

Käfigverbindungen

Gezielte Synthese eines Koordinationskäfigs mit der äußeren Gestalt einer trigonalen Bipyramide, konstruiert aus 33 Bauteilen***Iris M. Müller* und Daniela Möller*

Das rasch wachsende Gebiet der supramolekularen Chemie kann anhand der gebildeten Produkte in zwei Klassen unterteilt werden: Zum einen entstehen Polymere, die mittlerweile wegen ihrer möglichen Anwendung als neuartige Materialien, in der heterogenen Katalyse und als Ionentauscher recht gut erforscht sind.^[1] Zum anderen ist die gezielte Synthese von Käfigmolekülen nach dem Baukastenprinzip möglich;^[2] hier werden Stöchiometrie und Symmetrieelemente der Produkte bereits durch die molekularen Ausgangsverbindungen festgelegt. In den meisten nach dieser Methode gebildeten Käfigen bestehen die Ecken aus den eingesetzten Metallen, die durch doppelt verbrückende Liganden verknüpft sind.^[2–6] Über den Gebrauch von Bausteinen, die die Flächen des angestrebten Käfigs besetzen, wird deutlich seltener berichtet. Durch die Verwendung von dreieckigen Untereinheiten wurden bereits tetraedrische, oktaedrische und adamantanartige Käfige hergestellt.^[2–6] Die Synthese von Käfigen mit Dreiecksflächen und niedrigerer Symmetrie wird

[*] Dr. I. M. Müller, Dipl.-Chem. D. Möller
Lehrstuhl für Analytische Chemie
NC 4/27
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4420
E-mail: iris.m.mueller@rub.de

[**] Wir danken Heike Schucht (Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim) für die Sammlung der Daten von **1** und **2**.



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

erst seit den letzten Jahren beschrieben.^[6–10] Hier stellen wir die gezielte Synthese eines Koordinationskäfigs mit der äußeren Gestalt einer trigonalen Bipyramide vor. Die Charakterisierung einer Zwischenstufe liefert Einblicke in einen möglichen Reaktionsmechanismus.

Bisher konnte nach unserem Wissen noch keine trigonale Bipyramide aufgebaut werden, in der fünf Metallzentren in den Eckpositionen durch neun doppelt verbrückende Liganden verknüpft sind (M_5L_9). Als mögliche Ursache dafür können die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der Metallzentren angesehen werden: Die äquatorialen Metallzentren benötigen vier freie Koordinationsstellen, die axialen nur drei (Abbildung 1a). Es wurden allerdings einige ähnli-

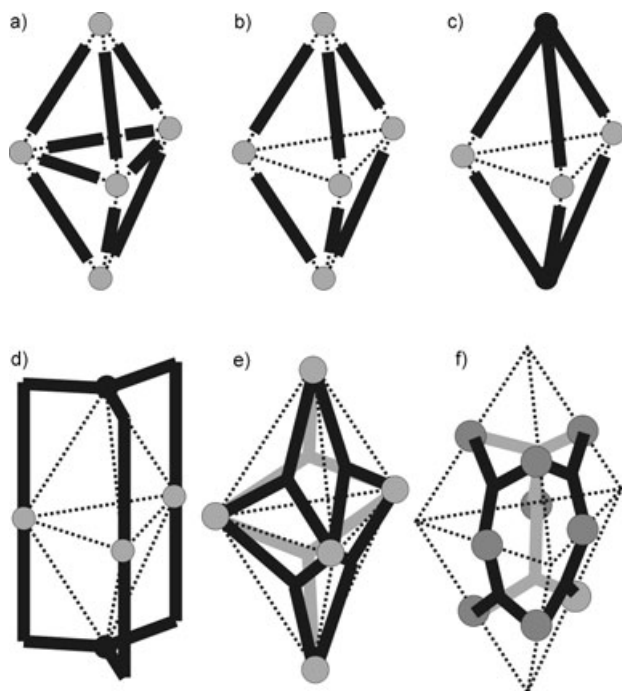


Abbildung 1. Schematische Darstellung verschiedener trigonal-bipyramidalen (tbp) Käfige und ein verwandter prismatischer Käfig mit unterschiedlichen Topologien; a) M_5L_9 , b) M_5L_6 , c) M_3L_2 (tbp), d) M_3L_2 (prismatisch), e) M_5L_6 , f) M_3L_6 .

