

Ein luftstabiler metallorganischer niedermolekularer Gelbildner: Synthese, Aggregation und katalytische Anwendung eines Palladium-Pinzettenkomplexes**

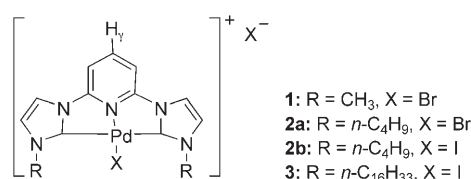
Tao Tu,* Wilfried Assenmacher, Herwig Peterlik, Ralf Weisbarth, Martin Nieger und Karl Heinz Dötz*

Professor Fritz Vögtle gewidmet

Von einfachen, niedermolekularen Verbindungen abgeleitete Gele weisen interessante physikalische Eigenschaften auf, die zu einer Reihe von Anwendungsmöglichkeiten führen. Organo- und Hydrogelbildner können durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken, durch π -Stapelung oder durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen schon in geringsten Konzentrationen organische Flüssigkeiten oder Wasser immobilisieren und quellfähige Materialien bilden.^[1–3] Die strukturellen Voraussetzungen für niedermolekulare Gelbildner (LMMGs, low-molecular-mass gelators) sind nicht gut verstanden, ebenso wenig wie die Korrelation von Molekülstruktur und Gelbildungsvermögen. Metallorganische Verbindungen wurden bislang kaum auf ihre Verwendung als gelbildende weiche Materialien untersucht, trotz ihrer überragenden Rolle in der Synthese, Katalyse und Materialchemie;^[4] nur zwei Beispiele niedermolekularer metallorganischer Organogelbildner sind bisher bekannt: ein amphiphiler Zucker-Carben-Chrom-Komplex und ein Cholesterol-Titanocen-Komplex.^[5] Mit dem Ziel, robuste funktionelle Metallkomplexe für eine Anwendung als metallorganische Gelbildner zu erschließen, haben wir nun eine Reihe von Organopalladiumverbindungen untersucht, die sich bereits in der organischen Synthese bewährt haben. Wir berichten hier über einen luftstabilen metallorganischen Gelbildner auf Palladiumbasis, der verschiedene

organische Solventien geliert und eine C-C-Verknüpfung auch im Gelzustand katalysiert.

Die Palladium-CNC-Bis(imidazolyiden)-Pinzettenkomplexe **1** und **2a** (Schema 1) wurden als Katalysatoren für



Schema 1. Palladium-CNC-Bis(carben)-Pinzettenkomplexe.

Kreuzkupplungen beschrieben,^[6] ihre geringe Löslichkeit verhinderte jedoch eine breite Anwendung in der Katalyse.^[6a] Eine Substitution mit längeren Alkylketten verbessert die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und sollte zudem die Aggregation über intermolekulare Van-der-Waals-Wechselwirkungen begünstigen, die ihrerseits die Gelbildung unterstützen.^[2,7] Daher untersuchten wir modifizierte CNC-Pinzettenkomplexe des Typs **3** (Schema 1), die zwei C₁₆-Alkylsubstituenten tragen, als potenzielle niedermolekulare Gelbildner.

Pinzettenkomplexe wie **3** sind nach einer modifizierten modularen Synthese aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen in guten Ausbeuten leicht zugänglich.^[8] Beim Erhitzen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln unter Rückfluss und anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur bildet Komplex **3** innerhalb weniger Stunden thermoreversibel quellfähige Materialien. Die Ergebnisse typischer Gelbildungsexperimente mit 1 Gew.-% (w/v, 9.81 × 10^{−3} M) Gelbildner in einer Auswahl protischer und aprotischer Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit Methanol (MeOH), Essigsäure (HOAc) und Dichlorethan (DCE) wurden trübe Gele gebildet, während Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMA) und Tetrahydrofuran (THF) unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit durchscheinende oder transparente Gele lieferten. Der CNC-Komplex **3** ist luft- und feuchtigkeitsstabil, sodass sich ohne Schutzgastechnik langlebige Gele erhalten lassen. Bei einer höheren Gelbildnerkonzentration von 2 Gew.-% bilden auch Dichlormethan (DCM), Dioxan, Benzol, Toluol und Acetonitril (ACN) bei Raumtemperatur stabile Gele. Die Farbe der

[*] Dr. T. Tu, Prof. Dr. K. H. Dötz
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn
(Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-5813
E-Mail: tao.tu@uni-bonn.de
doetz@uni-bonn.de
Homepage: http://www.chemie.uni-bonn.de/oc/ak_do/

Dr. W. Assenmacher, Dr. R. Weisbarth, Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie
Universität Bonn (Deutschland)

Prof. Dr. H. Peterlik
Fakultät für Physik, Universität Wien
Boltzmanngasse 5, 1090 Wien (Österreich)

[**] T.T. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungstipendium. Diese Arbeit wurde von der DFG (SFB 624) gefördert. Wir danken Prof. Werner Mader und Prof. Johannes Beck für technische Unterstützung.

