

Metallorganische Gelbildner

Ein Metallocarben-Kohlenhydrat-Amphiphil als niedermolekularer metallorganischer Gelbildner**

Gunnar Bühler, Martinus C. Feiters, Roeland J. M. Nolte und Karl Heinz Dötz*

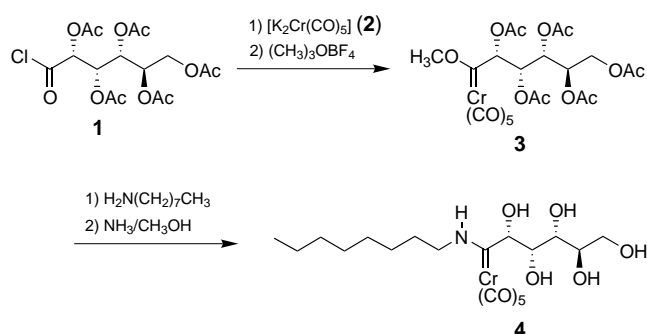
Professor Ernst Otto Fischer gewidmet

In den vergangenen Jahren ist das Interesse an Molekülen, die supramolekulare Strukturen durch Selbstorganisation über nichtkovalente Wechselwirkungen bilden, in bemerkenswertem Maße gestiegen.^[1] Die Bildung solcher supramolekularer Aggregate kann unter Entstehung dreidimensionaler Netzwerke zu einer Gelierung des Lösungsmittels führen. Im Unterschied zu makromolekularen Netzwerken können supramolekulare Aggregate einfach durch Zusatz eines Co-Solvens, durch mechanische Belastung oder Erwärmen aufgelöst werden, da keine chemischen Bindungen gebrochen werden müssen. Amphiphile mit einer polaren Kohlenhydrat-Kopfgruppe, die über eine Amidfunktion mit einer Alkylkette verbunden ist, können vielfältige supramolekulare Aggregate in wässrigen Medien bilden.^[2] Einige Derivate dieser Alkylaldonamide sind ausgezeichnete Gelbildner für eine Vielzahl von Lösungsmitteln.^[3]

Unser stetes Interesse an Kohlenhydrat-funktionalisierten Übergangsmetall-Carbenkomplexen^[4] führte uns zu der Synthese von Pentacarbonyl[D-glucosyl-hex(*N*-*n*-octylamino)-1-yliden]chrom (**4**; Schema 1), das ein metallorganisches Isobutyl-Analogon zu *N*-*n*-Octyl-D-glucosamid^[2] ist.

Das Pentacarbonylchromat **2** addiert an das pentaacetylierte Glucosäurechlorid **1** unter Bildung eines anionischen Acylkomplexes, der durch nachfolgende O-Methylierung in den Carbenkomplex **3** überführt wird.^[4a] Die Synthese von **4** gelingt durch Aminolyse und anschließende Entschützung unter basischen Bedingungen. In Bezug auf die eingeschränkte Rotation um die Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Bindung wird ausschließlich das *Z*-Isomer gebildet, was durch einen Vergleich der NMR-Daten von **4** mit früher publizierten Daten von Aminocarbenkomplexen bestätigt wurde.^[5]

Der Austausch des Carbonylsauerstoffatoms, dem eine wichtige Rolle in der Aggregation des *N*-*n*-Octyl-D-glucos-


Schema 1. Synthese des Carbenkomplexes **4**.

amids zugeordnet wird,^[2,3] gegen das apolare Pentacarbonylchrom-Fragment führt zu einer erhöhten Löslichkeit von **4** in organischen Lösungsmitteln; andererseits ist **4** in Wasser praktisch unlöslich. Bemerkenswert ist, dass der Einbau des sperrigen metallorganischen Fragments in die Kohlenhydrat-Kopfgruppe die Gelierungsfähigkeit nicht unterdrückt.

