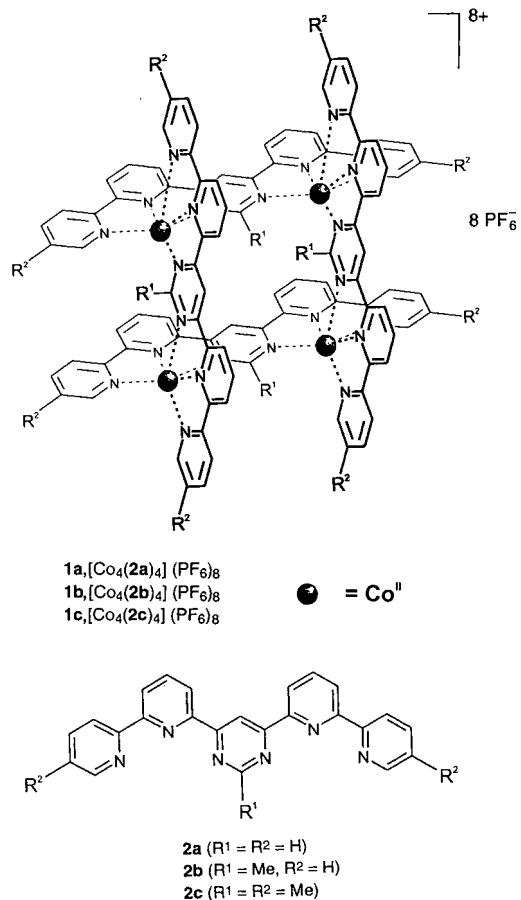


Koordinationsarchitekturen: Vierkern-Cobalt(II)-Komplexe mit [2 × 2]-Gitterstruktur**

Garry S. Hanan, Dirk Volkmer, Ulrich S. Schubert,
Jean-Marie Lehn,* Gerhard Baum und Dieter Fenske

Im Mittelpunkt der supramolekularen Chemie steht die Selbstorganisation von mehrkernigen Koordinationsnetzen. Liganden mit geeigneten Koordinationsstellen in der richtigen Anordnung können von Metallionen entsprechend einem durch ihre Koordinationsgeometrie festgelegten Algorithmus gelesen werden.^[1] Interessant an derartigen Verbindungen sind deren möglicherweise neuartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften, aber auch die potentielle Anwendung als Komponenten für funktionelle Nanostrukturen. Wir haben drei fundamentale Typen von Koordinationsarchitekturen untersucht: „Rechen“ [n]R,^[2, 3] „Leitern“ [2 n]L^[4] und „Gitter“ [$m \times n$]G,^[5] wobei die Zahl der Metallkerne der Spezies durch n , 2 n bzw. $m \times n$ gegeben ist und n die Ordnung repräsentiert. Die Liganden sind mehr oder weniger orthogonal zueinander angeordnet. Zweidimensionale, gitterartige Strukturen sind von besonderem Interesse, da sie zur Konstruktion von Informationsspeichern dienen könnten.^[6] Diese Anordnungen von Metallionen können auch als Ionenpunkten bezeichnet werden, die möglicherweise photo- oder elektrochemisch addressierbar und noch kleiner als Quantenpunkte^[7] sind. Sie bilden sich spontan durch Selbstorganisation, eine „Mikrofabrikation“ ist daher nicht erforderlich.^[1] Um „orthogonale“ Koordinationsnetze zu bilden, kann man entweder tetraedrisch koordinierte Metallionen und zweizähnige Liganden (z. B. 2,2'-Bipyridinderivate)^[4, 5] oder oktaedrisch koordinierte Metallionen und dreizähnige Liganden (z. B. 2,2':6', 2"-Terpyridine)^[2, 3] verwenden. In beiden Kombinationen sind die Liganden ungefähr senkrecht zueinander angeordnet, was für gitterartige Komplexe erforderlich ist. Setzt man statt tetraedrisch koordinierter Metallionen^[5, 8] oktaedrisch koordinierte ein, so kann man allerdings eine größere Bandbreite der physikalischen und chemischen Eigenschaften erwarten.^[9] Hier beschreiben wir die Synthese, die Charakterisierung und die elektrochemischen Eigenschaften der [2 × 2]-G-Co^{II}-Komplexe **1a–c** mit den zweifach dreizähnigen Liganden **2a–c**.

