

wurden zur Beladung 1 h bei 37 °C in PBS(+-Lösung (PBS = phosphate buffered saline), die 10 µM DAF-FM Da (0.2 % DMSO) enthielt, inkubiert und mit PBS(+) gewaschen. Sie wurden auf ein invertiertes Fluoreszenzmikroskop gebracht (Olympus IX70, Tokyo, Japan), das mit Objektiv ( $\times 20$ ), AnregungsfILTER (490 nm), dichroitschem Spiegel (505 nm) und einem Langweg-Emissionsfilter (515 nm) ausgestattet war. Die Lufttemperatur wurde mit einer Wärmebox (IX-IBM, Olympus) auf 37 °C gehalten. Die optischen Signale wurden mit einem Argus-50-Aufzeichnungssystem (Hamamatsu Photonics, Shizuoka, Japan) aufgenommen, das mit einer CCD-Kamera ausgestattet war. Bradykinin und L-NAME wurden von Sigma (St. Louis, MO, USA) bezogen.

Eingegangen am 10. Mai 1999 [Z 13402]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3209–3212

**Stichwörter:** Farbstoffe • Fluoreszenzspektroskopie • Sensoren • Signaltransduktion • Stickstoffmonoxid

- [1] *Methods Enzymol.* **1996**, *269* (das Zitat bezieht sich auf den ganzen Band).
- [2] M. Bätz, H. G. Korth, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1555–1557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1501–1503.
- [3] H. Kojima, N. Nakatsubo, K. Kikuchi, S. Kawahara, Y. Kirino, H. Nagoshi, Y. Hirata, T. Nagano, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2446–2453.
- [4] N. Nakatsubo, H. Kojima, K. Kikuchi, H. Nagoshi, Y. Hirata, D. Maeda, Y. Imai, T. Irimura, T. Nagano, *FEBS Lett.* **1998**, *427*, 263–266.
- [5] I. Fleming, M. Hecker, R. Busse, *Circ. Res.* **1994**, *74*, 1220–1226.
- [6] NONOat = (Z)-1-[N-[3-Aminopropyl]-N-[4-(3-aminopropylammonio)butyl]amino]diazene-1-iun-1,2-diolat; siehe: J. A. Hrabie, J. R. Klose, D. A. Wink, L. K. Keefer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1472–1476.
- [7] W. C. Sun, K. R. Gee, D. H. Klaubert, R. P. Haugland, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6469–6475.
- [8] Y. Nishikawa, K. Hiraki, *Analytical Methods of Fluorescence and Phosphorescence*, Kyoritsu Publishing Company, Tokyo, **1984**, S. 76–80.

## Chemisch schaltbare Selbstorganisation von chiralen dreieckigen Metallamakrocyclen\*\*

Tassilo Habereder, Marcus Warchhold, Heinrich Nöth und Kay Severin\*

Professor Theodor Severin zum 70. Geburtstag gewidmet

Selbstorganisationsprozesse, die auf Übergangsmetall-Ligand-Wechselwirkungen beruhen, gehören zu den elegantesten Methoden für die Herstellung von großen, makrocyclischen Verbindungen. In den letzten Jahren wurden auf diese Art beeindruckend komplexe Strukturen aufgebaut.<sup>[1]</sup> Das Interesse galt dabei zweidimensionalen Polygonen wie Quadraten und Rechtecken, aber auch dreidimensionale Polyeder<sup>[2]</sup> und mögliche Anwendungen werden zunehmend

[\*] Dr. K. Severin, Dipl.-Chem. T. Habereder, Dipl.-Chem. M. Warchhold, Prof. Dr. H. Nöth  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Butenandtstraße 5–13, D-81377 München  
Fax: (+49) 89-2180-7866  
E-mail: kse@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] K.S. dankt Prof. Dr. W. Beck für die großzügige Unterstützung und E. Karaghiosoff für technische Hilfe. Die Arbeit wurde durch den Bayerischen Habilitations-Förderpreis (K.S.) unterstützt.