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

Tabelle 1: Gelbildungsvermögen des Komplexes **3** in verschiedenen Lösungsmitteln.^[a]

| Nr. | Lsgm. | Phase | Farbe | Geltyp | T_g [°C] ^[b] |
|-----|--------|-------------------|-----------|----------------|---------------------------|
| 1 | MeOH | G | gelb | trüb | 54 |
| 2 | HOAc | G | rot | trüb | 52 |
| 3 | DCM | N ^[c] | gelb | trüb | — ^[d] |
| 4 | DCE | G | hellgelb | trüb | 67 |
| 5 | DMSO | G | orangerot | transparent | 59 |
| 6 | DMF | G* | orangerot | transparent | 58 |
| 7 | DMA | G* | orangerot | transparent | 50 |
| 8 | THF | G | orange | durchscheinend | 55 |
| 9 | Dioxan | G* ^[c] | gelb | trüb | 53 ^[c] |
| 10 | Benzol | G* ^[c] | gelb | trüb | 50 ^[c] |
| 11 | Toluol | G* ^[c] | gelb | trüb | 51 ^[c] |
| 12 | ACN | PG ^[c] | gelb | trüb | — ^[d] |

[a] Konzentration des Gelbildners: 1 Gew.-%, G: Gelbildung bei Raumtemperatur; G*: Gelbildung nach Abkühlen auf 5 °C; PG: partielles Gel, N: Niederschlag. [b] Bestimmt durch Differentialkalorimetrie (DSC).^[9] [c] Gelbildung mit 2 Gew.-% Gelbildner bei Raumtemperatur. [d] T_g konnte durch DSC nicht genau ermittelt werden.

Gele vertieft sich mit zunehmender Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels.

Die Morphologien der erhaltenen Xerogele (nach Entfernen des jeweiligen Lösungsmittels) wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Eine Auswahl typischer Xerogel-Netzwerke zeigt, dass unterschiedliche Lösungsmittel mit deutlich unterschiedlichen Morphologien gelieren (Abbildung 1). Die aus MeOH, HOAc und DCE erhaltenen Xerogele liegen als größere Fasern vor, während DMF, DMSO, DMA und THF^[10] sehr dichte Netzwerke bilden.

Gele aus MeOH und DMA (Abbildung 1a und d) zeigen eine helicale Bandstruktur (*P* und *M*), was in Gelnetzwerken,

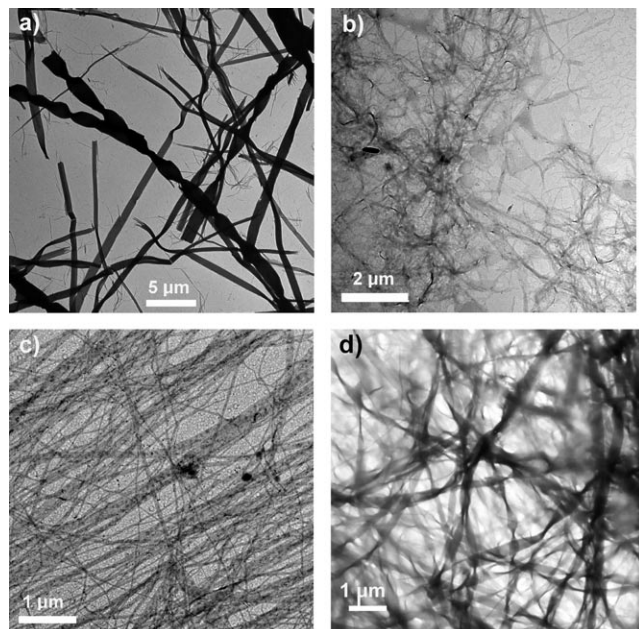


Abbildung 1. Ausgewählte TEM-Abbildungen von Gelen, gebildet mit dem Pinzettenkomplex **3** (1 Gew.-%). a) MeOH, b) DMSO, c) DMF, d) DMA.

