

- [6] a) G. A. Molander, J. A. McKie, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7216; b) G. A. Molander, S. R. Shaky, *ibid.* **1994**, 59, 3445.
 [7] a) C. Lampard, J. A. Murphy, N. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 295; b) R. J. Fletcher, C. Lampard, J. A. Murphy, N. Lewis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 623.

- [8] J. A. Murphy, F. Rasheed, S. J. Roome, N. Lewis, *Chem. Commun.* **1996**, 737.
 [9] R. J. Fletcher, D. E. Hibbs, M. Hursthouse, C. Lampard, J. A. Murphy, S. J. Roome, *Chem. Commun.* **1996**, 739.
 [10] M. Kizil, J. A. Murphy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1409; U. Koert, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 405.

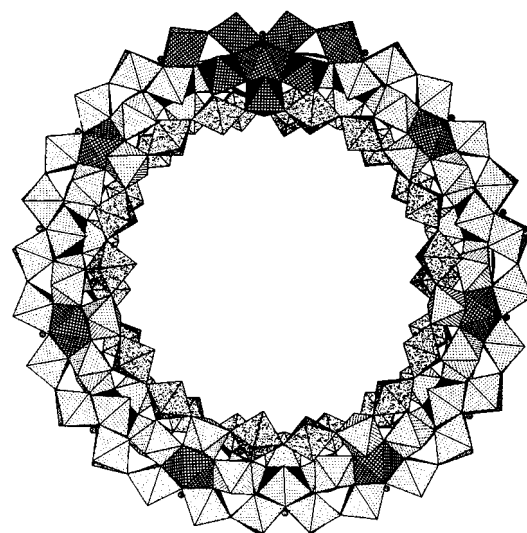
Die Faszination großer Ringe: cyclische Metallkomplexe mehrzähliger Liganden

Herbert Plenio*

Cyclische Verbindungen als einfache, in sich geschlossene chemische Einheiten faszinieren viele Chemiker;^[1] in der Organischen Chemie begeisterte hier kürzlich sicherlich die Synthese des Olympiadans durch Stoddart et al.^[2] Die Natur aber beherrscht die Tricks der molekularen Selbstorganisation seit Jahrmillionen perfekt, und riesige ringförmige Strukturen wie zirkuläre DNA oder Bolaamphiphile als Bestandteile primitiver Zellmembranen entstehen in biologischen Systemen „quasi von allein“. Im Gegensatz dazu ist der präparativ arbeitende Chemiker gerade erst dabei zu lernen, wie komplexe, abiotische Strukturen aus einfachsten Bausteinen aufgebaut werden können, und besonders auf dem Gebiet der Koordinationschemie wurden in letzter Zeit bemerkenswerte Resultate erzielt.^[3] Hier sollen mehrere ungewöhnliche Ringverbindungen vorgestellt und zugleich vermittelt werden, welche Faktoren für die Bildung dieser Moleküle von Bedeutung sind. Neben der ästhetischen Schönheit ist ein augenfälliges Merkmal dieser Substanzen deren bestechend einfache Synthese, die häufig in einer einstufigen Reaktion aus zwei oder drei Bausteinen in guten Ausbeuten zum Produkt führt.

Das erste Beispiel stammt aus dem Arbeitskreis von Achim Müller: Die Reaktion von Na_2WO_4 , NH_4VO_3 und $\text{NH}_2\text{-OH} \cdot \text{HCl}$ in schwach salzsaurem Wasser führt zu mehreren Riesenclustern, von denen der größte die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_{25 \pm 5}[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}] \cdot \text{ca. } 350 \text{ H}_2\text{O}$ hat.^[4] Die Einkristallstrukturanalyse belegt das Vorhandensein eines riesigen Rings (Schema 1), dessen Perimeter mit einem Durchmesser von ca. 4 nm einen inneren, kreisförmigen Hohlraum von ca. 2 nm Durchmesser umschließt. Die Größe des Hohlraums entspricht dabei ungefähr der von kleineren Mo_{5-7} -Clustern, die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen aus den gleichen Edukten entstehen können. Es liegt daher nahe zu vermuten, daß solche kleineren Cluster als Template bei der Entstehung des Mo_{154} -Rades dienen.^[5]

