

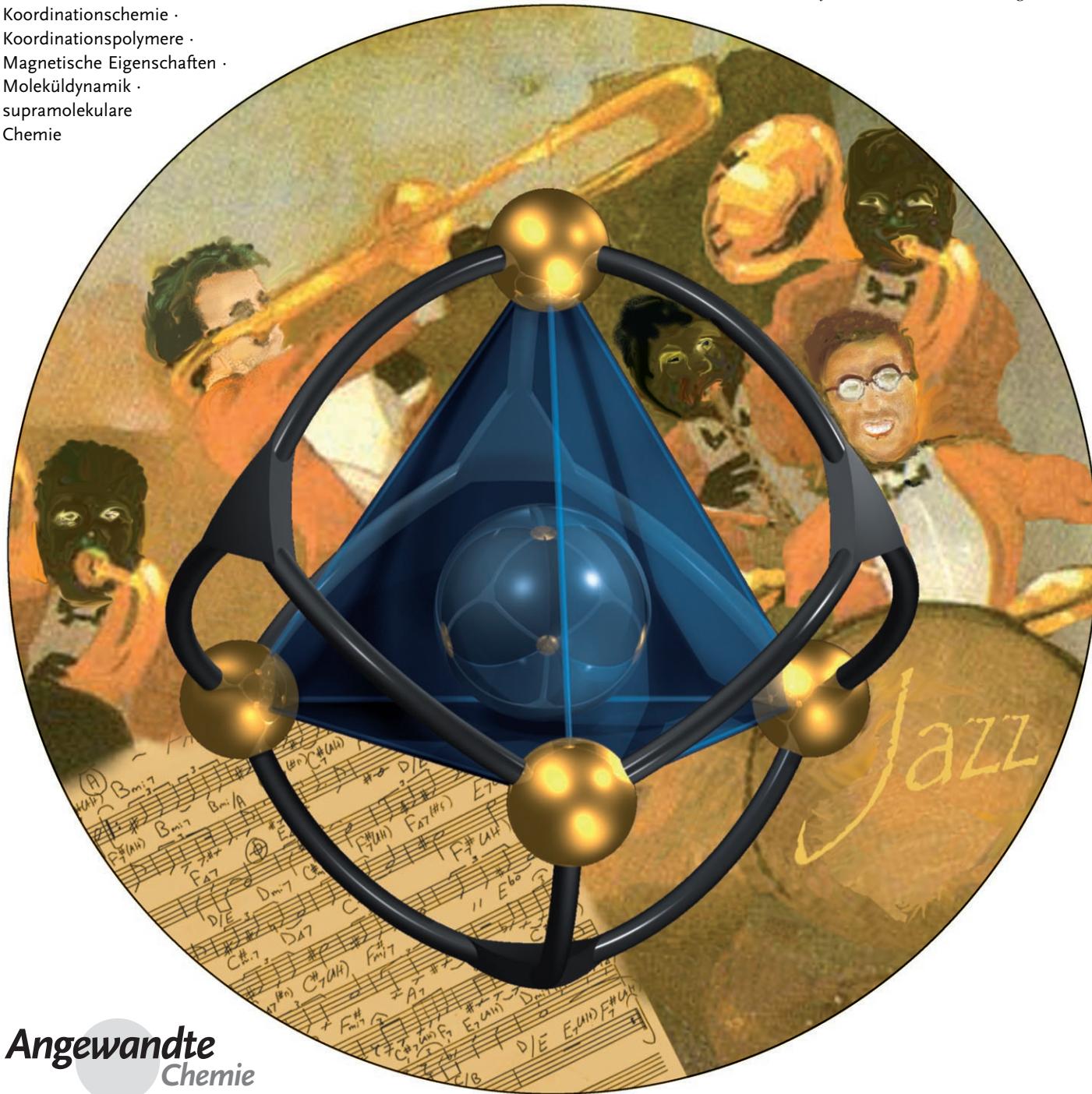
Supramolekulare Koordinationschemie – Synergie von Zufallsentdeckung und rationalem Design**

Rolf W. Saalfrank,* Harald Maid und Andreas Scheurer

Stichwörter:

Koordinationschemie ·
Koordinationspolymere ·
Magnetische Eigenschaften ·
Moleküldynamik ·
supramolekulare
Chemie

Professor Jean-Marie Lehn gewidmet



Angewandte
Chemie

Supramolekulare Koordinationsverbindungen haben mehrere Vorteile gegenüber ihren organischen Pendants: Sie sind in Eintopf-Reaktionen in hohen Ausbeuten zugänglich und weisen physikalische Eigenschaften auf, die organischen Molekülen in der Regel fehlen. Darüber hinaus ermöglichen ihre schwachen, reversiblen nicht-kovalent bindenden Wechselwirkungen die Behebung von Fehlverknüpfungen durch Selbstreparaturmechanismen. Dieser Aufsatz beschreibt Entwicklungen in der supramolekularen Koordinationschemie, die ausgehend von Zufallsentdeckungen mithilfe rationalen Designs gemacht wurden. Das Auffinden von Parallelen bei der Entstehung verschiedener supramolekularer Architekturen ermöglicht eine Vorher sage von Ergebnissen in ähnlichen Fällen. Die supramolekulare Synthese verläuft in etwa nach Regeln, wie sie das „lead sheet“ zur Improvisation in einem kleinen Jazz-Ensemble vorgibt, und kann daher zu unvorhergesehenen Resultaten führen. Detaillierte Symmetriebetrachtungen haben basierend auf den Grundregeln der Koordinationschemie jüngst die Entwicklung rationaler Strategien für den Aufbau der verschiedensten Nanostrukturen mit geplanter Größe und Gestalt ermöglicht.

„Ever present never twice the same“

Robert Irwin. Paul Getty Museum, Central Garden, Los Angeles.

1. Einleitung

Lehn definierte die supramolekulare Chemie als eine Informationswissenschaft, in der sich die molekularen Unter einheiten, in denen die erforderlichen Informationen gespeichert sind, zu großen Strukturen selbstorganisieren.^[1] Die Bildung der Produkte basiert auf spezifischen, komplementären Wechselwirkungen einzelner Komponenten geeigneter Symmetrie und Form. Folgerichtig wurde die Selbstorganisation als vielversprechende Methode zum Aufbau supramolekularer Gerüste erkannt, was durch zahlreiche ausgezeichnete Veröffentlichungen auf diesem Gebiet dokumentiert ist.^[2]

1988 konnten wir zeigen,^[3] dass der Synergieeffekt zwischen Zufallsentdeckung und rationalem Design,^[4] auf der Basis der wohlbekannten Regeln der Koordinationschemie, den Aufbau von Metallotopomeren der klassischen, rein organischen Coronate sowie der bi- und tricyclischen Cryptate ermöglicht. Anders als die konventionellen, organischen, N-verbrückten Komplexe **2** und **3** weisen die neuen Komplexe **5** und **6** Metallionen als Brückenköpfe auf, die durch doppelt zweizähnige Chelatliganden verknüpft sind. Die Sauerstoffdonoren der Liganden koordinieren sowohl an die Metallbrückenköpfe als auch an die eingeschlossenen Kationen. Die Übergangsmetallkomplexe **4–6**, prinzipiell Analoga von **1–3**, sind im Grammmaßstab und in ausgezeichneten Ausbeuten

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8925
2. Kationenunterstützte Bildung von Metallocoronaten	8927
3. Ligand- und metallgesteuerte Synthese von {2}-Metallocryptanden, {2}-Metallocryptaten, eindimensionalen Koordinationspolymeren sowie achtkernigen Bis(tripelhelicaten)	8929
4. Das Synthesepotenzial von Ligandrotameren und das Maßschneidern von Liganden	8934
5. Tetrahemispheraplexe oktaedrisch koordinierter M^{II}-Ionen mit exohedralen Gastmolekülen	8937
6. Enantiomerisierung tetraedrischer homochiraler Komplexe [(RNH₃)₄ ∩ {Mg₄(L)₆}]	8938
7. Homo-/gemischtvalente, vierkernige Eisenchelatkomplexe [M₄ ∩ {Fe^{II}_nFe^{III}_{4-n}(L)₆}]^{0±} als Endorezeptoren	8939
8. Tripodale dreifach-zweizähnige Chelatoren: Synthese tetraedrischer und trigonal-antiprismatischer Komplexe	8940
9. Templatgesteuerte Selbstorganisation von Eisenräder aus Ethanolaminen	8941
10. Kreisförmige Cu-Komplexe und heteronucleare Cu- und Co-Käfige: templat- und ligandgesteuerte Produktbildung	8946
11. Metallzentrierte, sechsgliedrige Räder mit Mn, In und Fe	8948
12. Gemischtvalente achtkernige Eisendefekthexacubane und ein (CaCl)-überdachter raumzentrierter Fe^{III}-Sechsflächner	8950
13. Zusammenfassung	8951
14. Ausblick	8952

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. H. Maid, Dr. A. Scheurer
Department Chemie und Pharmazie
Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-27396
E-Mail: saalfrank@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/oc/saalfrank/>

[**] Roots: Teil II. – Roots: Teil I: Lit. [42a]

durch einfaches Mischen der doppelt-zweizähnigen Chelatliganden und der Metallionen in Lösung zugänglich (Abbildung 1). Vor allem in jüngster Zeit wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der Synthese zahlreicher Komplexe mit vor-

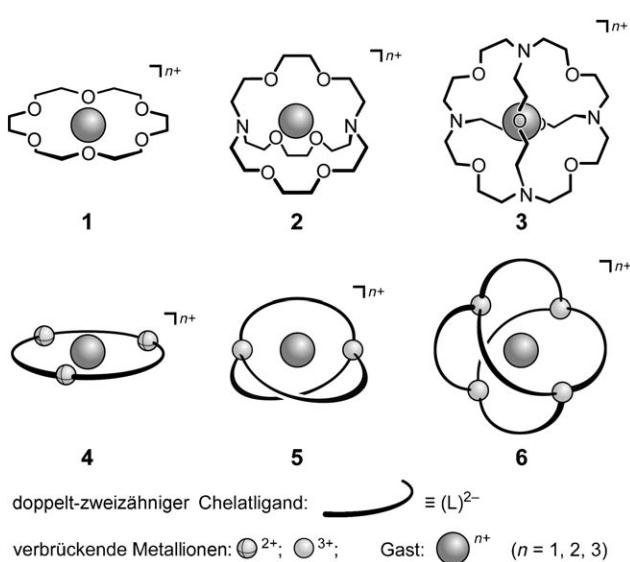


Abbildung 1. Die Piktogramme veranschaulichen die enge Verwandtschaft zwischen den Komplexen 1–3 und den entsprechenden Metalltopomeren 4–6.

gegebener Struktur erzielt. Voraussetzung hierfür ist die Wahl starrer Liganden, die eine spezielle Koordinationsgeometrie bevorzugen. Zum Beispiel gab es zahlreiche Versuche, unter Anwendung des Symmetriewechselwirkungsmodells (symmetry interaction model) und des Molekülbibliotheksmodells (molecular library model) Strukturen vorauszubestimmen.^[2c,5]

Einhergehend mit der zunehmenden Komplexität der in diesem Aufsatz diskutierten Systeme gestaltete sich deren Präsentation auch immer schwieriger. Aus diesem Grunde haben wir zum besseren Verständnis und zur Vermeidung von Informationsverlust viel Arbeit in die Ausarbeitung selbsterklärender Cartoons investiert. Die Bedeutung von Abstrak-



Rolf W. Saalfrank studierte und promovierte an der Universität Erlangen-Nürnberg. Nach einem einjährigen Postdoktorat bei Prof. Donald G. Farnum an der Michigan State University (East Lansing, Michigan, USA) wechselte er an das Deutsche Krebsforschungszentrum nach Heidelberg. 1973 kehrte er nach Erlangen zurück und habilitierte dort 1976 über push-pull-substituierte Allene. 1980 wurde er zum Professor für Organische Chemie ernannt. Er ist Overseas Visiting Scholar at St. John's College (University of Cambridge, Großbritannien). Seit 1987 arbeitet er auf dem Gebiet der supramolekularen Koordinationschemie.

tion und Minimalisierung zum raschen Erfassen komplexer Bilder wird durch die Serie „Le taureau“ von Pablo Picasso eindrucksvoll veranschaulicht.

