

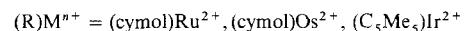
## Metalloporphyrine als Liganden: Synthese und Charakterisierung von [( $\eta^6$ -cymol)Ru{ $\eta^5$ -Ni(OEP)}] $^{2+}$ \*\*

Karen Koczaja Dailey, Glenn P. A. Yap,  
Arnold L. Rheingold und Thomas B. Rauchfuss\*

Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallzentren und Heterocyclen sind wichtig, z. B. im Zusammenhang mit der katalytischen hydrierenden Reinigung. Mit diesem Industrieprozeß werden Heteroatom-haltige Verunreinigungen aus fossilen Brennstoffen entfernt<sup>[1]</sup>. Bis heute haben sich Studien hauptsächlich auf zwei Verfahren konzentriert: hydrierende Entschwefelung (HDS) und Entstickung (HDN), die modellhaft an Thiophen-Metall-<sup>[2]</sup> bzw. Pyridin-Metall-Wechselwirkungen untersucht werden können<sup>[3]</sup>.

Von Bedeutung ist auch die Hydrodemettallierung (HDM) von Rohöl, die vor allem zur Entfernung von Nickel und Vanadium dient<sup>[4]</sup>. Diese Metalle finden sich in fossilen Brennstoffen typischerweise in Form von Metalloporphyrinen<sup>[5]</sup>. Solche Verbindungen entstehen durch Dehydrierung und Transmetallierung von Chlorophyll und ähnlichen Pigmenten in fossilen Pflanzen. Weil HDS- und HDN-Katalysatoren durch Vanadium und Nickel vergiftet werden, stehen HDM-Reaktionen typischerweise am Anfang der Verarbeitung von Petroleum. Wir haben den ersten  $\pi$ -Metallkomplex eines Metalloporphyrins als Modell für die ersten Stadien der HDM-Katalyse synthetisiert. Da Metalloporphyrine von großem Interesse in der Katalyse<sup>[6]</sup>, der Energieumwandlung<sup>[7]</sup> und allgemein in der supramolekularen Chemie<sup>[8]</sup> sind, könnte die neue Koordinationsweise von allgemeinem Nutzen sein, besonders deshalb weil die  $\pi$ -Komplexbildung stark die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften des Porphyrins beeinflußt.

Wir konnten bereits zeigen, daß [(cymol)Ru(OTf)<sub>2</sub>] **1** (cymol = *p*-Isopropyltoluol) ein potentes Arenophil ist, das mit vielen (Hetero)Arenen schnell  $\pi$ -Komplexe bildet<sup>[9]</sup>. Es reagiert mit Octaethylporphyrinnickel [Ni(OEP)] **2** nach Gleichung (a) zu [( $\eta^6$ -cymol)Ru{ $\eta^5$ -Ni(OEP)}](OTf)<sub>2</sub> **3**.



Die Reaktion verläuft schon bei Raumtemperatur leicht und kann am Farbumschlag der Nickelporphyrinlösung von magenta zu tiefgrün verfolgt werden. Bei Zugabe von Hexanen zu dieser Lösung fällt **3** aus, wobei nicht umgesetztes **2** gelöst bleibt. **3** ist luftstabil und in vielen polaren organischen Solventien löslich. Koordinierende Lösungsmittel wie MeCN kehren die Komplexbildung unter Bildung von freiem **2** um.

Dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** zufolge weist der Komplex anders als **2** keine  $D_{4h}$ -Symmetrie auf. Die Resonanzen zweier