Die Reaktion eines trimeren Bipyridins mit FeCl_2 in Ethylenglycol bei 170 °C wurde kürzlich von Lehn et al. beschrieben



Schema 1. Struktur des Molybdän-Riesenclusters von A. Müller et al. [4].

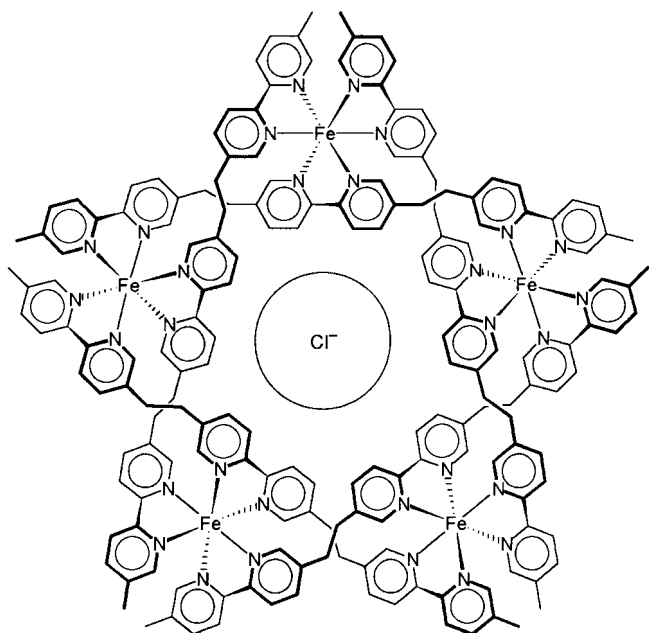
und führt – wie von Fenske et al. durch eine Einkristallstrukturanalyse belegt – zu einer zirkulären Doppelhelix mit einem Außendurchmesser von ca. 2.2 nm (Schema 2).^[6] Im Zentrum des Rings befindet sich ein Hohlraum von ca. 0.35 nm Durchmesser, in dem sich ein Chlorid-Ion aufhält, das vermutlich entscheidend für die Entstehung dieses Penta-eisen-Helicates verantwortlich ist.

Auch die „molekularen Quadrate“ weisen sehr große Ringe auf. Neue Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden kürzlich von Stang et al. beschrieben (Schema 3).^[7] Die Reaktion von $\text{trans-}[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{py})(4,4'\text{-biphenyl})\text{Pt}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ mit $\text{cis-}[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_2\text{Pt}(\text{pyridylacetylen})_2]$ liefert quantitativ ein molekulares Quadrat mit einer Kantenlänge von 3.0 nm und einem maximalen intramolekularen Pt-Pt-Abstand von 4.3 nm.

