

Der Herr der Ringe: ein octamerer Lanthan-Pyrazolonat-Cluster^{**}

Jide Xu und Kenneth N. Raymond*

Die Entwicklung von Chelatliganden für Lanthanoid- und Actinoidionen ist ein langfristig angelegtes Forschungsprojekt unserer Arbeitsgruppe.^[1] Die speziellen spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften von Lanthanoidkomplexen legen deren Verwendung als Lumineszenzsonden, als NMR-Verschiebungsreagentien und als Magnetic-Resonance-Imaging(MRI)-Kontrastmittel nahe.^[2, 3] Diese Anwendungen setzen allerdings eine präzise Kontrolle der strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Koordinationsstelle(n) des Metalls voraus.

In der supramolekularen Chemie ist der Einbau von dreiwertigen Lanthanoidionen in durch Selbstorganisation entstehende molekulare Architekturen gegenwärtig von großem Interesse.^[4] Da jedoch die dreiwertigen Lanthanoidionen in der Regel unterschiedliche und darüber hinaus hohe Koordinationszahlen (≥ 8) aufweisen und die jeweiligen Koordinationsgeometrien sich energetisch nur wenig unterscheiden, sind die stereochemischen Präferenzen dieser Ionen wenig ausgeprägt.^[5] Daher ist das gezielte Design supramolekularer Lanthanoidkomplexe eine echte Herausforderung. Eine bessere Kontrolle der Koordinationssphäre kann durch Verwendung von in hohem Maße prädisponierten Liganden erzwungen werden.^[4a,b] Solche Liganden eröffnen einerseits eine Fülle von interessanten und Erfolg versprechenden Perspektiven, andererseits erfordern sie einen enormen präparativen Aufwand.

Helicale supramolekulare Lanthanoidkomplexe wurden 1992 erstmals beschrieben, mittlerweile ist eine Vielzahl von Verbindungen dieses Typs bekannt.^[4c-g] Eine Serie von Poly-N-Donorliganden auf der Basis von 2,6-Bisbenzimidazol-2-ylpyridinen ist intensiv von den Gruppen von Bünzli, Piguet und Williams untersucht worden. Der Reiz des Helicatansatzes zum Aufbau wohldefinierter Koordinationsgeometrien besteht darin, dass recht einfache Liganden benutzt werden können. Unter geeigneten Bedingungen organisieren sie sich selbst zu einer großen, vorherbestimmten Struktur. Dieser Prozess hängt entscheidend von der intrinsischen Geometrie der jeweiligen Metall-Ligand-Wechselwirkung ab.

Zweizähnige β -Dicarbonyl-Chelatliganden vom 4-Acy-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on-Typ wurden erstmals um

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, Dr. J. Xu
Department of Chemistry
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: (+1) 510-486-1460
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu

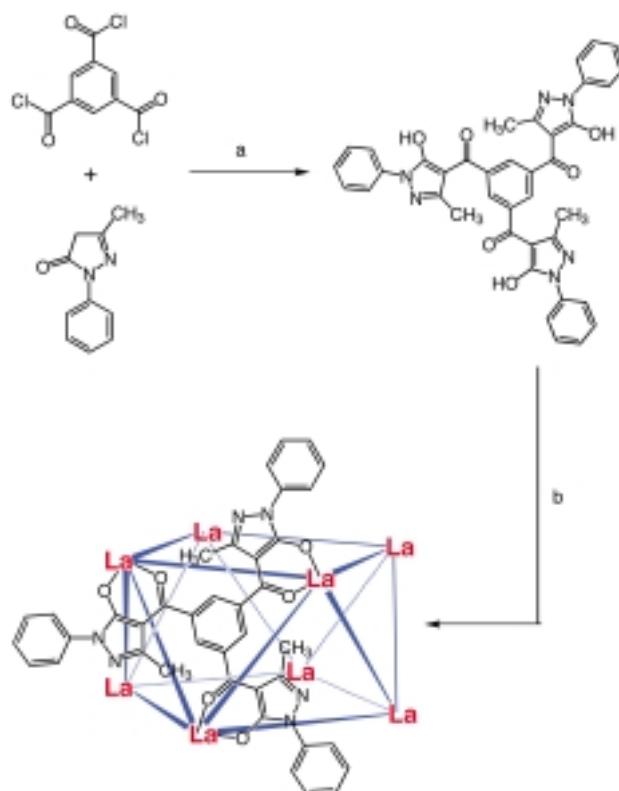
[**] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9709621 und INT-9603212) sowie der NATO (SRG951516) gefördert. Wir danken Dr. Frederick J. Hollander für die Hilfe bei der Kristallstrukturbestimmung. – 13. Mitteilung: T. N. Parac, M. Scherer, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1288–1291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1239–1242.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

