

# Supramolekulare Aggregate mit metallorganischen Chinon-Linkern: eine neue Klasse von Koordinationsnetzwerken

Jamal Moussa und Hani Amouri\*

Iridium · Metall-Metall-Bindungen · Reaktive Zwischenstufen · Supramolekulare Chemie · Thiochinone

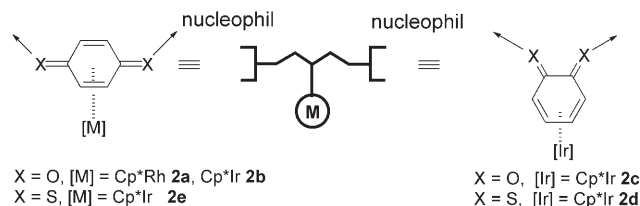
**E**in derzeit sehr aktives Forschungsgebiet befasst sich mit der Synthese und Anwendung von Koordinationsnetzwerken, die im Allgemeinen aus organischen Linkern und Übergangsmetallen aufgebaut sind. Wir beschreiben hier eine neuartige Klasse von supramolekularen Strukturen mit metallorganischen Linkern in Form von Chinon- und Thiochinon-Komplexen der allgemeinen Formel  $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^4\text{-Benzochinon})]$  (*o*- und *p*-Benzochinon,  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ) und  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-Thiobenzochinon})]$  (*o*- und *p*-Thiobenzochinon), die mit ihren freien *O*- bzw. *S*-Atomen an Metallionen wie  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  oder  $\text{Pt}^{\text{II}}$  binden und Koordinationsnetzwerke bilden. Hierbei fungieren die Chinon- oder Thiochinon-Komplexe als Gerüste und die Metallzentren als Knotenpunkte. Eine Besonderheit dieser Strukturen sind die kurzen  $\pi$ - $\pi$ - und  $\text{M}\cdots\text{M}$ -Abstände, die zu nützlichen photophysikalischen Eigenschaften führen. Mit den hier beschriebenen Bausteinen ist eine Vielzahl supramolekularer Architekturen zugänglich, die sich zur Entwicklung funktioneller Materialien anbieten.

## 1. Einleitung

Die „Bottom-up“-Synthese von supramolekularen Aggregaten, d.h. ihr Aufbau aus Einzelkomponenten, ist ein zurzeit intensiv erforschtes Gebiet.<sup>[1–7]</sup> Hintergrund dieser Aktivitäten ist die Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, für die solche Systeme in Frage kommen. Beispiele sind molekulare Drähte,<sup>[8–13]</sup> Katalysatoren,<sup>[14]</sup> chemische Sensoren,<sup>[15,16]</sup> photolumineszente Materialien<sup>[17]</sup> und molekulare Magnete.<sup>[18]</sup> Die häufigste Strategie zum Aufbau solcher Systeme ist die Selbstorganisation von Metallionen unterschiedlicher Koordinationsgeometrien mit organischen Brückenliganden *L*. Dagegen sind nur wenige Beispiele für die Verwendung von metallierten Brückenliganden bekannt.<sup>[19–21]</sup> Wir haben kürzlich gefunden, dass Rhodium- und Iridium-

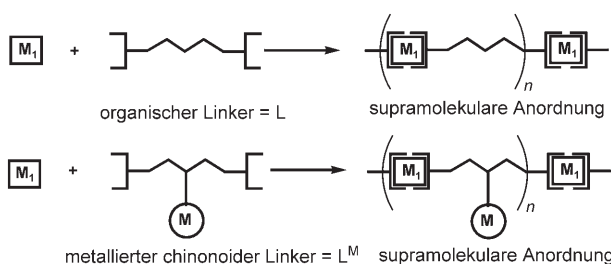
Komplexe des *p*-Benzochinons  $[\text{Cp}^*\text{M}(\textit{p}\text{-Benzochinon})]$  ( $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{L}^{\text{Rh}}$ ;  $\text{Ir}$ ,  $\text{L}^{\text{Ir}}$ ) stabil sind, einfach hergestellt werden können und geeignete metallorganische Linker<sup>[22–25]</sup> zum Aufbau supramolekularer Strukturen ergeben (Abbildung 1).

Die aktivierten Sauerstoff- und Schwefelzentren (1,2- oder 1,4-) in diesen Metall-Chinon-Linkern sind ausreichend nucleophil, um an elektrophile Metallionen zu koordinieren, die unterschiedliche Koordinationsumgebungen einnehmen können und auf diese Weise eine Vielzahl supramolekularer Strukturen liefern (Schema 1). Das zusätzliche Metallzentrum in den  $\text{L}^{\text{M}}$ -Einheiten ist von großer Bedeutung, da es dem System eine zusätzliche Funktionalität verleiht. Die meisten dieser supramolekularen Netzwerke sind positiv geladen und bieten sich für Anwendungen als Anionen-Sensoren und Komplexbildner sowie, im Fall von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -,  $\text{Au}^{\text{I}}$ - und  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Metallen, als Photolumineszenzmaterialien an. Der unseres Wissens einzige metallorganische Chinon-Linker, der vor



**Abbildung 1.** Metallorganische Linker **2a–e**.  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ .

[\*] J. Moussa, Dr. H. Amouri  
 Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, UMR CNRS 7071, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6  
 4 place Jussieu, case 42, 75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)  
 Fax: (+33) 1-4427-3841  
 E-Mail: amouri@ccr.jussieu.fr



**Schema 1.** Supramolekulare Anordnungen mit organischen (oben) und metallierten Chinon-Linkern (unten).

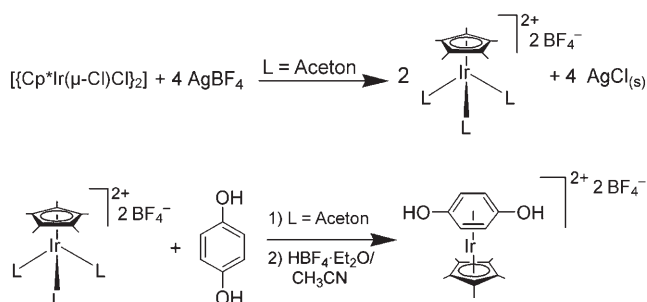
unseren Arbeiten bekannt war, ist der Komplex Na[(CO)<sub>3</sub>-Mn(*p*-Benzochinon)], der zur Herstellung neutraler 1D-, 2D- und 3D-Netzwerke genutzt wurde.<sup>[26]</sup> Keines dieser Polymere wurde jedoch mit Ag-Kationen oder Pt-Untereinheiten erhalten, und unsere Systeme haben grundlegend andere Koordinationsweisen und Eigenschaften.