die aus achiralen Verbindungen gebildet werden, selten beobachtet wird. Die Abmessungen der Einzelfasern hängen vom verwendeten Lösungsmittel ab; ihre Länge beträgt einige µm mit Ganghöhen von ca. 1280 nm (DMA) bzw. 2800 nm (MeOH) und ihre Breite ca. 320 nm (DMA) bzw. 1600 nm (MeOH). Die Fasern bestehen aus fest versponnenen dünneren Fasern von ca. 5 nm Durchmesser (MeOH). Kleinere helicale Bandstrukturen (von etwa 100 nm Dicke und einigen µm Länge mit einer Ganghöhe von ca. 500 nm) treten in den Gelnetzwerken aus Toluol und THF auf.^[10]

Die Gele aus DMF und DMSO bilden feinere und dichtere, ebenfalls langfasrige Netzwerke. Die Fasern aus DMF (einige µm lang und ca. 10 nm breit) sind relativ gerade und parallel angeordnet (Abbildung 1c), ganz im Unterschied zu dem sehr ungeordneten Fasernetzwerk, das aus DMSO erhalten wird (Abbildung 1b). Benzol, ACN und DCM lieferten gerade Bandstrukturen mit einer Länge von einigen µm und einer Breite von ca. 100 nm.^[10]

Die Gel-Sol-Übergangstemperaturen (T_g) der Gele in ausgewählten Lösungsmitteln wurden durch Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt (Tabelle 1).^[1,9] Die mit einer Gelbildnerkonzentration von 1 Gew.-% für MeOH, HOAc und DMSO erhaltenen T_g -Werte wurden mit der Methode der fallenden Kugel bestätigt.^[11] In den von Gel **3**/DMSO (2 Gew.-%) aufgenommenen Thermogrammen erkennt man gut strukturierte thermoreversible Sol-Gel-Übergänge mit unveränderten T_g - (63 °C) und Enthalpie-Werten ($\Delta H = 2 \text{ J g}^{-1}$).^[10] Bei allen untersuchten Gelen lag die Übergangstemperatur vom Gel zur Lösung ($T_{g/H}$) um mindestens 5 K über der von der Lösung zum Gel ($T_{g/C}$); eine solche Hysterese ist charakteristisch für Gele, die mit niedermolekularen Gelbildnern gebildet wurden.^[12] Um den Einfluss der Gelbildnerkonzentration auf die Sol-Gel-Übergangstemperatur (T_g) zu ermitteln, wurde eine Reihe von **3**/DMSO-Gele, die mit Gelbildnerkonzentrationen zwischen 0,2 und 3,0 Gew.-% erhalten wurden, mit DSC untersucht (Abbildung 2). Der Anstieg von $T_{g/H}$ und $T_{g/C}$ mit steigender Konzentration des Gelbildners **3** in DMSO belegt, dass die Stabilität des Gels mit der Gelbildnerkonzentration zunimmt.

Wir nehmen an, dass die guten Gelbildungseigenschaften des Carbenkomplexes **3** auf die Planarität des metallchelatisierenden Pinzettenliganden zurückzuführen sind, die eine

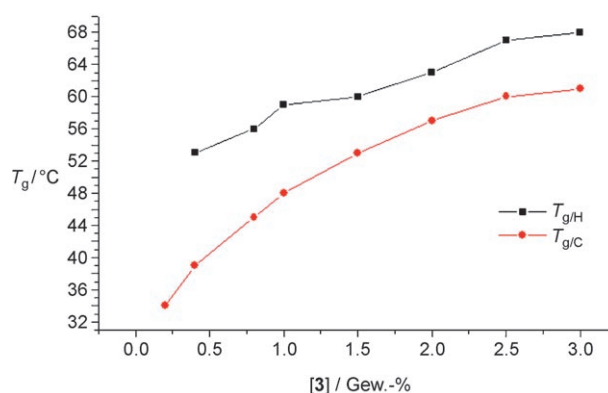


Abbildung 2. Sol-Gel-Übergangstemperaturen $T_{g/H}$ und $T_{g/C}$ für **3**/DMSO-Gele als Funktion der Gelbildnerkonzentration.

