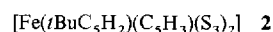
Darüber hinaus lassen sich Lösungen von **1** in CH₂Cl₂ bei 1.02 V, (vs. Ag/AgCl) reversibel oxidieren. Unter denselben Bedingungen beträgt $E_{1/2}$ für $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 540 und für $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{S}_3]$ 857 mV^[7].

1 reagiert in Lösung rasch mit dem Desulfurierungsmittel *n*Bu₃P [Gl. (2)]; dabei setzt sich ein helloranger Feststoff mit einem Fe:S-Verhältnis von ca. 1:4 ab. Die Molmassenvertei-



lung in diesem Niederschlag konnte wegen seiner völligen Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht ermittelt werden. Ein ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum (CP = Cross Polarization, MAS = Magic Angle Spinning) zeigte zwei Signale, eines für die CH-Zentren bei $\delta = 80$ sowie ein weiteres für die CS-Zentren bei $\delta = 91$. Diese chemischen Verschiebungen entsprechen denen des verwandten eindimensionalen Polymers $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S}_2)]_n$ ^[11].

Um lösliche Ferrocen-Netzwerke zu erhalten, stellten wir zunächst ein alkylsubstituiertes Analogon von **1** her. Die Ringlithierung von $[\text{Fe}(t\text{BuC}_5\text{H}_3\text{SH})(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})]$ ^[8] erfolgt völlig regiospezifisch, d.h. einheitlich neben den Thiolatgruppen und entfernt von der *tert*-Butylgruppe, und man erhält nach der Sulfurierung **2**. ¹H-NMR-Messungen



(Abb. 1) bestätigen die Regioselektivität dieser Reaktion: Man beobachtet ein einzelnes CH₃-Resonanzsignal sowie ein Singulett und ein A₂B-Kopplungsmuster für die Protonen der drei- bzw. zweifach substituierten Cyclopentadienyl-einheiten. Dies steht in Einklang mit einem C_s-symmetrischen Konformer^[4]. Wie wir im Verlaufe dieser Analyse entdeckten, zeigt **2** in Lösung Konformationsisomerie. Die Intensität der Signale, die dem C_s-symmetrischen Konformer zugeordnet werden, nimmt im Laufe weniger Minuten ab; gleichzeitig erscheinen ein zweites CH₃-Resonanzsignal und ein neues Signalmuster für die Ringprotonen der zweifach substituierten Cyclopentadienylliganden. Diese neuen Signale ordnen wir dem Konformer mit C₁-Symmetrie zu. Derselbe dynamische Vorgang tritt auch bei **1** auf, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen frisch hergestellter Lösungen zeigen. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Beobachtung^[5], daß in Lösung zwei Isomere von **1** vorliegen, während man im Kristall nur ein einziges Konformer findet^[9]. Durch Umkristallisieren der Gleichgewichtsgemisch-

[*] Prof. Dr. T. B. Rauchfuss, C. P. Galloway
 School of Chemical Sciences and the Materials Research Laboratory
 University of Illinois
 505 S. Mathews Street, Urbana, IL 61801 (USA)
 Telefax: Int. + 217/333-2685

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (DE-FG02-91ER45439) gefördert. Wir danken David Compton für die experimentelle Unterstützung.