In diesem Kurzaufsatz stellen wir einige der supramolekularen Strukturen mit neutralen Rh- und Ir-Chinon-Linkern vor und beschreiben außerdem das erweiterte Konzept der metallierten Thiochinon-Linker (Iridium-Komplexe des *o*- und *p*-Dithiobenzochinons), die von uns erstmals beschrieben wurden. Wir diskutieren die Anwendung dieser Bausteine zur Koordination von Cu<sup>I</sup>- und Ag<sup>I</sup>-Ionen sowie von Pt<sup>II</sup>-Komplexen zur Bildung supramolekularer Aggregate, die sich durch kleine Abstände zwischen den Metallionen auszeichnen. Besonders bemerkenswert sind die Pt-Netzwerke, die relativ starke Pt...Pt- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen aufweisen und ausgeprägte UV/Vis- und Lumineszenzeigenschaften haben.<sup>[27]</sup>

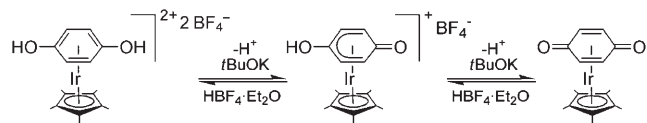
## 2. Neutrale Rhodium- und Iridium-*p*-Benzochinon-Linker

Chinone sind eine bedeutende Verbindungsklasse in der Chemie und Biologie.<sup>[28–31]</sup> Ihre biologische Aktivität steht häufig im Zusammenhang mit ihren Elektronentransfereigenschaften und ihrem Redoxverhalten.<sup>[32]</sup> Das Chinon/Hydrochinon-Redoxpaar findet in elektrochemischen Un-

tersuchungen verbreitet Anwendung.<sup>[33,34]</sup> Überraschenderweise existieren nur wenige Berichte von Metallkomplexen, in denen Hydrochinon oder Chinon als  $\pi$ -gebundener Ligand fungiert.<sup>[35–39]</sup> Bekannte Vertreter sind  $\eta^4$ -Chinon-Komplexe von Mangantricarbonyl<sup>[40]</sup> und die verwandten  $\eta^5$ -Semichinon-Komplexe. Der analoge Chrom-Komplex, [Cr(CO)<sub>3</sub>( $\eta^6$ -Hydrochinon)], ist thermisch instabil und luftempfindlich und konnte nicht isoliert werden.<sup>[41,42]</sup> Offenbar spielen die Art des Metalls und der übrigen Liganden eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung der Chinon- und Hydrochinon-Komplexe. 1998 beschrieben wir die Synthese des ersten stabilen Hydrochinonkomplexes des Iridiums, [Cp\*Ir( $\eta^6$ -Hydrochinon)]<sup>2+</sup>,<sup>[22,23]</sup> und dessen Deprotonierung zu den  $\eta^5$ -Semichinon- und  $\eta^4$ -Chinon-Komplexen. Letztere können wieder zur Ausgangsverbindung protoniert werden (Schema 2 und 3). Vor kurzem entdeckten wir eine einfachere Methode zur



**Schema 2.**



**Schema 3.**

Herstellung der Rhodium- und Iridium-Chinon-Komplexe, die das Triflat-Salz [Cp\*M(Solvens)<sub>3</sub>][OTf]<sub>2</sub> (OTf<sup>-</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) anstelle der Tetrafluoroborate verwendet.



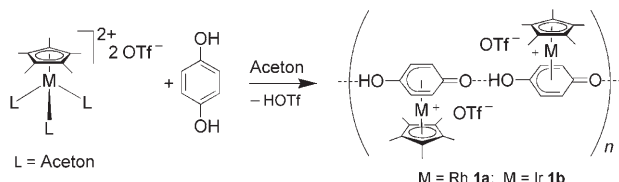
Hani, Haniel Amouri, geboren in Anapolis Goias (Brasilien), promovierte 1987 in Chemie an der Universität Louis Pasteur in Straßburg bei Prof. John A. Osborn mit einer Arbeit über homogen katalysierte Hydrierungen. Es folgten ein Postdoc-Aufenthalt (1988) in Gif-sur-Yvette bei Dr. Hugh Felkin (C-H-Aktivierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Übergangsmetallpolyhydriden) und ein Forschungsjahr (1992) an der Universität von Kalifornien in Berkeley bei Prof. Peter Vollhardt (Synthese von Oligocyclopentadienyl-Metallkomplexen als Elektronentransferreagentien). Er ist Forschungsdirektor des CNRS und Leiter der ARC-Gruppe (Auto-assemblage, Reconnaissance et Chiralité) des UMR-7071 an der Universität Pierre et Marie Curie in Paris.



Jamal Moussa, geboren 1978 in Oulad el Bali (Marokko), studierte Chemie an der Universität Pierre et Marie Curie-Paris 6 (Master, 2004). In der Arbeitsgruppe von Dr. H. Amouri begann er 2003 seine Promotionsarbeit, die sich mit der Selbstorganisation und den photophysikalischen Eigenschaften supramolekularer Strukturen auf der Grundlage metallorganischer Linker befasst.

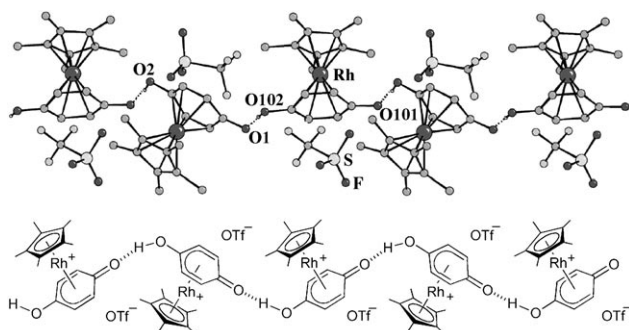
### 2.1. Eindimensionale Rhodium- und Iridium-Semichinone mit Wasserstoffbrückenbindung

Die Umsetzung von Hydrochinon mit  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Solvens})_3][\text{OTf}]_2$ , das in situ aus dem Rhodium-Dimer  $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}\}_2]$  und  $\text{AgOTf}$  in Aceton hergestellt wurde, ergab das eindimensionale Aggregat  $[\{\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-Semichinon})\}(\text{OTf})\}_n]$  (**1a**), das durch spektroskopische Daten, Mikroanalyse und Röntgenstrukturanalyse identifiziert wurde (Schema 4). Die Festkörperstruktur (Abbildung 2) lässt die



**Schema 4.** Synthese von 1D- $[\{\{\text{Cp}^*\text{M}(\eta^5\text{-Semichinon})\}(\text{OTf})\}_n]$ . M = Rh (**1a**), Ir (**1b**).

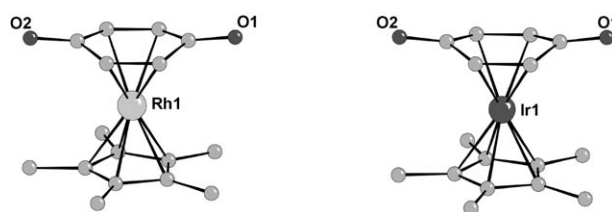
Bildung einer kontinuierlichen Kette erkennen, in denen einfache  $\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-Semichinon})\}$ -Untereinheiten durch starke intermolekulare Wasserstoffbrücken verbunden sind. Der O...O-Abstand in der Wasserstoffbrücke ist mit 2.46 Å bemerkenswert klein und mit dem O...O-Abstand von 2.74 Å vergleichbar, wie er für Chinhydron veröffentlicht wurde.<sup>[43]</sup> Das Iridium-Semichinon  $[\{\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-Semichinon})\}(\text{OTf})\}_n]$  (**1b**) wurde in ähnlicher Weise hergestellt und hat fast die gleiche Struktur wie **1a**.



**Abbildung 2.** Kristallstruktur und Strukturformel von **1a**. H-Atome, die nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, wurden weggelassen.