Durch Erwärmen auf 70–75 °C und anschließendes Kühlen auf Raumtemperatur bildet **4** innerhalb weniger Minuten Gele in Chloroform, Dichlormethan, Benzol, Toluol und Mischungen dieser Lösungsmittel. Die gelben Gele sind in Abhängigkeit von der Konzentration von **4** (0.35–1.3 Gew.-%) mehr oder weniger getrübt. Unerwarteterweise hängen die Eigenschaften der gebildeten Gele auch von der Abkühlgeschwindigkeit ab: Bei schnellem Kühlen der Lösungen werden innerhalb von Sekunden trübe Gele gebildet, bei langsamem Kühlen erscheinen sie klar. Die in Chloroform gebildeten Gele sind gegen mechanische Belastung relativ stabil; auch nach mehrwöchiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur konnte keine sichtbare Veränderung festgestellt werden. Die Gel-Sol-Übergangstemperaturen (T_{gel}) der durch langsame Kühlung gebildeten Gele wurden mit der „Falling-Ball“-Methode^[6] für unterschiedliche Konzentrationen bestimmt (Tabelle 1). Für schnell gekühlte, trübe Gele wurden T_{gel} -Werte beobachtet, die 5–10 °C tiefer liegen. Die Gele von **4** in Benzol und Toluol lösten sich, auch bei Konzentrationen um 1 Gew.-%, unter geringer mechanischer Belastung schnell auf. In einigen Fällen konnte ein spontanes Ausfallen von **4** innerhalb einiger Stunden beobachtet werden. Durch Hinzufügen von Chloroform zu Benzol oder Toluol (Gewichtsverhältnis Chloroform:Benzol/Toluol bis zu 1:4) konnten stabilere Gele bei Konzentrationen oberhalb von 0.5 Gew.-% erhalten werden. Auch diese sind mehr oder

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, G. Bühler
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn
Gerhard Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-5813
E-mail: doetz@uni-bonn.de

Dr. M. C. Feiters, Prof. Dr. R. J. M. Nolte
Department of Organic Chemistry, NSRIM
University of Nijmegen
Toernooiveld, 6525 ED Nijmegen (Niederlande)

[**] Wir danken Femke de Loos, Dennis Vriezema, Huub Geurts (Nijmegen) und Prof. Dr. H. Fischer (Konstanz) für praktische und technische Unterstützung.

Tabelle 1: T_{gel} -Werte [°C] für unterschiedliche Lösungsmittel (Gemische) und Konzentrationen.

Lösungsmittel ^[a]	T_{gel} (1 Gew.-%)	T_{gel} (0.7 Gew.-%)	T_{gel} (0.5 Gew.-%)
CHCl ₃	48–54 ^[b]	45–51	30–32
CHCl ₃ /C ₇ H ₈ 1:1	72	57–59	50–55
CHCl ₃ /C ₇ H ₈ 3:1	62	57	54–55
CHCl ₃ /C ₇ H ₈ 1:3	65–68	61–63	57–59
CHCl ₃ /C ₆ H ₆ 1:1	68	53–54	— ^[c]
CHCl ₃ /C ₆ H ₆ 3:1	60	51	— ^[c]
CHCl ₃ /C ₆ H ₆ 1:3	63–67	57–59	— ^[c]

[a] Gew./Gew. [b] 1.3 Gew.-%, [c] Keine Gelbildung beobachtet.

weniger getrübt, was hier zusätzlich vom Chloroform-Gehalt abhängt. Einige T_{gel} -Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt; wiederum sind die durch langsame Kühlung gebildeten Gele stabiler.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM und TEM, mit und ohne Metall-Beschattung oder Sputtering) der beschriebenen Gele zeigen dichte Netzwerke aus langen Fasern (Abbildung 1 A,B), die die Stabilität der Gele erklären. TEM-Aufnahmen von Platin-schattierten (45°) Proben (Abbildung 1 A), die von Gelen in Chloroform oder Dichlormethan hergestellt wurden, zeigen flache, bandartige Aggregate mit maximalen Höhen von etwa 13 nm. Die meisten