von Methinprotonen herrührender Singulets treten bei  $\delta$  = 8.13 und 8.72 auf. Diese sind relativ zu der in **2** bei  $\delta$  = 9.7 zu höherem Feld verschoben, was darauf hinweist, daß der Ringstrom im Metalloporphyrin durch die Komplexbildung verringert wird. H,H-entkoppelten Spektren zufolge sind die Methylenprotonen diastereotop. So ist etwa das überlappende Dublett von Quartetts bei  $\delta$  = 3.83 mit dem überlappenden Dublett von Quartetts bei  $\delta$  = 3.03 gekoppelt, was mit der  $C_s$ -Symmetrie des  $\pi$ -Komplexes in Einklang ist. Man kann – wie auch bei anderen  $\pi$ -Aren-Komplexen – davon ausgehen, daß sowohl die  $\eta^5$ -Ni(OEP)-Einheit als auch der  $\eta^6$ -Cymolligand frei um die Achse rotieren, die durch die Zentren der beiden koordinierenden Ringe und durch das Ru-Zentrum verläuft. <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Ergebnisse sind mit den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen in Einklang. Die niedrigere Symmetrie des Komplexes könnte auch die Verbreiterung der Soret-Bande bedingen, die von 392 nm zu 406 nm verschoben ist und auch das Auftreten einer Bande bei 672 nm, die solchen ähnelt, die in Spektren von Metallocchlorinen enthalten sind<sup>[10]</sup> (Abb. 1).

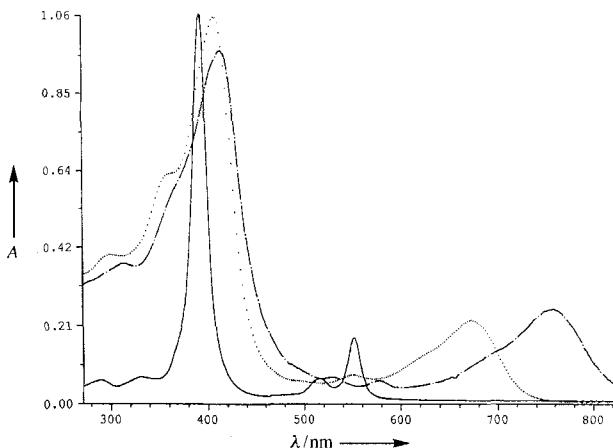


Abb. 1. Absorptionsspektren von Ni(OEP) (—), [ $(\eta^6$ -cymol)Ru{ $\eta^5$ -Ni(OEP)}](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (···) und [ $(\eta^6$ -cymol)Ru{ $\eta^5$ -Zn(OEP)}](OTf)<sub>2</sub> (----). A = Absorption.

Während von **3** keine zur Röntgenstrukturanalyse tauglichen Kristalle erhalten werden konnten, gelang dies mit dem analogen Tetrafluorboratsalz [ $(\eta^6$ -cymol)Ru{ $\eta^5$ -Ni(OEP)}](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Die Struktur ist aber wegen fehlgeordneter Anionen und Lösungsmittelmoleküle von geringer Qualität. Die kristallographischen Ergebnisse bestätigen, daß **2** tatsächlich als  $\pi$ -Ligand für das Ru-Dikation fungiert<sup>[11]</sup> (Abb. 2). Die Ebenen des Pyrrol- und des Arenrings sind nahezu parallel (Abweichung 4.13°). Der Ni(OEP)-Ligand ist stark verzerrt und entlang der C28-Ni-C46-Achse gefaltet. Die von den Pyrrolringen, die die Atome N1, N3 und N4 enthalten, aufgespannten Ebenen sind um 10°, 28° bzw. 27° gegeneinander gegenüber der besten Ebene verdreht, die für den  $\pi$ -komplexierten Pyrrolring berechnet werden kann. Die Konkurrenz des Ni- und des Ru-Zentrums um die am N2-Atom befindlichen Elektronen schlägt sich in den Strukturdaten nieder. Der Ru-N2-Abstand ist nur 0.081 Å größer, als in [ $(\eta^6$ -cymol)Ru( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>M<sub>4</sub>N)](OTf)<sub>2</sub><sup>[12]</sup>, in dem dieser Abstand 2.149(11) Å beträgt. Die Ni-N2-Bindungslänge in **3** ist mit 1.963(10) Å kaum länger als die in den drei bekannten kristallinen Formen von **2**<sup>[13–15]</sup>, während die übrigen Ni-N-Bindungslängen des Komplexes dieser ähneln oder geringfügig kürzer sind. Es ist postuliert worden<sup>[16]</sup>, daß eine Bindungslänge von 1.96 Å die kürzeste zur Bildung eines planaren Makrocyclus

\* Prof. T. B. Rauchfuss, K. K. Dailey

School of Chemical Sciences

University of Illinois

Urbana, IL 61801 (USA)

Telefax: Int. +217/333-2685

E-mail: rauchfuz@ux1.cso.uiuc.edu

Dr. G. P. A. Yap, Prof. A. L. Rheingold

Department of Chemistry & Biochemistry

University of Delaware

Newark, DE 19716 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde vom U. S. Department of Energy unterstützt (DOE DE-FG02-90ER14146). Das Fluorescence Dynamics Laboratory an der University of Illinois, Urbana-Champaign wird von der Division of Research Resources der National Institutes of Health unterstützt (PHS-P41-RRO3155). OEP = Octaethylporphyrin.