### 2.2. Rhodium- und Iridium-(p-Benzochinon)-Linker

Die Rhodium- und Iridium-Polymere **1a** und **1b** sind geeignete Vorstufen für die Bildung der entsprechenden Metall-Benzochinon-Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^4\text{-Benzochinon})]$  (M = Rh, **2a**; M = Ir, **2b**), die durch Deprotonierung mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  erhalten werden. Die Strukturen von **2a** und **2b** wurden durch Einkristall-Röntgenbeugung aufgeklärt (Abbildung 3). Wie erwartet, koordinieren die  $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}$ - und  $\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}$ -Einheiten nur an vier Kohlenstoffatome des Chinon- $\pi$ -Systems. Der Chinon-Ligand nimmt eine Boot-Konformation ein, in der



**Abbildung 3.** Kristallstruktur von **2a** (links) und **2b** (rechts).

die Chinonoid-Kohlenstoffatome um etwa 12° bei **2a** und 16° bei **2b** von der Dien-Ebene abgewinkelt sind.<sup>[23,24]</sup>

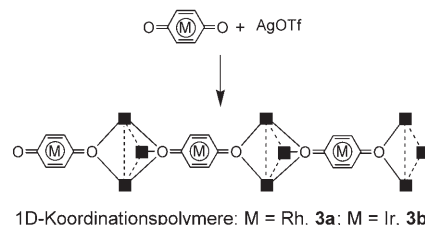
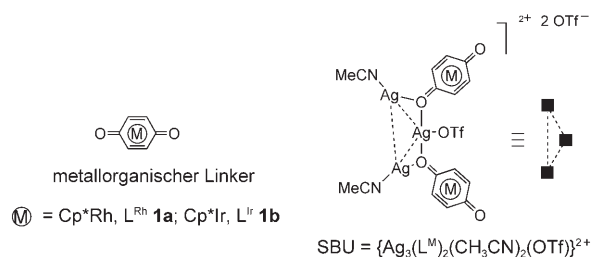
### 3. Supramolekulare Koordinationsnetzwerke mit Cu, Ag und Au

Die supramolekulare Chemie von Koordinationspolymeren hat sich zu einem wichtigen Forschungsgebiet innerhalb der anorganischen Chemie entwickelt. Zumeist sind die Metallzentren in solchen Systemen durch organische Linker verknüpft, wohingegen wir die metallorganischen Linker **2a–e** eingesetzt haben. Damit gelang es uns, eine Vielzahl von supramolekularen Koordinationspolymeren abhängig von der Struktur, Ladung und Reaktivität der gewählten Übergangsmetalluntereinheit gezielt aufzubauen.

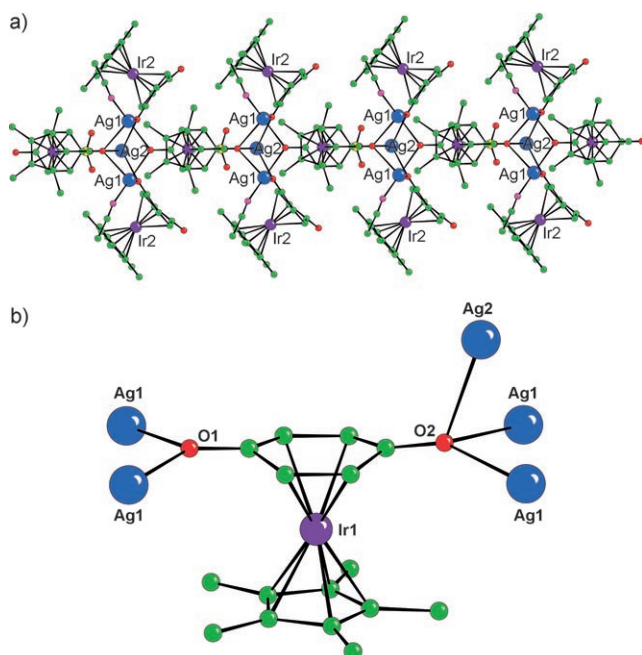
#### 3.1. Eindimensionale Koordinationspolymere mit sekundären Baueinheiten, die Ag...Ag-Wechselwirkungen aufweisen

Die Umsetzung von **2a** oder **2b** mit einem Überschuss  $\text{AgOTf}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte nach Aufarbeitung und Kristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$  gold- bzw. cremefarbene Kristalle der 1D-Koordinationspolymere  $[\{\{\text{Ag}_3(\text{L}^{\text{M}})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^-(\text{OTf})\}(\text{L}^{\text{M}})(\text{OTf})_2\}_n]$  (M = Rh, **3a**; M = Ir **3b**; Schema 5).<sup>[44]</sup>

Die Struktur der Komplexe wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung aufgeklärt (Abbildung 4), und in beiden



**Schema 5.** Selbstorganisation der 1D-Polymere **3a** und **3b**, in denen die sekundären Ag-Baueinheiten (SBUs) durch die fünfzähligen metallorganischen Linker **2a** und **2b** verbunden sind.



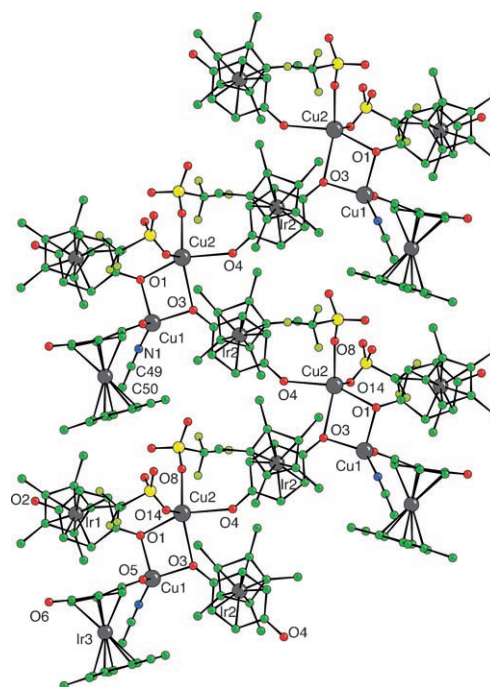
**Abbildung 4.** a) Kristallstruktur von **3b**; freie Triflat-Ionen und Wasserstoffatome wurden weggelassen. b) Koordinationsumgebung des fünfzähligen metallorganischen Linkers  $L^{\text{Ir}}$  in **3b**. Ag blau, Ir lila, N rosa, O rot, S gelb, C grün.

Fällen wird eine eindimensionale Anordnung zu Ketten beobachtet. Die Iridiumverbindung, **3b**, besteht aus dreikernigen Silber-Knotenpunkten  $\{\text{Ag}_3(\text{L}^{\text{Ir}})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})\}^{2+}$ , die durch den linearen  $\eta^4$ -Benzochinon-Liganden  $L^{\text{Ir}}$  (**2b**) verbunden sind. Die dreikernigen Silbercluster fungieren somit als sekundäre Baueinheiten (secondary building units, SBUs; Schema 5).<sup>[45,46]</sup> Die Silberatome in den SBUs weisen allesamt tetraedrische Koordinationsumgebungen auf. Das zentrale Silberatom, Ag2, liegt auf einer Symmetrieebene und ist an ein Triflat-Ion und drei Chinon-Sauerstoffatome koordiniert. Die beiden anderen Silberatome, die symmetrisch angeordnet sind, koordinieren an drei Chinon-Sauerstoffatome und an ein  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekül (Schema 5). Der  $\text{Ag2}\cdots\text{Ag1}$ -Abstand zwischen dem zentralen und den peripheren Silberatomen beträgt 3.37 Å und deutet auf eine signifikante Wechselwirkung hin (die Summe der Van-der-Waals-Radien des Silbers ist 3.44 Å<sup>[47]</sup>), während der Abstand der beiden peripheren Ag1-Atome ( $\text{Ag1}\cdots\text{Ag1}$ : 3.71 Å) eine nur schwache Wechselwirkung anzeigt. Interessanterweise nimmt der metallorganische Linker  $L^{\text{Ir}}$  in **3b** eine Boot-Konformation ein, in der die Chinon-Kohlenstoffatome von der Dien-Ebene abgewinkelt sind. Der Linker wirkt als fünfzähliger Ligand und verbindet fünf Silberatome in der Weise, dass ein Chinon-Sauerstoffatom zwei (Winkel zwischen der C=O-Bindung und der Dien-Ebene  $\theta = 11.85^\circ$ ) und das andere drei Silberatome ( $\theta = 11.72^\circ$ ) verbrückt (Abbildung 4b). Eine derartige Koordinationsweise war zuvor noch nicht beschrieben worden. Demnach sind die SBUs durch ein doppelt verbrücktes Chinon-Sauerstoffatom von der einen Seite und durch ein dreifach verbrücktes Chinon-Sauerstoffatom von der anderen Seite verbunden, wodurch eine einzigartige Struktur der 1D-Koordinationspolymere **3a** und **3b** resultiert.