1900 synthetisiert.^[6] Ihre Komplexierungsfähigkeit, insbesondere für Lanthanoid- und Actinoidionen, ist ebenfalls seit langem bekannt und wird für die Abtrennung von Spuren dieser Metalle genutzt.^[7] Erst seit 1983 werden dagegen vierzählige 4-Acy-2-pyrazolin-5-on-Liganden synthetisiert und wird deren Koordinationschemie mit Lanthanoidionen erforscht.^[8a] Diese Liganden bilden zweikernige Lanthanoidkomplexe mit interessanten Fluoreszenzeigenschaften.^[8b-d] So bildet der vierzählige Ligand 3LIPYZL (1,5-Bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolin-4)-1,5-pentandion, H_2L) helicale Lanthanoid(III)-Komplexe der Stöchiometrie $[Ln_2L_3] \cdot 4DMF$.^[8b, 9] Im Unterschied zu den helicalen Komplexen der sechs-fach koordinierten Ionen der d-Gruppenmetalle können die drei vierzähligen Liganden nicht alle Koordinationsstellen der beiden achtfach koordinierten Lanthanoidionen absättigen. Zwei Solvensmoleküle füllen die Koordinationssphären an jedem Lanthanoidion auf. Wie anhand dieser Komplexe deutlich wird, können Lanthanoidionen mit relativ einfachen 4-Acy-2-pyrazolin-5-on-Liganden hochsymmetrische Cluster bilden, die dabei freibleibenden Koordinationsstellen können von Lösungsmittelmolekülen besetzt werden. Auf diesem Konzept beruht auch unser Design von Lanthanoidclustern auf Pyrazolonat-Basis.

In Anlehnung an die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Prinzipien zum Design von Koordinationsclustern^[10] wurde der dreifach zweizähnige 4-Acy-2-pyrazolin-5-on-Ligand 4-(1,3,5-Benzoltricarbonyl)tris(3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on) (H_3L^1) entworfen und synthetisiert. Dieser starre, C_3 -symmetrische Ligand bildet mit dreiwertigen Metallionen wie Ga^{III} ,^[11] V^{III} , Fe^{III} und In^{III} ^[12] supramolekulare dreidimensionale Ringarchitekturen. Die $[M_6L_6^1]$ -Architektur der Komplexe führt dazu, dass sich die drei identischen Pyrazoloneinheiten des Liganden in unterschiedlichen Umgebungen befinden. Die Signale der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Ga^{III} - und In^{III} -Komplexe sind daher in charakteristischer Weise dreifach aufgespalten.^[11, 12]