che Systeme beschrieben, in denen die äquatorialen Kanten nicht durch Liganden besetzt sind, was zur Bildung von Käfigen mit M_5L_6 -Topologie führt (Abbildung 1b).^[7] Zwei verwandte Systeme sind in Abbildung 1c und d dargestellt, bei denen drei Metallzentren (grau) von zwei Liganden mit dreizähliger Symmetrie koordiniert werden. Je nach den strukturellen Vorgaben des Zentralatoms oder der zentralen Atomgruppe (in der Regel ein Phenylring) der Liganden wird so eine trigonale Bipyramide oder ein trigonales Prisma gebildet. Über beide Formen wurde bereits einige Male berichtet.^[8,9] Die Verwendung von dreieckigen Untereinheiten eröffnet zwei weitere Zugänge zur Herstellung einer trigonalen Bipyramide (Abbildung 1e, f). Auch die M_5L_6 -Systeme der Variante (e) erfordern unterschiedliche Koordinationsumgebungen der Metallzentren und wurden bisher nicht beobachtet. Käfige mit C_3 -symmetrischen Liganden auf

den Flächen und Metallzentren auf den Kanten wurden erst zweimal beschrieben: In beiden Fällen sind ein bis zwei Metalle pro Kante zu finden, was zum Aufbau von trigonal-bipyramidalen Kapseln der Zusammensetzung $M_{18}L_6$ bzw. $M_{15}L_6$ führt, die damit aus 24 bzw. 21 Bausteinen zusammengesetzt sind.^[10]

Wir haben das letztgenannte Syntheseprinzip zur Konstruktion größerer Käfige aus noch mehr Baueinheiten angewendet, doch statt der Verwendung von Metallzentren als Kanten haben wir zusätzlich einen zweiten, verbrückenden Liganden genutzt. Eine äquatoriale Ecke in der angestrebten trigonalen Bipyramide ist ähnlich einer Ecke in einem bereits von uns beschriebenen Oktaeder, der aus Tris(2-hydroxybenzyl)triaminoguanidiniumchlorid ($[H_6L]Cl$) und Natrium-5,5-diethylbarbiturat (NaHbar) als Liganden mit drei- bzw. zweizähliger Symmetrie aufgebaut wurde (Abbildung 2).^[5] Dies wirft nun die Frage auf, wie man die

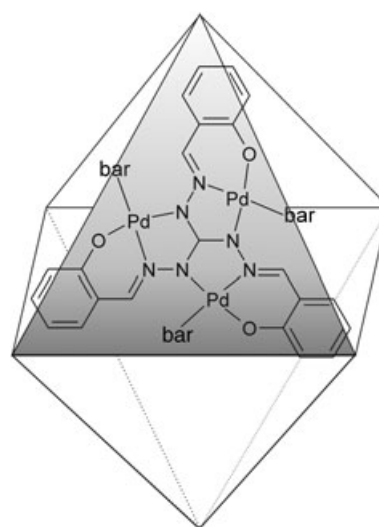


Abbildung 2. Schematische Darstellung des oktaedrischen Käfigs $[(Pd_3L)_8(\mu\text{-bar})_{12}]^{16-}$.