Die vielleicht bemerkenswerteste Eigenschaft dieser metallorganischen Linker ist ihr fünfzähliges Koordinationsverhalten in den Polymeren **3a** und **3b**. Im nächsten Abschnitt beschreiben wir, wie die Koordinationsweise des metallorganischen Linkers durch Austausch des Metallions gezielt verändert werden kann.

### 3.2. Ein eindimensionales Zickzack-Koordinationspolymer mit Iridium-Linkern und Kupferionen

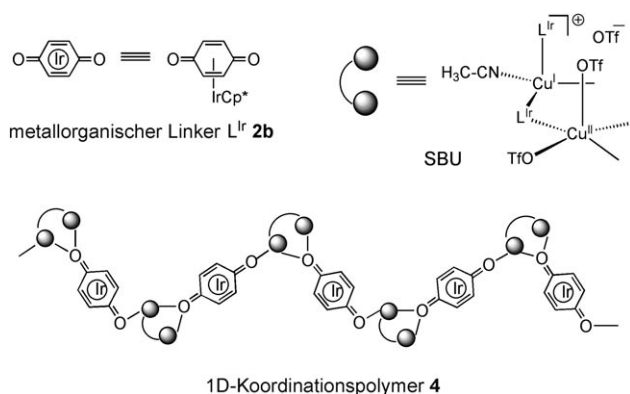
Die Umsetzung von **2b** mit dem luftempfindlichen Komplex aus Kupfer(I)-triflat und Benzol  $[(\text{CuOTf})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab eine Suspension, aus der nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ /Diethylether goldfarbene Kristalle von  $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Ir}})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OTf})_2\}(\text{L}^{\text{Ir}})(\text{OTf})]_n$  (**4**) erhalten wurden. Durch Einkristall-Röntgenbeugung wurde die Bildung eines 1D-Zickzack-Koordinationspolymers nachgewiesen (Abbildung 5).<sup>[48]</sup> Dieses besteht aus SBUs der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{Ir}})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OTf})_2]^+$ , die durch den metallierten  $\eta^4$ -Benzochinon-Liganden  $L^{\text{Ir}}$  (**2b**) zickzackförmig verbunden sind (Schema 6).



**Abbildung 5.** Kristallstruktur des zickzackförmigen 1D-Koordinationspolymers **4** (nur kationischer Teil). Die H-Atome wurden weggelassen. Cu grau, N blau, O rot, S gelb, F gelbgrün, C grün.

Die SBUs enthalten ein  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentrum mit tetraedrischer und ein  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentrum mit quadratisch-pyramidalen Koordination. Das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentrum ist an zwei Triflat-Ionen und drei Chinon-Sauerstoffatome koordiniert, während das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentrum mit drei Chinon-Sauerstoffatomen und einem  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekül verbunden ist (Schema 6). Der  $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ -Abstand ist mit 3.5 Å zu lang, um eine direkte Wechselwirkung erkennen zu lassen (die Summe der Van-der-Waals-Radien des Kupfers





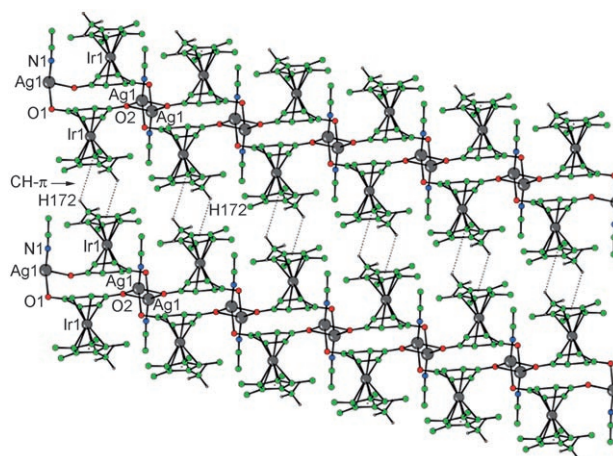
**Scheme 6.** Bildung des 1D-Zickzack-Koordinationspolymers **4** durch Selbstorganisation.

ist  $2.80 \text{ \AA}$ ).<sup>[47]</sup> Der metallorganische Linker  $L^{\text{Ir}}$  nimmt in **4** eine Boot-Konformation ein, in der die Chinon-Kohlenstoffatome von der Dien-Fläche abgewinkelt sind. Der Linker fungiert als ein dreizähliger Ligand und verbindet drei Kupferatome in der Weise, dass ein Chinon-Sauerstoffatom verbrückend ( $\theta = 10.70^\circ$ ) und das andere endständig ist ( $\theta = 17.29^\circ$ ; Abbildung 5). Damit sind die SBUs in **4** durch ein verbrückendes Chinon-Sauerstoffatom des metallorganischen Linkers  $L^{\text{Ir}}$  von einer Seite und durch ein endständiges Chinon-Sauerstoffatom von der anderen Seite verbunden. Was den Bildungsmechanismus betrifft, wird das luftempfindliche  $[(\text{CuOTf})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$  teilweise oxidiert, wodurch einige  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen in die Lösung freigesetzt werden, die dann mit  $\text{CuOTf}$ -Einheiten das supramolekulare Aggregat **4** bilden. Es ist bekannt, dass  $[(\text{CuOTf})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$  in Lösung disproportioniert und  $\text{Cu}^0$ - und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen bildet.<sup>[49]</sup>

Andererseits fanden wir, dass der Iridium-Linker **2b** stabiler ist als der entsprechende Rhodium-Linker **2a**, der keine supramolekulare Anordnung mit Kupferionen bildet. Um den Selbstorganisationsprozess besser zu verstehen und um einen Weg zu finden, die zu **4** führende partielle Oxidation des Metallions zu vermeiden, wiederholten wir die beschriebene Umsetzung mit dem stabileren  $\text{AgOTf}$ . Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

### 3.3. Zweidimensionale Anordnungen von Metallamakrocyclen mit Iridium-Linkern

Die Umsetzung von **2b** mit  $\text{AgOTf}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ /Diethylether farblose Kristalle von **5**, die durch Einkristall-Röntgenbeugung analysiert wurden. Die Struktur (Abbildung 6) lässt ein 2D-Koordinationsnetzwerk erkennen, das durch eine schwache Kante-Fläche- $\pi$ -Stapelung zwischen den Wasserstoffatomen der  $\text{Cp}^*$ -Methylgruppen einer 1D-Koordinationskette und dem aromatischen Ring einer  $\{\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ir}\}$ -Einheit einer zweiten 1D-Koordinationskette entsteht.<sup>[48]</sup> Die Wasserstoffatome sind  $2.7\text{--}2.8 \text{ \AA}$  vom Zentrum des Rings angeordnet, was im typischen Bereich von  $\text{CH}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen liegt.<sup>[50,51]</sup>



**Abbildung 6.** Kristallstruktur des 2D-Netzwerks **5** (nur kationischer Teil). H-Atome, die nicht an  $\text{CH}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden weggelassen.

