

Eine neue Klasse von cyclischen Hexameren: $[\text{Co}_6\text{L}_6]^{24-}$ ($\text{H}_6\text{L} = \text{Hexaazatriphenylenhexacarbonsäure}$)

Shigeyuki Masaoka,
Shuhei Furukawa, Ho-Chol Chang,
Tadashi Mizutani und
Susumu Kitagawa*

Das Design und der Aufbau nanostrukturierter polynuclearer Metallkomplexe mit cyclischer Topologie sind momentan von großem Interesse, zum einen wegen ihrer Fähigkeit, molekulare Einschlussverbindungen zu bilden,^[1, 2] zum anderen wegen ihrer elektrochemischen,^[3] magnetischen^[4] und/oder photophysikalischen Eigenschaften.^[5] Von besonderem Interesse sind molekulare Einheiten, welche mehrzählige Liganden mit π -Elektronen enthalten, da sie zu Verbindungen mit ungewöhnlichen elektrochemischen Eigenschaften führen können. Beispiele für einen solchen Liganden sind Hexaazatriphenylen (hat) sowie hat-Derivate, die in den Bereichen der supramolekularen Chemie und Photochemie untersucht wurden.^[1, 6] Kürzlich gelang uns die Herstellung eines trinuclearen Kupfer(II)-Komplexes, welcher ein stabiles Radikalanion $[\text{hat}(\text{CN})_6]^{1-}$ enthält. Dies zeigt, dass die äußeren Substituenten die elektronische Struktur, insbesondere die des tiefer liegenden π^* -Orbitals der hat-Einheit, beeinflussen.^[7] Hier berichten wir über eine neuartige cyclische molekulare Einheit, welche ein hat-Derivat enthält. Diese zeigt, dass die äußeren Substituenten nicht nur die elektronische Struktur, sondern auch die Koordinationsart beeinflussen können.

Der entscheidende Schritt für die erfolgreiche Synthese ist das Design eines hat-Derivates, dessen Koordinationsverhalten durch Carboxylatgruppen bestimmt wird, in unserem Fall Hexaazatriphenylenhexacarbonsäure (H_6L). L^{6-} , die deprotonierte Form von H_6L , kann als vierzähliger Chelatligand (zwei aromatische Stickstoff- und zwei Carboxylatsauerstoffatome) fungieren. Die Carboxylatgruppen beteiligen sich an der Chelatkoordination (A in Abbildung 1 a), sodass die Metallatome in der Ebene der aromatischen L^{6-} -Einheit liegen. Aufgrund der sterischen Hinderung steht die benachbarte Carboxylatgruppe (B in Abbildung 1 a) senkrecht zur Ebene. Dies führt zu einer ABABBA-Anordnung der Carboxylatgruppen. Drei der Donoratome beteiligen sich an einer tridentalen Koordination eines zweiten Metallkations. Die Koordination von zwei Metallkationen senkt die Basizität der anderen Stickstoffatome deutlich, das könnte als Grund