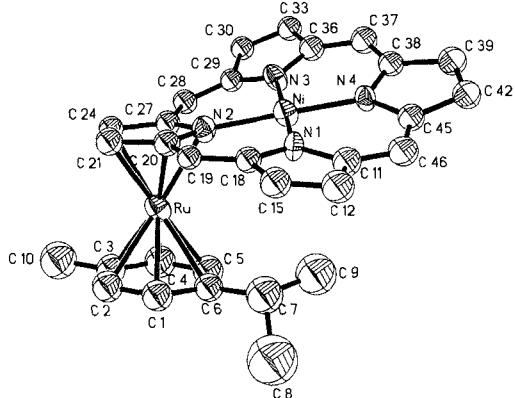
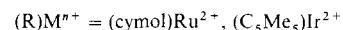
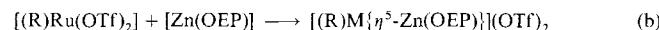


Abb. 2. Struktur des Dikations in  $[(\eta^6\text{-cymol})\text{Ru}\{\eta^5\text{-Ni(OEP)}\}]^2+$ ·(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Schwungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Ethylgruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru-N2 2.230(10), Ru-C20 2.169(12), Ru-C21 2.216(12), Ru-C24 2.237(12), Ru-C27 2.181(12), Ni-N1 1.922(9), Ni-N2 1.963(10), Ni-N3 1.945(9), Ni-N4 1.924(9).

notwendige M-N-Bindung ist<sup>[13]</sup>. So stimmen die Längen der etwas kürzeren Ni-N1-, Ni-N3- und Ni-N4-Bindungen mit der starken Abweichung von der Planarität des Ni(OEP)-Liganden in **3** überein.

An diesem Sandwichkomplex ist einiges von allgemeiner Bedeutung. Anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde bestätigt, daß sowohl  $[(C_5M_5)\text{Ir}(\text{OTf})_2]$  und  $[(\text{cymol})\text{Os}(\text{OTf})_2]$  mit **2** so reagieren wie **1**. Die Iridiumverbindung ist tiefblau, während das Os-Derivat grün ist. Um herauszufinden, ob mehr als ein Metallzentrum an den Porphyrinring gebunden werden kann, setzten wir **2** mit **1** im Überschuß um, aber nur das 1:1-Addukt konnte isoliert werden. Daraus schließen wir, daß die erste Metallierung die Basizität des gesamten Metalloporphyrins vermindert.

Interessanterweise scheint H<sub>2</sub>OEP mit **1** keinen Komplex zu bilden. Stabile aus Pyrrolen erhaltene π-Komplexe enthalten typischerweise den deprotonierten Heterocyclus<sup>[17]</sup>. Wir vermuten, daß die größere Koordinationsfähigkeit von **2** relativ zu der von H<sub>2</sub>OEP den elektronenliefernden Einfluß des elektropositiven Ni-Zentrums widerspiegelt. In Übereinstimmung damit reagiert [Zn(OEP)] mit Ru(cymol)<sup>2+</sup>-Ionen zu einer sehr stabilen Verbindung, [VO(OEP)] hingegen scheint überhaupt nicht zu binden. Die von  $[(\text{cymol})\text{Ru}\{\text{Zn(OEP)}\}](\text{OTf})_2$  **4** erhaltenen spektroskopischen und mikroanalytischen Ergebnisse deuten darauf hin, daß das Kation dieser olivgrünen Verbindung eine Struktur aufweist, die der des Kations von **3** ähnelt [Gl. (b)].