Die Bildung dieser dreidimensionalen $[M_6L_6^1]$ -Ringstrukturen gab Grund zu der Annahme, dass auch mit Lanthanoidionen diskrete supramolekulare Verbindungen gebildet werden können, da die Liganden ja nicht notwendigerweise alle Koordinationsstellen der Lanthanoidionen besetzen müssen. In der Tat entsteht beim Erhitzen einer Lösung des starren Liganden H_3L^1 und Lanthanacetylacetat [La(acac)₃] in Dimethylsulfoxid (DMSO) in hoher Ausbeute durch Selbstorganisation eine einheitliche Verbindung (Schema 1). So-wohl deren 1H -NMR-Signale im aliphatischen als auch die im aromatischen Bereich sind dreifach aufgespalten (Abbildung 1). Da ein ähnliches Phänomen bei den $[M_6L_6^1]$ -Systemen festgestellt worden war, lag die Vermutung nahe, dass die Lanthanatome in einer ähnlichen Weise koordiniert sind und der Lanthankomplex ebenfalls eine dreidimensionale Ringstruktur hat. Wie die Röntgenstrukturanalyse^[13] eindeutig belegt, weist dieser Komplex eine einzigartige quadratisch-antiprismatische, dreidimensionale $[La_8L_8^1]$ -Ringstruktur mit idealisierter D_{4d} -Symmetrie auf (Abbildung 2). Die acht Lanthanatome besetzen die acht Ecken des Polyeders, während jeder Ligand eine der acht Dreiecksflächen überdeckt. Jedes Lanthanion wird von drei Liganden koordiniert und jeder Ligand koordiniert seinerseits drei Lanthanionen



Schema 1. Synthese des octameren Lanthanclusters $[La_8L_8]$. a) CaO /Dioxan; b) $[La(acac)_3]/DMSO$, $100^\circ C$, Ausbeute 81 %. Die koordinierten DMSO-Moleküle sind der Übersicht halber weggelassen.

(Schema 1). Dieser Cluster, in dem neunfach koordinierte Lanthanionen durch sechsfach koordinierende Chelatliganden verbunden sind, ist ein schönes Beispiel für eine Clusterbildung, bei der Koordinationsstellen unberücksichtigt bleiben. Diese restlichen Koordinationsstellen der Lanthanionen werden von Solvensmolekülen (DMSO) besetzt, von denen einige, wie in Abbildung 2 dargestellt, in das Innere des Rings hineinragen.

Koordiniertes DMSO lässt sich leicht durch andere Donormoleküle wie Alkohole und Terpyridin ersetzen. So konnte der aus einer DMSO-Lösung frisch ausgefällte Komplex mit Methanol zunächst gelöst und dann wieder ausgefällt werden. Ein Teil dieses Niederschlags wurde erneut in Dimethylsulfoxid aufgelöst, um für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten. Moleküle beider Lösungsmittel, Methanol und DMSO, wurden in der Struktur nachgewiesen.

Die acht Lanthanatome bilden ein „regelmäßiges“ quadratisches Antiprisma, wobei sowohl die obere als auch die untere Fläche um 45° gegeneinander

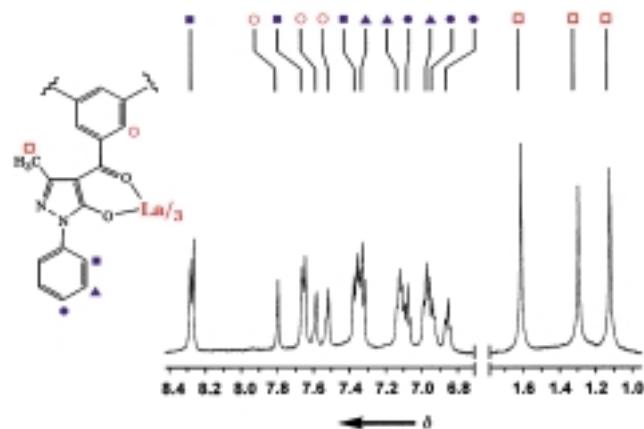


Abbildung 1. 1H -NMR-Spektrum von $[La_8L_8]$ in $[D_6]DMSO$. Nur eine der drei chemisch nicht äquivalenten 4-Acylpyrazolon-Einheiten des C_3 -symmetrischen Liganden ist im Formelbild gezeigt.