untersucht.<sup>[1, 3]</sup> Im Vergleich zur Literatur zu rechteckigen Aggregaten gibt es vergleichsweise wenig Berichte über dreieckige Metallamakrocyclen.<sup>[4–6]</sup> Dies gilt besonders für Komplexe mit starren heterocyclischen Liganden, eine Verbindungsklasse, die sehr erfolgreich bei der Konstruktion von anderen mehrkernigen Aggregaten eingesetzt wurde. Eine mögliche Erklärung, die von Stang et al. vorgeschlagen wurde,<sup>[1b]</sup> ist die Tatsache, daß der erforderliche 60°-Winkel relativ selten in der Übergangsmetallchemie vorkommt.<sup>[7]</sup>

Wir beschreiben hier die Synthese und die Struktur von zwei chiralen, dreieckigen Makrocyclen, bei denen Halbsandwichkomplexe von Iridium(III) und Ruthenium(II) die Eckplätze besetzen. Der heterocyclische verbrückende Ligand ist 3-Hydroxy-2-methyl-4(1H)-pyridon. Dieser Ligand<sup>[8]</sup> sowie N-substituierte Derivate<sup>[9]</sup> können ausgehend von kommerziell erhältlichem 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (Malitol) leicht synthetisiert werden. Sie haben beachtliches Interesse gefunden, da sie sehr gute Chelatliganden für zahlreiche Metallionen darstellen, besonders für Eisen(II).<sup>[10]</sup> Kürzlich haben wir über erste Beispiele von metallorganischen Komplexen mit N-Alkyl- und N-Arylpyridonen berichtet.<sup>[11]</sup> Im Laufe unserer Arbeiten erkannten wir, daß das unsubstituierte 3-Hydroxy-2-methyl-4(1H)-pyridon ideal für die Synthese von wohldefinierten, mehrkernigen Übergangsmetall-Aggregaten sein sollte. Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war der chirale Pentamethylcyclopentadienyl(Cp\*)-Iridium(III)-Komplex **1**. Diese Verbindung konnte als racemische Mischung ausgehend von  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$  und 3-Hydroxy-2-methyl-4(1H)-pyridon in der Gegenwart von einem Äquivalent Base erhalten werden.

In Übereinstimmung mit früheren Studien über Übergangsmetall-Pyridon-Komplexe wurde angenommen, daß die mesomere Form B (Abbildung 1) signifikant zu der elektronischen Struktur von **1** beiträgt.<sup>[11, 12]</sup> Wir gingen daher davon

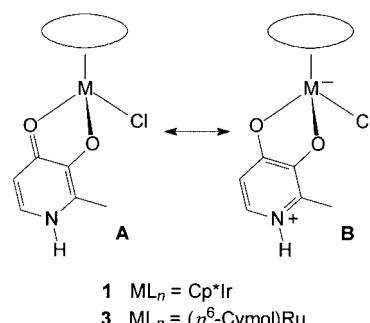
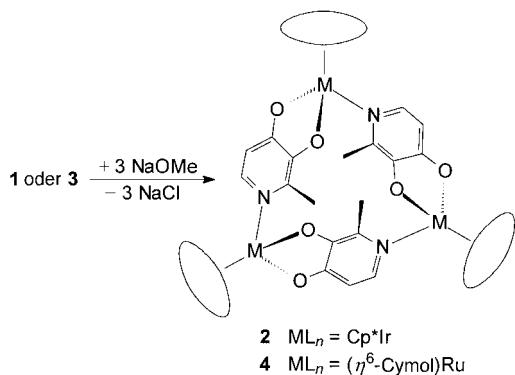


Abbildung 1. Mesomere Formen, die zur elektronischen Struktur von **1** und **3** beitragen.

aus, daß das Proton am Stickstoffatom sauer sein sollte. Gleichzeitig sollte der Chloridligand labil sein. Die Kombination dieser beiden Charakteristika sollte eine baseninduzierte Oligomerisierung von **1** ermöglichen. Und in der Tat entsteht der gelbe Komplex **2** in quantitativer Ausbeute, wenn **1** mit einem Äquivalent NaOMe (oder  $\text{NEt}_3$ ) in Methanol gerührt wird (Schema 1).<sup>[13]</sup> Alternativ kann **2** durch direkte Umsetzung von  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$ , dem Pyridonliganden und NaOMe (Molverhältnis 1:2:4) erhalten werden.



Schema 1. Baseninduzierte Bildung von chiralen, dreieckigen Metallamakrocyclen.