Bildung eines derartigen, höher symmetrischen Käfigs vermeiden kann. Die Oktaederecken sind mit $H\cdots H$ -Abständen von 2.5(2) Å dicht abgeschlossen,^[5] daher sollte die Substitution von H gegen das sterisch anspruchsvollere Br die Bildung eines oktaedrischen Käfigs verhindern können. Entsprechend brachten wir Tris(5-brom-2-hydroxybenzyl)triaminoguanidiniumchlorid ($[H_6Br_3L]Cl$)^[11] mit $PdCl_2$ und NaHbar unter vergleichbaren Bedingungen zur Reaktion. Dabei werden dunkelrote Kristallplättchen der Zusammensetzung $(Et_3NH)_6(Et_4N)_6[(Pd_3(Br_3L))_6(\mu\text{-bar})_9]$, **1**, gebildet; das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 3 gezeigt.^[12] Wie erwartet handelt es sich um eine trigonale Bipyramide $[(Pd_3(Br_3L))_6(\mu\text{-bar})_9]^{12-}$, zusammengesetzt aus 33 Bausteinen. Sechs $\{Br_3L\}^{5-}$ -Einheiten besetzen die Flächen und koordinieren jeweils als dreizählige Liganden drei Pd^{2+} -Zentren. Die verbleibende Koordinationsstelle an den quadratisch-planaren Metallzentren wird durch Barbiturat-Dianionen besetzt, die so zwei benachbarte Dreiecksflächen verbrücken.

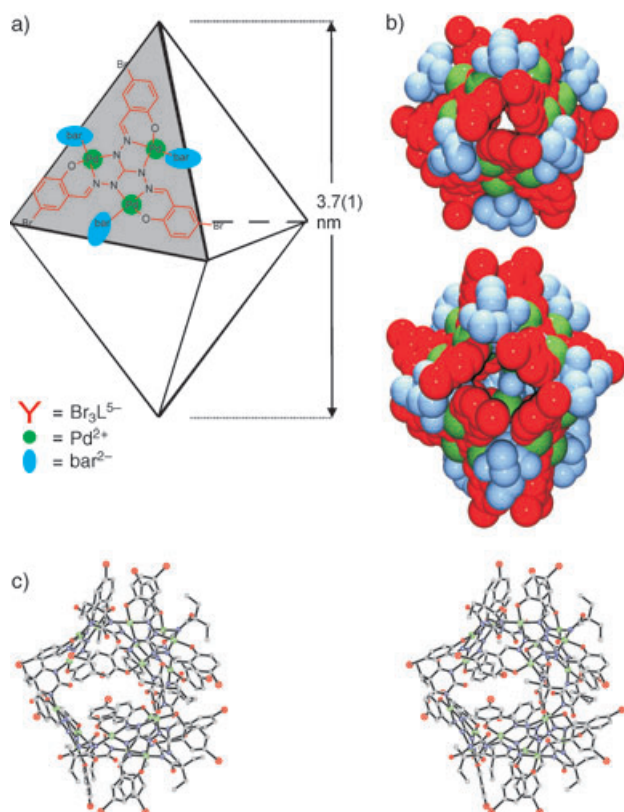


Abbildung 3. Molekülstruktur von **1**; a) schematische Darstellung, b) Kugelmodelle, c) stereographische Darstellung (Protonen und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Der Einfluss der Bromatome kann besonders deutlich an den Ecken gesehen werden: An den axialen Ecken sind alle $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Abstände gleich und betragen 6,20(8)–6,24(8) Å, während die äquatorialen Ecken mit $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Abständen von 5,15(8)–12,4(2) Å weiter geöffnet sind. Die Koordination führt nicht zu signifikanten Veränderungen der Bindungslängen und -winkel in beiden Liganden (Tabellen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen). Das Käfiganion **1** ist chiral, alle Liganden zeigen dieselbe Schraubenrichtung der zentralen CN_6 -Einheit. Erwartungsgemäß liegen beide Enantiomere in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ vor. **1** ist zwölfmal negativ geladen, fünf fehlgeordnete Gegenionen ($4\text{Et}_3\text{NH}^+$, $1\text{Et}_4\text{N}^+$) können im Innern des Käfigs lokalisiert werden. Die Größe des Innenvolumens kann zu ca. 1600 Å^3 abgeschätzt werden, was ausreichend Platz für zusätzlich etwa 30 Wassermoleküle lässt. Außerhalb des Käfigs ist ein Volumen von ca. 4500 Å^3 (oder ca. $36000\text{ Å}^3/46\%$ der gesamten Elementarzelle) durch die verbleibenden sieben Kationen ($2\text{Et}_3\text{NH}^+$, $5\text{Et}_4\text{N}^+$) und etwa 110 fehlgeordnete Wassermoleküle besetzt.