Die Liganden **2a–c** wurden durch Stille-Kreuzkupplung von Stannylbipyridinen mit Dichlorpyrimidin synthetisiert.^[10] Die Liganden unterscheiden sich durch den Substituenten in der 2-Position des zentralen Pyrimidinringes ($R^1 = H, Me$) und in der 5-Position des terminalen Pyridinringes ($R^2 = H, Me$). Bereits früh wurde gezeigt, daß sterische Effekte des Substituenten in 2-Position des Pyrimidinringes die relative Anordnung von weiteren Liganden in [2]R-Diruthenium(II)-Komplexen beeinflussen.^[12] Die Methylgruppen am terminalen Pyridinring in **2c** wurden eingeführt, um die Funktionalisierbarkeit der Gitter mit Blick auf kompliziertere Systeme zu prüfen. Setzt



man Cobaltacetattetrahydrat mit den Liganden **2a–c** im Verhältnis 1:1 in siedendem Methanol um, so erhält man die [2 × 2]G-Tetracobalt(II)-Komplexe in hohen Ausbeuten (80–85 %) als PF_6^- - (**1a–c**), AsF_6^- - oder SbF_6^- -Salze. Die Elementaranalysen von **1a–c** ergaben ein Ligand/Metall-Verhältnis von 1:1.

In den Elektrospraymassenspektren von **1b** treten ausschließlich Signale auf, die sich durch den Verlust der Gegenanionen PF_6^- entstandenen, mehrfach geladenen kationischen Spezies zuordnen lassen. Dies weist eindeutig auf eine Gitterstruktur in Lösung hin und stimmt mit den Befunden von Ultrazentrifugationsanalysen überein.^[11]

Durch langsame Diffusion von Methanol in die gesättigte Lösung von $[Co_4(2b)_4](SbF_6)_8$ in Acetonitril erhält man für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle.^[12, 13] Die asymmetrische Einheit enthält nur ein Kation und acht SbF_6^- -Gegenionen, von denen zwei stark fehlgeordnet sind. Das Kation ist aus vier Liganden **2b** und vier Cobaltkationen aufgebaut, die ein [2 × 2]-Gitter mit verzerrter D_{2d} -Symmetrie bilden (Abb. 1). Die Metallionen liegen nahezu in einer Ebene (durchschnittliche Abweichung 0.13 Å) und bilden ein leicht verzerrtes Viereck (Winkel 88.8–91.4°) mit Co-Co-Abständen von 6.41–6.52 Å. Sie haben eine verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung mit zwei senkrecht zueinander angeordneten Ligandfragmenten. Die durchschnittlichen Co-N-Abstände betragen 2.10 (N-Pyridin) sowie 2.23 Å (N-Pyrimidin), und der mittlere Co-Co-Abstand beträgt 6.35 Å. Das Komplexkation bildet ungefähr ein Parallelepiped mit annähernd parallelen Wänden und einer Größe von $20 \times 20 \times 14$ Å (Gesamtvolume 5600 Å³).

Außer mit dem Prinzip der „maximalen Besetzung der Koordinationsstellen“^[1, 14] kann die Selbstorganisation des [2 × 2]-Gitters durch die geeignete Konstruktion und die dimen-

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. G. S. Hanan, Dr. D. Volkmer, Dr. U. S. Schubert
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur, CNRS URA422
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88411020
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr

G. Baum, Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

[**] G. S. H. dankt dem kanadischen NSERC für eine Promotionsstipendium.
U. S. S. und D. V. danken dem Fonds der Chemischen Industrie bzw. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Postdoc-Stipendien.

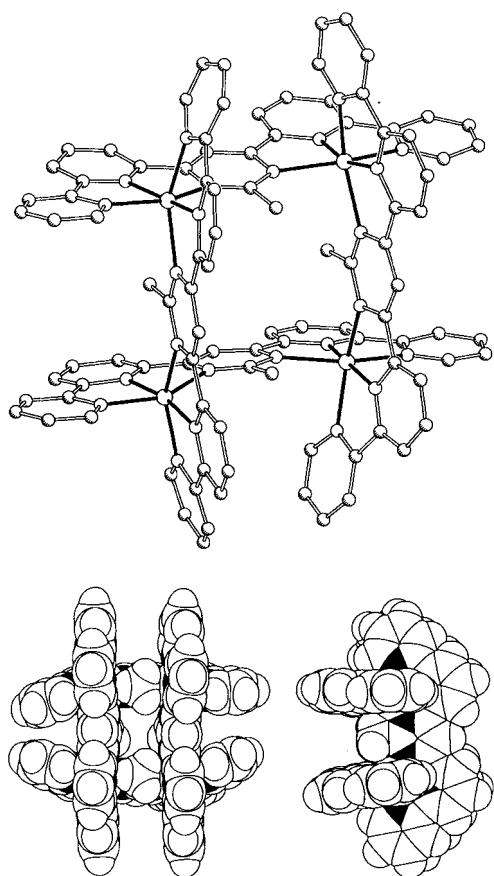


Abb. 1. Struktur des $[2 \times 2]G$ -Vierkernkompleksations $[\text{Co}_4(2\mathbf{b})_4]^{8+}$ von $\mathbf{1b}$ im Kristall. Oben: Kugel-Stab-Modell (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet); unten: zwei Ansichten des Kalot-Modells.