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **2** wies auf eine hochsymmetrische Struktur hin: für die  $\text{Cp}^*$ -Protonen konnte lediglich ein Signal beobachtet werden, und für die Pyridon-Protonen wurde nur ein Signalsatz detektiert. Es ist bekannt, daß die Symmetrie von supramolekularen Strukturen, die auf Metall-Ligand-Wechselwirkungen basieren, von den geometrischen Anforderungen der Liganden und des Metalls stark geprägt wird.<sup>[1a,b]</sup> Die Geometrie von Halbsandwichkomplexen kann als pseudooktaedrisch beschrieben werden, wobei die Winkel zwischen den drei „Klavierhockerbeinen“ annähernd  $90^\circ$  betragen (z.B.  $\text{Cl}-\text{Ir}-(\mu-\text{Cl})=88.49^\circ$  in  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$ <sup>[14]</sup>). Da der heterocyclische Ligand fast planar ist, haben wir für **2** zunächst eine quadratische Geometrie mit vier Iridiumatomen an den Ecken vermutet.<sup>[15]</sup> Das Massenspektrum von **2** enthielt jedoch kein Signal für die erwartete Masse, sondern ein Signal bei  $m/z$  1352, was auf einen dreikernigen Komplex hinwies.<sup>[16]</sup> Dies wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt.<sup>[18]</sup>

Abbildung 2 zeigt die Struktur von einem Enantiomer des cyclischen Trimers. Wie erwartet wirkt der verbrückende Pyridonligand als O,O'-Chelat und koordiniert gleichzeitig über das Stickstoffatom in Position 4 an ein weiteres Iridiumatom. Die C-O-Bindungslänge und auch die Bindungslängen im Sechsring stimmen mit der in Schema 1 gezeigten aromatischen Struktur überein. Die Iridiumatome sind 7.24 Å voneinander entfernt. Im Unterschied zu anderen „molekularen Dreiecken“, die eine konkave<sup>[6]</sup> oder verzerrte<sup>[4a,b]</sup> Geometrie aufweisen, stehen die verbrückenden Liganden (und auch der  $\text{Cp}^*$ -Ring) in **2** fast orthogonal zu der von den Metallatomen definierten Ebene und bilden damit ein trigonales Prisma. Diese Geometrie erfordert eine leichte Abwinklung des O,O'-Chelates. Somit wird ein Torsionswinkel von  $\text{C}(13)-\text{C}(14)-\text{O}(2)-\text{Ir}(1)=16.2^\circ$  beobachtet, im Unterschied zu anderen Pyridonkomplexen, die eine lineare Anordnung aufweisen.<sup>[11, 12]</sup>

Die Diastereoselektivität des Selbstorganisationsprozesses hat uns besonders interessiert, da drei stereogene Zentren simultan gebildet werden. Die NMR-Daten sowie das Resultat der Röntgenstrukturanalyse ließen vermuten, daß lediglich ein Diastereoisomer gebildet wurde (als Racemat), bei dem alle Metallzentren die gleiche Konfiguration aufweisen. Allerdings bestand die Möglichkeit, daß die Epimerisierung in Lösung auf der NMR-Zeitskala schnell verläuft und damit

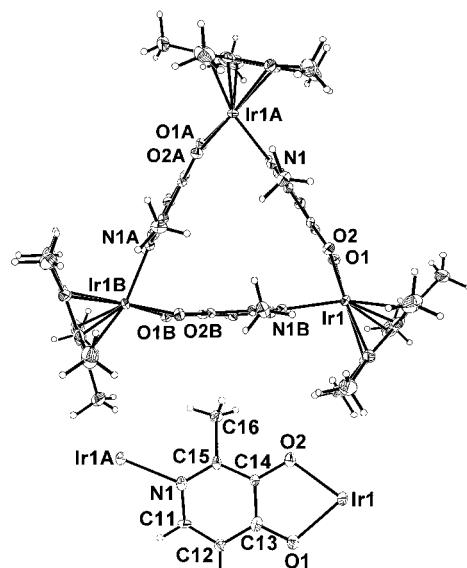


Abbildung 2. Struktur von **2** im Kristall (oben) und Seitenansicht des verbrückenden Pyridonliganden (unten); ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ir1-O(1) 2.118(7), Ir1-O(2) 2.085(7), Ir1-N(1) 2.141(8), O(1)-C(13) 1.319(11), O(2)-C(14) 1.328(10), C(13)-C(14) 1.437(14), C(14)-C(15) 1.380(12), N(1)-C(15) 1.340(12), N(1)-C(11) 1.335(12), C(11)-C(12) 1.374(13), C(12)-C(13) 1.389(13); O(1)-Ir(1)-N(1) 82.4(3), O(2)-Ir(1)-N(1) 85.0(3), O(2)-Ir(1)-O(1) 79.6(3).