Im Gegensatz zu [Zn(OEP)]<sup>[18]</sup>, dessen photophysikalische Eigenschaften ausführlich untersucht wurden, fluoreszieren weder  $[(\text{cymol})\text{Ru}\{\text{Zn(OEP)}\}]^{2+}$  noch  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{Zn(OEP)}\}]^{2+}$ . Anhand dieser Ergebnisse läßt sich eine neue Metall-Porphyrin-Wechselwirkung definieren, die potentiell für Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Metalloporphyrin im Hydrodemetallierungsprozeß von Bedeutung ist. Die π-Komplexierung verändert die elektronischen und die Struktureigenschaften dieser wichtigen Heterocyclen enorm. Die neue Koordinationsweise verheißt neue Möglichkeiten für das Design von Metall-Metalloporphyrin-Überstrukturen.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt sofern nicht anders vermerkt.  $[(\eta^6\text{-cymol})\text{Ru}\{\eta^5\text{-Ni(OEP)}\}]^2+$ ·(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: In einem 100 mL Schlenk-Kolben wurden 0.078 g (0.127 mmol)  $[(\text{cymol})\text{RuCl}_2]_2$  und 0.098 g (0.507 mmol) AgBF<sub>4</sub> eingewogen und mit 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die orangefarbene Lösung zur Entfernung von AgCl filtriert. Die  $[(\text{cymol})\text{Ru}(\text{BF}_4)_2]$ -Lösung wurde mit 0.158 g (0.267 mmol) **2** umgesetzt. Nach ca. 16 h wurde die dunkelviolette Lösung auf ca. 10 mL Volumen eingeeignet und mit Hexan verdünnt. Der ausgefallene grüne Feststoff wurde mit Hexan gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Das grüne Pulver (0.150 g, 60%) wurde im Vakuum getrocknet. Einkristalle wurden aus einer THF/Hexan-Lösung erhalten. **3** wurde analog mit AgOTf synthetisiert. Elementaranalyse für C<sub>46</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>·NiRu·0.6 thf: berechnet (gefunden): C 55.70 (54.60), H 6.07 (6.18), N 5.37 (4.48). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.54 (d, 6H), 1.39 (t, 6H), 1.52 (m, 18H), 1.60 (m, 1H), 2.00 (s, 3H), 3.03 (m, 2H), 3.25 (m, 10H), 3.57 (m, 2H), 3.83 (m, 2H), 5.52 (d, 2H), 6.10 (d, 2H), 8.13 (s, 2H), 8.72 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 16.0, 16.3, 16.7, 17.1, 17.8, 18.6, 18.7, 19.0, 19.2, 21.8, 31.0, 86.0, 89.8, 97.3, 102.9, 103.0, 106.2, 106.7, 112.5, 145.9, 148.5, 148.8, 151.1, 154.6, 159.2. FAB-MS: m/z: 826.3 ( $[(\text{cymol})\text{Ru}\{\text{Ni(OEP)}\}]^{2+}$ ). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ [nm] (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) 300 (20 500), 360 (32 400), 406 (55 000), 490 (2 800), 550 (3 700), 624 (6 700), 672 (11 600). [Cp\*Ir(Ni(OEP))]·(OTf)<sub>2</sub>: Die Synthese war analog zu der von **3**. Es wurden 0.038 g (0.048 mmol)  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$ , 0.051 g (0.198 mmol) AgOTf und 0.060 g (0.101 mmol) **2** verwendet. Es wurde ein blaues Pulver (0.070 g, 60%) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.26 (s, 5H), 1.58 (m, 24H), 3.16 (m, 2H), 3.37 (m, 10H), 3.60 (m, 2H), 3.84 (m, 2H), 8.36 (s, 2H), 8.64 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.4, 15.9, 16.7, 16.9, 17.1, 17.5, 19.1, 19.2, 19.4, 96.7, 96.9, 100.4, 106.0, 108.6, 147.4, 149.7, 150.0, 152.0, 155.7, 159.3 FAB-MS: m/z: 918.4 ( $[(\text{Cp}^*\text{Ir}\{\text{Ni(OEP)}\})]^{2+}$ ). UV/Vis (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ [nm] (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) 312 (16 000), 394 (39 000), 410 (49 000), 550 (6 000), 582 (7 000), 636 (10 000).