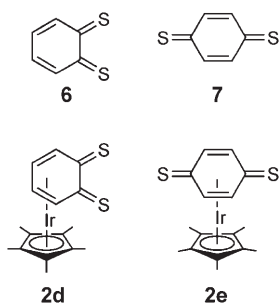
Die 1D-Koordinationsketten können als Ketten von 14-gliedrigen Metallamakrocyclen mit anellierten Vierringen beschrieben werden. Jedes Silberion ist durch drei Sauerstoffatome und einen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Liganden tetraedrisch koordiniert. Ähnlich wie in **4** bindet eines der Sauerstoffatome des  $\eta^4$ -Chinon-Liganden an zwei Silberionen, während das andere Sauerstoffatom an nur ein Metallzentrum koordiniert ist. Der  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand von  $3.638 \text{ \AA}$  deutet auf eine schwache argentophile Wechselwirkung hin. Die  $\eta^4$ -Benzochinon-Einheit von **5** nimmt wie in **4** eine Boot-Konformation mit  $\theta = 22.4^\circ$  für das endständige und  $\theta = 15.9^\circ$  für das verbrückende Sauerstoffatom ein. Im Ergebnis sind die beiden weggebogenen  $\text{C}=\text{O}$ -Kohlenstoffatome nicht an die  $\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}$ -Einheit koordiniert, während die vier Dien-Kohlenstoffatome stark an das Metallzentrum binden, sodass die Gesamtstruktur am besten als ein  $\eta^4$ -Chinon-Komplex beschrieben wird. Die verbrückenden Benzochinonringe in **5** nehmen eine Fläche-Fläche-Anordnung bei einem kleinen Abstand von  $3.17 \text{ \AA}$  ein, sind aber wegen der sperrigen  $\{\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ir}\}$ -Einheiten um  $44^\circ$  verkippt, sodass jegliche  $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ausgeschlossen sind.

Die metallorganischen Linker in **4** und **5** sind beide dreizählige, ansonsten unterscheiden sich die Strukturen aber erheblich. Dies zeigt sich schon im Verhältnis zwischen Linker und Metall ( $L^{\text{Ir}}/\text{M}$ ), das 3:2 in **4** beträgt und 1:1 in **5**. Den wesentlichen Unterschied führen wir darauf zurück, dass das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion in **4** eine quadratisch-pyramidale und das  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ion in **5** eine tetraedrische Umgebung bevorzugt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass unser Konzept, supramolekulare Anordnungen aus metallorganischen Linkern  $L^{\text{M}}$  und Metallionen charakteristischer Koordinationsumgebung aufzubauen, erfolgreich ist. Um diese Strategie auf andere metallorganische Linker auszudehnen, untersuchten wir in der Folge metallierte Thiochinone. Da die Schwefelatome im Unterschied zu den harten Sauerstoffatomen weiche Zentren sind, rechneten wir mit einer interessanten Koordinationschemie.

#### 4. Neutrale *o*- und *p*-Dithiobenzochinon-Iridium-Linker

Trotz der gut dokumentierten Chemie des *o*- und *p*-Benzochinons<sup>[52]</sup> ist nur wenig über die verwandten *o*- und *p*-Dithiobenzochinone (**6** bzw. **7**, Schema 7) bekannt. Im Unter-



**Schema 7.** Die *o*- und *p*-Dithiobenzochinone **6** und **7** sowie die Metallkomplexe **2d** und **2e**.

schied zu den Benzochinonen sind die Schwefelanaloga hoch reaktiv, was ihre Handhabung und Isolierung in reiner Form erschwert.<sup>[53,54]</sup> Beispiele für isolierte Thiochinone sind daher spärlich; tatsächlich konnte *p*-Dithiobenzochinon (**7**) nur bei 10 K in einer Argonmatrix erzeugt und spektroskopisch charakterisiert werden, da es bei mäßiger Erwärmung der Matrix auf nicht bekannte Weise zerfällt.<sup>[55]</sup>

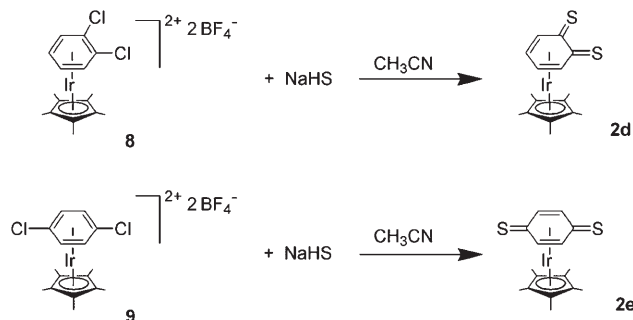
Als noch schwieriger erwies sich das *o*-Dithiobenzochinon (**6**). Drei Versuche zur Erzeugung dieser Verbindung sind dokumentiert: 1) Pyrolyse von 1,3-Benzodithiol-2-on in einer Matrix; das UV-Spektrum spricht allerdings mehr für das kurzlebige Benzodithiet als für das erwartete *o*-Dithiobenzochinon (**6**).<sup>[56]</sup> 2) Photolyse von 1,3-Benzodithiol-2-on; **6** konnte zwar nicht als Produkt isoliert werden, doch wurde seine intermediäre Bildung durch Abfangreaktion mit Dimethylacetylendicarboxylat und Bildung von 2,3-Bis(carbomethoxy)-1,4-benzodithiin in mäßiger Ausbeute nachgewiesen.<sup>[57]</sup> 3) Die Diaminodithiochinon-Methode von Perkin und Green, die aber ebenfalls kein monomeres **6** ergab; vielmehr wurde eine polymere Spezies mit Disulfidbindungen vorgeschlagen.<sup>[58]</sup>

##### 4.1. Stabilisierung von *o*- und *p*-Dithiobenzochinon in Metallkomplexen

Wir entwickelten kürzlich ein Syntheseverfahren zur Isolierung der ersten stabilen  $\eta^4$ -*o*- und  $\eta^4$ -*p*-Dithiobenzochinon-Metallkomplexe (Schema 7). Die Iridium-Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$  (**2d**) und  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$  (**2e**) wurden vollständig charakterisiert, wobei die erste röntgenkristallographisch gelöste Molekülstruktur eines Metallkomplexes von **7** erhalten wurde.