In Abbildung 2 ist ein Auszug dieser Serie der Röntgenkristallstruktur und dem Piktogramm des kationischen Indiumkomplexes $[\text{Cs}\subset\{\text{In}_4(\text{L})_4\}]^+$ von 57 (Abschnitt 8.2) gegenübergestellt. Alle in diesem Aufsatz abgebildeten Struktur-

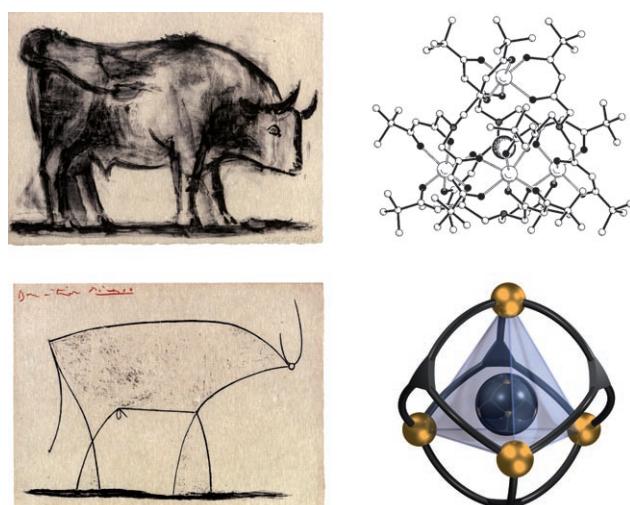


Abbildung 2. Gegenüberstellung: Auszug aus der Serie „Le taureau“ von Pablo Picasso (links) sowie die Röntgenkristallstruktur (oben rechts; Cs leer, In segmentiert) und das Piktogramm des Kations $[\text{Cs}\subset\{\text{In}_4(\text{L})_4\}]^+$ von 57 (unten rechts; Cs blau, In gelb, L schwarz).

motive basieren auf Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und werden als dreidimensionale POVRAY-Darstellungen (side-by-side) präsentiert. Sofern nicht anders vermerkt, sind Protonen, Fehlordnungen und Lösungsmittelmoleküle weggelassen. Wir empfehlen dem Leser bei der Betrachtung der Abbildungen, sich die Zeit zu nehmen, bis ein dreidimensionaler Eindruck entsteht. Man wird durch den tieferen Einblick, den die Stereobilder gewähren, reich belohnt.

Die Anwendungsbreite der supramolekularen Koordinationschemie wurde in den vergangenen Jahren von immer mehr Arbeitskreisen erkannt, was zu einem explosionsartigen



Harald Maid studierte Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), wo er 2000 bei Prof. R. W. Saalfrank über die Synthese und Strukturaufklärung von Koordinationspolymeren promovierte. Seitdem forscht er in der Arbeitsgruppe von Prof. Saalfrank als Postdoktorand. Der Schwerpunkt seiner Arbeiten ist die Synthese und Untersuchung vielkerniger Übergangsmetallkomplexe. Dabei gilt sein spezielles Interesse der graphischen Aufbereitung chemischer Sachverhalte.

Wachstum dieses Arbeitsgebietes geführt hat und durch eine beeindruckende Zahl an Publikationen dokumentiert ist. Dementsprechend ist es unmöglich, eine umfassende Übersicht zu dieser Forschungsrichtung zu geben. Der vorliegende Aufsatz erhebt daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit, und die aufgeführten Beispiele wurden hauptsächlich aus unseren eigenen Arbeiten anhand ihrer Bedeutung und Originalität ausgewählt. Dieser Aufsatz ist somit ein persönlicher Bericht über die Entwicklung einer neuen Synthesestrategie und deren Einsatz in unserer gegenwärtigen Forschungstätigkeit.

2. Kationenunterstützte Bildung von Metallocorona-

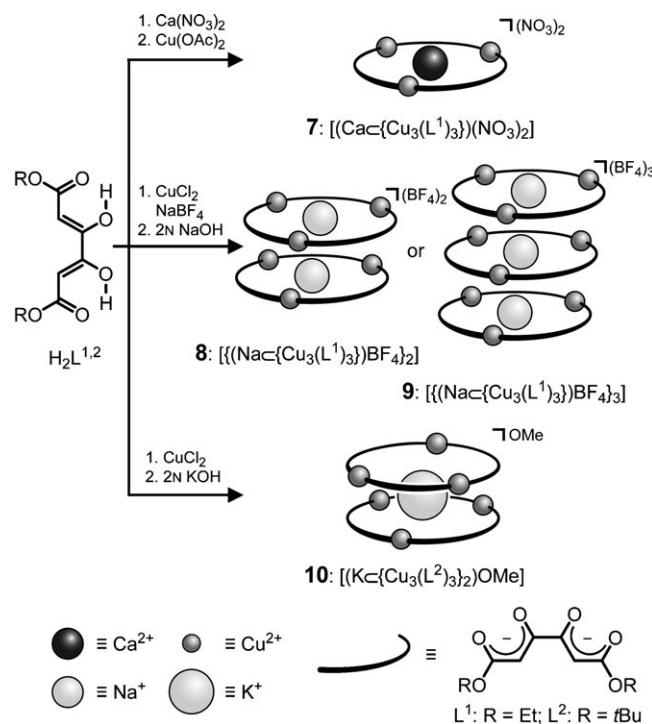
ten

2.1. Coronate, Doppeldecker, Tripeldecker und Sandwichkomplexe

Einleitend haben wir bereits auf die Struktur analogie zwischen Coronaten, {2}- und {3}-Cryptaten und ihrer topologisch äquivalenten Metallocoronate und Metallocryptate hingewiesen. Wendet man nun die Prinzipien der Organokronenetherchemie auf die Chemie der Metallocronenether (MCs) an, dann sollte die Komplexierung verschieden großer Kationen durch die MCs zu Metallocoronaten unterschiedlicher Struktur führen. Da sich die Ionenradien von Alkali- und Erdalkalimetallionen beträchtlich unterscheiden, der Durchmesser der Metallocronen sich im Wesentlichen aber nicht ändert, sollte der Einschluss kleiner Kationen wie Na^+ oder Ca^{2+} zu Komplexen mit einem Ca^{2+}/MC -Verhältnis von 1:1 führen; dagegen sollte der Einschluss des größeren K^+ -Ions Metallocronenether-Sandwichkomplexe mit einem K^+/MC -Verhältnis von 1:2 liefern. Folglich entsteht bei der Reaktion des Ketipinsäureesters H_2L^1 mit Kupfer(II)-acetat in Gegenwart von Calciumnitrat das neutrale dreikernige Metallocoronat $[(\text{Ca} \subset \{\text{Cu}_3(\text{L}^1)\})(\text{NO}_3)_2]$ (**7**) (Schema 1, Abbildung 3).^[6a] Die Kupfer(II)-Ionen bilden zusammen mit den verbrückenden doppelt-zweizähnlichen Diethylketipinsäureester-Dianionen ($\text{L}^1{}^{2-}$) den Ring des Metallocoronats, wobei jedes Cu^{2+} -Ion quadratisch-planar von vier Sauerstoffdonoren umgeben ist. Zusätzliche Koordination von Wasser, Tetrahydrofuran und Nitrationen führt zu einer quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre an jedem Cu^{2+} -Ion. Die Ladung



Andreas Scheurer studierte Chemie an der Friedrich-Alexander-Hochschule Erlangen-Nürnberg (FAU) und an der Université de Rennes 1. Während seiner Doktorarbeit entwickelte er an der Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR) und der FAU neuartige Katalysesysteme für die asymmetrische Synthese. Nach einem Forschungsaufenthalt bei Dr. P. Mosset (ENSCR) kehrte er an die FAU (Arbeitsgruppe Prof. R. W. Saalfrank) zurück, wo er mehrkernige Übergangsmetallkomplexe als Modellsysteme für den intramolekularen Elektronenaustausch und Einzelmolekülmagnetismus untersucht.



Schema 1. Synthese und schematische Darstellung von 7–10. Allgemeiner Hinweis: Die Benennung der Liganden bezieht sich immer nur auf den jeweils zugehörigen Abschnitt.

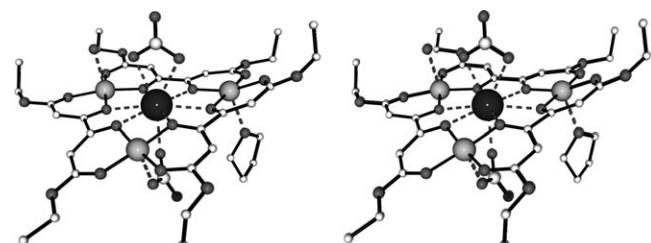


Abbildung 3. Stereoansicht des Metallocoronats **7** im Kristall. Die Darstellung der Metallatome entspricht generell derjenigen in den zugehörigen Schemata.

des Ca^{2+} -Gastions im Zentrum des Metallocoronandwirts wird durch die zwei axial angeordneten Nitrationen kompensiert.

Doppelte Deprotonierung des Diethylketipinsäureesters H_2L^1 mit Natriumhydroxid in Gegenwart von Natriumtetrafluoroborat und Reaktion des gebildeten Dianions ($\text{L}^1{}^{2-}$) mit Kupfer(II)-chlorid liefert hingegen das Metallocoronatdimer $\{[(\text{Na} \subset \{\text{Cu}_3(\text{L}^1)\})\text{BF}_4]_2\}$ (**8**) (Schema 1, Abbildung 4).^[6b] Das Monomer von **8** setzt sich zusammen aus dem Metallocoronagrundgerüst $\{\text{Cu}_3(\text{L}^1)\}$ mit einem Natriumion im Zentrum und einem BF_4^- als Gegenion. Die Verknüpfung der beiden Monomere zum Doppeldecker **8** erfolgt über die zwei Na^+ -Ionen zu einem Ringsauerstoffatom des benachbarten Coronats.

In **8** sind beide Ringe durch Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen abgeschirmt. Bei Abwesenheit von koordinie-

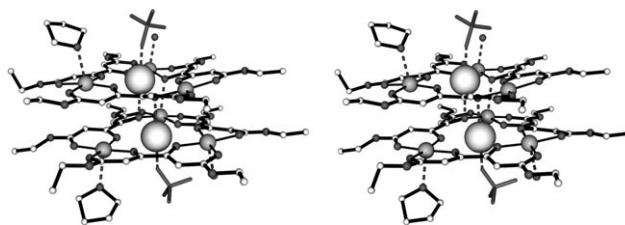


Abbildung 4. Stereoansicht des Doppeldecker-Metallocoronats **8** im Kristall.

rendem Wasser entsteht jedoch das Tripeldecker-Metallocoronat $\left[\{(Na\subset\{Cu_3(L^1)_3\})BF_4\}_3\right]$ (**9**) (Schema 1, Abbildung 5).^[6b]

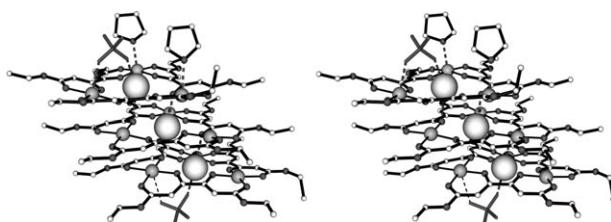


Abbildung 5. Stereoansicht des Kations des Tripeldecker-Metallocoronats **9** im Kristall.

Während der Einschluss der kleinen Kationen Na^+ und Ca^{2+} die Wirt-Gast-Systeme **8** und **9** mit einem M/MC-Verhältnis von 1:1 liefern, entsteht nach doppelter Deprotonierung von Di-*tert*-butylketipinsäureester H_2L^2 mit 2 N Kaliumhydroxid und anschließender Umsetzung des Dianions $(L^2)^{2-}$ mit Kupfer(II)-chlorid in Methanol der Metallocronenether-Sandwichkomplex $[(K\subset\{Cu_3(L^2)_3\}_2)OMe]$ (**10**) mit einem K/MC-Verhältnis von 1:2 (Schema 1, Abbildung 6).^[6a,c]

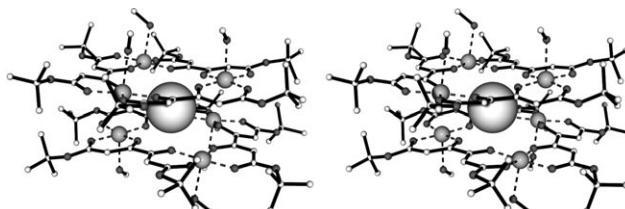


Abbildung 6. Stereoansicht des Sandwichkomplexkations von **10**. Das fehlgeordnete MeO-Gegenion ist nicht gezeigt.