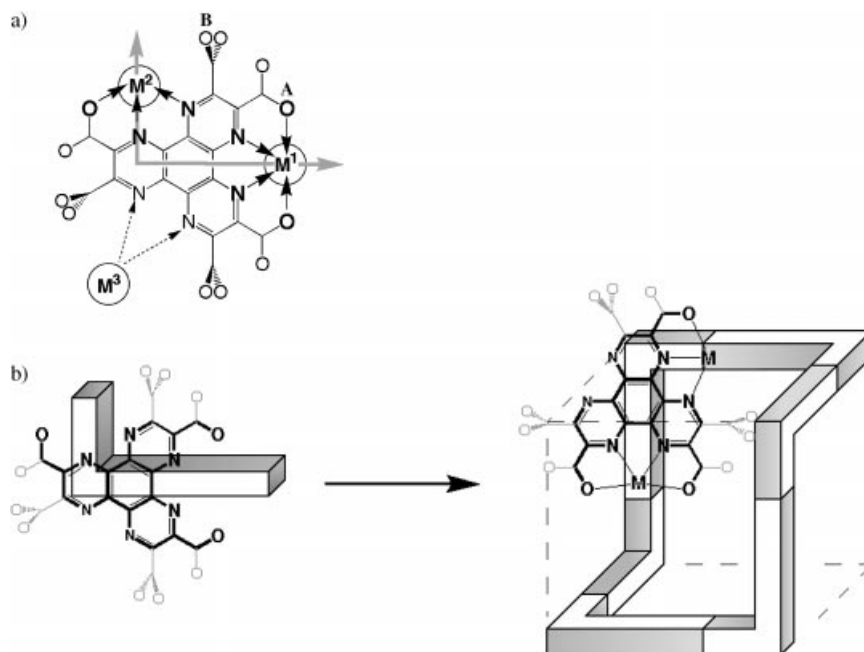


Abbildung 1. a) Koordinationsarten von L^{6-} . b) Schematische Darstellung des Designs und der Konstruktion der cyclischen Nanostruktur.

dafür angesehen werden, dass keine weiteren Cobaltkationen gebunden werden. Folglich ist L^{6-} eine rechtwinklige Einheit, die zum Aufbau cyclischer Nanostrukturen sehr geeignet ist (Abbildung 1 b).^[8] Die spontane Anordnung dieser Untereinheiten ist in Abbildung 1 b schematisch dargestellt. Da die L^{6-} -Liganden durch ihre Koordination einen rechten Winkel vorgeben und die Metallzentren zwei L^{6-} -Liganden senkrecht zueinander binden, ist die Selbstorganisation eines nanostrukturierten cyclischen Hexamers zu erwarten. In der resultierenden cyclischen Struktur sind sechs der acht Ecken eines Würfels verbunden.

Die Reaktion von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Na_6L in Acetonitril/ H_2O führt zu dem neuartigen cyclischen Hexamer $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{10}[\text{Co}_6\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\mu_3\text{-L}\}_6] \cdot 74\text{H}_2\text{O}]_n$ **1**, welches durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die Struktur von **1** weist vier ungewöhnliche Merkmale auf, die im folgenden näher erläutert werden:

1. verzerrt pentagonal-bipyramidal koordinierte Cobalt(II)-Zentren,
2. nanostrukturierte cyclische Einheiten (Durchmesser: ca. 2 nm),
3. einen eingeschlossenen Hexaaquacobalt(II)-Komplex im Zentrum des zentralen Käfigs der cyclischen Einheit,
4. eine zweidimensionale Honigwabenstruktur.

Die unter Punkt 1 erwähnte Koordinationsgeometrie der Cobalt-Zentren ist in Abbildung 2 dargestellt. Vier aromatische Stickstoffatome und drei Carboxylat-Sauerstoffatome bilden eine verzerrte pentagonale Bipyramide um die Co-Atome; wobei N(3) und O(5) die axialen Positionen besetzen und der N(3)-Co-O(5)-Winkel $152.7(3)^\circ$ beträgt. Die Koordination der Sauerstoffatome O(1) und O(3) ist schwach (Co-O(1): 2.458(8), Co-O(3): 2.347(7) Å) im Vergleich zu der Koordination der anderen Atome (Bindungslängen: Co-O(5): 2.138(7), Co-N(1): 2.151(8), Co-N(2): 2.120(7), Co-N(3): 2.281(7) und Co-N(4): 2.030(8) Å). Es gibt bisher einige

[*] Prof. S. Kitagawa, S. Masaoka, S. Furukawa, Dr. H.-C. Chang, Dr. T. Mizutani
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-4979
E-mail: kitagawa@sbchem.kyoto-u.ac.jp

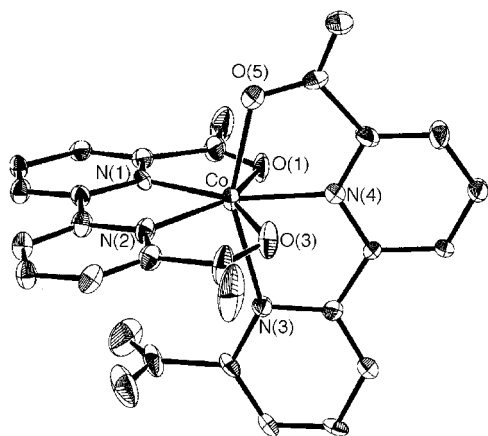


Abbildung 2. Koordinationsgeometrie der Cobalt-Zentren, die die cyclische Einheit bilden.