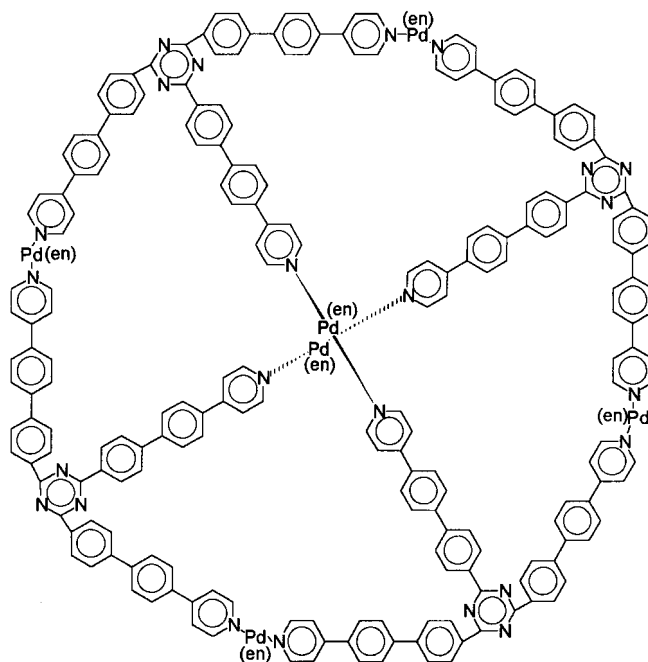
Einem ähnlichen Aufbauprinzip folgend wurde kürzlich von Fujita et al. ein makropolycyclischer Palladiumkomplex aus $[(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ und einem Triazinderivat in sehr guten Ausbeuten synthetisiert, bei dem es sich um ein Molekül mit ca. 5 nm Durchmesser handelt (Schema 4).^[8] Zu beachten ist allerdings, daß die Strukturen der beiden Verbindungen von Stang et al. und Fujita et al. bisher nicht durch Röntgenstrukturanalyse

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Plenio

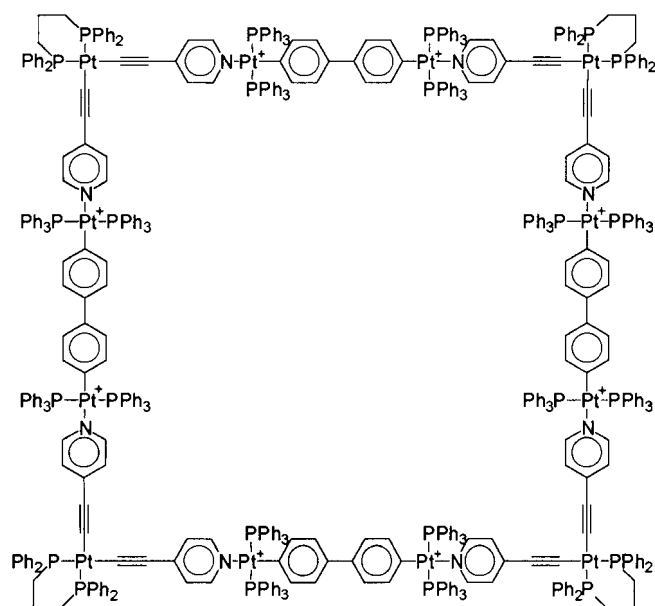
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
 Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
 Telefax: Int. +761/203 5987
 E-mail: plenio@ruf.uni-freiburg.de



Schema 2. Die zirkulare Doppelhelix von Lehn et al. [6].



Schema 4. Der Triazin-Palladium-Makropolycyclus von Fujita et al. [8]. en = Ethylendiamin.



Schema 3. Das molekulare Quadrat von Stang et al. [7].

sen belegt werden konnten. Die Züchtung geeigneter, stabiler Einkristalle ist bei solchen Riesenmolekülen ein generelles Problem, denn die ringförmige Struktur bedingt zwangsläufig große Hohlräume in der Kristallpackung. In diesen Löchern befinden sich in der Regel fehlgeordnete Solvensmoleküle, die sehr leicht – unter Zerstörung der Einkristalle – wieder abgegeben werden können.

Sobald man sich an der Schönheit dieser Moleküle sattgesehen hat, drängt sich eine offensichtliche Frage auf: Warum entstehen ausgerechnet diese Ringe? Bei der Suche nach einer Antwort fällt als erstes auf, daß die entscheidenden Bindungsknüpfungen immer in der Koordinationssphäre eines Metallions stattfinden. Man muß sich also fragen, wodurch sich eine C-C-Bindungsknüpfung von der Bildung einer koordinativen