die anderen Isomere nicht detektiert wurden. Um diese Möglichkeit auszuschließen, versuchten wir, das strukturell verwandte  $\{(\eta^6\text{-Cymol})\text{Ru}^{\text{II}}\}$ -Fragment in den Makrocyclus einzubauen. Bei  $\{(\eta^6\text{-Cymol})\text{Ru}^{\text{II}}\}$ -Komplexen stellen die *iPr*-Methylgruppen eine ausgezeichnete spektroskopische Sonde für die konfigurative Stabilität des benachbarten Metallzentrums dar: Wenn die Epimerisierung auf der NMR-Zeitskala langsam verläuft, dann erscheinen sie als zwei Dubletts, anderenfalls sollte nur ein Dublett zu beobachten sein.

Bei Durchführung der Reaktion mit  $\{(\eta^6\text{-Cymol})\text{RuCl}_2\}_2$  anstelle von  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$  wurden die Komplexe **3** und **4** erhalten. Erneut wurde für die trimere Verbindung **4** in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur Signale eines Isomers beobachtet. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die Epimerisierung auch in polaren Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur langsam ist ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ). Wir schließen daraus, daß der Selbstorganisationsprozeß vollständig diastereoselektiv ist.<sup>[17]</sup> Andererseits ist der monomere Komplex **3** sogar in weniger polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gegenüber Epimerisierung nicht stabil (auf der  $^1\text{H-NMR}$  Zeitskala). Die beeindruckende konfigurative Stabilität der chiralen Metallzentren in **4** kann mit der Starrheit des cyclischen Komplexes erklärt werden.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4** wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von **4** in Tetrahydrofuran erhalten.<sup>[18]</sup> Die Struktur ist der von **2** sehr ähnlich, obwohl **4** im Kristall keine  $C_3$ -Symmetrie aufweist (Abbildung 3). Der Pyridonligand ist erneut über beide Sauerstoffatome sowie das Stickstoffatom koordiniert (in einer abgewinkelten Art:  $\text{C}(34)-\text{C}(33)-\text{O}(1)-\text{Ru}(2)=14.2^\circ$ ). Alle Bindungslängen und Winkel liegen im zu erwartenden Bereich. Der Abstand der Rutheniumatome (7.24 Å) ist genau der gleiche wie für die Iridiumatome in **2**.

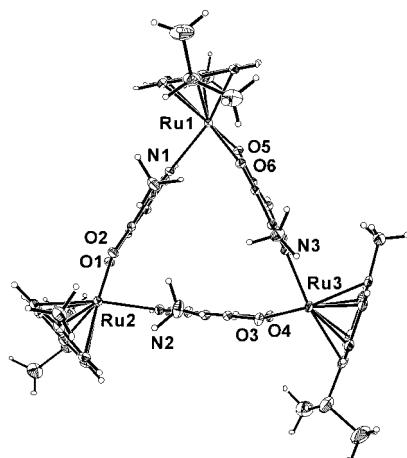
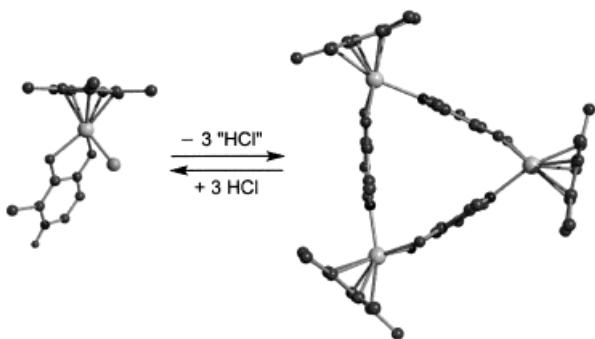


Abbildung 3. Struktur von **4** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ru(1)-O(5) 2.066(2), Ru(1)-O(6) 2.063(3), Ru(1)-N(1) 2.169(3), O(5)-C(45) 1.322(4), O(6)-C(46) 1.345(4); O(6)-Ru(1)-N(1) 83.29(11), O(5)-Ru(1)-N(1) 83.11(11), O(6)-Ru(1)-O(5) 80.07(10).