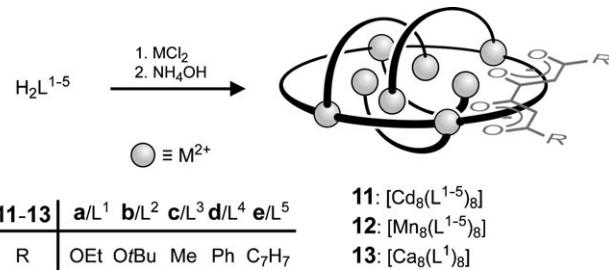
Dieser ist aus zwei neutralen Trimetallocronenether-Einheiten aufgebaut, die gegeneinander um 60° gedreht und über das zentrale Kaliumion sandwichartig verknüpft sind. Die Koordinationssphäre der sechs Kupfer(II)-Zentren wird durch Methanol abgesättigt, wodurch jedes Cu^{II} -Ion quadratisch-pyramidal von Sauerstoffdonoren umgeben ist. Das MeO-Gegenion ist an das Kaliumion gebunden.

Allgemein betrachtet entstehen die zu den klassischen Organokronenethern **1** (Abbildung 1) analogen cyclischen Strukturen **7–10** durch Austausch jeder zweiten Ethylenbrücke gegen ein Übergangsmetallzentrum. Diese Interpretation

erwies sich als äußerst erfolgreiches Konzept zum gezielten Aufbau homo- und heteronuclearer sowie gemischtvalenter mehrkerniger Strukturen mit vorausgeplanten molekularen Architekturen.^[7]

2.2. Achtkernige $[2\times 2]\subset[2\times 2]$ -Gitter mit Mg, Ca, Mn und Cd

In Erweiterung der zuvor genannten Experimente entstehen bei der Claisen-Kondensation von Alkylacetaten oder Methylketonen mit Dialkyloxalaten Ketipinate und Tetraacetate H_2L^{1-5} .^[6b] Diese reagieren mit Cadmium-, Mangan- oder Calciumdichlorid in der Gegenwart von wässrigem Ammoniak zu den achtkernigen $[2\times 2]\subset[2\times 2]$ -Gittern $[Cd_8(L^{1-5})_8]$ (**11**), $[Mn_8(L^{1-5})_8]$ (**12**) oder $[Ca_8(L^1)_8]$ (**13**) (Schema 2).^[6b,8,9] Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des dia-



Schema 2. Synthese und schematische Darstellung der Gitter **11–13**.

magnetischen Cadmiumgitters **11** weisen auf zwei Sätze identischer Liganden hin, von denen sich jede Hälfte in einer unterschiedlichen magnetischen Umgebung befindet. In **12a** bilden acht Mangan(II)-Ionen die Ecken zweier Quadrate unterschiedlicher Größe, aber mit demselben Zentrum (Abbildung 7). Das kleinere Quadrat ist um 45° relativ zum größeren gedreht. Alle acht Mn^{II} -Ionen sind siebenfach koordiniert. Das Calciumgitter $[Ca_8(L^1)_8]$ (**13**) ist zu $[Mn_8(L^1)_8]$ (**12a**) isostrukturell.

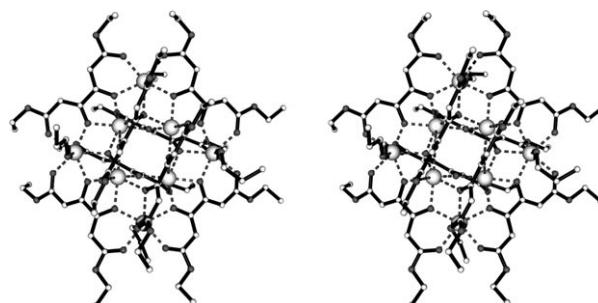
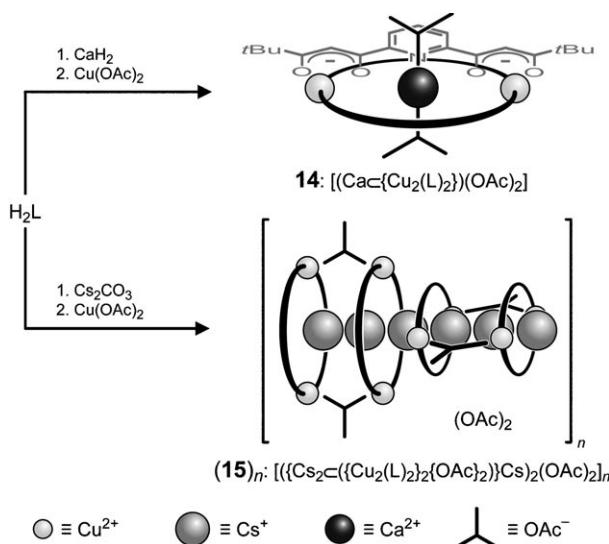


Abbildung 7. Stereoansicht der Struktur von **12a** im Kristall.

2.3. Von Metallocoronaten zu eindimensionalen Koordinationspolymeren: Auffädelung von Cs-Ionen

Weiterführende Studien zur supramolekularen Koordinationschemie waren auf die Selbstorganisation mehrkerniger Kupfer(II)-Komplexe mit einem fünfzähligen Liganden

$(L)^{2-}$ mit 2,6-Pyridylenabstandhalter gerichtet.^[10] Dabei wurde H_2L mit Calciumhydrid und Kupfer(II)-acetat unter Bildung des Metallocoronats $[(Ca \subset \{Cu_2(L)_2\})(OAc)_2]$ (**14**) umgesetzt (Schema 3). Im Kristall liegt **14** als zweikerniges Kupfer(II)-Coronat vor, in dessen Zentrum sich ein Calcium(II)-Ion befindet; zwei Acetationen fungieren als Gegenionen.



Schema 3. Synthese und schematische Darstellung von **14** und $(15)_n$.

Bei der Umsetzung einer Lösung von H_2L mit Kupfer(II)-acetat und Caesiumcarbonat erhält man kein **14** entsprechendes Metallocoronat. Hier agiert das größere Caesiumion, das eine höhere Koordinationszahl bevorzugt, als Templat, wodurch das eindimensionale Koordinationspolymer $\left[\{ \{Cs_2 \subset \{Cu_2(L)_2\}_2(OAc)_2 \} \} Cs_2(OAc)_2 \right]_n$ (**15**)_n entsteht (Schema 3). Die einzelnen Bauelemente von (**15**)_n setzen sich aus zwei konkaven $\{Cu_2(L)_2\}$ -Metallocoronanden zusammen, die durch zwei zweizähnige Acetationen verknüpft sind. Der endohedrale Einschluss von zwei Caesiumionen und zwei Molekülen Ethanol im Inneren des Containers ($\{Cu_2(L)_2\}_2$)-

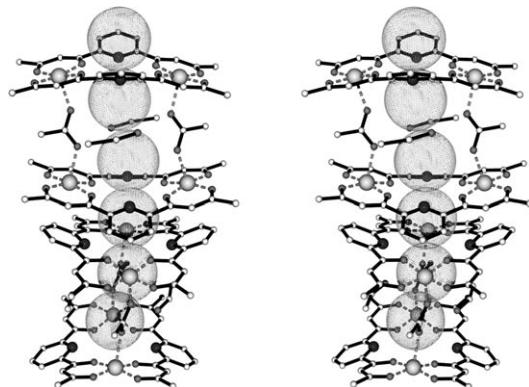


Abbildung 8. Stereoansicht der Wiederholungseinheit des eindimensionalen Koordinationspolymers (**15**)_n im Kristall unter Hervorhebung des engen Kontaktes der Caesiumionen. tBu durch Me ersetzt.

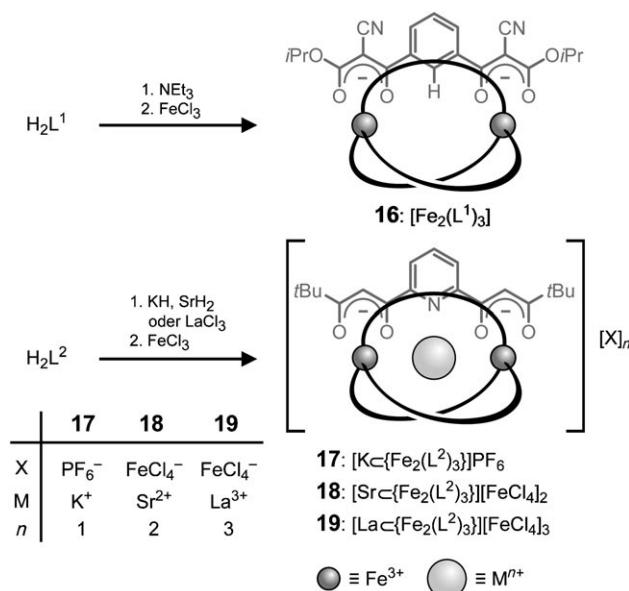
$\{OAc\}_2$) liefert dann das Cryptat $\{(Cs \cdot EtOH)_2 \subset (\{Cu_2(L)_2\}_2 \cdot \{OAc\}_2)\}$. Ferner entsteht durch die exohedrale Koordination eines weiteren Caesiumions an das Cryptat der selbstkomplementäre Baustein $\{(Cs \cdot EtOH)_2 \subset (\{Cu_2(L)_2\}_2 \{OAc\}_2)\} Cs$.⁺ Verknüpfung zweier dieser abwechselnd um 90° gegeneinander verdrehten Module liefert am Ende das dikationische Monomer $\left[\{(Cs \cdot EtOH)_2 \subset (\{Cu_2(L)_2\}_2 \{OAc\}_2)\} Cs \right]_2^{2+}$ des eindimensionalen Koordinationspolymers (**15**)_n. Acetationen dienen zum Ladungsausgleich. Die Abstände zwischen den aufgefächelten Caesiumkationen in (**15**)_n sind die kleinsten, die bisher gemessen wurden (Abbildung 8).

3. Ligand- und metallgesteuerte Synthese von {2}-Metallocryptanden, {2}-Metallocryptaten, eindimensionalen Koordinationspolymeren sowie achtkernigen Bis(tripelhelicaten)

3.1. {2}-Metallocryptanden und {2}-Metallocryptate von Fe

In einer Reihe von Übersichtsartikeln wurde über Synthese und Eigenschaften von {2}-Metallocryptanden und {2}-Metallocryptaten sowie über Strukturen unterschiedlicher Nuclearität berichtet.^[2k,11] Der Einsatz geeigneter, maßgeschneidelter Liganden ließ die Synthese weiterer {2}-Metallocryptanden und {2}-Metallocryptate erwarten, die als Metallotopomere der entsprechenden organischen {2}-Cryptanden bzw. {2}-Cryptate zu verstehen sind (Abbildung 1). Zu diesem Zweck wurde H_2L^1 mit Triethylamin und Eisen(III)-chlorid umgesetzt. Spektroskopische Daten wiesen darauf hin, dass es sich bei dem isolierten Produkt um den {2}-Eisencryptanden $[Fe_2(L^1)_3]$ (**16**) handelt (Schema 4).^[11d,e,j,12,13]

In **16** ist jedes der zwei Eisen(III)-Zentren oktaedrisch von sechs Sauerstoffdonoren umgeben. Im Racemat des Tripelhelicats **16** haben beide Fe^{III} -Zentren entweder eine (Δ,Δ) -*fac*- oder eine (Λ,Λ) -*fac*-Konfiguration. Hier ist die Donor-



Schema 4. Synthese und schematische Darstellung des Eisencryptanden **16** und der Eisencryptanten **17–19**.

kraft im Inneren des Metallocryptanden nicht ausreichend, um ein Alkalimetallkation zu komplexieren, zudem weisen drei Wasserstoffatome des Phenylenabstandhalters von **16** in das Innere des Hohlraums.