Bindung in einem Metallkomplex unterscheidet und warum sich offensichtlich bei letzterer der Oligomerisierungsgrad der Aggregate besonders gut steuern läßt. Eine mögliche Antwort liegt nahe und hängt damit zusammen, daß die Knüpfung einer C-C-Bindung in der Regel zu einem kinetisch stabilen Produkt führt, während Metallkomplexe häufig labile Gebilde sind. Diese Labilität ermöglicht, daß ein zunächst aus beliebigen oligomeren Produkten bestehendes Reaktionsgemisch zu einem definierten großen Ring äquilibriert werden kann, der, aus welchen Gründen auch immer, energetisch bevorzugt ist. Diese kontrollierte Einstellung eines Gleichgewichts ist in einem Reaktionssystem, bei dem irreversibel kinetisch stabile Bindungen geknüpft werden, nicht möglich.

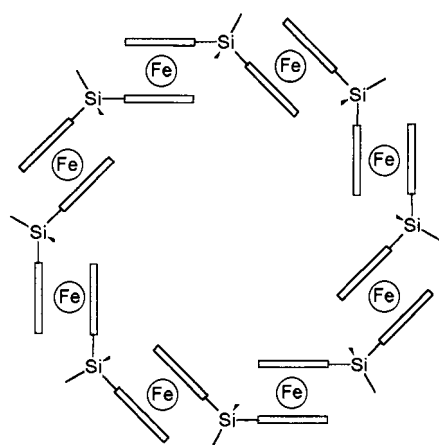
In diese Richtung lassen sich Beobachtungen von Lehn et al. bei der Synthese des cyclischen Helicats von Schema 2 interpretieren, dessen Bildung durch ESI-Massenspektrometrie genau verfolgt werden konnte. Zunächst entsteht bei der Umsetzung des trimeren Bipyridins mit FeCl_2 kinetisch kontrolliert ein Primärprodukt, aus dem sich erst nach längerem Äquilibrieren bei 175°C das gewünschte cyclische Helicat bildet.^[9] Diese Substanz könnte gegenüber anderen potentiellen Produkten deshalb bevorzugt sein, weil sie in der Lage ist, im Reaktionsgemisch vorhandene Chlorid-Ionen einzulagern. Das heißt, das Templatprinzip, gemäß dem eine Komponente im Reaktionsgemisch als Schablone dient, um die herum der große Ring aufgebaut wird, ist vermutlich eine weitere wichtige Steuerungsmöglichkeit. Die Schablone kann entweder ein kleinerer Cluster oder ein größeres Ion wie Chlorid sein.

Ein drittes strukturbestimmendes Prinzip scheint die Topologie der Liganden und Metallkomplexe zu sein, die geometrische Einschränkungen bei der Verknüpfung der einzelnen Komponenten zur Folge hat. In den Komplexen von Stang et al. und Fujita et al. (Schema 3 bzw. 4) geben quadratisch-planare *cis*-Platin- bzw. *cis*-Palladiumkomplexe 90° -Konnektivitäten vor

und bestimmen zusammen mit den Reaktionspartnern, die linear bzw. trigonal-planar aufgebaut sind, die Form des entstehenden Komplexes.

Es ist daher ein nützlicher Ansatz, die strukturellen Baueinheiten – angelehnt an die retrosynthetische Vorgehensweise oder an Synthone – auf einfache geometrische Körper zu reduzieren, für die der Begriff Tektone geprägt wurde.^[15] Der Aufbau eines molekularen Quadrats bedarf der Kombination von vier linearen T_2 -Tektonen (für die Kanten) mit vier *cis*- T_2 -Tektonen (für die Ecken). In den hier vorgestellten Beispielen leiten sich diese T_2 -Tektone von quadratisch-planaren Komplexen ab, bei denen zwei *trans*- bzw. *cis*-ständige Koordinationsstellen mit leicht verdrängbaren Liganden besetzt sind.