Interessanterweise wird zusätzlich zu den roten Plättchen von **1** auch immer die Bildung von roten Prismen der Zusammensetzung $(\text{Et}_3\text{NH})_4(\text{Et}_4\text{N})_4[\{\text{Pd}_3(\text{Br}_3\text{L})\}_4(\mu\text{-bar})_4(\text{Hbar})_4]$, **2**, beobachtet. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 4 dargestellt.^[13] Diese Verbindung kann man als tetraedrischen Koordinationskäfig auffassen, in dem die Bodenplatte nur an eine Nachbarfläche statt an alle drei Nachbarflächen gebunden ist. Jede Fläche wird durch

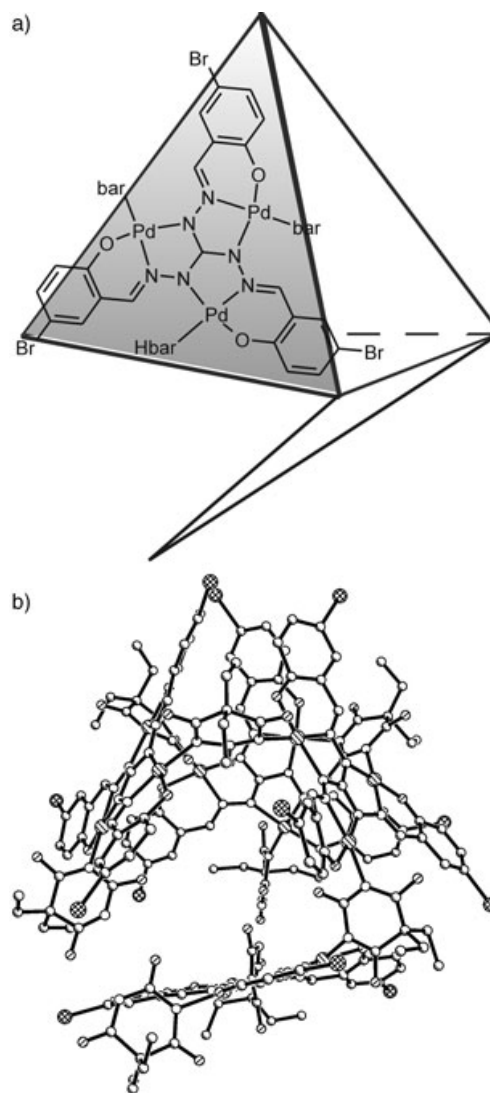


Abbildung 4. Molekülstruktur von **2**; a) schematische Darstellung, b) Kristallstruktur (Protonen und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

eine dreieckige $\{\text{Pd}_3(\text{Br}_3\text{L})\}^+$ -Einheit gebildet. Die drei Flächen, die die Tetraederspitze bilden, sind durch bar^{2-} -Liganden miteinander verbunden, und auch die vierte Fläche ist an einer Seite durch ein verbrückendes Barbiturat angeknüpft. Auf diese Weise sind vier Pd^{2+} -Zentren nicht an der Verbrückung beteiligt und binden stattdessen an einen Hbar^- -Coliganden. Dadurch ist die Bodenfläche nicht flexibel, sondern durch starke Wasserstoffbrücken zwischen dem protonierten Stickstoffatom eines Hydrogenbarbiturats und dem Carbonyl-Sauerstoffatom eines benachbarten Hbar^- fixiert ($d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,88(8)\text{ Å}$). Das Innenvolumen des chiralen Käfigs beträgt ca. 800 Å^3 und ist durch drei Et_4N^+ -Gegenionen besetzt. Außerhalb des chiralen Käfigs ist ein Volumen von ca. 2100 Å^3 (oder ca. $4200\text{ Å}^3/31\%$ für die ganze, zentrosymmetrische Elementarzelle) durch weitere fünf Gegenionen ($1\text{Et}_4\text{N}^+$ und $4\text{Et}_3\text{NH}^+$) und etwa 40 fehlgeordnete Wassermoleküle besetzt. Alle Bindungslängen und -winkel in **2** entsprechen den Erwartungen, und es wird

keine signifikante Verzerrung beobachtet (Tabellen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen).