Beispiele für siebenfach koordinierte pentagonal-bipyramidale Cobalt(II)-Komplexe, in welchen die äquatoriale Ebene von einem fünfzähligen Liganden vorgegeben wird,^[9] abgesehen von Beispielen in denen Nitrationen als Chelatliganden fungieren.^[10] Unseres Wissens nach ist der hier vorgestellte Komplex der erste siebenfach koordinierte pentagonal-bipyramidale Cobalt(II)-Komplex mit einem vierzähligen und einem dreizähligen Liganden.

Die cyclische hexamere Nanostruktur (siehe Punkt 2), welche von sechs Co^{II} -Kationen und sechs L^{6-} -Liganden gebildet wird, ist in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt. Abbildung 3 zeigt den cyclischen Aufbau, welcher mit unserem Design in Abbildung 1b übereinstimmt. Die cyclische Einheit (Abbildung 4) hat eine S_6 -symmetrische schrauben-

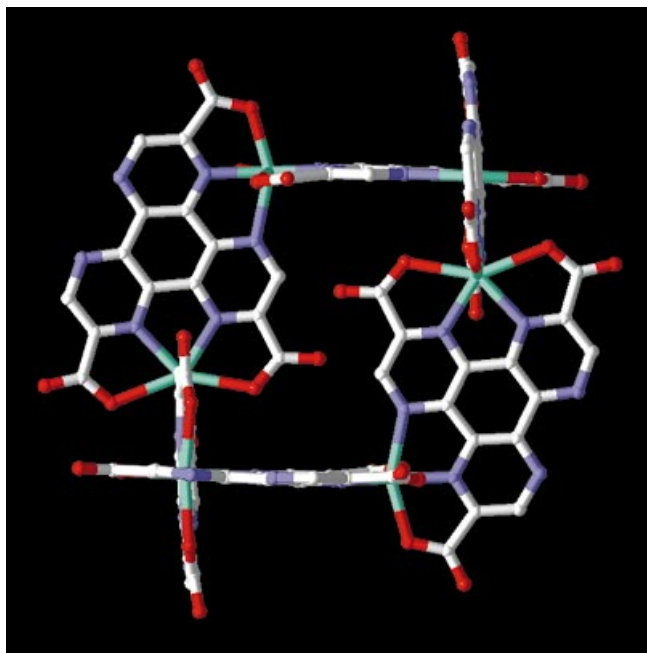


Abbildung 3. Struktur des cyclischen Hexamers im Kristall. Carboxylatgruppen, die nicht am Aufbau der cyclischen Einheit beteiligt sind, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Farbzurordnung: C: weiß, N: blau, O: rot, Co: grün.

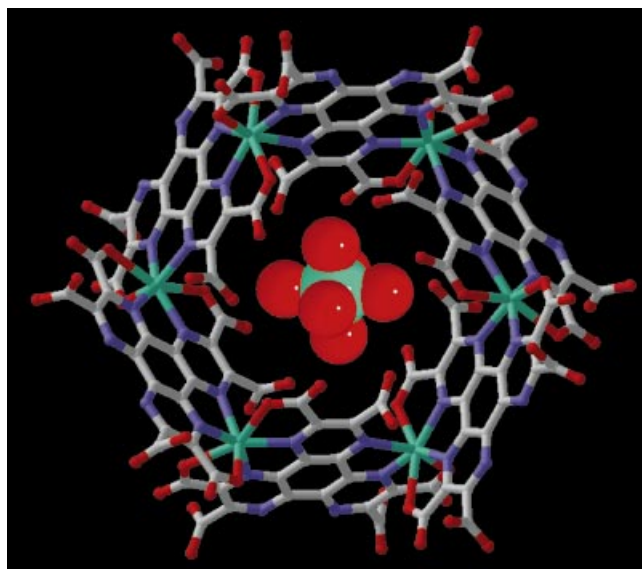


Abbildung 4. Struktur der cyclischen Bausteine entlang der c -Achse. Ein Hexaaquacobalt(II)-Kation ist im zentralen Käfig der cyclischen Bausteine eingeschlossen.

artige Struktur. Der Abstand zweier sich gegenüberliegender Co-Atome einer Einheit beträgt 13.68 Å. Unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien beträgt der Durchmesser eines Rings ca. 2 nm und der des inneren Käfigs ca. 1 nm.