versetzte Quadrate sind. Die Abstände zwischen benachbarten Lanthanatomen sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß (10.1 und 10.3 Å). Jede asymmetrische Einheit weist je zwei Lanthanatome (La1 und La2) auf, die beide neunfach koordiniert sind. Die beiden möglichen Grundzustandsgeometrien für Koordinationspolyeder mit neun Bindungsstellen sind das dreifach überdachte trigonale Prisma mit D_{3h} -Symmetrie und das einfach überdachte quadratische Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie. Das Koordinationspolyeder von La1 wird am besten als leicht verzerrtes überdachtes quadratisches Antiprisma beschrieben, das von La2 hingegen

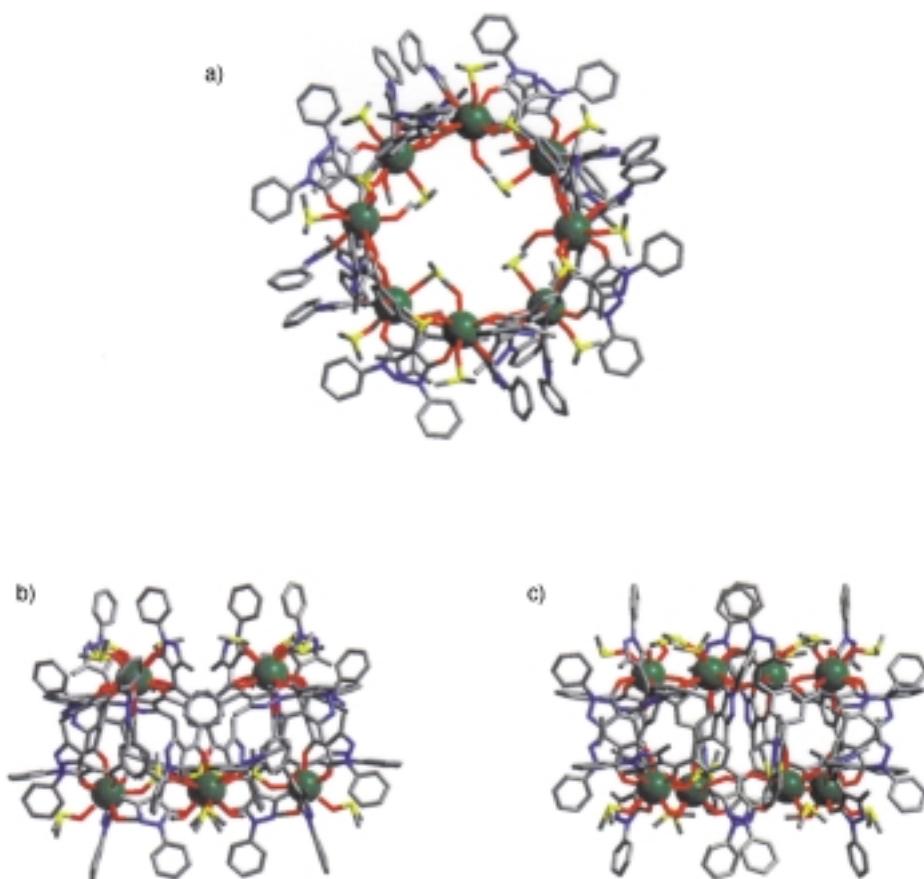


Abbildung 2. Struktur von $[La_8L_8]$ im Kristall. a) Aufsicht; b) und c) Seitenansichten.

als verzerrtes dreifach überdachtes trigonales Prisma mit einer niedrigeren Symmetrie (zwischen D_{3h} und C_{4v}).

Wir haben hier eine neuartige supramolekulare Architektur vorgestellt, in der neunfach koordinierte Lanthanzentren jeweils von drei zweizähnigen Pyrazolon-Chelateinheiten umgeben sind. Diese sind eingebunden in ein starres C_3 -symmetrisches Ligandsystem, mit dem die Lanthanzentren einen quadratisch-antiprismatischen Cluster $[La_8L_8^1]$ bilden. Dies ist der erste Lanthanoid-Komplexcluster mit einer dreidimensionalen, hochsymmetrischen Ringstruktur, dessen Aufbau ein außergewöhnliches Beispiel für eine symmetriegesteuerte Clusterbildung ist.