Es gibt sehr wenig Berichte über den gezielten Abbau von mehrkernigen, makrocyclischen Komplexen wie „molekularen Quadranten“ oder „Käfigen“.<sup>[19]</sup> Chemische oder physikalische Methoden, um den Auf- und Abbauprozess zu schalten, sind jedoch wegen potentieller Anwendungen in der Wirt-Gast-Chemie sehr wünschenswert. Die metallorganischen Makrocyclen **2** und **4** können durch Zugabe von drei Äquivalenten HCl (0.6 M in Essigsäureethylester) quantitativ in die konstituierenden monomeren Komplexe überführt werden. Das heißt, die Makrocyclisierung kann durch Zugabe geeigneter Mengen an Base oder Säure initiiert und rückgängig gemacht werden (Schema 2).



Schema 2. Der Auf- und Abbauprozess kann durch Zugabe von Säure oder Base geschaltet werden.

Wir haben gezeigt, daß mit dem Dianion von 3-Hydroxy-2-methyl-4(1H)-pyridon als verbrückender Ligand dreieckige, metallorganische Makrocyclen erhalten werden können. Der Selbstorganisationsprozeß verläuft mit quantitativen Ausbeuten, ist absolut diastereoselektiv und kann chemisch umgekehrt werden. Die Strategie für die Konstruktion solcher „molekularen Dreiecke“ sollte recht allgemein sein, da verschiedene Halbsandwichkomplexe eingebaut werden können. Die Verwendung anderer Fragmente wie  $\{\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}\}$  oder  $\{\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II/III}}\}$  erscheint daher möglich. Aufgrund der Form dieser Makrocyclen stellen sie potentielle Wirtverbindungen für kleine organische oder anorganische Moleküle dar.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 0.2 mmol NaOMe in Methanol (2.3 M) wurde zu einer Suspension von 25 mg 3-Hydroxy-2-methyl-4(1H)-pyridon (0.2 mmol) in 10 mL Methanol gegeben. Zu der resultierenden klaren Lösung wurden 80 mg  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$  (0.1 mmol) gegeben und die Lösung 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt mit 30 mL Dichlormethan/Diethylether (2:1) extrahiert. Nachfolgende Zugabe von 20 mL Hexan und Entfernen des Lösungsmittels unter verminderter Druck ergab ein gelbes Pulver, das im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 84%; IR (KBr):  $\nu = 3236 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH), 3130 (m, NH), 1588 (m), 1523 (s), 1493 (s);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.61$  (s, 1H;  $\text{Cp}^*$ ), 2.09 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 6.23 (d,  $^3J = 5.8 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Pyridon), 7.00 (d,  $^3J = 5.7 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Pyridon);  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.80$  ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{Cp}^*$ ), 13.41 ( $\text{CH}_3$ ; Pyridon), 81.77 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_5$ ), 109.35, 128.29, 131.36, 160.99, 177.17 (Pyridon);  $M_{\text{ber}} = 487.02$ , MS (FAB): ( $m/z$ ): 452.1 [ $M - \text{Cl}^+$ ]; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{IrNO}_2$ : C 39.46, H 4.35, N 2.88; gef. C 40.05, H 4.76, N 2.94.