sionalen (geometrischen) Eigenschaften des Liganden erklärt werden. Sie führt nicht zu Polymerstrukturen, sondern ausschließlich zu in sich geschlossenen Gitterstrukturen. Tatsächlich wird die Bildung von Koordinationspolymeren durch die sterische Abstoßung zwischen den terminalen Pyridinringen in einem solchen Polymer verhindert.

Der Grad der Metall-Metall-Wechselwirkungen in Mehrkernkomplexen hängt stark von der Art der verbrückenden Liganden ab.^[15] Bereits früher wurde gezeigt, daß Liganden der Art **2a** und **2b** die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallionen in $[2]R\text{-Ru}^{\text{II}}$ -Komplexen beeinflussen.^[2, 3] Im vorliegenden Gitterkomplex ist jedes Co^{II} -Ion mit seinem nächsten Nachbarn über die Pyrimidineinheit des Liganden verbrückt, der $\text{Co}\text{-Co}$ -Abstand beträgt 6.5 \AA . Im Unterschied dazu sind die diagonal gegenüberliegenden Co^{II} -Ionen weiter voneinander entfernt ($\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ 9.2 \AA).

Auf Wechselwirkungen zwischen den Metallionen konnte aus den Redoxeigenschaften der Komplexe geschlossen werden. Komplex **1a** wird an den Cobaltzentren bei $+0.46$, $+0.66$ und 0.91 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) in DMF) irreversibel oxidiert.^[16] Diese Werte sind positiver als die für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ gemessenen^[17a] (terpy = $2,2',2''$ -Terpyridin). Die ersten vier Reduktionsstufen von **1a** bei -0.14 , -0.24 , -0.44 und -0.83 V werden dem $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{I}}$ -Reduktionsprozeß zugeschrieben und treten bei weniger negativen Potentialen auf als die Reduktionsstufen von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[17a] und die des verwandten Zweikern- Co^{II} -Komplexes des Sexipyridins.^[17b] Die nächsten vier reversiblen Ein-Elektron-Reduktionen bei -0.83 , -1.09 , -1.33 und -1.77 V sind

Reduktionen am Liganden. Die Komplexe **1b** und **1c** durchlaufen ebenfalls mehrere Redoxprozesse.

In erster Näherung können die festgestellten Trends des elektrochemischen Verhaltens durch die hohe Ladung des Co^{II} -Vierkernkomplexes erklärt werden. Diese erleichtert allein aus elektrostatischen Gründen die Reduktion dieser Komplexe gegenüber der entsprechender Einkernkomplexe. Außerdem können intramolekularen elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallionen erheblich zur Änderung der Redoxpotentiale der Co^{II} -Ionen beitragen. Magnetische Untersuchungen mit **1b** ergaben, daß eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Co^{II} -Ionen besteht.^[18]

Die UV-Spektren der Komplexe **1a–c** in Acetonitril zeigen breite und sehr intensive Absorptionsbanden bei 275 und 345 nm , die den nicht aufgelösten, ligandzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können. In den Vis-Spektren treten breite Banden zwischen 440 – 450 nm auf, die den Co^{II} -Bipyridin-Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Übergängen entsprechen. Eine breite Schulter bei ca. 550 nm wird einem Co^{II} -Pyrimidin-MLCT-Übergang zugeschrieben.

Die hier beschriebenen Ergebnisse beinhalten die gezielte Synthese von Koordinationsnetzen vom $[2 \times 2]G$ -Typ mit oktaedrisch koordinierten Metallionen durch einen einfachen und effizienten Selbstorganisationsvorgang. Dieser Syntheseweg ist allgemein anwendbar und wurde bereits mit anderen Metallionen wie Ni^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} und Cu^{II} erprobt.^[13] Die geeignete Form der Liganden sorgt für einen starren und diskreten Abstand zwischen den Metallionen. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komplexe **1a–c** wie im speziellen der elektronischen Übergänge zwischen den Co^{II} -Ionen sind diese Koordinationsnetze vom Gitter-Typ durchaus geeignete Bausteine für die Konstruktion von molekularen Informationsspeichern. Beispielsweise können die einzelnen Gitter-Komplexe, eingelassen in eine hochgeordnete Monoschicht, mit der Spalte eines Rastertunnelmikroskops durch die Veränderung ihres Redoxzustandes individuell angesprochen werden. Es ist aber auch an Konstruktionen zu denken, in denen die Metallionen innerhalb des Koordinationsnetzes molekulare magnetische Domänen bilden. Rechen-, Leiter- und Gitterstrukturen höherer Ordnung, die andere verbrückende Gruppen und/oder Übergangsmetallionen enthalten, wurden bereits untersucht.^[19]