Zur Synthese der {2}-Eisencryptate $[M \subset \{Fe_2(L^2)_3\}][X]$ (**17–19**; $n=1–3$) wurde der *m*-Phenylenabstandhalter von H_2L^1 durch den 2,6-Pyridylenabstandhalter ersetzt. Die neue Ligandvorstufe H_2L^2 wurde mit Kaliumhydrid, Strontiumhydrid oder Lanthan(III)-chlorid und anschließend mit Eisen(III)-chlorid umgesetzt (Schema 4).^[13] Zum Beispiel ist der Hohlraum des {2}-Metallocryptats $[K \subset \{Fe_2(L^2)_3\}]PF_6$ (**17**) von einem Kaliumion besetzt, das von sechs Ligandsauerstoffdonoren und drei Pyridinstickstoffdonoren neunfach koordiniert ist (Abbildung 9). Ein Hexafluorophosphat-Ion wirkt als Gegenion. Die zwei Eisenbrückenköpfe sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffdonoren umgeben, wobei im Unterschied zu *rac*-(Δ,Δ)/(Δ,Δ)-*fac*-**16** die beiden Fe^{III}-Zentren in *meso*-(Δ/Δ)-*fac*-**17** entgegengesetzte Konfiguration aufweisen.

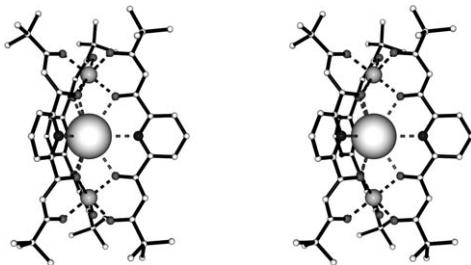
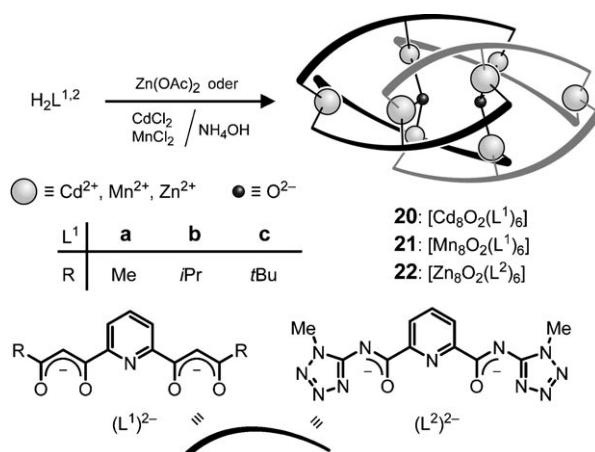


Abbildung 9. Stereoansicht der Struktur des Kations von *meso*-**17** im Kristall.

Während das Cyclovoltammogramm (CV) des {2}-Metallocryptanden $[Fe_2(L^1)_3]$ (**16**) einen quasi-reversiblen Zwei-Elektronen-Transfer bei einem einzigen Potential aufweist, erkennt man beim {2}-Metallocryptat $[K \subset \{Fe_2(L^2)_3\}]PF_6$ (**17**) zwei gut separierte, quasi-reversible Einelektronentransferprozesse. Diese Beobachtung demonstriert eindrucksvoll, wie stark die elektrochemischen Eigenschaften auf Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungen reagieren, die durch den Einschluss des Kaliumions in **17** zusätzlich verstärkt werden.

3.2. Achtkernige bis(tripelhelicale) Komplexe von Mn, Zn und Cd

Wie empfindlich die Bildung metallosupramolekularer Strukturen auf die Oxidationsstufen der beteiligten Metallionen reagiert, zeigt sich eindrucksvoll bei der Reaktion der topologisch äquivalenten Liganden $(L^1)^{2-}$ und $(L^2)^{2-}$ mit Mangan-, Zink- und Cadmiumsalzen^[14] anstelle von Eisen(III)-chlorid. Während mit Eisen(III)-chlorid der Komplex $[K \subset \{Fe_2(L^2)_3\}]PF_6$ (**17**) entsteht (Abschnitt 3.1), isoliert man bei der Umsetzung von H_2L^1 oder H_2L^2 mit Cadmium(II)- oder Mangan(II)-chlorid mit wässrigem Ammoniak oder einer wässrigen Zinkacetatlösung die Komplexe **20–22** (Schema 5). 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Studien des



Schema 5. Synthese und schematische Darstellung der achtkernigen bis(tripelhelicalen) Komplexe **20–22**.

diamagnetischen Cadmium(II)-Komplexes $[Cd_8O_2(L^{1c})_6]$ (**20c**) zeigen, dass alle sechs Liganden identisch sind, die beiden Hälften eines jeden Liganden sich aber in einer unterschiedlichen magnetischen Umgebung befinden.

Zur Charakterisierung der Struktur der achtkernigen Komplexe **20–22** wurde der Mangankomplex $[Mn_8O_2(L^{1b})_6]$ (**21b**) als repräsentatives Beispiel für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse ausgewählt (Abbildung 10). Den

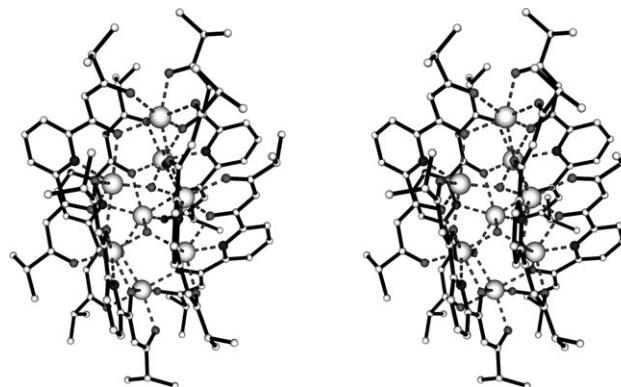
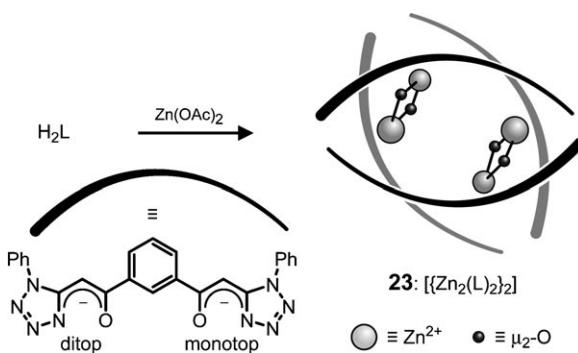


Abbildung 10. Stereoansicht der Struktur des achtkernigen Komplexes **21b** im Kristall.

Kern von **21b** bilden acht Mangan(II)-Ionen, die in Form eines zweifach überdachten, leicht verzerrten trigonalen Prismas mit einem μ_3-O^{2-} -Ion im Zentrum eines jeden der beiden inneren Dreiecksflächen angeordnet sind. Alle sechs zweifach negativ geladenen, fünfzähligen Liganden $(L^{1b})^{2-}$ sind an drei Mn^{II}-Ionen gebunden. Somit resultiert in dem neutralen, achtkernigen, bis(tripelhelicalen) Komplex **21b** für alle Mn^{II}-Ionen eine oktaedrische Koordination. Der Zinkkomplex $[Zn_8O_2(L^2)_6]$ (**22**) ist zu **21b** isostrukturell. Bemerkenswert ist hier die Ähnlichkeit des Metallgerüstes des achtkernigen Zinkkomplexes **22** mit dem des Eisen-Molybdän-Cofaktors des Nitrogenase-MoFe-Proteins.^[15]

3.3. Ein Bis(doppelhelicat) und sein Cryptatoclathrat

Bemerkenswerterweise entsteht bei der Umsetzung von achiralem CH-acidem Bis(tetrazolylmethylketon) H_2L und Zink(II)-acetat durch Selbstorganisation ein Racemat des homochiralen Komplexes $[(Zn_2(L)_2)_2]$ (**23**). Die Entstehung der chiralen Bausteine $(\Delta,\Delta)/(\Lambda,\Lambda)\{-Zn_2(L)_2\}$ und ihre Verknüpfung wird durch chirale Selbsterkennung gesteuert (Schema 6).^[16]



Schema 6. Synthese und schematische Darstellung des Bis(doppelhelicats) **23**.

NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge liegt $[(Zn_2(L)_2)_2]$ (**23**) in Lösung als intakter vierkerniger Komplex vor. Die röntgenographische Kristallstrukturanalyse zeigt außerdem, dass **23** im Kristall ein neutrales vierkerniges Bis(doppelhelicat) ist. Der Kern von **23** wird von den insgesamt tritopen, vierzähnigen Liganden (L) $^{2-}$ gebildet, wodurch ein verzerrter Würfel entsteht, dessen acht Ecken abwechselnd von Zink und μ_2 -Ketosauerstoffdonoren besetzt sind. Bemerkenswert ist, dass die enantiomeren, vierkernigen (*P*)- und (*M*)-Bis(doppelhelicate) **23** aus zwei selbstkomplementären, homochiralen, doppelhelicalen Substrukturen $\{Zn_2(L)_2\}$ bestehen. Paarweise Aggregation der Bis(doppelhelicate) **23** im Kristall führt zum Einschluss von zwei Molekülen THF unter Bildung des Cryptatoclathrats $[(thf)_2 \subset (23)_2]$ (Abbildung 11).

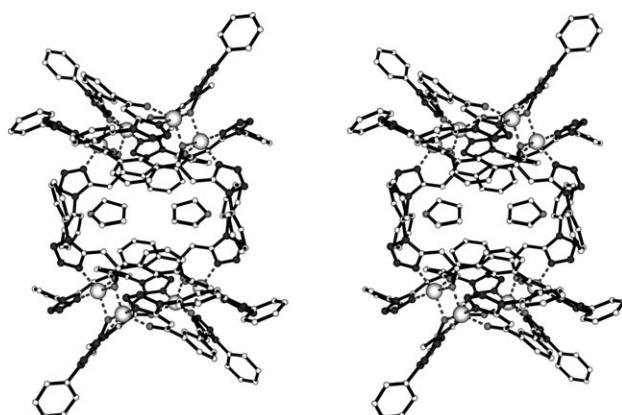
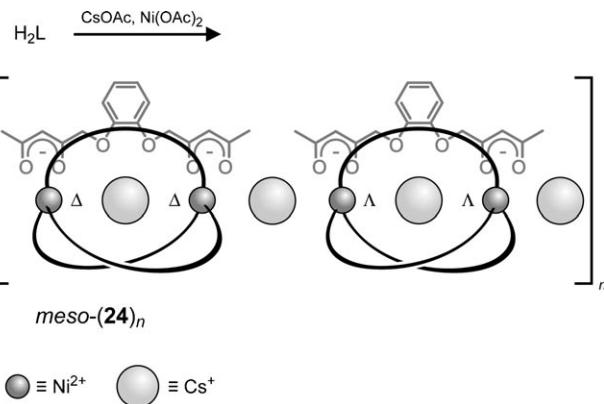


Abbildung 11. Stereoansicht der Struktur des Cryptatoclathrats $[(thf)_2 \subset (23)_2]$ im Kristall.