Beim Aufbau einer cyclischen Nanostruktur (siehe Punkt 3) ist es wichtig, nicht nur die Winkel der Untereinheit, sondern auch den Templateffekt zu kontrollieren. Bei **1** ist im Zentrum des Käfigs des cyclischen Hexamers ein Hexaaquacobalt(II)-Kation ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) eingeschlossen. Die Wassermoleküle dieses Komplexes sind über Wasserstoffbrückenbindungen an die Carboxylatgruppen des cyclischen Hexamers gebunden, sodass ihnen beim Aufbau der Struktur eine wichtige Rolle zukommt.

Die drei Carboxylatgruppen, welche nicht am Aufbau der cyclischen Einheit beteiligt sind, nehmen an der Verknüpfung der einzelnen Einheiten zu einem Netzwerk teil (siehe Punkt 4). Jeweils eine von ihnen verbindet die cyclischen Einheiten miteinander. Die Koordination dieser Carboxylatgruppen zu einem weiteren Cobalt(II)-Ion führt bei diesem zu einer facialen Koordinationsgeometrie aus sechs Sauerstoffatomen (drei von den Wassermolekülen und drei von den Carboxylatgruppen). Durch diese Verknüpfung entsteht eine honigwabenartige zweidimensionale Schicht in der ab -Ebene (Abbildung 5). Der L^{6-} -Ligand weist somit drei verschiedene Koordinationsarten auf: Er wirkt beim Aufbau der cyclischen Einheiten als vier- und dreizähliger Ligand, während er bei der Verknüpfung dieser Einheiten zu einem honigwabenartigen Netz als monofunktioneller Ligand fungiert.

Kristalle von **1** enthalten drei Hexaaquacobalt(II)-Komplexe pro cyclischer Einheit, welche zwischen diesen in der honigwabenartigen Schicht als Gegenionen liegen, und weitere sechs Kationen, die zwischen den Schichten angeordnet sind. Die honigwabenartigen Anionenschichten und die Kationenschichten sind abwechselnd entlang der c -Achse gestapelt und kompensieren gegenseitig ihre elektrische Ladung.

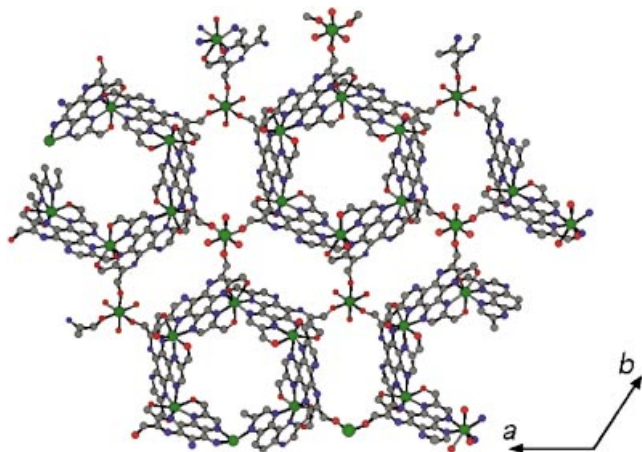


Abbildung 5. Honigwabenartige Schichtstruktur von **1** in der *ab*-Ebene.

Das Elektronenspektrum von **1** im festen Zustand weist im Unterschied zu den beiden Banden für die π - π^* -Übergänge des freien Liganden bei 293 und 336 nm eine intensive Bande bei 383 nm auf, die sich als Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang in der cyclischen Einheit interpretieren lässt. Die magnetische Suszeptibilität von **1** zeigt im Temperaturbereich von 2–300 K bei sinkender Temperatur ein monotonen Abnehmen des $\chi_m T$ -Wertes ($7.07 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur).