Eingegangen am 25. Februar 1997 [Z10158]

Stichworte: Cobalt · Koordination · N-Liganden · Selbstorganisation · Vierkernkomplexe

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995, Kap. 9.
- [2] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1292.
- [3] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1122.
- [4] P. N. W. Baxter, G. S. Hanan, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 2019.
- [5] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youninou, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284.
- [6] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830.
- [7] R. C. Ashoori, *Nature* **1996**, 379, 413; M. A. Kastner, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64, 849.
- [8] M.-T. Youninou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 733.
- [9] Für andere quadratisch aufgebaute anorganische Strukturen siehe: P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6273; M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535. Für eine Struktur mit oktaedrisch koordinierten Metallzentren siehe: W.-H. Leung, J. Y. K. Cheng, T. S. M. Hun, C.-M. Che, W.-T. Wong, K.-K. Cheung, *Organometallics* **1996**, 15, 1497.
- [10] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Rivière, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 169.

- [11] D. Schubert, J. A. van den Broek, B. Sell, H. Durchschlag, W. Mächtle, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, im Druck.
- [12] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}_4(2\mathbf{b})_4](\text{SbF}_6)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3.5\text{CH}_3\text{CN}$: monoklin, Raumgruppe $P2/c$, $a = 18.205(9)$, $b = 20.566(7)$, $c = 37.126(5)$ Å, $\beta = 97.65(2)^\circ$, $V = 13776(6)$ Å³, $Z = 4$. Weitere Einzelheiten zur Datensammlung und Verfeinerung sowie eine genauere Strukturanalyse wird an anderer Stelle[13] veröffentlicht werden. Die Kristallstruktur des PF_6^- -Salzes **1b** konnte wegen der Fehlordnung des kationischen Teils der Struktur nicht vollständig gelöst werden.
- [13] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69.
- [15] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 227.
- [16] Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p der Oxidation bei + 0.66 V beträgt 110 mV; sie kann eher der unmittelbaren Nähe zweier Ein-Elektronen-Oxidationswellen zugeschrieben werden als der Irreversibilität: B. R. Serr, K. A. Andersen, C. M. Elliott, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4499.
- [17] a) A. Guadalupe, D. A. Usifer, K. T. Potts, H. C. Hurrell, A.-E. Mogstad, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3462; b) K. T. Potts, M. Keshavarz-K., F. S. Tham, H. D. Abruna, C. R. Arana, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4436.
- [18] O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3390.
- [19] G. S. Hanan, Dissertation, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1995**; D. Bassani, P. N. W. Baxter, J. Rojo, F. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, unveröffentlichte Ergebnisse.

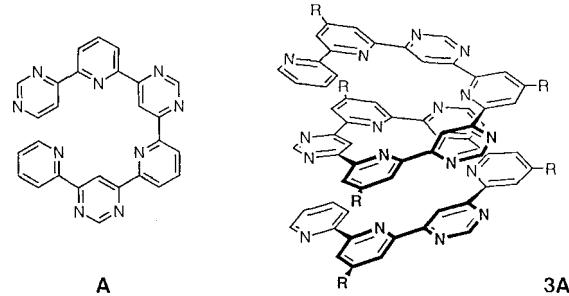
Gezielte Selbstorganisation eines achiralen polyheterocyclischen Stranges zu einer Helix**

Dario M. Bassani, Jean-Marie Lehn,* Gerhard Baum und Dieter Fenske

Zur Herstellung helicaler chemischer Einheiten müssen sowohl die Strukturen als auch die Konformationen der Reaktanten spezifische Merkmale aufweisen. Die Helicität der molekularen Ketten von Proteinen und Nucleinsäuren sowie der supramolekularen Stränge von selbstorganisierten, H-Brücken gebundenen Polymeren^[1] wird durch asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome des Rückgrats bedingt. Viele organische Moleküle sind helical.^[2] Die Helicität von selbstorganisierten Metallkomplexen, Helicates, beruht auf dem Design der Liganden und der Wahl des koordinierten Metallions.^[1]