3.4. Eindimensionale Koordinationspolymere aus selbstkomplementären {2}-Metallocryptaten

3.4.1. meso- und racemiche Polymerstränge

Wie in Abschnitt 2 beschrieben, entstehen bei der templatgesteuerten Selbstorganisation mit vierzähnigen Ketpinsäureesterdianionen und Kupfer(II)-Ionen dreikernige Kupfercoronate oder Kupferkronenether-Sandwichkomplexe. Andererseits erhält man bei der Umsetzung von Eisen(III)-Ionen mit vierzähnigen 1,3-Diketodianionen mit *m*-Phenylabstandhalter oder fünfzähnigen 1,3-Diketodianionen mit 2,6-Pyridenabstandhalter {2}-Metallocryptanden bzw. {2}-Metallocryptate (Abschnitt 3). Die Vorhersage dieser Strukturen basiert auf der sorgfältigen Auswahl geeigneter Metall/Ligand-Kombinationen. Zur weiteren Entwicklung der supramolekularen Koordinationschemie ist es wünschenswert herauszufinden, wie es der Natur gelingt, bei elektronisch nicht passenden Metall/Ligand-Kombinationen definierte Produkte zu bilden. Mit anderen Worten, hier übernehmen in gewisser Weise die Moleküle selbst die intellektuelle Verantwortung für die Strukturplanung.^[17] Zur Vergrößerung des mit den bisher verwendeten Liganden erzielten Hohlraums wurde ein Catecholatabstandhalter in den Bis-1,3-diketoliganden eingebaut. Beispielsweise lieferte die Reaktion sechsfach koordinierender Nickel(II)-Ionen in Gegenwart von Caesiumionen mit dem sechsähnlichen Bis-1,3-diketodianion (L) $^{2-}$ das neutrale {2}-Metallocryptat *meso*-(**24**) $_n$ (Schema 7).^[18]



Schema 7. Synthese und schematische Darstellung des eindimensionalen Polymers *meso*-(**24**) $_n$.

Der {2}-Metallocryptand $\{Ni_2(L)_3\}^{2-}$ hat zwei Nickel(II)-Zentren, die durch drei Bis-1,3-diketodianionen (L) $^{2-}$ mit Catecholatabstandhalter miteinander verknüpft sind (Abbildung 12). Die resultierenden {2}-Metallocryptanden sind homochiral und haben an den Ni^{II} -Zentren entweder (Δ,Δ) -*fac*- oder (Λ,Λ) -*fac*-Konfiguration. Sie sind in der Lage, in ihrem Hohlraum ein Caesiumion zu beherbergen, das von sechs Carbonyl- und sechs Catecholatsauerstoffdonoren koordiniert ist. Der Ladungsausgleich der auf diese Weise entstandenen Enantiomere $(Cs \subset \{(\Delta,\Delta)/(\Lambda,\Lambda)\cdot Ni_2(L)_3\})^-$ wird durch zusätzliche externe Caesiumionen erreicht, wodurch neutrale selbstkomplementäre $\{(Cs \subset \{(\Delta,\Delta)/(\Lambda,\Lambda)\}\cdot Ni_2(L)_3\}^0$

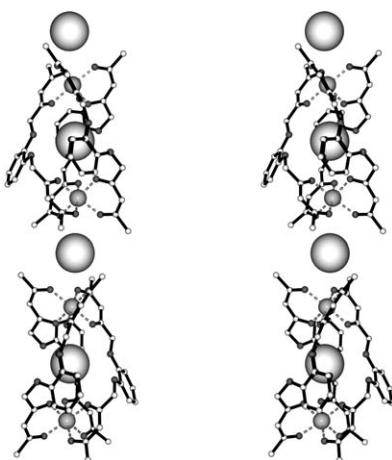


Abbildung 12. Stereoansicht der Wiederholungseinheit der Struktur von *meso*-(24)_n im Kristall.

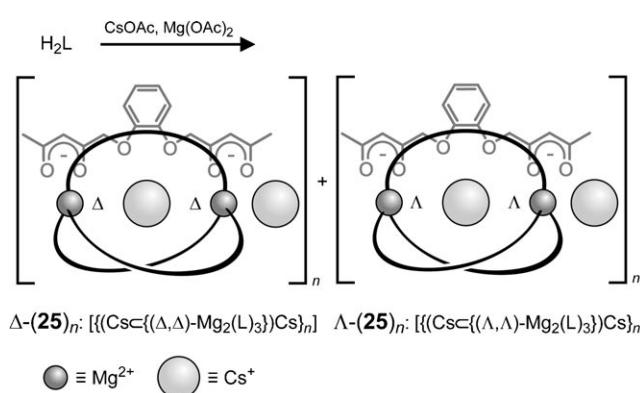
Ni₂(L₃)Cs}-Bausteine entstehen. Diese selbstkomplementären Bausteine aggregieren über die externen Caesiumionen abwechselnd end-on unter Bildung des eindimensionalen Koordinationspolymers *meso*-(24)_n.

Bei der Umsetzung von H₂L mit Magnesium(II)-acetat in Gegenwart von Caesiumacetat fungieren die Caesiumionen erneut als Template. Anders als mit Nickel, das *meso*-(24)_n liefert, isoliert man mit Magnesium jedoch *rac*-(25)_n (Schema 8, Abbildung 13). In diesem Falle aggregieren die Bausteine {(Cs_[(Δ,Δ)/(Λ,Λ)-Mg₂(L₃)]Cs)} zwar auch end-on über die externen Caesiumionen, jedoch hier unter Bildung

eindimensionaler homochiraler Stränge [{(Cs_[(Δ,Δ)-Mg₂(L₃)]Cs)}_n] (Δ -(25)_n) und [{(Cs_[(Λ,Λ)-Mg₂(L₃)]Cs)}_n] (Λ -(25)_n), die im Kristall in alternierenden homochiralen Schichten gepackt sind.^[19]

3.4.2. Mäandrierende meso-Polymerstränge

Um die Entstehung selbstkomplementärer Monomere und deren Polymerisation zu unterdrücken, wurde die Ligandvorstufe H₂L mit den sterisch anspruchsvolleren Phenylgruppen hergestellt. Dadurch sollten die externen Taschen der Cryptate zu klein werden, um externe Caesiumionen beherbergen zu können. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden stöchiometrische Mengen von H₂L, Alkalimetallacetaten und zweiwertigen koordinierenden Metallionen als Acetate miteinander umgesetzt (Schema 9). Da die Polymere *meso*-(26e)_n isostrukturell sind, soll hier nur die Struktur von *meso*-(26e)_n im Detail diskutiert werden. In *meso*-(26e)_n sind zwei Enantiomere von nur einem Caesiumion end-on miteinander zu einem *meso*-Fragment verknüpft. Ein zweites Caesiumion koordiniert side-on und verknüpft diese Einheiten unter Bildung des Mäanderpolymers *meso*-(26e)_n. Folglich verknüpfen die Cs_{end}-Ionen die Enantiomere (Cs_[(Δ,Δ)/(Λ,Λ)-Co₂(L₃)])⁻ zu *meso*-{(Cs_[(Δ,Δ)-Co₂(L₃)]Cs)_{end}-(Cs_[(Λ,Λ)-Co₂(L₃)])⁻}, während die Cs_{side}-Ionen diese *meso*-Fragmente über deren homochirale {2}-Metallocryptathälften miteinander verbrücken. Die Mäanderstränge der isostrukturellen Polymere *meso*-(26e)_n sind im Kristall parallel angeordnet (Abbildung 14).^[19]



Schema 8. Synthese und schematische Darstellung der homochiralen linearen eindimensionalen Polymere Δ - und Λ -(25)_n.

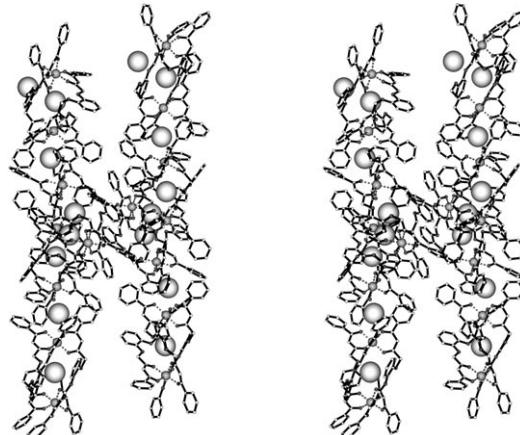


Abbildung 14. Stereoansicht der Wiederholungseinheit von *meso*-(26e)_n im Kristall.

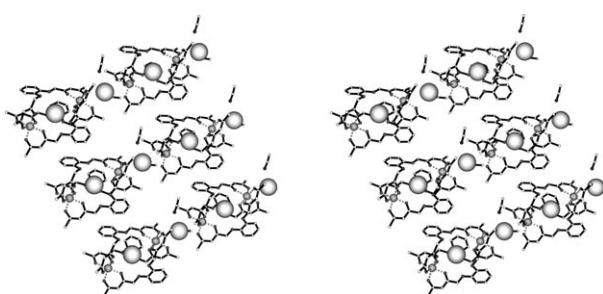
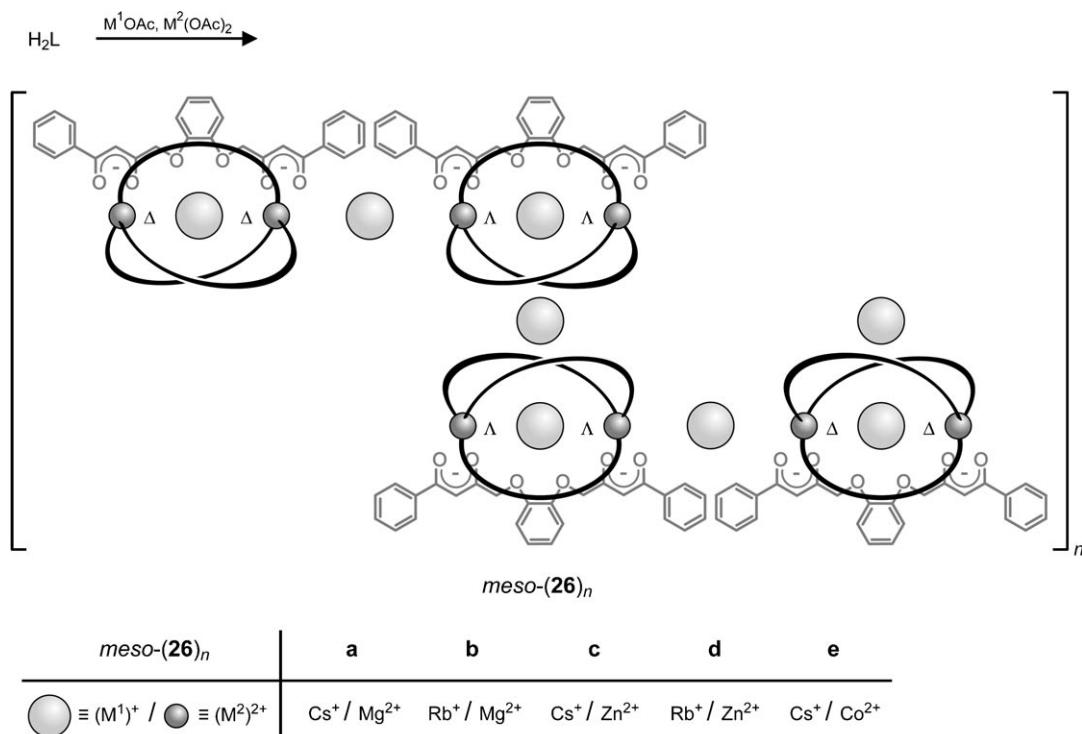


Abbildung 13. Stereoansicht einer Schicht von Λ -(25)_n im Kristall.

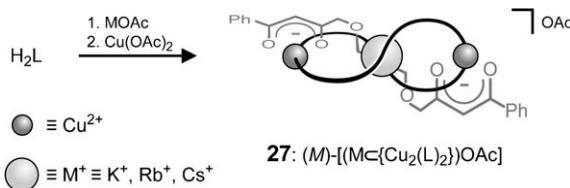
3.5. Diastereoselektive Selbstorganisation: enantiomerenreine Cu^{II}-Cubane aus chiralen Bis-1,3-diketonen

Während bei der Umsetzung von Bis-1,3-diketonen mit Catecholabstandhalter und sechsfach koordinierenden Metall(II)-Ionen Polymere entstehen (Abschnitt 3.4), liefert die Reaktion von Bis-1,3-diketonen H₂L mit Glycolatabstandhalter, Alkalimetallacetaten (M = K⁺, Rb⁺, Cs⁺) im Überschuss und fünffach koordinierenden Kupfer(II)-Ionen



Schema 9. Synthese und schematische Darstellung von eindimensionalem *meso*-(26)_n.

ein Racemat doppelsträngiger Metallocoronate (*P/M*)-[(M \subset {Cu₂(L)₂})OAc] ((*P/M*)-(M-27)) (Schema 10, Abbildung 15).^[18]



Schema 10. Synthese und schematische Darstellung von 27.