Aggregation zu intermolekularen π -Stapeln ermöglicht, die durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten und durch Metall-Metall-Wechselwirkungen möglicherweise noch verstärkt wird. Die Rolle der aromatischen π -Systeme beim Gelbildungsprozess haben wir durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie am Gel aus **3** und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (1 Gew.-%) untersucht (Abbildung 3). Im Gelzustand (25 °C) zeigen breite Absorptionssignale eine starke

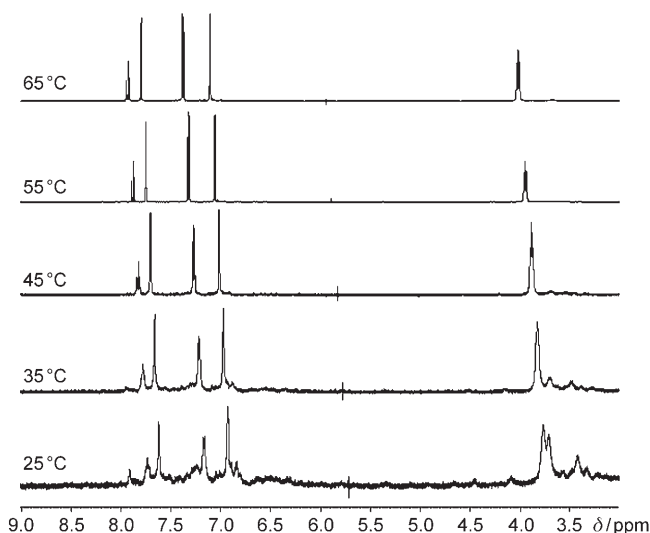


Abbildung 3. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (aromatische und NCH_2 -Alkyl-Region) des Gels **3**/[D_6]DMSO (1 Gew.-%).

Aggregation an. Beim Erwärmen auf 65 °C in Schritten von 10 K werden die bei 25 °C breiten Signale der heteroaromatischen und der NCH_2 -Wasserstoffatome kontinuierlich schmaler und nach tieferem Feld verschoben; beispielsweise verschiebt sich das Signal des γ -ständigen Wasserstoffatoms am Pyridinring über den Temperaturbereich von 40 K von $\delta = 7.73$ ppm nach 7.93 ppm. Der Effekt ist reversibel und beruht offenbar darauf, dass die π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gelbildners beim Erwärmen schwächer werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Moleküle des Gelbildners Solvensmoleküle koordinieren und auf diese Weise Solvate mit einem modifizierten Netzwerk bilden, das weitere Solvensmoleküle einschließen und so das Gel bilden kann.

Struktur und Abmessungen des Gelnetzwerks von **3**/DMSO wurden durch Röntgenbeugung untersucht (Abbildung 4).^[1,13] Das Diffraktogramm zeigt intensive Reflexe bei $2\theta = 6^\circ$ und 12° (L_{001} bzw. L_{002}), die einer Lamellarstruktur mit Abstand 15.2 Å zugeordnet werden, entsprechend dem Abstand zwischen den gestapelten Schichten des Komplexes. Der Reflex bei $2\theta = 23^\circ$ (d_{001}) zeigt einen Abstand von 3.9 Å an, den wir mit der π -Stapelung und den Pd...Pd-Wechselwirkungen korrelieren.

Ein plausibles Modell für die Aggregation des Gelbildners **3** kann basierend auf der Molekülstruktur des vereinfachten Butylderivats **2b**- CHCl_3 aufgestellt werden, die röntgenstrukturanalytisch gesichert ist (Abbildung 5). Dieser Komplex bildet parallele Blattstrukturen, die als Doppel-

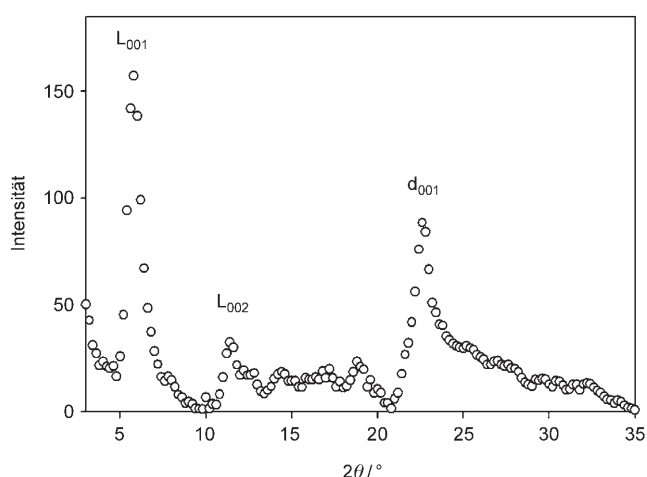


Abbildung 4. Röntgendiffraktogramm des Gels **3**/DMSO (3 Gew.-%) (nach Subtraktion des solvensbedingten Untergrunds).