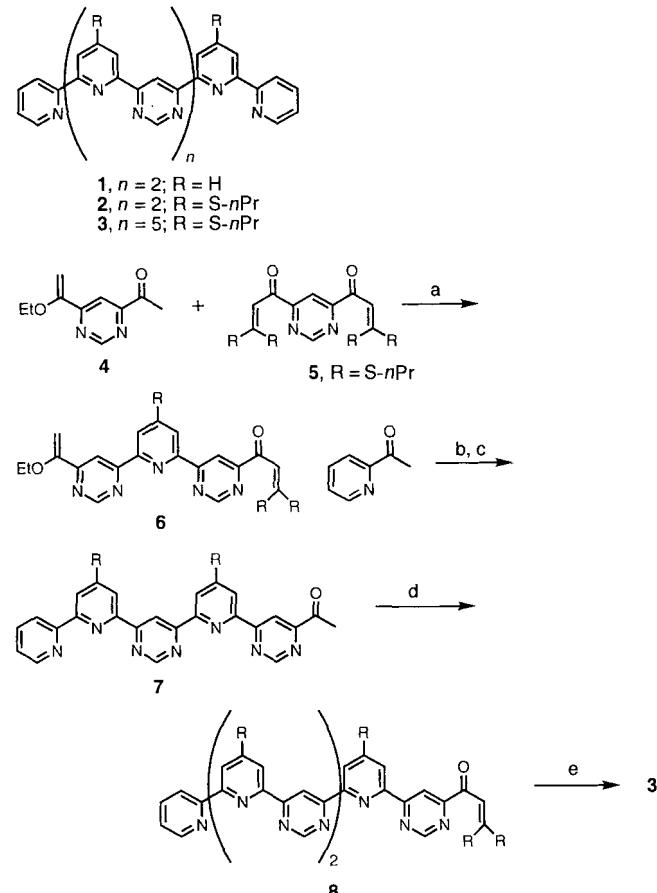
Für die Bildung von Helices aus molekularen oder supramolekularen Strängen sind daher Informationen zur Struktur und zur Konformation erforderlich, die in den Komponenten durch geeignetes Design kodiert werden müssen. Dies ist bei einem kürzlich beschriebenen Strukturmotiv der Fall, das zur Bildung einer helicalen Struktur aus einem achiralen linearen Molekül führt.^[3] Das Strukturmotiv basiert auf der Bevorzugung der *transoiden* Konformation von 2,2'-Bipyridin.^[4] Es beruht auf drei grundlegenden Merkmalen: 1) einer Sequenz aus alternierenden Pyridin- und Pyrimidineinheiten, 2) der Verknüpfung

dieser Einheiten an bestimmten Positionen und 3) der *transoiden* Konformation der Einfachbindungen zwischen den Einheiten. Eine Kombination all dieser Merkmale liegt in **A** vor, das aus sechs alternierenden Pyridin- und Pyrimidineinheiten besteht. Die ähnlich aufgebaute Verbindung **1** (Schema 1, $n = 2$) nimmt



in Lösung und im Feststoff eine Helixstruktur an.^[3] Wir berichten hier über die Synthese und die Strukturaufklärung der Verbindung **3**, die aus 13 Pyridin- und Pyrimidineinheiten besteht und bevorzugt die Helixkonformation **3A** einnimmt, was die Allgemeingültigkeit des oben erläuterten Prinzips unterstreicht.

Die Verbindung **3** wurde durch Kombination von zinnvermittelten Kreuzkupplungen und Potts-Synthese von 2,6-disubstituierten Pyridinen erhalten (Schema 1).^[5] Die Verbindung **4** wurde in drei Stufen aus 4,6-Dichlorpyrimidin und α -Ethoxyvinyltributylzinn^[6] hergestellt. Die Herstellung anderer sym-



Schema 1. a) 1. $t\text{BuOK}$, DMSO, RT; 2. NH_4OAc (44%); b) 1. $t\text{BuOK}$, **6**, THF, RT; 2. NH_4OAc (53%); c) HCl_{aq} (70%); d) 1. $t\text{BuOK}$, **5**, THF, RT; 2. NH_4OAc (46%); e) 1. $t\text{BuOK}$, **7**, THF (Rückfluß); 2. NH_4OAc (47%).

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. D. M. Bassani
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur, CNRS URA422
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88411020
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr

G. Baum, Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

[**] Wir danken P. Maltête für die Durchführung der ROESY- und COSY-NMR-Experimente. D. M. B. dankt für Unterstützung aus dem TMR-Programm der Europäischen Union.