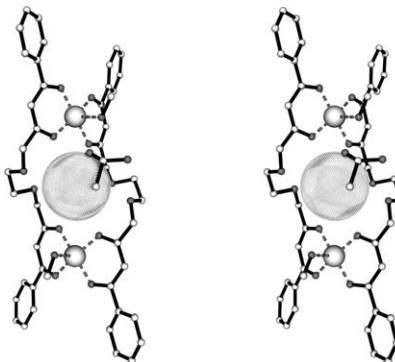
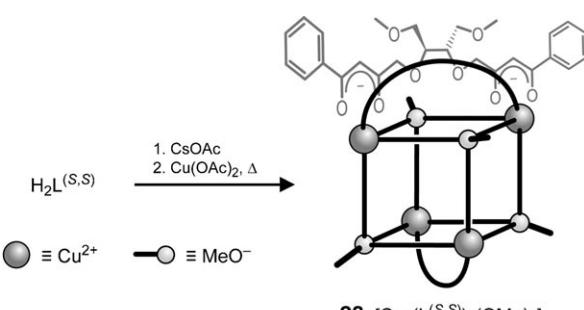


Abbildung 15. Stereoansicht des doppelsträngigen Metallocoronats (*P*)-(Cs-27) im Kristall.

Im Verlauf unserer Studien zur supramolekularen Koordinationschemie weckte die Entwicklung stereoselektiver Synthesen unser Interesse. Aus diesem Grunde wurden, ausgehend von L- oder D-Weinsäure, die Ligandvorstufen H₂L^(S,S) und H₂L^(R,R) synthetisiert. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Kupfer(II)-acetat, einem Äquivalent H₂L^(S,S) und einem Äquivalent Caesiumacetat führte jedoch nicht zum erwarteten chiralen Metallocoronat, sondern lieferte das enantiomerenreine Kupfer(II)-Cuban (*C,C,C,C*)-[Cu₄(L^(S,S))₂(OMe)₄] (28) (Schema 11).

Das Cuban 28 verfügt über einen [Cu₄(μ₃-O)]-Kern, der aus zwei sich durchdringenden Tetraedern besteht: Der eine ist aus vier Kupfer(II)-Ionen, der andere aus vier μ₃-OMe-Coliganden aufgebaut (Abbildung 16).^[20] Entsprechend wird, ausgehend von H₂L^(R,R), (*A,A,A,A*)-[Cu₄(L^(R,R))₂(OMe)₄] (*ent*-28) gebildet.



Schema 11. Synthese und schematische Darstellung von 28.

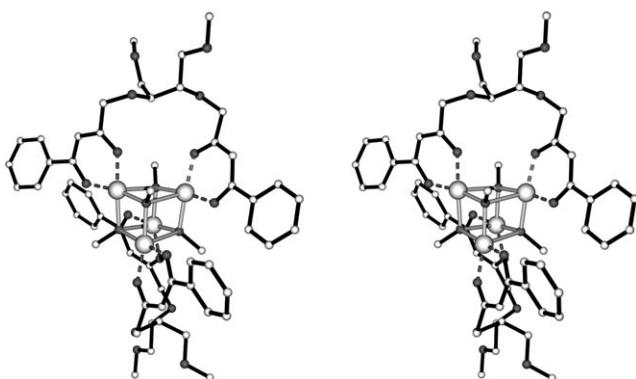


Abbildung 16. Stereobild der Struktur von 28 im Kristall.

Messungen des Circulardichroismus (CD) an den Kupfer(II)-Cubanen **28** und *ent*-**28** bestätigen, dass es sich hier um Enantiomere handelt. Das CD-Spektrum von **28** weist zwei negative und einen positiven Cotton-Effekt auf, dasjenige von *ent*-**28** Cotton-Effekte entgegengesetzten Vorzeichens bei gleicher Wellenlänge (Abbildung 17).^[21]

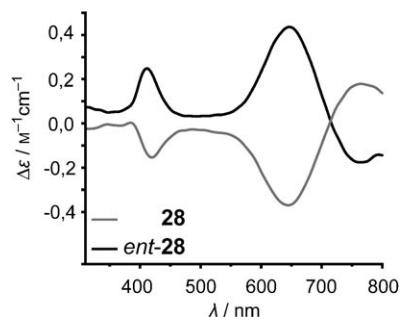
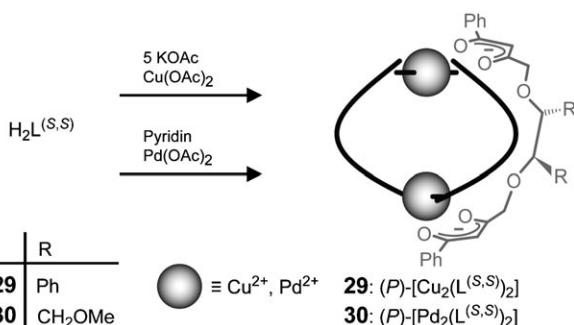


Abbildung 17. CD-Spektren von **28** und *ent*-**28**.

3.6. Auffädelung von Cu^{II}- und Pd^{II}-Ionen

Wie empfindlich die Bildung supramolekularer Koordinationsverbindungen auf die Stöchiometrie der beteiligten Reaktanten reagiert, konnte bereits in Abschnitt 3.5 gezeigt werden. Ändert man nun die Stöchiometrie erneut und setzt H₂L^(S,S) mit fünf Äquivalenten Kaliumacetat und einem Äquivalent Kupfer(II)-acetat um, entstehen weder ein Coronat noch ein Cuban. In diesem Falle isoliert man vielmehr den homochiralen, helicalen Komplex (*P*)-[Cu₂(L^(S,S))₂] (**29**), in dem die Kupfer(II)-Zentren quadratisch-planar koordiniert sind. Analog hierzu entsteht mit Palladium(II)-acetat in Gegenwart von Pyridin (*P*)-[Pd₂(L^(S,S))₂] (**30**) (Schema 12).^[21] Interessanterweise sind die Moleküle **29** und **30** im Kristall parallel angeordnet, wodurch Kupfer- und Palladium-Metallstränge mit sowohl intra- als auch intermolekularen kleinen Metall-Metall-Abständen entstehen (Abbildung 18).^[21]



Schema 12. Synthese und schematische Darstellung von **29** und **30**.

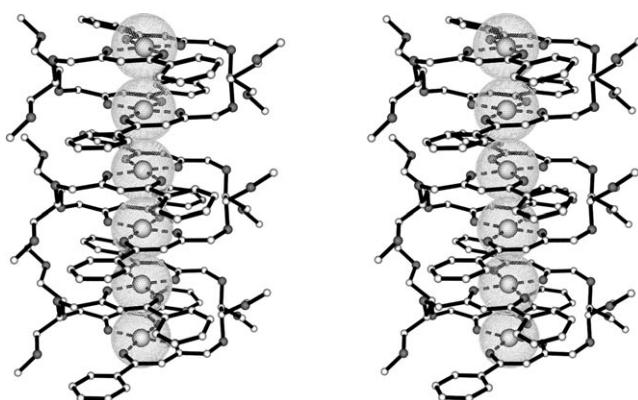


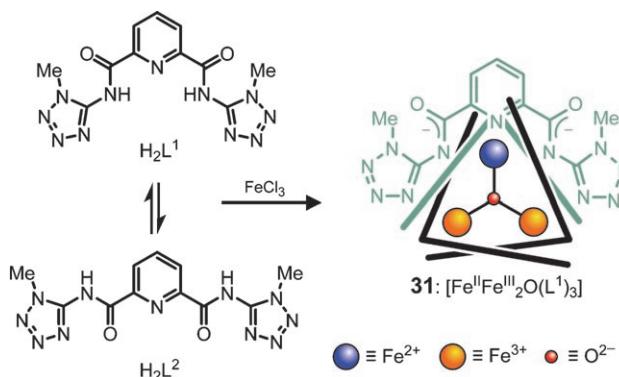
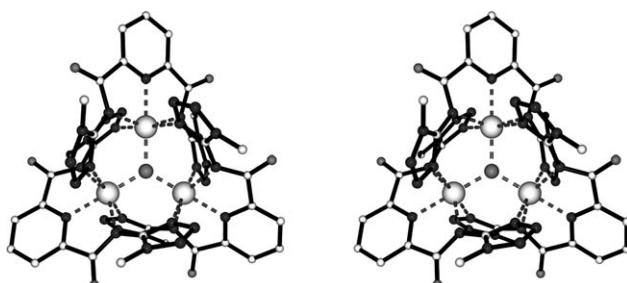
Abbildung 18. Stereoansicht der Packung der homochiralen, helicalen Komplexe (*P*)-**30** im Kristall. Die kleinen Metall-Metall-Abstände sind durch gepunktete (hellgrau) Van-der-Waals-Radien für Palladium(II) hervorgehoben.

4. Das Synthesepotenzial von Ligandrotameren und das Maßschneidern von Liganden

4.1. Ein neutraler, tripelhelicaler, gemischtvaleenter Oxo-zentrierter Fe₃-Komplex

Wie in Abschnitt 3.2 berichtet, erhält man achtkernige bis(tripelhelicale) Komplexe [Zn₈O₂(L²)₆] (**22**) mit linearem H₂L². Die koordinierenden Atome von linearem (L²)²⁻ sind zwei Sauerstoff- und drei Stickstoffdonoren. In Lösung befindet sich der fünfzählige Ligand (L²)²⁻ jedoch mit dem entsprechenden gewinkelten Rotamer (L¹)²⁻ im Gleichgewicht (Schema 13). Interessanterweise entsteht nun bei der Deprotonierung von H₂L^{1/2} mit Triethylamin nach Zusatz von Eisen(III)-chlorid der μ₃-Oxo-zentrierte, gemischtvaleente Komplex [Fe^{II}Fe^{III}₂O(L¹)₃] (**31**).^[22]

Im dreieckigen Komplex **31** sind alle Eisenionen verzerrt oktaedrisch an fünf Stickstoffdonoren und an ein gemeinsames μ₃-O²⁻-Ion koordiniert (Abbildung 19). Die Tetrazolyl-N-Donoren des fünfzähligen, tritopen Liganden (L¹)²⁻ koordinieren an benachbarte Fe^{II/III}-Ionen auf entgegengesetzten Seiten der (Fe,Fe,Fe)-Dreiecksebene, was zu einer tripelhelicalen, D₃-symmetrischen Anordnung von **31** führt. Oxo-zentrierte Komplexe, die sich von [Fe^{III}₃O(O₂CR)₆]²⁻

**Schema 13.** Synthese und schematische Darstellung von **31**.**Abbildung 19.** Stereoansicht der Struktur von μ_3 -Oxo-zentriertem gemischvalentem **31** im Kristall. Fe hellgrau (groß), μ_3 -O $^{2-}$ dunkelgrau.