Käfig **2** kann aber auch als eine zu $\frac{2}{3}$ aufgebaute trigonale Bipyramide aufgefasst werden. Lediglich zwei Dreiecksflächen fehlen, alle erforderlichen Barbiturate sind bereits vorhanden. Zusammen mit vorherigen Ergebnissen liefert die Struktur von **2** einen Einblick in den möglichen Entstehungsmechanismus für derartige Koordinationskäfige: Im ersten Schritt koordiniert der deprotonierte Ligand drei quadratisch-planare Metallzentren, die verbleibende freie Koordinationsstelle wird durch Hbar^- besetzt, was zur Bildung eines zweifach negativ geladenen $\{\text{M}_3(\text{Br}_3\text{L})\}^{2-}$ -Bausteins führt (Abbildung 5a). Dieses Fragment wurde bereits

für $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ isoliert und charakterisiert.^[11] Derartige Bausteine können dann miteinander unter Abspaltung von H_2bar reagieren; vergleichbare Reaktionen konnten bereits unter ESI-Bedingungen ebenfalls für $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ beobachtet werden (Abbildung 5b).^[11] Sobald drei Einheiten verknüpft sind, kann eine offene trigonale Pyramide oder, wenn bereits vier Einheiten zusammengelagert sind, der offene Tetraeder **2** gebildet werden, beides unter Verlust eines weiteren H_2bar -Moleküls (Abbildung 5c). Die schrittweise Einführung weiterer Dreiecksflächen führt so zur Bildung der trigonalen Bipyramide **1**.

Wir konnten zeigen, dass unter Anwendung des Baukastenprinzips die gezielte Synthese des Koordinationskäfigs **1** mit der niedrigen Symmetrie und äußeren Gestalt einer trigonalen Bipyramide möglich ist. Die Kristallisation des weiteren Käfigs **2** lässt zusammen mit vorherigen Ergebnissen Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu.

Experimentelles

Tris(5-brom-2-hydroxybenzyl)triaminoguanidiniumchlorid wurde nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.^[11] Natrium-5,5-diethylbarbiturat wurde käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1 und **2**: PdCl_2 (48.6 mg, 0.274 mmol) und Et_4NCl (42.5 mg, 0.256 mmol) wurden in Acetonitril (4 mL) aufgenommen und mit Lösungen von Tris(5-brom-2-hydroxybenzyl)triaminoguanidiniumchlorid (64.7 mg, 0.0938 mmol) und Natrium-5,5-diethylbarbiturat (27.6 mg, 0.134 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril und Wasser (10:1, jeweils 2 mL) versetzt. Anschließend wurde Triethylamin (1 mL) langsam in die Reaktionsmischung eindiffundiert. Nach wenigen Wochen bildeten sich dunkelrote Plättchen von **1** und rote Prismen von **2**. Beide Verbindungen wurden manuell unter dem Mikroskop voneinander getrennt, was zu den relativ niedrigen Ausbeuten von 30.8 mg (3.5×10^{-3} mmol, 23.5 % bezogen auf NaHbar) für **1** und 40.9 mg (6.5×10^{-3} mmol, 38.8 % bezogen auf NaHbar) für **2** führte. Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{288}\text{H}_{378}\text{N}_{66}\text{O}_{45}\text{Br}_{18}\text{Pd}_{18} \cdot 140\text{H}_2\text{O}$, **1** (11360.47): C 30.45, H 5.84, N 8.14, Pd 16.86, gef.: C 30.26, H 4.99, N 8.08, Pd 17.01. Elementaranalyse [%]: ber. für $\text{C}_{208}\text{H}_{276}\text{N}_{48}\text{O}_{36}\text{Br}_{12}\text{Pd}_{12} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, **2** (6801.07): C 36.73, H 4.98, N 9.89, Pd 18.78, gef.: C 36.83, H 4.16, N 10.02, Pd 18.45.