Mit der in Schema 5 abgebildeten Verbindung soll zum Schluß ein ungewöhnliches Ferrocen-Oligomer von Köhler



Schema 5. Das Ferrocen-Oligomer von Köhler et al. [10]. In dieser Darstellung liegen jeweils zwei SiMe_2 -Gruppen hintereinander.

et al. vorgestellt werden,^[10] das nach Umsetzung des Dilithiumsalzes von doppelt SiMe_2 -verbrücktem $1,1',2,2'\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2)_2\text{-C}_5\text{H}_3^{2-}$ mit FeCl_2 in geringer Ausbeute isoliert und röntgenographisch abgesichert werden konnte. Es handelt sich um ein cyclisches Heptamer mit einem Ringdurchmesser von ca. 2 nm.^[11] Warum sich ausgerechnet dieses Oligomer bildet, ist schwer zu verstehen, aber dennoch lohnt sich ein Blick auf die topologischen Eigenschaften der Molekülbestandteile. Im Liganden ist wegen der $1,1',2,2'$ -Verknüpfung der beiden Cyclopentadienringe durch zwei SiMe_2 -Einheiten lediglich eine geringe Verkipfung der beiden Ringebenen möglich. Ferrocene wurden von Gokel et al. als atomare Kugellager bezeichnet, denn der bestimmende Freiheitsgrad in ihnen ist die Verdrehung

der beiden Cyclopentadienylliganden gegeneinander, wobei die coplanare Anordnung der Ringe bevorzugt erhalten bleibt.^[12] Die zuvor beschriebene Verringerung der Freiheitsgrade sowohl im Liganden als auch im Metallocen kann die Bildung des Heptamers (neben viel Polymer) zwar nicht erklären, aber sie schärft den Blick für den Ablauf dieser ungewöhnlichen Ringschlußreaktion.

Abschließend sei angemerkt, daß die moderne Chemie die Probleme der Bindungsknüpfung und der Stereochemie nahezu gelöst hat. Ein nächstes großes Ziel wird es daher sein, gezielt große, abiotische Moleküle mit definierten Topologien und Funktionen (molecular devices) herzustellen.^[13] Metallkomplexe werden dabei zweifelsohne eine sehr wichtige Rolle spielen, denn Elektronentransferprozesse sowie ungewöhnliche magnetische Eigenschaften lassen sich mit diesen anorganischen Bausteinen in idealer Weise realisieren.

Stichworte: Koordinationschemie · Makrocyclen · Supramolekulare Chemie

- [1] a) B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1993; b) F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1990.
- [2] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1316–1319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1286–1290.
- [3] a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, 1996; b) J. M. Tour, *Chem. Rev.* 1996, 96, 537–553; c) D. S. Lawrance, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2229–2260; d) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1155–1196; e) C. A. Hunter, *ibid.* 1995, 107, 1181–1185 bzw. 1995, 34, 1079–1081; f) R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H. D. Stachel, *ibid.* 1996, 108, 2353–2354 bzw. 1996, 35, 2209–2210.
- [4] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diekmann, S. Dillinger, F. Nonnebruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2293–2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2122–2124.
- [5] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2505–2539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2328–2361.
- [6] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1838–1840.
- [7] J. Manna, J. A. Whiteford, P. J. Stang, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8731–8732.
- [8] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* 1995, 378, 469–471.
- [9] a) A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 1395–1398; b) J.-M. Lehn, Vortrag, XXI. Macrocyclic Chemistry Conference, Montecatini, 1996.
- [10] B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Köhler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem.* 1997, 109, 384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, Nr. 4.
- [11] Verwandte $[1^4]$ -Ferrocenophane wurden kürzlich in einer mehrstufigen Reaktion hergestellt (S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* 1996, 15, 3885–3890) oder waren bereits bekannt (T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 2804–2805).
- [12] a) J. C. Medina, C. Li, S. G. Bott, J. L. Atwood, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 366–367; b) E. C. Constable, *Angew. Chem.* 1991, 103, 418–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 407–409.
- [13] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.