In vorangehenden Arbeiten hatten wir das erste Beispiel eines metallstabilisierten *o*-Chinonmethids beschrieben und gezeigt, dass das  $\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}$ -Fragment dieses hoch reaktive Intermediat durch eine  $\eta^4$ -Koordination mit der internen Dien-Einheit des einfachen Chinonmethids stabilisiert.<sup>[59]</sup> Im Zuge

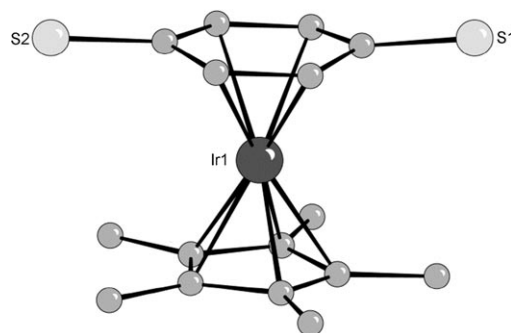
unserer Forschungen über die Stabilisierung reaktiver Intermediate<sup>[60,61]</sup> stellten wir fest, dass  $\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}$  auch die kurzlebigen *o*- und *p*-Dithiobenzochinon-Intermediate stabilisieren kann.<sup>[25]</sup> Unsere Synthesemethode umfasst die Bildung der halogenierten 1,2- und 1,4-Dichloraren- $\pi$ -Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^6\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)][\text{BF}_4]_2$  (**8**) und  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^6\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)][\text{BF}_4]_2$  (**9**) als Schlüsselvorstufen für **2d** bzw. **2e**. Die nachfolgende Substitution der Chloride durch  $\text{HS}^-$  führte mit hoher Ausbeute zu den Zielverbindungen **2d** und **2e** (Schema 8).



**Schema 8.** Synthese der metallorganischen Linker **2d** und **2e**.

##### 4.2. Röntgenkristallstruktur eines metallstabilisierten *p*-Dithiobenzochinons

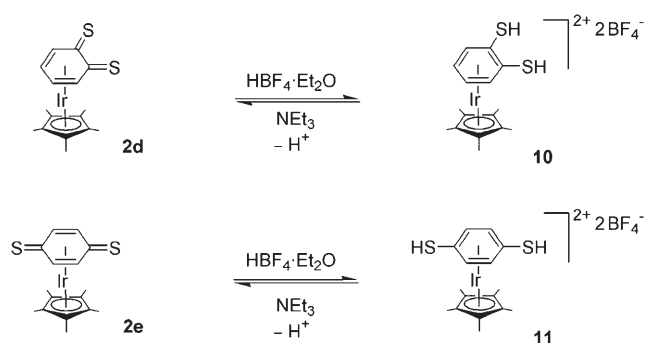
Die Struktur des Dithiobenzochinon-Komplexes **2e** konnte durch Einkristall-Röntgenbeugung bestätigt werden (Abbildung 7). Es ist eindeutig zu erkennen, dass die  $\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}$ -



**Abbildung 7.** Kristallstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$  (**2e**).

Einheit nur an die vier Dien-Kohlenstoffatome des  $\pi$ -Thiochinon-Liganden koordiniert. Die Thiochinone nehmen eine Boot-Konformation ein, ähnlich wie im analogen Iridium-Benzochinon-Komplex.<sup>[23]</sup> Nach unserer Kenntnis war dies die erste veröffentlichte Röntgenkristallstruktur eines Thiochinon-Komplexes.

Die Protonierung einer Suspension von entweder **2d** oder **2e** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durch  $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$  lieferte die verwandten Dithiophenol-Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^6\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2)][\text{BF}_4]_2$  (**10**) und  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^6\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2)][\text{BF}_4]_2$  (**11**; Schema 9). Die Protonierung ist reversibel, und mit  $\text{NET}_3$  bilden beide Produkte **10** und **11** die ursprünglichen Komplexe **2d** bzw. **2e** zurück.



**Schema 9.** Reversible Protonierung/Deprotonierung der *o*-Dithiobenzochinon-Komplexe **2d** und **2e**.

Um die Rolle des  $\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}$ -Fragments bei der Stabilisierung des kurzlebigen *p*-Dithiobenzochinons zu verstehen, nahmen wir DFT-Rechnungen (B3LYP) vor. Diese ergaben einen Netto-Transfer von etwa 0.8 Elektronendichteeinheiten in das niedrigste unbesetzte  $\pi^*$ -Molekülorbital (LUMO) des Liganden und von 0.2 Einheiten auf jedes Schwefelatome. Diese zusätzliche Elektronendichte ist größtenteils um die Thiocarbonylbindungen lokalisiert und führt zu einer Verminderung sowohl der  $\text{C}=\text{S}$ - als auch, wie erwartet, der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsordnung. Die Rechnungen besagen ferner, dass die Schwefelatome im metallierten Thiochinon  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$  (**2e**) nucleophiler sind als in der freien Verbindung, was diese Komplexe zu guten metallorganischen Linkern zum Aufbau supramolekularer Strukturen mit Übergangsmetall-Elektrophilen macht.

## 5. Supramolekulare Koordinationsnetzwerke mit $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ - und $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen

### 5.1. Eine eindimensionale supramolekulare Anordnung aus $\{\text{Pt}(\text{bpy})\}$ und dem *Ir-o*-Dithiobenzochinon-Linker

Die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}o\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$  (**2d**) mit  $[\text{PtCl}_2(\text{bpy})]$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Gegenwart von  $\text{AgOTf}$  führte zu einer neuen Verbindung, die als  $[\text{Pt}(\text{bpy})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}o\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\}][\text{OTf}]_2$  (**12**) charakterisiert wurde. Die Struktur von **12** (nur kationischer Teil) ist in Abbildung 8a gezeigt. Der Iridium-*o*-Dithiobenzochinon-Komplex koordiniert das  $\{\text{Pt}(\text{bpy})\}$ -Fragment über die beiden Schwefelatome in der Weise, dass das Pt-Zentrum eine quadratisch-planare Umgebung erhält. Diese Koordinationsweise bedingt, dass der aromatische Ring des *o*-Thiochinons planar ist und symmetrisch ( $\eta^6$ ) an das  $\{\text{Cp}^*\text{Ir}\}$ -Fragment koordiniert.

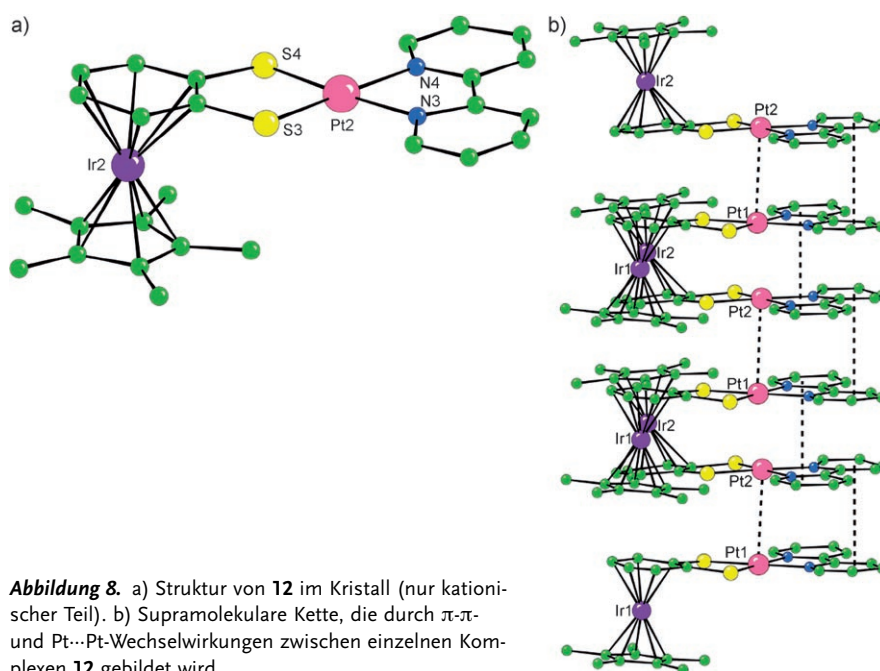
Eine weitere Untersuchung der Kristallpackung von **12** (Abbildung 8b) lässt erkennen, dass die Moleküle in ei-