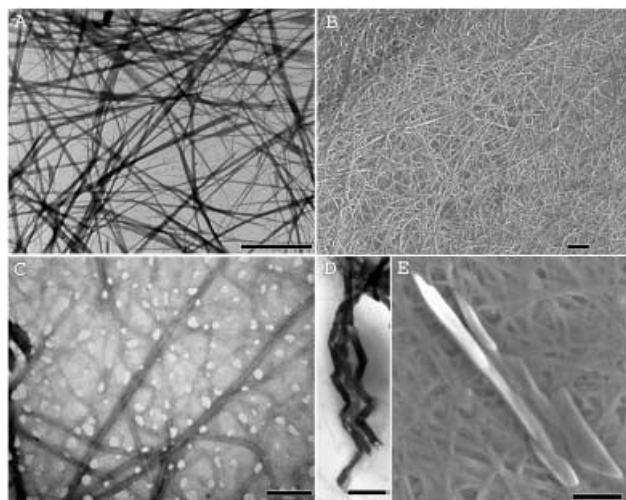


Abbildung 1. A) TEM-Aufnahme, Gel in CHCl_3 , 0,78 Gew.-%, Pt-schattiert unter 45° , Balken entspricht 2 μm ; B) SEM-Aufnahme, Gel in Benzol/Chloroform 1:1, 0,71 Gew.-%, Balken entspricht 2 μm ; C) TEM-Aufnahme, Gel in Toluol/Chloroform 1:1, 0,74 Gew.-%, Balken entspricht 500 nm; D) TEM-Aufnahme, Gel in Benzol/Chloroform 1:3, 0,89 Gew.-%, Balken entspricht 500 nm; E) SEM-Aufnahme, Gel in Toluol/Chloroform 1:1, 0,74 Gew.-%, Pd/Au-Sputtering, Balken entspricht 500 nm.

Fasern weisen jedoch keinen Schatten auf, was auf Aggregathöhen jenseits der Auflösungsgrenze des TEM hinweist ($< 3\text{--}4\text{ nm}$). Die Breite der Fasern variiert von etwa 16 nm bis $> 200\text{ nm}$ und scheint unabhängig von der Faserlänge zu sein. Aufnahmen von gealterten Gelen (2 Wochen bei 4°C) zeigen identische Strukturen.

TEM-Aufnahmen der Gele von **4** in Mischungen von Benzol oder Toluol und Chloroform (unterschiedliche Konzentrationen und Mischungsverhältnisse) weisen die Existenz von langen Aggregaten mit Durchmessern von 80 bis 120 nm nach (Abbildung 1 C). An den Rändern dieser Strukturen wurde eine höhere Elektronenstreichdichte beobachtet, was auf eine Materialanhäufung dort hinweist; daher handelt es sich eher um Röhren als um bandartige Fasern. Diese Röhren erscheinen flach, was auf einen Lösungsmittelverlust aus ihrem Inneren aufgrund der Vakuumbedingungen bei der Elektronenmikroskopie zurückzuführen ist. Des Weiteren lassen sich röhrenförmige Aggregate zusammen mit aufgerollten flachen Fasern als Vorstufen von Röhren erkennen (Abbildung 1 D,E).

Temperaturabhängige CD-Experimente mit einem $4 \times 10^{-3}\text{ M}$ Gel von **4** in Chloroform zeigten einen thermoreversiblen CD-Effekt (Abbildung 2 a). Dieser Effekt war bei Temperaturen unterhalb von T_{gel} stark; durch Erwärmen geht er allmählich zurück und verschwindet bei Temperaturen um 50°C vollständig. Nach dem dritten Heizzyklus wechselte das Vorzeichen des kurzwelligen Übergangs bei 260 nm während des Kühlens von positiv nach negativ. Ein ähnlicher Vorzeichenwechsel in CD-Spektren ist von Azobenzol-funktionalisierten Cholesterinderivaten bekannt und wurde auf die Abkühlgeschwindigkeit der erwärmten Lösungen von Gelbildnermolekülen zurückgeführt.^[7]

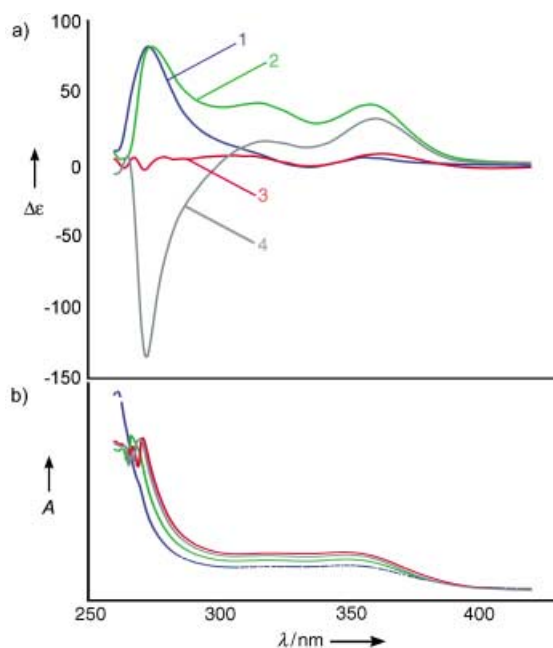


Abbildung 2. CD- (a) und UV/Vis-Spektren (b): 1) ursprünglich hergestelltes Gel bei 25°C ; 2) nach Kühlen aufgenommen bei 25°C ; 3) aufgenommen bei 50°C ; 4) nach drittem Erwärmen auf 55°C und Kühlen aufgenommen bei 25°C .