Röntgenstrukturanalysen: Die Intensitätsdaten wurden für **1** auf einem Nonius Kappa CCD (MoK_α -Drehanode), für **2** auf einem Siemens SMART CCD (CuK_α -Drehanode) gemessen, jeweils unter Verwendung eines ω -Scans. Alle Daten wurden auf Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. **1** und **2** wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[14] und unter Verwendung der kleinsten Fehler-Quadrat-Summe verfeinert (SHELXL-97).^[15] Alle Protonen wurden an den entsprechenden geometrisch berechneten Positionen platziert. Wegen der großen Zahl fehlgeordneter Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle außerhalb der Käfige und des daraus resultierenden schlechten Reflex/Parameter-Verhältnisses wurden die Daten auf den von diesen ausgeübten Einfluss korrigiert (Programm Squeeze im Programmpaket Platon).^[16] CCDC 258971–258972 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 22. Dezember 2004

Online veröffentlicht am 7. April 2005

Stichwörter: Brückenliganden · Festkörperstrukturen · Käfigverbindungen · Palladium · Selbstorganisation

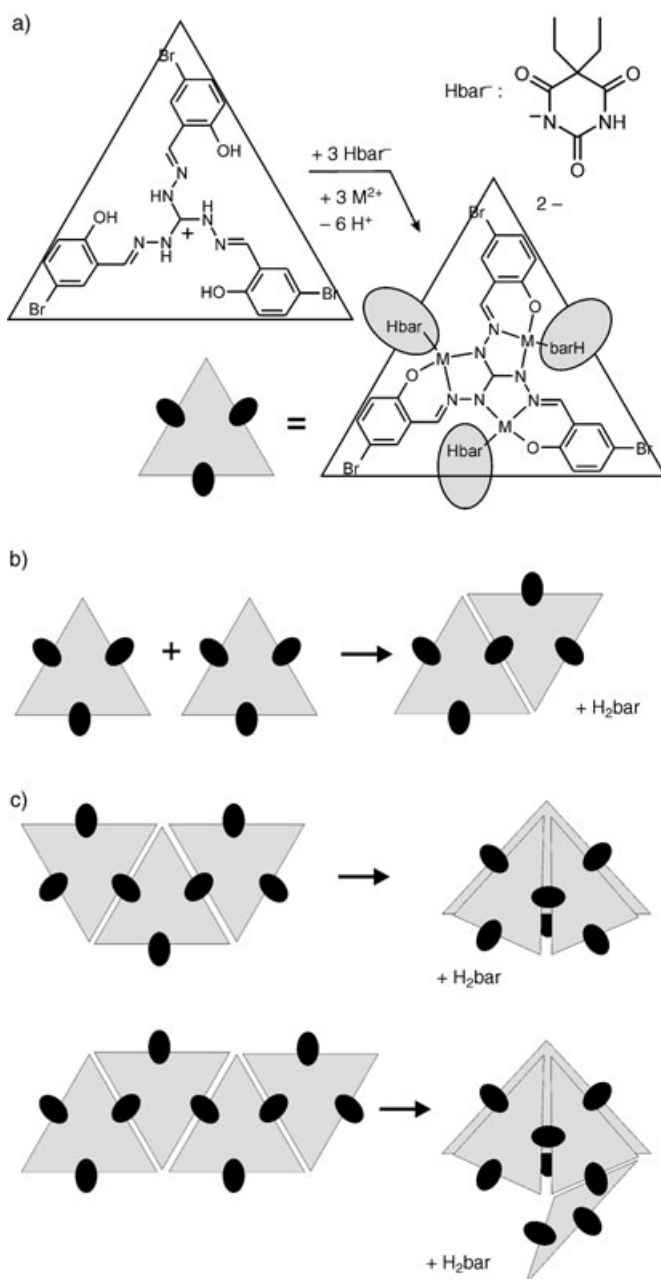


Abbildung 5. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung der Koordinationskäfige **1** und **2**.