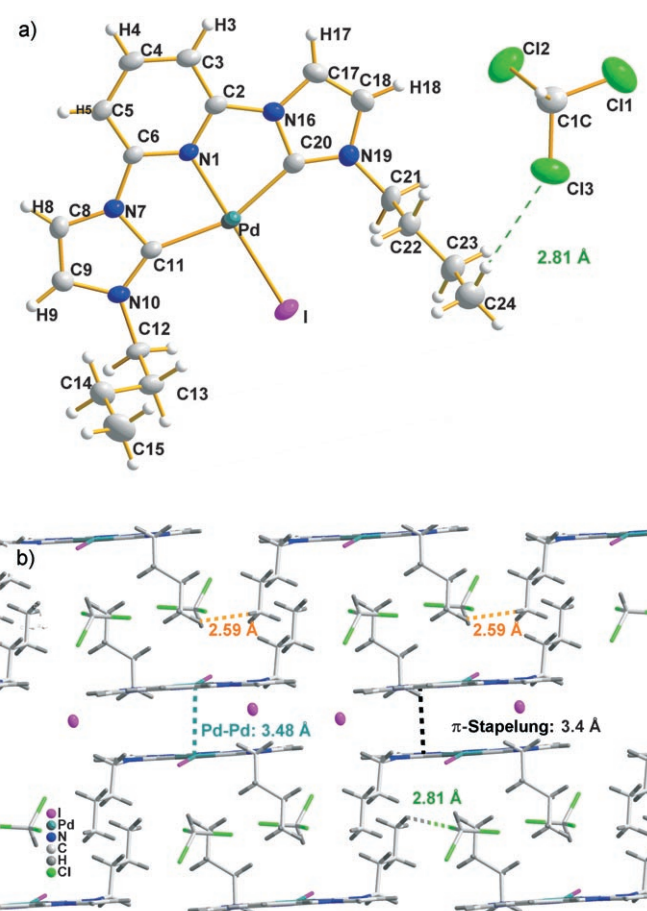


Abbildung 5. a) Molekülstruktur von **2b**- CHCl_3 im Festkörper. b) Blick entlang der *a*-Achse mit einem Ausschnitt einer verkürzten $2 \times 2 \times 2$ -Anordnung der Elementarzellen.

schichten angelegt sind, welche durch Wasserstoffbrücken zwischen Alkyl-Wasserstoffatomen und CHCl_3 -Gastmolekülen ($\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Abstand: 2.81 Å) sowie durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten mit kleinsten Abständen von 2.45 Å zusammengehalten werden.^[10] Die

Doppelschichten aggregieren infolge der π -Stapelung der Pinzettenliganden (Abstand der Ebenen: 3.4 Å) und der Pd-Pd-Wechselwirkungen (Abstand: 3.48 Å) und sind durch die I⁻-Gegenionen verbunden. Diese Abmessungen entsprechen ungefähr den aus einem Röntgenbeugungsexperiment am Gel **3**/DMSO gewonnenen Daten; im Kristall von **2b** sind jedoch die Abstände zwischen den gestapelten Schichten etwas kleiner. Dieses Aggregationsprinzip erinnert an das des nichtsolvatisierten Bromid-Komplexes **2a**.^[6] Wir schlagen vor, dass die Gelbildung von **3** über eine durch die langen Alkylketten begünstigte Einlagerung zusätzlicher Lösungsmittelmoleküle in die Doppelschicht verläuft, was mit den im Gelnetzwerk beobachteten Bandstrukturen einhergeht.