**4**: Eine Lösung von **1** in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die aus 0.044 g (0.170 mmol) AgOTf und 0.026 g (0.042 mmol)  $[(\text{cymol})\text{RuCl}_2]_2$  erhalten worden war, wurde mit 0.075 g (0.125 mmol) [Zn(OEP)] versetzt. Die Suspension wurde bei 65 °C ca. 16 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die dunkelviolette Lösung unter Luft filtriert um nicht umgesetztes, festes [Zn(OEP)] zu entfernen. Das restliche [Zn(OEP)] wurde durch Ausfällen mit Diethylether abgetrennt. Man wusch den Feststoff solange mit Diethylether bis das Filtrat farblos war. Der Komplex wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisiert, wobei olivgrüne Mikrokristalle (Ausbeute 0.065 g, 67%) erhalten wurden. Elementaranalyse für C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>RuS<sub>2</sub>Zn berechnet (gefunden): C 50.95 (50.83), H 5.17 (5.50), N 4.95 (4.39). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.92 (d, 6H), 1.29 (m, 6H), 1.54 (m, 18H), 2.09 (s, 3H), 2.43 (m, 1H), 3.30 (m, 14H), 3.44 (m, 2H), 5.7 (dd, 4H), 7.89 (s, 2H), 8.05 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 15.89, 16.51, 16.90, 17.34, 18.67, 18.70, 18.91, 18.92, 19.02, 22.18, 31.40, 86.10, 88.37, 96.63, 102.07, 102.56, 104.98, 108.78, 111.96, 145.81, 147.11, 147.34, 155.78, 163.80, 167.24. FAB-MS: m/z: 832.3 ( $[(\text{cymol})\text{Ru}\{\text{Zn(OEP)}\}]^{2+}$ ). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ [nm] (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) 274 (22 000), 312 (25 000), 370 (41 000), 412 (65 000), 528 (4 000), 576 (3 500), 692 (8 500), 754 (17 000).

[Cp\*Ir(Zn(OEP))]·(OTf)<sub>2</sub>: Cp\*Ir(OTf)<sub>2</sub> wurde aus 0.033 g (0.042 mmol)  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$  und 0.043 g (0.166 mmol) AgOTf gelöst in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 0.075 g (0.125 mmol) festes Zn(OEP) gegeben. Die Lösung wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung unter Luft filtriert, um vom nicht umgesetzten Zn(OEP) abzutrennen. Das Rohprodukt wurde mehrfach aus THF/Hexan ausgefällt, bis die Lösung farblos war. Es wurde ein grünes Pulver (0.065 g, 64%) erhalten.

Elementaranalyse für C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Ir berechnet (gefunden): C 47.11 (47.20), H 4.86 (4.97), N 4.58 (4.50). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.88 (15H), 1.60 (m, 18H), 1.70 (t, 6H), 3.19 (m, 2H), 3.38 (m, 12H), 3.49 (m, 2H), 8.14 (s, 2H), 8.27 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.04, 15.90, 16.83, 17.05, 17.43, 17.85, 19.03, 19.05, 19.14, 94.53, 95.94, 98.87, 107.09, 108.94, 145.83, 147.32, 148.14, 155.65, 163.59, 166.68. FAB-MS: 924.2 m/z ( $[(\text{Cp}^*\text{Ir}\{\text{Zn(OEP)}\})]^{2+}$ ). UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ [nm] (ε [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) 334 (29 000), 404 (51 000), 420 (71 000), 526 (4 400), 572 (5 000), 712 (19 000).

Eingegangen am 27. Februar 1996 [Z 8871]

**Stichworte:** Metalloporphyrine · Nickelverbindungen · Rutheniumverbindungen · Sandwichkomplexe

- [1] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992; J. G. Reynolds, *Chem. Ind. (London)* **1991**, S. 570.
- [2] R. J. Angelici in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, 1994, S. 1433; T. B. Rauchfuss, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *31*, 259.
- [3] S. D. Gray, K. J. Weller, M. A. Bruck, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678.
- [4] R. A. Ware, J. Wei, *J. Catal.* **1985**, *93*, 100; C. Hung, R. L. Howell, D. R. Johnson, *Chem. Eng. Prog.* **1986**, 57.
- [5] E. W. Baker, S. E. Palmer in *The Porphyrins*, Vol. 1 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, S. 485; *Metal Complexes in Fossil Fuels: Geochemistry, Characterization and Processing* (Hrsg.: R. H. Filby, J. F. Branham), American Chemical Society, Washington DC, 1987.