In dieser Arbeit präsentieren wir das erfolgreiche Design und die Synthese einer neuartigen cyclischen Einheit mit einem Hexacarboxylat-Derivat. Diese Ergebnisse sind von großer Bedeutung für das Design von nanostrukturierten Materialien.

Experimentelles

1: H_6L (auf bekanntem Weg synthetisiert^[11]) wurde zu einer wässrigen NaOH-Lösung gegeben. Die resultierende Lösung wurde mit einer Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril vorsichtig überschichtet und das Reaktionsgemisch einen Monat stehengelassen. Es bildeten sich rote prismenförmige Kristalle, die mittels Filtration gesammelt wurden (Ausbeute: 65 %).

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Co}_3\text{N}_6\text{O}_{23} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 23.02, H 3.22, N 8.95; gef.: C 22.70, H 2.80, N 9.27.

Röntgenstrukturanalyse von **1**: Alle Daten wurden auf einem Rigaku/MSM Mercury CCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (DIR-DIF92 PATTY) gelöst. Die Wassermoleküle der $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kationen, welche in den zentralen Käfigen des cyclischen Hexamers eingeschlossen sind, sind fehlgeordnet und wurden mit Besetzungsfaktoren von 33.33 % verfeinert und wurden als Sauerstoffatome modelliert. Alle nicht fehlgeordneten Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop durch Volle-Matrixkleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen F^2 verfeinert. Die Berechnungen wurden mit dem TEXSAN „crystallographic software package“ durchgeführt. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Co}_3\text{N}_6\text{O}_{23} \cdot 12.33\text{H}_2\text{O}$: $M_r = 1089.34$, Kristallgröße: $0.20 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}$, trigonal, Raumgruppe: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a = 22.632(3)$, $c = 39.794(3) \text{ \AA}$, $V = 17652(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 18$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.844 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $F(000) = 10085.58$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 13.80 \text{ cm}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $2\theta_{\text{max}} = 54.2^\circ$. Von den 32745 gemessenen Reflexen waren 8580 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.043$). 4373 Reflexe mit $I > 4.00\sigma(I)$, 518 Parameter; $R(R_w) = 0.087(0.238)$. Min./max. Restelektrodenichte $-0.88/1.10 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary

publication no. CCDC-161830“ 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).

Eingegangen am 17. April 2001 [Z16944]

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] a) M. Scherer, D. L. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1588; b) K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7150; c) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281.
- [3] 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*, 387.
- [4] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1430.
- [5] S. Decurtins, H. W. Schmalte, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1451.
- [6] a) B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2656; b) L. Latterini, G. Pourtois, C. Moucheron, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, A. K.-D. Mesmaeker, F. C. D. Schryver, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1331; c) O. V. Gijte, A. K.-D. Mesmaeker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 951; d) F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 185; e) X.-H. Bu, K. Biradha, T. Yamaguchi, M. Nishimura, T. Ito, K. Tanaka, M. Shionoya, *Chem. Commun.* **2000**, 1953; f) J. R. Galán-Mascarós, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2001**, 217.
- [7] a) T. Okubo, S. Kitagawa, M. Kondo, H. Matsuzaka, T. Ishii, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 931; b) T. Okubo, S. Kitagawa, S. Masaoka, S. Furukawa, M. Kondo, T. Noh, T. Isoshima, T. Wada, H. Sasabe, *Nonlinear Opt.* **2000**, *24*, 129.
- [8] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.
- [9] a) M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 121; b) T. Lu, G. Yang, L. Ji, Y. Inoue, M. Ouchi, K. Yu, *Transition Met. Chem.* **1999**, *24*, 375.
- [10] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725.
- [11] a) J. T. Rademacher, K. Kanakarajan, A. W. Czarnik, *Synthesis* **1994**, 378; b) J. C. Beeson, L. J. Fitzgerald, J. C. Gallucci, R. E. Gerkin, J. T. Rademacher, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4621.