Oberhalb der Gel-Sol-Übergangstemperatur sind die Carbenkomplexe **2b** und **3** effiziente Katalysatoren für Kreuzkupplungen, z. B. für Suzuki-, Heck- und Sonogashira-Reaktionen.^[10] Die Katalysatoraktivität des Komplexes **3** ist mit der der bereits bekannten Komplexe **1** und **2a** vergleichbar,^[6] während Komplex **2b** sogar noch reaktiver ist. Basierend auf diesen Ergebnissen untersuchten wir die katalytische Aktivität von **3** im Gelzustand. Bisher wurden nur zwei Beispiele beschrieben, in denen Pd^{II}-Komplexe im Gelzustand in katalytischen Reaktionen eingesetzt wurden (im einen Fall als polymeres Gel). In beiden Fällen wurde die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd beschrieben, wobei die Reaktionen mit geringen Umsatzzahlen verliefen.^[14]

Angesichts der Übergangstemperaturen T_g der Gele mit **3** können Katalysen bis zu 50 °C im Gelzustand untersucht werden. Als Modellreaktion untersuchten wir die doppelte Michael-Addition von α -Cyanessigsäureethylester an Methylvinylketon, die durch NCN- und PCP-Pinzettenkomplexe des Palladiums katalysiert wird.^[15,16] Als Katalysatoren verwendeten wir die strukturstabilen und leicht handhabbaren Gele **3**/DMF und **3**/DMSO (4 Gew.-%), die in situ eingesetzt wurden. Die Reaktionsmischung wurde sehr langsam gerührt, um eine mechanische Zerstörung des Gelnetzwerks zu verhindern (Experimente 2 und 3 in Tabelle 2). Das Gel **3**/DMSO zeigte eine höhere katalytische Aktivität als **3**/DMF, was wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Strukturen der beiden Gelnetzwerke zurückzuführen ist. Um zu prüfen, ob tatsächlich der Gelzustand für die beobachtete katalytische

Aktivität ursächlich ist, haben wir eine gesättigte Lösung des Komplexes **3** in DCM (wobei nur etwa 0.08 mg Pd mL⁻¹ DCM mittels ICP/MS nachweisbar waren) als Katalysator getestet; unter diesen Bedingungen verlief die doppelte Michael-Addition kaum schneller als in der Blindprobe (Experiment 4, Tabelle 2). DMSO und DMF beschleunigten die Reaktion nicht, wenn sie als Additive in der Blindprobe eingesetzt wurden. Die schlechte Löslichkeit von **2b** hatte eine ebenfalls nur geringe Katalysatoraktivität zur Folge (Experiment 1, Tabelle 2). Durch die Verankerung des Katalysators in einem Gelnetzwerk kann dieser nach beendeter Reaktion leicht zurückgewonnen werden. Derzeit laufende Untersuchungen zielen auf eine Feinabstimmung zwischen Gelbildungsfähigkeit und den für eine effiziente Katalyse erforderlichen Reaktionsbedingungen.

Der Bis(carben)-Palladium-Pinzettenkomplex **3** fungiert bis hinab zu Konzentrationen von 0.2 Gew.-% als effizienter metallorganischer Gelbildner für verschiedene protische und aprotische Lösungsmittel. NMR- und Röntgenbeugungsexperimente lassen den Schluss zu, dass die Aggregation durch π -Stapelung der Heteroarene-Einheiten, Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten und Metall-Metall-Wechselwirkungen zustande kommt. Mit diesem Komplex liegt der erste luftstabile niedermolekulare metallorganische Gelbildner vor, der leicht aus kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen zugänglich ist und im Gelzustand eine ansprechende katalytische Aktivität in der C-C-Kupplung zeigt.