Die entsprechenden UV/Vis-Spektren (Abbildung 2 b) zeigten keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Die beobachteten Banden können der Aminocarben-Pentacarboxylchrom-Einheit wie folgt zugeordnet werden: 350 nm (Metall-Ligand-Charge-Transfer), 320 nm (Ligandenfeld-Übergang) und 270–260 nm (Ligand-Metall-Charge-Transfer).^[8] Auch wenn lineardichroistische Anteile nicht ausgeschlossen werden können, halten wir ihren Beitrag zum beobachteten Dichroismus für gering. Der Dichroismus könnte ein Anzeichen für die Bildung chiraler supramolekularer Strukturen aus den beobachteten Fasern sein, die bei höheren Temperaturen kollabieren.

Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Experimente von Gelen in CDCl_3 (0,7 Gew.-%), CD_2Cl_2 (0,8 Gew.-%) und einer Mischung aus $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ (1:1, 0,8 Gew.-%) zeigten eine starke Verbreiterung aller Signale bei Raumtemperatur, einschließlich des durch Spuren von undeutertem Lösungsmittel hervorgerufenen Signals. Eine Temperaturerhöhung bewirkte eine Verringerung der Halbwertsbreiten aller

Signale. Bei Temperaturen nahe der Siedepunkte der Lösungsmittel erschienen einige Signale der Alkylkette sowie das des undeutierten Lösungsmittels gut aufgelöst, alle anderen Signale blieben hingegen verbreitert. Auch wenn alle Proben unter Spinning-Bedingungen bei diesen Temperaturen als klare Lösungen erschienen, lässt dieses Verhalten vermuten, dass die Gelbildnermoleküle auch bei höheren Temperaturen aggregieren – allerdings, wie durch die freie Rotation innerhalb der Alkylkette angedeutet, in geringerem Maße.

IR-Spektren von Lösungen von **4** in Methanol zeigen die für Aminocarben-Pentacarbonylchrom-Komplexe mit lokaler C_{4v} -Symmetrie typischen Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 2053$ (A_1), 1968 (B_1) und 1930–1920 cm^{-1} ($A_1^2 + E$). IR-Spektren der Gele von **4** in Chloroform weisen zwei zusätzliche Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1889$ und 1878 cm^{-1} auf, während die anderen Banden zu $\tilde{\nu} = 2055$ (A_1) und 1976 cm^{-1} (B_1) verschoben sind; die breite Bande wird bei $\tilde{\nu} = 1926$ cm^{-1} scharf. Mit abnehmender Konzentration von **4** gehen die Gele zunächst in viskose Flüssigkeiten und dann in Lösungen über. Entsprechende IR-Spektren (Abbildung 3b) zeigen eine allmähliche Abnahme der Banden bei $\tilde{\nu} = 1889$ und 1878 cm^{-1} , während die übrigen Banden den in Lösung beobachteten Absorptionen immer ähnlicher werden. Gleiche Resultate wurden durch Erwärmen eines Gels auf 55 °C erhalten; durch Kühlen der Probe erscheinen die Banden bei $\tilde{\nu} = 1889$ und 1878 cm^{-1} erneut (Abbildung 3a). Des Weiteren verschwinden die Absorptionen der Wasserstoff-verbrückten OH- und/oder NH-Gruppen ($\tilde{\nu} = 3200\text{--}3500$ cm^{-1}) mit zunehmender Verdünnung oder Erwärmung.