ner Kopf-Schwanz-Orientierung mit  $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Bipyridyl-Liganden stapeln ( $d = 3.484, 3.669 \text{ \AA}$ ), was auf das Vorliegen von  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkungen hinweist ( $d = 3.574 \text{ \AA}$ ). Die  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ - und  $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen treten in alternierender Weise zwischen einzelnen  $[\text{Pt}(\text{bpy})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}o\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\}]^{2+}$ -Molekülen auf und ergeben eine eindimensionale supramolekulare Kette.<sup>[62]</sup> In dieser Anordnung ist jede quadratisch-planare  $\{\text{Pt}(\text{bpy})\text{S}_2\}$ -Einheit um  $38.54^\circ$  bezüglich des benachbarten Moleküls gedreht. Andere Platin(II)-Polypyridyl-Komplexe zeigen eine ähnliche kettenförmige Packung.<sup>[63]</sup>

### 5.2. Eine eindimensionale supramolekulare Anordnung aus $\{\text{Pt}(\text{terpy})\}$ und dem *Ir-p*-Dithiobenzochinon-Linker

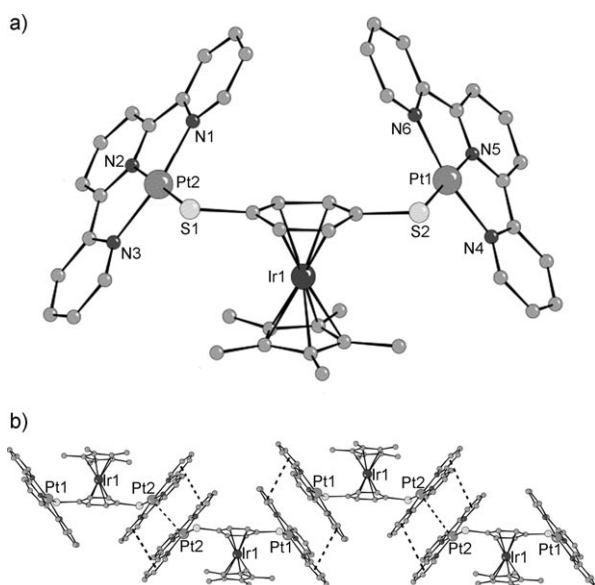
Wie bereits erwähnt wurde, ist es beim Aufbau eines supramolekularen Koordinationsnetzwerks entscheidend, dass die Struktur des Liganden mit der bevorzugten Koordinationsumgebung des elektrophilen Metallzentrums in Einklang zu bringen ist. Der metallorganische Linker **2e** ist linear mit zwei nucleophilen Schwefelzentren im Winkel von  $180^\circ$ , sodass, anders als beim *o*-Dithiobenzochinon, eine Chelatisierung des  $\{\text{Pt}(\text{bpy})\}^{2+}$ -Fragments nicht möglich ist. Als Reaktionspartner für den *Ir-p*-Dithiobenzochinon-Linker wählten wir daher den elektrophilen Platin-Baustein  $[\text{Pt}(\text{terpy})]^{2+}$  ( $\text{terpy} = 2,2';6'2''$ -Terpyridin), der nur eine freie Koordinationsstelle hat.

Die Umsetzung von **2e** mit zwei Äquivalenten  $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Gegenwart von  $\text{AgOTf}$  lieferte einen orangefarbenen Komplex, der als supramolekulare Kette  $[\{[\text{Pt}(\text{terpy})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\}]\text{Pt}(\text{terpy})\}](\text{OTf})_4\}_n$  (**13**) identifiziert wurde. Die Röntgenkristallstruktur von **13** wurde bestimmt, und der kationische Teil des Komplexes ist in Abbildung 9 gezeigt. Der Iridium-*p*-Dithiobenzochinon-



**Abbildung 8.** a) Struktur von **12** im Kristall (nur kationischer Teil). b) Supramolekulare Kette, die durch  $\pi\cdots\pi$ - und  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkungen zwischen einzelnen Komplexen **12** gebildet wird.





**Abbildung 9.** a) Struktur von **13** im Kristall (nur kationischer Teil). b) Supramolekulare Kette, die durch  $\pi$ - $\pi$ - und Pt...Pt-Wechselwirkungen zwischen einzelnen Komplexen **13** gebildet wird.

Komplex verbrückt zwei {Pt(terpy)}-Fragmente über die beiden Schwefelatome mit zwei identischen Pt-S-Bindungslängen von 2.330 Å. Die Struktur des supramolekularen Pt-Ir-Pt-Systems erinnert an einen Schmetterling, wobei die {Pt(terpy)}-Einheiten die beiden Flügel und das [Cp\*Ir( $\eta^4$ -p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)]-Fragment den Körper bilden. Die Koordinationsumgebung der Pt-Zentren ist quadratisch-planar und wird durch drei Stickstoffatome des terpy-Liganden und ein Schwefelzentrum des verbrückenden metallorganischen Linkers **2e** gebildet. Infolge dieser Koordinationsweise ist der aromatische Ring des Linkers **2e** nicht ganz planar, und die C=S-Kohlenstoffatome sind von der Dien-Ebene abgewinkelt. Der Linker fungiert als ein verbrückender Ligand und verbindet zwei Pt<sup>II</sup>-Atome in der Weise, dass jedes Thiochinon-Schwefelatome endständig an Pt koordiniert ist. Die beiden Winkel zwischen der C=S-Bindung und der Dien-Ebene ( $\theta(S1) = 7.7^\circ$ ,  $\theta(S2) = 5.6^\circ$ ) sind kleiner als im freien **2e**.

Die beiden {Pt(terpy)}-Flügel in **13** sind nicht linear angeordnet, sondern gewellt und neigen sich mit einem Pt1...Pt2-Abstand von 8.088 Å nach hinten. Eine Analyse der Kristallpackung von **13** verdeutlicht, dass die Moleküle in Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Anordnung mit zwei Sätzen von  $\pi$ - $\pi$ - und Pt2...Pt2-Wechselwirkungen zwischen jeder Seite eines {Pt(terpy)}-Arms und des benachbarten Moleküls gestapelt sind. Die erste {Pt(terpy)}-Einheit steht beispielsweise in Wechselwirkung mit einem benachbarten {Pt(terpy)}-Fragment durch eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ( $d = 3.461$  Å,  $\varphi = 25.07^\circ$ ), während der Pt1...Pt1-Abstand mit 4.037 Å zu groß ist, um eine Wechselwirkung anzuzeigen. Der andere {Pt(terpy)}-Arm bildet eine stärkere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit einer benachbarten {Pt(terpy)}-Einheit ( $d = 3.385$  Å,  $\varphi = 20.24^\circ$ ) und geht eine schwache Pt2...Pt2-Wechselwirkung ein (3.596 Å). Diese Pt...Pt- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einzelnen Untereinheiten von **13** resultieren in einer supramolekularen eindimensionalen Kette.