Experimentelles

Allgemeines: Alle Chemikalien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, von Aldrich bezogen und direkt verwendet. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem 500-MHz-Bruker-DRX-Spektrometer aufgenommen. Die massenspektrometrischen Untersuchungen und die Elementaranalysen wurden an der MICRO-MASS-Facility bzw. der Elemental Analysis Facility des College of Chemistry, University of Berkeley, durchgeführt.

H_3L^1 : Eine Suspension von 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (10.5 g, 0.06 mol) und Calciumoxid (7.0 g, 0.12 mol) in wasserfreiem Dioxan (40 mL) wurde unter Stickstoff auf 85°C erhitzt. Eine Lösung von 1,3,5-Benzoltricarbonylchlorid (5.0 g, 0.019 mol) in wasserfreiem Dioxan (10 mL) wurde in 1 min zu der warmen Suspension gegeben, woraufhin die Temperatur unmittelbar anstieg und die Reaktionsmischung sehr zähflüssig wurde. Die Mischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt, währenddessen sich der gebildete Niederschlag weiter verfestigte. Anschließend wurde der Feststoff abgetrennt und mit 2 M HCl (250 mL) versetzt. Der dabei gebildete, beigefarbene Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60°C ca. 14 h getrocknet (Ausbeute 10.3 g, 82%). C,H,N-Analyse (%): ber. für $C_{39}H_{39}N_6O_6 \cdot H_2O$: C 67.23, H 4.62, N 12.06; gef.: C 67.01, H 4.61, N 12.06; 1H -NMR (500 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 2.32$ (s, 9H), 7.29 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 7.43 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 7.65 (d, $J = 7.9$ Hz, 6H), 8.30 (s, 3H); ^{13}C -NMR (500 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 14.21$, 104.35, 121.31, 121.41, 126.31, 129.03, 131.79, 136.66, 138.68, 150.77, 188.72; Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z : 679 [$H_3L^1 + H^+$].

$[La_8L_8^1]$: Lanthanacetylacetat-Hydrat (94 mg, 0.2 mmol) wurde zu einer Suspension von $H_3L^1 \cdot H_2O$ (154 mg, 0.22 mmol) in DMSO (10 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Stickstoff auf 100°C erhitzt und 16 h bei dieser Temperatur gerüttelt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Produkt als gelbes Pulver aus, das abfiltriert und im Vakuum bei 80°C getrocknet wurde (Ausbeute 170 mg, 81%, 0.20 mmol). C,H,N-Analyse (%): ber. für $La_8C_{360}H_{360}N_{48}O_{72}S_{24}$ ($[La_8L_8^1(DMSO)_{24}]$): C 51.53, H 4.32, N 8.01; gef.: C 51.50, H 4.21, N 8.39; 1H -NMR (500 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = 1.12$ (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 6.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.98 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.08 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.11 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.52 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.66 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.80 (s, 1H), 8.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H); Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z : 6518 [$[La_8L_8^1 + H^+]$; exakte Masse ber. für $La_8C_{312}H_{316}N_{48}O_{48}$: 6513.57].

Eingegangen am 5. November 1999,
veränderte Fassung am 15. Mai 2000 [Z14236]

- [1] a) J. Xu, S. J. Franklin, D. W. Whisenhunt, Jr., K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7245; b) J. Xu, P. W. Durbin, B. Kullgren, K. N. Raymond, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2606; c) S. J. Franklin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5794.
- [2] a) J.-C. G. Bünzli in *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 7; b) P. G. Sammes, G. Yahioglu, *Nat. Prod. Rep.* **1996**, *13*, 1; c) P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *139*, 17.
- [3] R. B. Lauffer in *MRI Clinical Magnetic Resonance Imaging*, Vol. 1, 2. Aufl., W. B. Saunders Co., Philadelphia, PA, **1996**, Kap. 5.