Diese Beobachtungen spiegeln die molekularen Packungseffekte bei der Aggregation wider, die eine gehinderte

Rotation um die Metall-Carben-Bindung zur Folge hat und so die lokale C_{4v} -Symmetrie des Pentacarbonylchrom-Fragments reduziert. Offensichtlich kommt die Selbstorganisation von **4** über Wasserstoffbrücken unter Beteiligung der Hydroxygruppen und der Aminofunktion zustande, wofür das Verschwinden der entsprechenden Banden bei der Auflösung der Gele spricht. Zudem kann das Auftreten der niederenergetischen Banden bei $\tilde{\nu} = 1889$ und 1878 cm^{-1} , die durch Verdünnung an Intensität verlieren, durch Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken erklärt werden, an denen ein oder mehrere Carbonylliganden im Gelzustand beteiligt sind.^[9]

Damit erweist sich der Aminocarbenchrom-Komplex **4** als ein effizienter Gelbildner für typische chlorierte und aromatische Lösungsmittel und deren Mischungen. Sein Aggregationsverhalten hängt von dem verwendeten Lösungsmittel(gemisch) und von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Er ist zudem der erste metallorganische niedermolekulare Gelbildner mit einer direkten Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung; diese Funktionalisierung erscheint uns für die supramolekulare Katalyse, für die sich eine Palette katalytisch aktiver – insbesondere später – Übergangsmetallzentren anbietet, von Bedeutung. Weitere Untersuchungen zielen auf ein besseres Verständnis der Selbstorganisation und die Bildung von chiralen Makrostrukturen, die aus einer chiralen Induktion durch eine Kohlenhydrat-Kopfgruppe hervorgehen können.

Experimentelles

Alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Argon und in trockenen Reaktionsgefäßen ausgeführt. Alle Lösungsmittel wurden destilliert, getrocknet und unter Argon über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Als stationäre Phase bei der Säulenchromatographie diente Kieselgel (0.063–0.200 mm), das vor Verwendung im Vakuum entgast und unter Argon aufbewahrt wurde. Für die Herstellung der Gelproben wurden die Lösungsmittel (Qualität p.a.) durch „freeze, pump, and thaw“ mit Argon gesättigt und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Etwa 8 mg von **4** wurden in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox in ein Probengefäß mit Schraubverschluss abgefüllt, in das das Lösungsmittel(gemisch) mit einer Spritze injiziert wurde. Die exakte Konzentration wurde durch Differenzwägung ermittelt. **4** wurde durch Erwärmen in einem Ölbad (75 °C) oder mit einer Heizpistole unter Schütteln gelöst. Anschließend wurden die Lösungen schnell in einem Wasserbad bei 5 °C oder langsam mit 1 °C pro Minute in einem anfangs 60 °C heißem Wasserbad gekühlt. Die Proben für SEM und TEM wurden bei Raumtemperatur abgekühlt.

Für die Bestimmung von $T_{\text{gel}}^{[6]}$ wurde eine Glaskugel (Radius 1.5 mm, Gewicht 36 mg) auf die Geloberfläche gelegt und die Probe mit 0.3 °C pro Minute erwärmt. Sobald die Kugel in die Oberfläche eintauchte, wurde die Temperatur als T_{gel} bestimmt.

Die TEM- und SEM-Experimente wurden an JEOL-JEM-1010- bzw. JEOL-JSM-6330F-Mikroskopen ausgeführt; alle Abbildungen wurden digital erstellt. Die Proben wurden auf Kohlenstoff-beschichteten Kupfernetzen (mesh 200 oder 150) durch kurzes Auflegen auf die Geloberfläche hergestellt. Dafür wurde das Gel zuvor durch hartes Aufklopfen teilweise zerstört, um einen „Abdruck“ aus dem inneren Volumen des Gels zu gewährleisten. Diese Arbeiten wurden in einer Handschuhbox unter Argon ausgeführt.

Die NMR-Experimente wurden an einem Bruker DRX500 ausgeführt. Dazu wurden die Gele direkt in NMR-Röhrchen unter Argon hergestellt. Die CD-Experimente wurden an einem Spektropolari-