Für andere Platin(II)-Komplexe wurden ähnliche Packungen von linearen Ketten beschrieben.<sup>[64–68]</sup>

Die Komplexe **12** und **13** waren unseres Wissens die ersten Beispiele supramolekularer eindimensionaler Ketten von {Pt(bpy)}- und {Pt(terpy)}-Untereinheiten mit den metallorganischen Linkern **2d** und **2e**. Diese neue Klasse von Koordinationsnetzwerken zeigt interessante Photolumineszenzeigenschaften, die aus der ungewöhnlichen Koordination mit Pt...Pt- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen entlang der Kette resultieren (Abbildung 9b).<sup>[27]</sup>

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben in diesem Kurzaufsatz unsere jüngsten Arbeiten zur Selbstorganisation von supramolekularen Koordinationsnetzwerken mit metallorganischen Linkern zusammengefasst. Das Synthesekonzept besteht darin, die Chinon-Metall-Komplexe [Cp\*M(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)] (M = Rh, Ir) oder die verwandten *o*- und *p*-Thiochinon-Komplexe [Cp\*Ir(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)] als verbrückende Liganden einzusetzen. Die Sauerstoff- und Schwefelatome der Linker werden infolge der Rückbindung des [Cp\*M]-Fragments nucleophil und sind daher imstande, elektrophile Metallzentren wirkungsvoll zu koordinieren. Das Konzept wurde zur Synthese einer Reihe supramolekularer Netzwerke genutzt, wobei als Reaktionspartner elektrophile Metallbausteine unterschiedlicher Koordinationsweise wie Ag<sup>I</sup>, Cu<sup>II</sup>, {Pt(bpy)}<sup>2+</sup> und {Pt(terpy)}<sup>+</sup> eingesetzt wurden. Die supramolekularen Strukturen enthalten nicht-kovalente Wechselwirkungen wie  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen und Metall–Metall-Wechselwirkungen sowie sekundäre Baueinheiten, die zu einzigartigen Koordinationsnetzwerken führen. Dieses neue Forschungsfeld kombiniert Konzepte der supramolekularen Chemie, der Koordinationschemie und der Organometallchemie. Die nächste Stufe wird sein, neue metallorganische Linker zu entwickeln, die zum Aufbau von chiralen Koordinationsnetzwerken führen.

*Unser Dank gilt der CNRS und der Université Pierre et Marie Curie-Paris 6 für die Unterstützung unserer Arbeit.*

Eingegangen am 4. Mai 2007,  
veränderte Fassung am 25. Juni 2007  
Online veröffentlicht am 14. Dezember 2007

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry: A Concise Introduction*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [3] S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 972.
- [4] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.
- [5] M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 369.
- [6] F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 759.
- [7] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 975.
- [8] J. A. Ramsden, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5890.



- [9] W. Weng, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3824.
- [10] T. Bartik, W. Weng, J. A. Ramsden, S. Szafert, S. B. Falloon, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11071.
- [11] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810.
- [12] W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3263.
- [13] N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129.
- [14] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [15] M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7457.
- [16] K. Biradha, C. Seward, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 492.
- [17] V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 555.
- [18] O. Kanh, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647.
- [19] S. Bélanger, J. T. Hupp, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2222.
- [20] S.-S. Sun, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3154.
- [21] N. C. Gianneschi, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1644.
- [22] J. Le Bras, H. Amouri, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 483.
- [23] J. Le Bras, H. Amouri, J. Vaissermann, *Organometallics* **1998**, *17*, 1116.
- [24] J. Moussa, C. Guyard-Duhayon, P. Herson, H. Amouri, M. N. Rager, A. Jutand, *Organometallics* **2004**, *23*, 6231.
- [25] J. Moussa, K. Boubekeur, D. A. Lev, M. N. Rager, H. Amouri, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3854.
- [26] M. Oh, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 1.
- [27] J. Moussa, K. M.-C. Wong, L.-M. Chamoiseau, H. Amouri, V. W. W. Yam, *Dalton Trans.* **2007**, 3526–3530.
- [28] P. L. Larsen, C. F. Clarke, *Science* **2002**, *295*, 120.
- [29] T. Q. Do, A. Y. Hsu, T. Jonassen, P. T. Lee, C. F. Clarke, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 18161.
- [30] G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239.
- [31] J. V. Cross, J. C. Deak, E. A. Rich, Y. Qian, M. Lewis, L. A. Parrott, K. Mochida, D. Gustafson, S. Vande Pol, D. J. Templeton, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 31150.
- [32] D. Voet, J. B. Voet, C. W. Pratt, *Fundamentals of Biochemistry*, Wiley, New York, **1999**.
- [33] V. D. Parker, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 716.
- [34] B. R. Eggins, J. Q. Chambers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 232.
- [35] L. S. Liebeskind, C. F. Jewell, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 305.
- [36] C. F. Jewell, Jr., L. S. Liebeskind, M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6715.
- [37] S. H. Cho, K. R. Wirtz, L. S. Liebeskind, *Organometallics* **1990**, *9*, 3067.
- [38] Y. Ura, Y. Sato, M. Shiotsuki, T. Suzuki, K. Wada, T. Kondo, T. Mitsudo, *Organometallics* **2003**, *22*, 77.
- [39] Y. S. Huang, S. Sabo-Etienne, X. D. He, B. Chaudret, K. Boubekeur, P. Batail, *Organometallics* **1992**, *11*, 3031.
- [40] M. Oh, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics* **2002**, *21*, 1290.
- [41] M. E. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 353.
- [42] H. Schumann, A. M. Arif, T. G. Richmond, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1677.
- [43] T. Sakurai, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 403.
- [44] J. Moussa, K. Boubekeur, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3808.
- [45] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Ed-daoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [46] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217.
- [47] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [48] J. Moussa, C. Guyard-Duhayon, K. Boubekeur, H. Amouri, S.-K. Yip, V. W. W. Yam, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 962.
- [49] R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1889.
- [50] H. Suezawa, T. Yoshida, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3148.
- [51] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130.
- [52] S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, Bd. 2, Wiley, New York, **1988**.
- [53] R. Suzuki, K. Matsumoto, H. Kurata, M. Oda, *Chem. Commun.* **2000**, 1357.
- [54] Y. A. Jackson, D. Rajagopal, J. Bendolph, M. Guillory, M. V. Lakshmikantham, J. Yang, M. P. Cava, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1883.
- [55] H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi, G. Maier, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 273.
- [56] M. Breitenstein, R. Schulz, A. Schweig, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1979.
- [57] P. DeMayo, A. C. Weedon, G. S. K. Wong, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1977.
- [58] M. V. Lakshmikantham, M. S. Raasch, M. P. Cava, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1874.
- [59] H. Amouri, J. Le Bras, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 501.
- [60] A. Vigalok, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7873.
- [61] Q. Zheng, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10508.
- [62] J. Moussa, M. N. Rager, K. Boubekeur, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2648.
- [63] V. W. W. Yam, K. M. C. Wong, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506.
- [64] J. A. Bailey, M. G. Hill, R. E. Marsh, V. M. Miskowski, W. P. Schaefer, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4591.
- [65] R. Büchner, J. S. Field, R. J. Haines, C. T. Cunningham, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3952.
- [66] R. Büchner, C. T. Cunningham, J. S. Field, R. J. Haines, D. R. McMillin, G. C. Summerton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 711.
- [67] T. J. Wadas, Q. M. Wang, Y. J. Kim, C. Flaschenreim, T. N. Blanton, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16841.
- [68] V. W. W. Yam, K. H. Y. Chan, K. M. C. Wong, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4535.