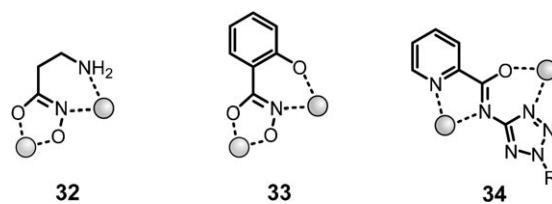
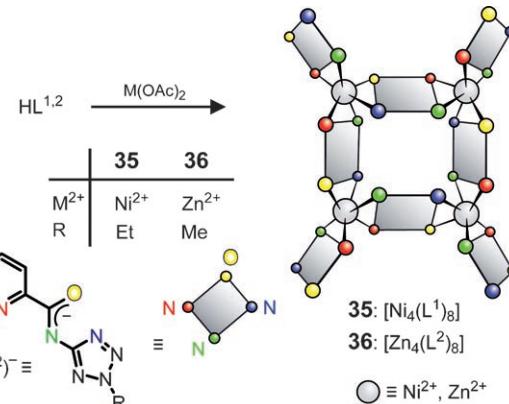
(H₂O)₃⁺ ableiten, sind interessante Modellsysteme für Eisen-Oxo-Proteine, Oxidationskatalysatoren oder Korrosionsinhibitoren.^[23]

4.2. Rechteckige [2 × 2]-Gitter von Ni und Zn

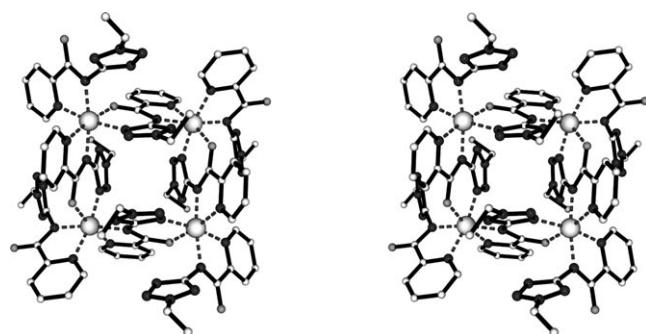
β -Alaninhydroxamsäure und Salicylhydroxamsäure reagieren mit geeigneten Metallionen zu vierkernigen Metallo-coronaten.^[24] Gemeinsames Merkmal der cyclischen Verknüpfung der vier Metallionen in diesen Komplexen ist die Tatsache, dass in **32** und **33** die Liganden in der Lage sind, sowohl fünf- als auch sechsgliedrige Chelate zu bilden. Analog dazu sind mehrzähnige *N*-(2-Alkyl-2*H*-tetrazol-5-yl)picolinamide vom Typ **34** bestens zum Aufbau von Metallozylen geeignet, da **34** über ähnliche geometrische Voraussetzungen wie die strukturell vergleichbaren Module **32** und **33** verfügt (Abbildung 20).

Zudem lässt sich das Fragment **34**, ausgehend von *N,N'*-Bis(tetrazolyl)pyridyldicarboxamid (Abschnitt 4.1, H₂L²), durch Entfernen eines Arms des zentralen Pyridinrings ableiten. Bei der Umsetzung von HL¹ mit Nickel(II)-acetat entsteht glatt der Komplex [Ni₄(L¹)₈] (**35**) (Schema 14). Der entsprechende Zink(II)-Komplex [Zn₄(L²)₈] (**36**) entsteht in ähnlicher Weise mit HL² und ist zu **35** isostrukturell.^[25]

[Ni₄(L¹)₈] (**35**) liegt im Kristall als quadratisches [2 × 2]-Gitter vor. Eines der auffälligsten Strukturmerkmale von **35**

**Abbildung 20.** Geometrische Übereinstimmung der Fragmente **32**–**34**. Graue Kugel: Metallion.**Schema 14.** Synthese und schematische Darstellung von **35** und **36**.

sind die zwei Sätze verschiedener Bindungsmuster (zweizähnig und vierzähnig), die man für den potenziell vierzähnigen Liganden (L¹)²⁻ beobachtet (Abbildung 21). Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität weist auf intramolekulare ferromagnetische Kopplung der Nickel(II)-Ionen in **35** hin.^[25a,c]

**Abbildung 21.** Stereoansicht der Struktur von **35** im Kristall.

4.3. Oxo-zentrierte vierkernige heteroleptische Zn-Komplexe

In Fragment **37** bildet das fünfzähnige *N*-(2-Methyl-2*H*-tetrazol-5-yl)picolinamidanion sowohl fünf- als auch sechs-gliedrige Chelate, die zur Verknüpfung von Metallionen zu mehrkernigen Komplexen geeignet sind (Abschnitt 4.2). Obwohl die geometrischen Verhältnisse des vierzähnigen *N*-(5-Methylthiazol-2-yl)thiazol-2-carboxamidanions in Fragment **38** denen von **37** entsprechen, reagiert es nicht als vier-

zähniger Ligand, sondern als dreizähniges Rotamer, bei dem nur die drei Stickstoffdonoren koordinieren (Abbildung 22).^[26a] Die Reaktion von HL mit Zink(II)-acetat liefert

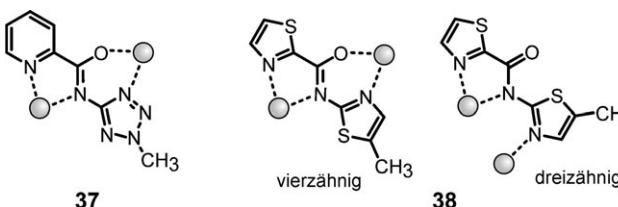
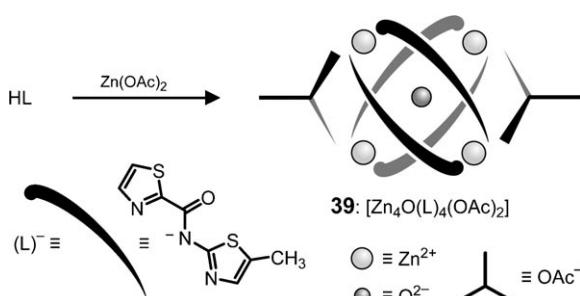


Abbildung 22. Vergleich der Fragmente **37** und **38**. Graue Kugel: Metallion.

$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L})_4(\text{OAc})_2]$ (**39**) (Schema 15). NMR-spektroskopische Studien von diamagnetischem **39** zeigen, dass alle vier Liganden chemisch identisch sind. Gemäß einer röntgenogra-



Schema 15. Synthese und schematische Darstellung von **39**.

phischen Strukturanalyse liegt **39** als vierkerniger Komplex vor. In **39** ist das Modul $[\text{Zn}_2(\text{L})_2]^{2+}$ aus zwei ditopen, dreizähnigen Liganden (L^-) und zwei Zink(II)-Ionen zusammengesetzt. Zwei dieser Bausteine sind derart angeordnet, dass vier Zn^{2+} -Ionen die Ecken eines Tetraeders bilden, in dem zwei Tetraederkanten von Acetatklammern überbrückt sind. Ladungsausgleich wird durch ein $\mu_4\text{-O}^{2-}$ -Ion im Zentrum des Tetraeders gewährleistet (Abbildung 23).

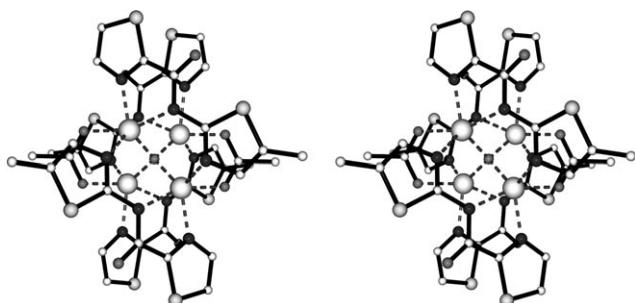
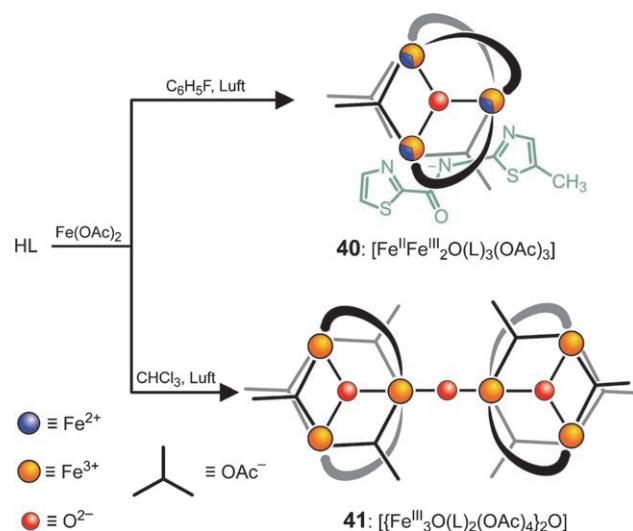


Abbildung 23. Stereoansicht der Struktur von μ_4 -Oxo-zentriertem **39** im Kristall.

4.4. Homo- und Gemischtvalenz: Drei- und sechs-kernige Oxo-zentrierte Fe- und Ni/Fe-Komplexe

In Weiterführung der in Abschnitt 4.3 geschilderten Studien wurde HL aus Schema 15 mit Eisen(II)-acetat in Fluorbenzol unter aeroben Bedingungen umgesetzt, wobei ein Racemat des $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -zentrierten, gemischtvalenten Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{L})_3(\text{OAc})_3]$ (**40**) entstand,^[26b,c] während die Reaktion von Eisen(II)-acetat in Chloroform unter aeroben Bedingungen überraschend ein Racemat des homovalenten Oxo-verbrückten Dimers $[[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{L})_2(\text{OAc})_4]_2\text{O}$ (**41**) lieferte (Schema 16). Bemerkenswert ist, dass das Metall/



Schema 16. Synthese und schematische Darstellung von **40** und **41**.

Ligand/Coligand-Verhältnis $(\text{Fe}/(\text{L})^-/(\text{OAc})^-)$ in gemischtvalentem **40** 1:1:1, in homovalentem **41** jedoch 3:2:4 beträgt.

Da es nicht gelang, von **40** geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Strukturanalyse zu züchten, wurde **40** durch Austausch der $(\text{OAc})^-$ -Coliganden gegen Benzoat-Ionen ($(\text{OBz})^-$) in $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{L})_3(\text{OBz})_3]$ (**42**) umgewandelt. Gemäß seiner Kristallstruktur enthält **42** sowohl drei ditope, dreizähnige Liganden (L^-) als auch drei verbrückende Benzoat-Coliganden, die die drei Ionen ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2$) in den Ecken eines Dreiecks fixieren. Ladungsausgleich wird durch ein $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Ion im Zentrum erzielt. Alle drei Eisenionen im gemischtvalenten Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{L})_3(\text{OBz})_3]$ sind unterschiedlich oktaedrisch koordiniert und statistisch auf die verschiedenen Plätze verteilt, was durch ein Mößbauer-Spektrum belegt ist (Abbildung 24).

Das Dimer $[[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{L})_2(\text{OAc})_4]_2\text{O}$ (**41**) ist aus zwei $\{\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{L})_2(\text{OAc})_4\}^+$ -Fragmenten zusammengesetzt, die über eine $\mu_2\text{-O}^{2-}$ -Oxo-Brücke verknüpft sind. Jeder der beiden Bausteine repräsentiert ein gleichschenkliges Dreieck mit drei Fe^{III} -Ionen in den Ecken und einem $\mu_3\text{-O}^{2-}$ -Ion im Zentrum. Alle Eisen(III)-Ionen sind oktaedrisch koordiniert (Abbildung 25).^[26a]

Um heteronukleare Systeme zu erzeugen, wurde der gemischtvalente Eisenkomplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{L})_3(\text{OAc})_3]$ (**40**) mit

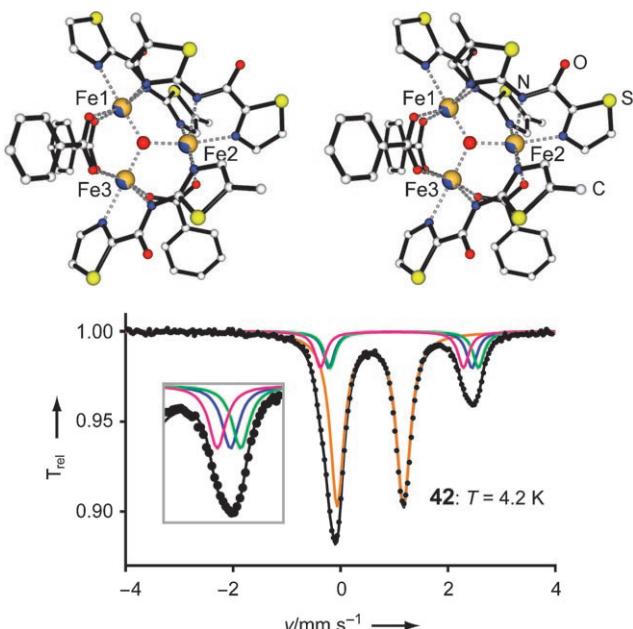
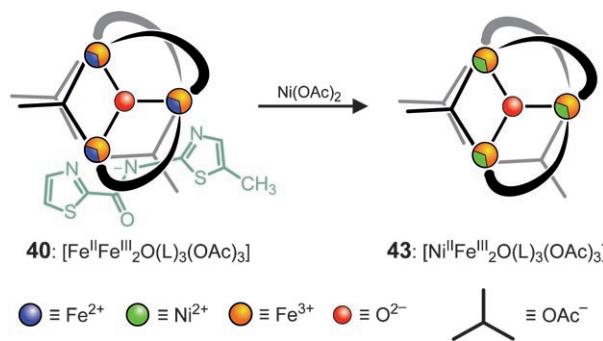


Abbildung 24. Oben: Stereoansicht der Struktur von μ_5 -Oxo-zentriertem **42** im Kristall. Unten: Mößbauer-Spektrum von **42** (Experiment: schwarze Punkte; Simulation: schwarze Linie; Fe^{II} : magenta, blau, grün; Fe^{III} : orange); Einschub: vergrößerte Ansicht der Bande bei ca. 2.4 mm s^{-1} .