**2:** Eine Lösung von 0.8 mmol NaOMe in Methanol (2.3 M) wurde zu einer Suspension von 50 mg 3-Hydroxy-2-methyl-4(1H)-pyridon (0.4 mmol) in 10 mL Methanol gegeben. Zu der resultierenden klaren Lösung wurden 159 mg  $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2]$  (0.2 mmol) gegeben und die Lösung 1.5 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels unter verminderter Druck ergab ein gelbes Pulver, das im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 78%; IR (KBr):  $\nu = 1578 \text{ cm}^{-1}$  (s), 1540 (m), 1483 (s), 1450 (m);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 10\% \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 1.53$  (s, 1H;  $\text{Cp}^*$ ), 2.43 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 5.88 (d,  $^3J = 6.1 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Pyridon), 6.90 (d,  $^3J = 6.3 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Pyridon);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 10\% \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 10.43$  ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{Cp}^*$ ), 19.95 ( $\text{CH}_3$ ; Pyridon), 83.87 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_5$ ), 111.43, 142.51, 144.86, 161.32, 170.73 (Pyridon);  $M_{\text{ber}} = 1351.68$ , MS (FAB): ( $m/z$ ): 1352.1 [ $M^+$ ]; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{63}\text{IrN}_3\text{O}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 40.97, H 4.35, N 2.92; gef. C 40.81, H 4.26, N 2.59.

**3:** Die Synthese wurde analog zu **1** mit  $[(\eta^6\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  durchgeführt. Orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 81%; IR (KBr):  $\nu = 3230 \text{ cm}^{-1}$  (m, NH), 3123 (m), 1587 (m), 1523 (s), 1492 (s);  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.23$  (d,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ , 6H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.99 (br. s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.78 (sept,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.14 (d,  $^3J = 5.9 \text{ Hz}$ , 2H; CH, Cymol), 5.38 (d,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Cymol), 6.13 (br. s, 1H; CH, Pyridon), 6.82 (br. s, 1H; CH, Pyridon);  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.39$ , 18.23, 22.05 ( $\text{CH}_3$ ), 31.09 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 77.74, 79.68 (CH, Cymol), 95.38, 98.56 (C, Cymol), 108.78, 128.11, 130.61, 159.07, 175.83 (Pyridon);  $M_{\text{ber}} = 394.86$ , MS (FAB): ( $m/z$ ): 360.0 [ $M - \text{Cl}^+$ ]; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Ru}$ : C 48.67, H 5.11, N 3.55; gef. C 48.52, H 5.91, N 3.40.

**4:** Die Synthese wurde analog zu **3** mit  $[(\eta^6\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  durchgeführt. Orangefarbenes Pulver, Ausbeute: 82%; IR (KBr):  $\nu = 1576 \text{ cm}^{-1}$  (s), 1539 (m), 1482 (s), 1445 (m);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.20$  (d,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (d,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.98 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.34 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.68 (s,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.96 (d,  $^3J = 5.7 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Cymol), 4.98 (d,  $^3J = 5.8 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Cymol), 5.15 (d,  $^3J = 5.8 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Cymol), 5.31 (d,  $^3J = 5.8 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Cymol), 5.60 (d,  $^3J = 6.3 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Pyridon), 6.78 (d,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 1H; CH, Pyridon);  $^{13}\text{C-NMR}$  (68 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 17.55$ , 22.10, 22.28, 22.41 ( $\text{CH}_3$ ), 31.08 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 78.92, 79.38, 79.65, 80.18 (CH, Cymol), 94.58, 99.52 (C, Cymol), 107.67, 139.85, 141.96, 157.60, 167.93 (Pyridon);  $M_{\text{ber}} = 1075.20$ , MS (FAB): ( $m/z$ ): 1074.9 [ $M^+$ ]; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_6\text{Ru}_3 \cdot \text{THF}$ : C 54.44, H 5.71, N 3.66; gef. C 53.91, H 5.64, N 3.51.

Eingegangen am 29. Juni 1999 [Z 13649]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3225–3228

**Stichwörter:** Chirale Erkennung • Iridium • Metallamakrocyclen • Ruthenium • Selbstorganisation

[1] a) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200; b) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1707–1727; c) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 417–425; d) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 289–299; e) J. A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185–186, 653–667.