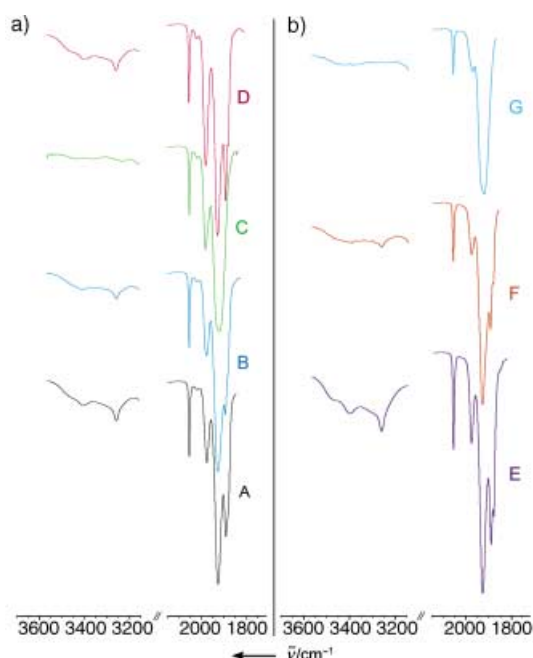


Abbildung 3. IR-Spektren eines Gels in CHCl_3 : a) 1.0 Gew.-% und A: 25 °C, B: 40 °C, C: 55 °C, D: 25 °C (von 55 °C gekühlt); b) bei 25 °C und E: 1.0 Gew.-%, F: 0.4 Gew.-% (viskose Flüssigkeit), G: 0.2 Gew.-% (Lösung).

meter Jasco J-720 durchgeführt. Dazu wurde das Gel mit einer Spritze in eine temperierbare 0.2 mm Quarzküvette überführt. Synthese von **4**: In einem Schlenk-Rohr wurde **3** (2.56 g, 4.29 mmol) in einer Mischung aus Methanol (20 mL) und Dichlormethan (20 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *n*-Octylamin (0.71 mL, 4.3 mmol) wurde in Dichlormethan gelöst und mit einer Spritze zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 0.5 h gerührt und langsam auf -40°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde der größte Teil des Dichlormethans im Vakuum entfernt. Anschließend wurde eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Methanol (50 mL) zugegeben und das Kühlbad entfernt. Nachdem 6 h gerührt und die überschüssige Ammoniak-Methanol-Lösung im Vakuum entfernt worden war, erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des resultierenden braunen Öls (Kieselgel, Dichlormethan, Wechsel auf Dichlormethan/Methanol 8:1, -5°C), die **4** in Form eines gelben Feststoffs (1.04 g, 2.16 mmol, 50 %) lieferte. Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{CrNO}_{10}$: C 47.21, H 6.05, N 2.90; gef.: C 47.32, H 6.23, N 2.89; ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz): $\delta = 5.07$ (s, 1 H), 4.56 (s, 1 H), 3.81 (m, 1 H), 3.92 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 2 H), 3.79 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.9$, 3.0 Hz, 1 H), 3.71 (m, 1 H), 3.65 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.9$, 5.8 Hz, 1 H), 1.79 (p, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 2 H), 1.47 (m, 2 H), 1.42–1.28 (m, 8 H), 0.92 ppm (t, 3 H); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz): $\delta = 264.59$, 223.98, 219.52, 87.82, 76.61, 73.05, 68.89, 64.71, 53.71, 32.92, 30.38, 30.35, 30.23, 27.74, 23.68, 14.41 ppm; FAB-MS: m/z : 371 [$M^+ - 4\text{CO}$].

Eingegangen am 7. Februar 2003 [Z51134]

Stichwörter: Amphiphile · Carbenliganden · Chromkomplexe · Gele · Kohlenhydrate

- [1] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; b) D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1237–1247.
- [2] a) B. Pfannemüller, W. Welte, *Chem. Phys. Lipids* **1985**, *37*, 227–240; b) J. H. Fuhrhop, P. Schnieder, E. Boekema, W. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2861–2867; c) J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565–1582; d) D. A. Frankel, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10057–10069.
- [3] R. J. H. Hafkamp, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 412–426.
- [4] a) K. H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, K. Peseke, R. Meisel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2023–2025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1856–1858; b) K. H. Dötz, C. Jäkel, W.-C. Haase, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 119–132.
- [5] E. Moser, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 275–282.
- [6] A. Takahashi, M. Sakai, T. Kato, *Polym. J.* **1980**, *12*, 335–341.
- [7] K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto, K. Ueda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6664–6676.
- [8] A. Hafner, L. S. Hegedus, G. deWeck, B. Hawkins, K. H. Dötz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8413–8421.
- [9] Wasserstoffbrücken zu Carbonylliganden sind in Kristallen einiger weniger Verbindungen röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen worden: D. Braga, F. Grepioni, P. Sabatino, G. R. Desiraju, *Organometallics* **1994**, *13*, 3532–3543; die Koordination von Lewis-Säuren an das Sauerstoffatom von Carbonylliganden ist bekannt, und die daraus resultierenden Bandenverschiebungen in IR-Spektren können, unter Beachtung der hier schwächeren Wechselwirkung, mit unseren Beobachtungen in Einklang gebracht werden: D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 259–271.