- [4] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) S. Petoud, J.-C. G. Bünzli, F. Renaud, C. Piguet, K. J. Schenk, G. Hopfgartner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5750; c) G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, S. Petoud, O. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6681; d) J.-C. G. Bünzli, P. Froidevaux, C. Piguet, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 661; e) N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201; f) G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1622; g) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005.
- [5] a) D. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, **1982**, Kap. 2 und 12–16; b) J.-C. G. Bünzli in *Basic and Applied Aspects of Rare Earths*, Editorial Complutense, Madrid, **1997**.
- [6] a) F. Stoltz, *J. Prakt. Chem.* **1897**, *55*, 145; b) A. Michaelis, F. Engelhardt, *Chem. Ber.* **1908**, *41*, 2668; c) W. Wislicenus, H. Elvert, *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 3395.
- [7] a) B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1347; b) B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1668; c) L. Lakov, P. Vassileva, E. Gocheva, Z. Fresenius, *Anal. Chem.* **1995**, *351*, 583; d) M. O. C. Ogwuegbu, N. C. Oforka, *Hydrometallurgy* **1994**, *34*, 359; e) O. Todorova, P. Vassileva, L. Lakov, Z. Fresenius, *Anal. Chem.* **1993**, *346*, 943; f) P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, *Radiochim. Acta* **1992**, *57*, 25.
- [8] a) X. C. Dong, F. C. Liu, Y. L. Zhao, *Acta Chim. Sin.* **1983**, *41*, 848; b) L. Yang, R. Yang, *Polyhedron* **1995**, *14*, 507; c) Y. Xing, X. Li, L. Yan, R. Yang, *Chem. J. Chin. Univ.* **1992**, *13*, 14; d) D. Zhou, Q. Li, C. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, L. Ying, A. Yu, X. Zhao, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1381.
- [9] J. Xu, S. Petoud, C. Brückner, K. N. Raymond, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185; b) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 975; c) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084; d) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1837; e) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1840.
- [11] D. Johnson, J. Xu, R. Saalfrank, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2882.
- [12] J. Xu, S. Petoud, D. Johnson, K. N. Raymond, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] Kristallstrukturanalyse von $[La_8(C_{39}H_{37}N_6O_6)_8 \cdot 9.3CH_3OH \cdot 10.7DMSO \cdot 4H_2O \cdot 20CH_3OH \cdot 12H_2O \cdot x\text{Solvens}]$: tetragonal, Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85), $a = 31.5567(3)$, $b = 31.5567(3)$, $c = 28.8080(5)$ Å, $V = 28.6877(6)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 0.993$ g cm $^{-3}$, $\mu = 0.681$ mm $^{-1}$, $T = -115$ °C, $F(000) = 17088$. Kristallabmessungen $0.30 \times 0.20 \times 0.12$ mm 3 . Datensammlung mit einem Siemens SMART-Diffraktometer, ausgestattet mit einem CCD-Flächendetektor ($2\theta_{max} = 41.66^\circ$), ω -Scans, Graphitmonochromator, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Von den gemessenen 79543 Reflexen waren 13351 unabhängig ($R_{int} = 0.1686$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXL-97) und gegen F^2 verfeinert. Lorentz- und Polarisationskorrektur, Korrektur für anomale Dispersion, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS (Ellipsoid-Modell), $T_{max} = 0.900$, $T_{min} = 0.730$. $R_1 = 0.1274$, $wR_2 = 0.2428$ und $GOF = 1.380$ für 6072 Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$ (6072 unabhängige Friedel-Daten mit 838 Parametern, 48 Restraints und $3.66^\circ < 2\theta < 40.36^\circ$); $wR_2 = 0.2990$ und $GOF = 1.378$ für alle 13351 Daten. Max./min. Restelektronendichte $+0.648/-0.456$ e Å $^{-3}$. Die niedrige Dichte deutet darauf hin, dass wahrscheinlich weitere Lösungsmittelmoleküle in der Struktur vorhanden sind. Eine Lokalisierung dieser Moleküle auf der Basis der erhaltenen kristallographischen Daten ist leider nicht möglich. Einzelheiten zur Fehlordnung der Struktur sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-141567“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).