- [2] Für einige neuere, spektakuläre Beispiele siehe: a) M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, *400*, 52–55; b) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, *398*, 794–796; c) B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *Nature* **1999**, *398*, 796–799; d) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1999**, 841.
- [3] a) S. Bélanger, J. T. Hupp, C. L. Stern, R. V. Slone, D. F. Watson, T. G. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 557–563; b) S. Ogo, S. Nakamura, H. Chen, K. Isobe, Y. Watanabe, R. H. Fish, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7151–7156; c) B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1669–1680.
- [4] Die Literatur über dreieckige Komplexe ist in Lit. [1] zusammengefaßt. Für einige neuere Beispiele siehe: a) S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 669–671; b) A. F. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4538–4539; c) R.-D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 128–130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 119–121.
- [5] a) D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, E. San José, C. Vega, J. Reyes, F. Joó, A. Kathó, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1544–1564; b) K. Stünkel, W. Hoffmüller, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 1365–1368; c) S. Ogo, H. Chen, M. M. Olmstead, R. H. Fish, *Organometallics* **1996**, *15*, 2009–2013; d) R. Krämer, K. Polborn, C. Robl, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 415–420.
- [6] a) H. Chen, S. Ogo, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4993–5001; b) H. Chen, M. M. Olmstead, D. P. Smith, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1590–1593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1514–1517, zit. Lit.
- [7] Diese Problematik kann entweder durch Verwendung von starren Liganden mit geeigneten Koordinations-Vektoren<sup>[1a]</sup> umgangen werden oder durch Verwendung von flexiblen Liganden, die sich den sterischen Anforderungen anpassen können. Letzterer Ansatz ist oft mit niedrigen Ausbeuten verbunden.<sup>[1]</sup>
- [8] R. L. N. Harris, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1329–1334.
- [9] M. Färber, H. Osiander, T. Severin, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 947–956, zit. Lit.
- [10] R. C. Rider, D. A. Hill, *Perspect. Bioinorg. Chem.* **1991**, *1*, 209–253.
- [11] a) R. Lang, K. Polborn, T. Severin, K. Severin, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck; b) R. Lang, A. Schörwerth, K. Polborn, W. Ponikwar, W. Beck, T. Severin, K. Severin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1384–1390.
- [12] a) G. Xiao, D. van der Helm, R. C. Hider, P. S. Dobbin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3265–3271; b) W. O. Nelson, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3153–3157.
- [13] Die für **2** (und **4**) durch In-situ-<sup>1</sup>H NMR Experimente bestimmten Ausbeuten liegen  $\geq 99\%$ . Die unter *Experimentelles* angegebenen Werte beziehen sich auf Ausbeuten der isolierten Produkte.
- [14] M. R. Churchill, S. A. Julis, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1488–1494.
- [15] Quadratische und kubische Aggregate mit  $\{Cp^*Rh^{III}\}$ -Ecken wurden kürzlich von Rauchfuss et al. beschrieben: a) K. K. Klausmeyer, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2705–2711; b) K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1808–1810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1694–1696.
- [16] Dreikernige  $\{Cp^*M^{III}\}$ -Komplexe ( $M = Rh, Ir$ ) mit verbrückenden Aminocarboxylaten<sup>[5]</sup> oder Nucleobasen<sup>[3b, 6]</sup> wurden von den Arbeitsgruppen von Beck, Fish und Carmona beschrieben. Einige dieser „biometallorganischen“ Verbindungen können als Werte für aromatische Aminosäuren wirken<sup>[6]</sup> oder zeigen interessante katalytische Eigenschaften.<sup>[5]</sup>
- [17] Chirale, vierkerige Metallamakrocyclen wurden von Stang et al. beschrieben: a) C. Müller, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9827–9837; b) P. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 798–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 732–736.
- [18] Kristallstrukturanalysen: Allgemeines: Siemens CCD-Flächenzähler, Mo<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Semiempirische Absorptionskorrektur mit SADABS. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127378 (**2**) und CCDC-127377 (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). – Kristallstrukturanalyse von  $2 \cdot 0.5 \text{ CHCl}_3$ : Kristallgröße  $0.02 \times 0.01 \times 0.01 \text{ mm}^3$ . Der Kristall wurde in Perfluorpolyetheröl präpariert,  $T = 173 \text{ K}$ , gelbe Prismen, hexagonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = b = 19.6202(6)$ ,  $c = 21.9013(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 7301.4(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.926 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 8.313 \text{ mm}^{-1}$ . Datensammlung:  $2\theta$  von  $3.04$  zu  $59.02$ ,  $-25 \leq h \leq 25$ ,  $-24 \leq k \leq 24$ ,  $-28 \leq l \leq 24$ , 14 799 gesammelte Reflexe, 3515 unabhängige Reflexe, 2590 beobachtete Reflexe ( $F > 4\sigma(F)$ ), max./min. Transmission  $0.9215/0.8514$ ,  $R_1 = 0.0471$ ,  $wR_2 = 0.1038$  ( $F > 4\sigma(F)$ ),  $\text{GOF}(F^2) = 1.047$ , max./min. Restelektronendichte  $5.080/-2.994 \text{ e \AA}^{-3}$ , Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0477P)^2 + 221.7031P$  mit  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ . Für die Wasserstoffatome wurde ein Reitermodell verwendet. Neben dem Iridiumatom befindet sich eine hohe Restelektronendichte ( $0.78 \text{ \AA}$ ,  $5.08 \text{ e \AA}^{-3}$ ). Das Lösungsmittelmolekül ist nur partiell besetzt ( $\text{GOF} = 0.1666$ ). – Kristallstrukturanalyse von **4**·THF: Kristallgröße  $0.20 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$ . Der Kristall wurde in Perfluorpolyetheröl präpariert,  $T = 183 \text{ K}$ , rotes Prisma, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 35.694(2)$ ,  $b = 14.6090(7)$ ,  $c = 22.456(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123.527(1)^\circ$ ,  $V = 9761.3(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.550 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.970 \text{ mm}^{-1}$ . Datensammlung:  $2\theta$  von  $3.10$  zu  $58.60$ ,  $-44 \leq h \leq 44$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-27 \leq l \leq 28$ , 28 663 gesammelte Reflexe, 9848 unabhängige Reflexe, 6759 beobachtete Reflexe ( $F > 4\sigma(F)$ ), max./min. Transmission  $0.9092/0.8296$ ,  $R_1 = 0.0356$ ,  $wR_2 = 0.0797$  ( $F > 4\sigma(F)$ ),  $\text{GOF}(F^2) = 0.943$ , max./min. Restelektronendichte  $1.013/-0.786 \text{ e \AA}^{-3}$ , Gewichtung:  $w^{-1} = \sigma^2 F_0^2 + (0.0488 P)^2 + 0.0000P$  mit  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ . Für die Wasserstoffatome wurde ein Reitermodell verwendet.
- [19] Es wurde gezeigt, daß die Bildung von dreikernigen Rhodiumkomplexen mit verbrückenden 9-Methylhypoxanthinliganden ausgehend von monomeren oder zweikernigen Komplexen pH-abhängig ist.<sup>[6b]</sup>