Experimentelles

Synthese von 3: Eine Lösung von [CHNCHC₁₆H₃₃]₂I₂^[10] (915 mg, 1.0 mmol) und Pd(OAc)₂ (224 mg, 1.0 mmol) in DMSO (8 mL) wurde 3 h bei Raumtemperatur und anschließend 12 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h auf 165 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei Gelbildung eintrat. Nach Zugabe von kaltem Diethylether (200 mL) entstand ein Niederschlag, der dreimal durch Auflösen in CHCl₃ und Wiederausfällen mit kaltem Diethylether gereinigt wurde. Ausbeute: 776 mg (76 %), gelblicher Feststoff. ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 500 MHz, 338 K): δ = 7.93 (t, 1H, J = 8 Hz, Pyridin, γ -H), 7.79 (d, 2H, J = 2 Hz, Imidazol-H), 7.37 (d, 2H, J = 8 Hz, Pyridin, β -H), 7.10 (d, 2H, J = 2 Hz, Imidazol-H), 4.01 (t, 4H, J = 7.5 Hz, NCH₂-C₁₅H₃₁), 1.85 (Quintett, 6H, J = 2 Hz, Alkyl-H), 1.19 (Quintett, 4H, J = 7.5 Hz, Alkyl-H), 0.71 (m, 8H, Alkyl-H), 0.60 (br. m, 38H, Alkyl-H), 0.21 ppm (t, 6H, J = 7 Hz, NC₁₅H₃₀CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K): δ = 166.90 (C-Pd), 149.58 (C-ortho), 146.52 (C-para), 123.82 (C-Imidazol), 119.03 (C-Imidazol), 110.25 (C-meta), 53.33 (NCH₂-C₁₅H₃₁), 31.87 (NC₁₅H₂₆-CH₂-C₂H₅), 31.68 (NCH₂-CH₂-C₁₅H₃₁), 29.65, 29.60, 29.60, 29.53, 29.44, 29.25, 26.19, 22.60 (Alkyl-C), 13.98 ppm (NC₁₅H₃₀CH₃). MS (MALDI): m/z 892.5 [M-I]⁺; Elementaranalyse (%): ber. für C₄₃H₇₃I₂N₅Pd·2H₂O, m/z 1019.299: C 48.89, H 7.35, N 6.63, gef.: C 48.80, H 7.10, N 6.41.

Eingegangen am 5. April 2007

Online veröffentlicht am 19. Juli 2007

Stichwörter: Carbenliganden · Gelbildner · Gel-Katalyse · Palladium · Selbstorganisation

Tabelle 2: Katalytische Aktivität von Bis(carben)-Palladium-Pinzettenkomplexen in der doppelten Michael-Addition.

| Exp. | Katalysator | k [10 ⁻⁶ s ⁻¹] ^[a] | $t_{1/2}$ [h] ^[b] |
|------|-------------------------------|--|------------------------------|
| 1 | 2b | 4.3 | 44 |
| 2 | Gel 3 /DMSO (4 Gew.-%) | 24.1 | 7.9 |
| 3 | Gel 3 /DMF (4 Gew.-%) | 10.4 | 18.5 |
| 4 | 3 | 5.5 | 35 |
| 5 | – | 3.8 | 51 |

[a] Bestimmt durch Vergleich der Intensitäten der α -CH₂-Signale im ¹H-NMR-Spektrum von α -Cyanessigsäureethylester mit denen des Michael-Additionsprodukts; die Geschwindigkeitskonstante k wurde durch Auftragen von $-\ln([CN]/[CN]_0)$ gegen die Zeit bestimmt (CN = α -Cyanessigsäureethylester). [b] $t_{1/2} = \ln 2/(3600k)$.

[1] a) P. Terech, R. G. Weiss, *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, Dordrecht, 2006; b) M.

- George, R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 489; c) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133.
- [2] a) J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2263; b) J. H. van Esch, F. Schoonbeek, M. de Loos, H. Kooijman, A. L. Spek, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 937.
- [3] a) „Low Molecular Mass Gelators“: *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256; b) N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821; c) F. J. M. Hoebe, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491; d) L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201.
- [4] F. Fages, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1680.
- [5] a) T. Klawonn, A. Gansäuer, I. Winkler, T. Lauterbach, D. Franke, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz, *Chem. Commun.* **2007**, 1894; b) G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2494.
- [6] a) J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2002**, *21*, 700; b) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201.
- [7] L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3447.
- [8] a) O. Meth-Cohn, Z. Yan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 423; b) T. Kauffmann, J. Legler, E. Ludorff, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 846.
- [9] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5401.
- [10] Siehe Hintergrundinformationen.
- [11] A. Takahashi, M. Sakai, T. Kato, *Polym. J.* **1980**, *12*, 335.
- [12] F. Placin, J.-P. Desvergne, J.-C. Lassègues, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 117.
- [13] a) P. Terech, F. Volino, R. Ramasseul, *J. Phys.* **1985**, *46*, 895; b) O. Glatter, O. Kratky, *Small-angle X-ray scattering*, Academic Press, London, **1982**.
- [14] a) B. Xing, M.-F. Choi, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5028; b) J. F. Miravet, B. Escuder, *Chem. Commun.* **2005**, 5796.
- [15] J. S. Fossey, C. J. Richards, *Organometallics* **2004**, *23*, 367.
- [16] H. P. Dijkstra, M. D. Meijer, J. Patel, R. Kreiter, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, A. J. Canty, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 3159.