- [6] J. E. Lyons, P. E. Ellis, H. K. Myers, *J. Catal.* **1995**, *155*, 59; F. Minisci, F. Fontana, S. Araneo, F. Recupero, S. Banfi, S. Quici, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 226; J. T. Groves, S. B. Ungashe, *ibid.* **1990**, *112*, 7796.
- [7] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [8] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [9] E. A. Ganja, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1991**, *10*, 270.
- [10] M. Gouterman in *The Porphyrins*, Vol. 3 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1.
- [11] Strukturanalyse und physikalische Daten von  $[(\eta^6\text{-cymol})\text{Ru}(\eta^5\text{-Ni(OEP)})]\text{-}[\text{BF}_3]_2 \cdot 0.5 \text{ THF}$ :  $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{NiO}_{0.5}\text{Ru}$ . Kristalle aus THF/Hexan,  $M_r = 1036.42$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 13.413(3)$  Å,  $b = 17.017(3)$  Å,  $c = 22.516(5)$  Å,  $\beta = 101.93(3)$ °;  $V = 5028(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.369 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 2144$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 247(2)$  K,  $\mu_{\text{Mössbauer}} = 0.741 \text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.2 \times 0.1 \times 0.1$  mm $^3$ . Siemens-Diffraktometer 6415 Reflexe, davon 5392 unabhängig, minimale/maximale Restelektronendichte  $0.806/-0.549 \text{ eÅ}^{-3}$ ,  $R1(F > 2\sigma(F)) = 0.072$ ,  $wR2 = 0.1703$  (Endwert) mit  $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$  und  $wR2 = (\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^0.5$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL Version 5.03) und Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ . H-Atome wurden als „riding“ behandelt. Die nichtkoordinierenden THF-Moleküle wurden mit halber Besetzungszahl verfeinert. Dies wurde auf Grundlage der thermischen Auslenkungsparameter und in Übereinstimmung mit der mikroanalytischen Analyse gewählt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-53“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1 EZ (Telefax Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [12] F. Kvietok, V. Allured, M. Rakowski, DuBois, *Organometallics* **1994**, *13*, 60.
- [13] E. F. Meyer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2162.
- [14] D. L. Cullen, E. F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2095.
- [15] T. D. Brennan, W. R. Scheidt, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3919.
- [16] J. L. Hoard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 18.
- [17] W. J. Kelly, W. E. Parthun, *Organometallics* **1992**, *11*, 4348; N. Kuhn, M. Kokkerling, S. Stubenrauch, D. Blaser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1368; K. J. Chase; R. F. Bryan, M. K. Woode, R. N. Grimes, *Organometallics* **1991**, *10*, 2631; N. Kuhn, A. Kuhn, E. M. Lampe, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 997; J. Zakrajewski, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, C17.
- [18] N. Barboy, J. Feitelson, *J. Chem. Phys.* **1984**, *88*, 1065.

## Selbstaufbau eines zirkularen Doppelhelicates \*\*

Bernold Hasenknopf, Jean-Marie Lehn\*,  
Boris O. Kneisel, Gerhard Baum und Dieter Fenske

Professor Guy Ourisson zum 70. Geburtstag gewidmet

Helicate – Metallkomplexe, die in Lösung und/oder im Kristall als Doppel-<sup>[1–4]</sup> oder Dreifachhelix<sup>[5–7]</sup> vorliegen – entstehen durch Selbstaufbau aus zwei bzw. drei Ligandensträngen und geeigneten Metallionen. Während die Doppelhelix der DNA durch die Verbindung von zwei komplementären Ketten von Nucleotiden durch Wasserstoffbrückenbindungen entsteht, bilden sich Helicate spontan durch Metallkoordination von linearen Liganden mit mehreren diskreten Bindungseinheiten. Dabei läuft, wenn man so will, ein Programm ab, bei dem die Metallionen gemäß dem Algorithmus ihrer Koordinationsgeometrie die Information, die im Aufbau und in den Wechselwir-