## Visualisierung von Oberflächengelierungen bei einem dotierten Sol-Gel-Glas

Germain Puccetti\* und Roger M. Leblanc

Sol-Gel-Materialien sind Alternativen zu organischen Polymeren und weisen den Vorteil auf, bei Raumtemperatur hergestellt werden zu können. Dies macht sie für Dotierungen mit biologischen Materialien besonders interessant.<sup>[1, 2]</sup> Viele Untersuchungen der Chemie von Sol-Gel-Materialien zielen darauf ab, die anfängliche Solzusammensetzung so einzustellen, daß die Hydrolyse- und die Kondensationsreaktionen mit Blick auf den gewünschten Verwendungszweck des Endprodukts steuerbar sind. An dünnen Filmen durchgeführte In-situ-Untersuchungen der Veränderungen eines Sol-Gels basieren auf optischen (Fluoreszenz, Interferometrie) und mechanischen Eigenschaften (Spannung) und liefern Informationen über makroskopische Eigenschaften, aus denen man auf die Prozesse bei der Bildung des hergestellten Materials zurückschließt.<sup>[3–5]</sup> Die Herstellung dünner Filme hängt besonders stark von den vorangegangenen chemischen Prozessen ab, was am großen Einfluß der äußeren Bedingungen liegt, die auf die große Oberfläche einwirken (Luftfeuchtigkeit, Verdampfung des Solvens).<sup>[6–8]</sup>

[\*] Dr. G. Puccetti, Prof. Dr. R. M. Leblanc  
Center for Supramolecular Science and Department of Chemistry  
University of Miami  
P.O. Box 249118 Coral Gables, FL 33124-0431 (USA)  
Fax: (+1) 305-284-1880  
E-mail: gppuccett@umiami.ir.miami.edu