- [1] Neue Übersichtsartikel: a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; b) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781; c) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629; d) S. R. Batten, *CrystEngComm* **2001**, *1*, 1; e) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3052; f) R. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3735.
- [2] Neue Übersichtsartikel: a) R. W. Saalfrank, B. Demleitner, H. Glaser, H. Maid, S. Reihs, W. Bauer, M. Maluenga, F. Hampel, M. Teichert, H. Krautscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 822; b) G. F. Swieger, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 91; c) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.
- [3] Chirale Käfige: T. D. Hamilton, L. R. MacGillivray, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 419.
- [4] a) I. M. Müller, D. Möller, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 480; b) I. M. Müller, R. Robson, F. Separovic, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4385.
- [5] I. M. Müller, S. Spillmann, H. Franck, R. Pietschnig, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2207.
- [6] a) R. W. Saalfrank, H. Glaser, B. Demleitner, F. Hampel, M. M. Chowdhry, V. Schünemann, A. X. Trautwein, G. B. M. Vaughan, R. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 493; b) D. W. Johnson, J. Xu, R. W. Saalfrank, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2882.
- [7] Neueste Veröffentlichungen: a) X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2752; b) X. Sun, D. W. Johnson, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4504; c) C. J. Matthews, L. K. Thompson, S. R. Parsons, Z. Xu, D. O. Miller, S. L. Heath, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4448.
- [8] Neueste Veröffentlichungen: a) P. S. Mukherjee, N. Das, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3526; b) Y. K. Kryshenko, S. R. Seidel, D. C. Muddiman, A. I. Nepomuceno, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9647; c) C. J. Kuehl, Y. K. Kryshenko, U. Radhakrishnan, S. R. Seidel, S. D. Huang, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4932.
- [9] Neueste Veröffentlichungen: a) C. J. Kuehl, T. Yamamoto, S. R. Seidel, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 913; b) C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, F. Lissner, B.-S. Kang, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3371.
- [10] a) K. Umemoto, H. Tsukui, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2620; b) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, *398*, 794.
- [11] I. M. Müller, D. Möller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 257.
- [12] Kristallographische Daten für **1**: $0.09 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$, monoklin, $C2/c$, $a = 79.90(2)$, $b = 27.828(6)$, $c = 36.148(7) \text{ Å}$, $\beta = 102.28(3)^\circ$, $V = 78534(27) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.495 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 46.04^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 100 \text{ K}$, 212 440 gemessene Reflexe, 51 676 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1123$), 24 895 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 2.70 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}} = 0.497$, $T_{\text{max}} = 0.785$, 2354 Parameter, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.112$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.283$, max./min. Restelektronendichte $2.33/-1.31 \text{ e Å}^{-3}$.
- [13] Kristallographische Daten für **2**: $0.10 \times 0.10 \times 0.15 \text{ mm}^3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 20.224(1)$, $b = 21.536(1)$, $c = 35.090(2) \text{ Å}$, $\alpha = 90.074(3)$, $\beta = 99.291(3)$, $\gamma = 114.542(3)^\circ$, $V = 13 680(2) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.519 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 135.40^\circ$, $\lambda = 1.54178 \text{ Å}$, $T = 100 \text{ K}$, 72 857 gemessene Reflexe, 36 554 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1028$), 16 311 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 8.803 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min}} = 0.236$, $T_{\text{max}} = 0.416$, 1697 Parameter, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.1188$, $wR_2(\text{alle Daten}) = 0.3258$, max./min. Restelektronendichte $2.84/-2.24 \text{ e Å}^{-3}$.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.