[\*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, B. Hasenknopf  
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire  
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur CNRS URA 422  
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 33/3 68 41 10 20  
B. O. Kneisel, G. Baum, Prof. Dr. D. Fenske  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe  
[\*\*] Prof. Dr. A. Van Dorsselaer und A. Dupont-Gervais danken wir für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren und P. Maltsev für die NOESY-NMR-Spektren.

kungsmöglichkeiten des Liganden gespeichert ist, ablesen<sup>[3]</sup>. So wurden homogene zweisträngige<sup>[1, 3, 4]</sup> und dreisträngige<sup>[5–7]</sup> Helicate aus Ketten von kovalent verknüpften 2,2'-Bipyridin(bpy)- oder 2,2':6,2"-Terpyridin(terpy)-Einheiten und tetraedrisch oder oktaedrisch koordinierenden Metallionen erhalten. Vor kurzem wurde ein heterogenes Doppelhelicat aus einem Tris-bpy- und einem Tris-terpy-Strang und fünffach koordinierenden Cu<sup>II</sup>-Ionen beschrieben<sup>[8]</sup>.

Die Doppelhelix der DNA liegt im allgemeinen als endlicher Faden vor, kann aber auch zu einem Ring geschlossen sein, wie es bei einigen Viren der Fall ist. Als Analogie wäre es von großem Interesse, Wege zur Darstellung von zirkularen Helicaten zu finden. Wir beschreiben hier den Selbstaufbau einer solchen supramolekularen Architektur. Der Ligand **L** und Eisen(II)-chlorid bilden spontan und quantitativ ein zirkuläres Helicat **cH** (Abb. 1), d. h. eine ringförmig geschlossene Doppelhelix. Sowohl <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum als auch das Ergebnis einer Kristallstrukturbestimmung beweisen diesen Aufbau.

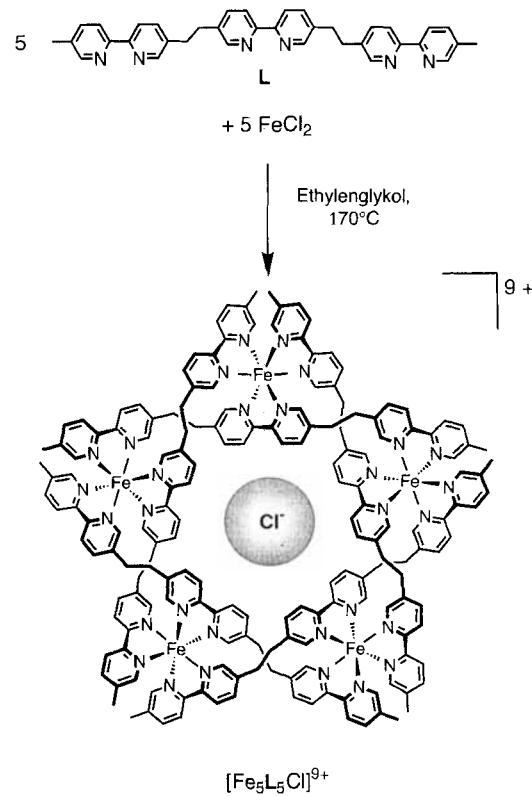


Abb. 1 Selbstaufbau des zirkulären Helicates  $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$  aus fünf Tris-bpy-Ligandensträngen **L** und fünf Äquivalenten  $\text{FeCl}_2$ .

Die Reaktion des Liganden **L**<sup>[5]</sup> mit einer äquimolaren Menge  $\text{FeCl}_2$  in Ethylen glykol bei 170 °C ergab eine klare, rote Lösung, so wie sie für einen Eisen-bpy-Komplex zu erwarten ist. Durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  wurde ein roter Feststoff gefällt, der abgetrennt und analysiert wurde. Das Absorptionspektrum im sichtbaren Bereich weist eine Bande bei 523 nm auf, die der Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Banden einer „ $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ “-Einheit entspricht<sup>[9]</sup>. Dies weist auf eine Komplexbildung von drei bpy-Einheiten je Eisen(II)-Ion hin. In Anbetracht der Struktur des Liganden **L** können diese drei bpy-Einheiten nicht dem gleichen Strang angehören; nach Molekülmodellen kann eine terminale und eine zentrale bpy-Einheit eines Stranges nicht dasselbe Fe<sup>II</sup>-Ion binden. Ebenso führt die