Schema 17. Synthese und schematische Darstellung von **43**.

Spektroskopie belegt. Die Mößbauer-Spektren von **40** und **42** sind bei Raumtemperatur nahezu identisch und zeigen beide zwei Quadrupoldoublets (relative Intensität 1:2) für das High-Spin- Fe^{II} -Ion und die zwei High-Spin- Fe^{III} -Ionen. Andererseits führt in **42** langsamer Elektronenaustausch bei 4.2 K zu einer nahezu gleichen Population der drei verschiedenen substituierten Eisenplätze, weshalb unter diesen Bedingungen für die Fe^{II} -Spezies von **42** drei separate Quadrupoldoublets registriert werden (Abbildung 24). Die heteronuklearen Komplexe **43** und **44** weisen nur ein Quadrupoldoublett mit einer für High-Spin- Fe^{III} -Ionen bekannten Quadrupolaufspaltung und Isomerieverziehung auf.^[26b,c]

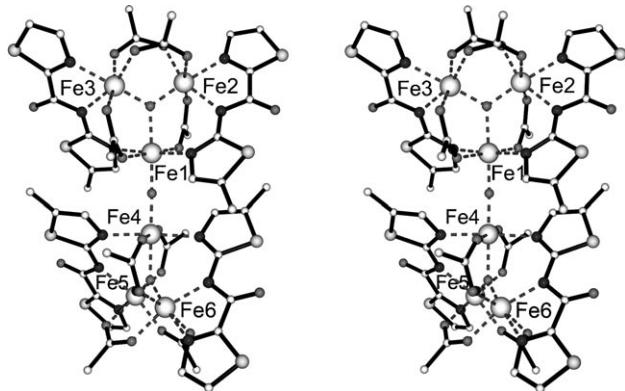


Abbildung 25. Stereoansicht der Struktur des Oxo-verbrückten Dimers **41** im Kristall.

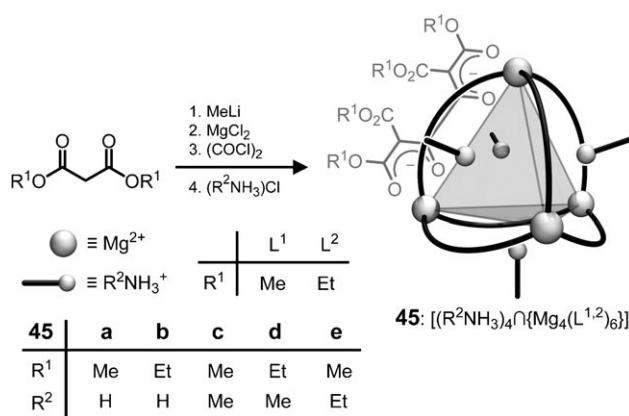
Nickel(II)-acetat in Chloroform umgesetzt, wobei der gemischvalente, heterodreikernige Komplex $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{L})_3(\text{OAc})_3]$ (**43**) entstand (Schema 17).^[26b,c] Der Komplex **43** wurde außerdem einem Coligandaustausch mit Natriumbenzoat unterzogen und damit in den Komplex $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{L})_3(\text{OBz})_3]$ (**44**) umgewandelt, der mit $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{L})_3(\text{OBz})_3]$ (**42**) isostrukturell ist. Das reversible CV von redoxaktivem $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{L})_3(\text{OAc})_3]$ (**40**) weist zwei Prozesse auf, die der Reduktion von $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2$ nach $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}$ und der Oxidation zur all- Fe^{III} -Spezies zuzuordnen sind. Konsequenterweise zeigen die CVs von redoxaktivem **43** und **44** die Reduktion von $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2$ zu $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ und die Reoxidation zu $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2$. Der gemischvalente Charakter der unsymmetrisch substituierten Komplexe **40**, **42–44** wird zusätzlich durch die Mößbauer-

5. Tetrahemispheraplexe oktaedrisch koordinierter M^{II} -Ionen mit exohedralem Gastmolekülen

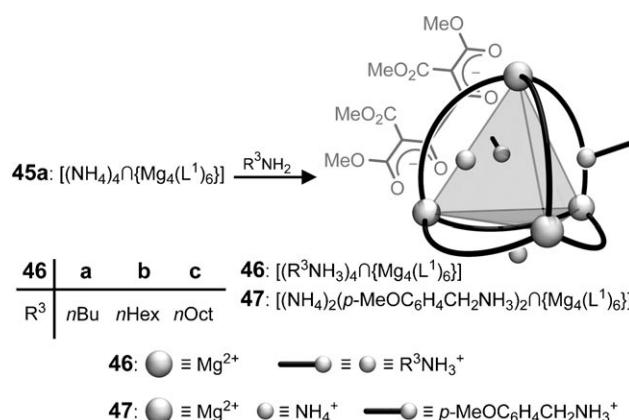
Mit vollkommen anderer Zielsetzung^[4] haben wir versucht, Dialkylmalonester mit Methyl-Grignard- oder Methylolithium-Reagentien doppelt zu deprotonieren. Nach Zusatz von Magnesium(II)-chlorid und Oxalylchlorid, gefolgt von einer Aufarbeitung mit wässriger Ammonium- oder Alkylammoniumchloridlösung, isolierten wir die Tetraammonium-Tetramagnesium-Chelatkomplexe $[(\text{R}^2\text{NH}_3)_4 \cap \{\text{Mg}_4(\text{L}^{1,2})_6\}]$ (**45**).^[3,27] Die ditopen, doppelt-zweizähnigen Liganzen ($\text{L}^{1,2}{}^{2-}$) entstehen in einer templatgesteuerten C-C-Verknüpfung von zwei Dialkylmalonestermonoanionen mit Oxalylchlorid und spontaner Deprotonierung der Bisenoletzwischenstufen (Schema 18). Verwendet man statt Magnesium(II)-chlorid die Chloride zweiwertiger Übergangsmetalle, so sind in analoger Weise die entsprechenden vierkernigen Komplexe $[(\text{NH}_4)_4 \cap \{\text{M}_4(\text{L}^{1,2})_6\}]$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) zugänglich.^[9,27a,c]

Um die physikalischen und chemischen Eigenschaften von $[(\text{NH}_4)_4 \cap \{\text{Mg}_4(\text{L}^1)_6\}]$ (**45a**) leicht steuern zu können, wurde die im vorigen Absatz geschilderte Direktmethode um die Austauschmethode erweitert (Schema 19).^[27b] Der Austausch der Ammoniumionen in **45a** durch *n*-Alkylammoniumionen unter Bildung der Tetrakis(alkylammonium)-tetrahemispheraplexe $[(\text{R}^3\text{NH}_3)_4 \cap \{\text{Mg}_4(\text{L}^1)_6\}]$ (**46**) oder $[(\text{NH}_4)_2(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3)_2 \cap \{\text{Mg}_4(\text{L}^1)_6\}]$ (**47**) gelingt durch Zusatz der entsprechenden *n*-Alkylamine im Überschuss.

Der Austausch von Ammoniumionen in $[(\text{NH}_4)_4 \cap \{\text{Mg}_4(\text{L}^2)_6\}]$ (**45b**) gegen Alkalimetallkationen gelingt durch



Schema 18. Synthese (Direktmethode) und schematische Darstellung von **45**.



Schema 19. Synthese (Austauschmethode) und schematische Darstellung von **46** und **47**.

Rühren einer Lösung von **45b** mit Kalium- oder Caesiumhydroxid. Auf diese Weise entstehen die Tetraalkalimetall-Tetramagnesium-Chelatkomplexe $[M_4 \cap (H_2O \subset [Mg_4(L^2)_6])]$ ($M = K^+$, Cs^+) mit einem zusätzlichen endohedralem Wassermolekül.^[27b] Mehrständiges Rühren von **45b** in Lösung mit einem Überschuss an Cobalt(II)-chlorid führt zum völligen Austausch der Magnesium(II)-Ionen gegen Cobalt(II)-Ionen. Zudem zeigen die oben erwähnten Studien, dass der an der Oberfläche der tetraedrischen, tetraanionischen Kerne $\{Mg_4(L^{1,2})_6\}^{4-}$ zur Verfügung stehende Platz vom sterischen Anspruch der Liganden $(L^{1,2})^{2-}$ abhängt. Somit bedingen die Verhältnisse an der Oberfläche die Bildung von **47** oder von $[(Na(EtNH_3)_3 \cap \{Mg_4(L^2)_6\})]$.^[27b]

Die tetraedrischen Komplexe entstehen durchweg als Racemate mit entweder $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)$ -*fac*- oder $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)$ -*fac*-Konfiguration an den stereogenen Metallzentren. Da die Komplexe **45–47** grundsätzlich isostrukturell sind, soll hier exemplarisch nur die Festkörperstruktur von **47** diskutiert werden. Der $\{Mg_4(L^1)\}^{4-}$ -Kern von **47** ist ein verzerrtes Tetraeder aus vier Magnesium(II)-Ionen, die entlang der sechs Kanten durch doppelt-zweizähnige Chelatliganden $(L^{1,2})^{2-}$ verknüpft sind, sodass jedes der vier Mg^{II} -Ionen oktaedrisch koordiniert ist. Ladungsausgleich des tetraanionischen Kerns

erfolgt durch zwei Ammonium- und zwei *p*-Methoxybenzylammonium-Gegenionen unter Bildung von $[(NH_4)_2(p\text{-MeOC}_6H_4CH_2NH_3)_2 \cap \{Mg_4(L^1)_6\}]$ (**47**). Die Ammoniumcoliganden sind über Wasserstoffbrücken jeweils an drei Sauerstoffdonoren der Liganden außen an die Dreiecksflächen gebunden (Abbildung 26).

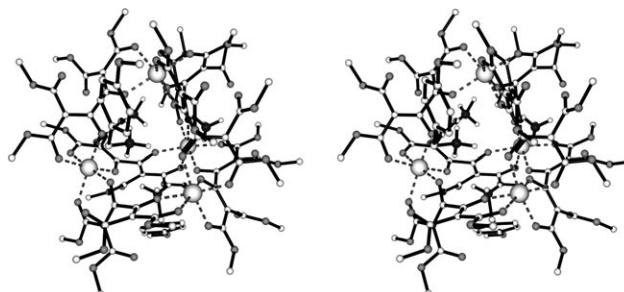
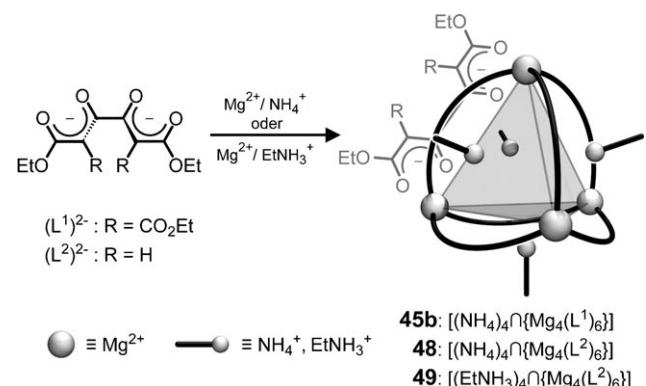


Abbildung 26. Stereoansicht der Struktur von $(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)$ -*fac*-**47** im Kristall.

6. Enantiomerisierung tetraedrischer homochiraler Komplexe $[(RNH_3)_4 \cap \{Mg_4(L)\}_6]$

Der vierkernige Chelatkomplex $[(NH_4)_4 \cap \{Mg_4(L^1)_6\}]$ (**45b**) wird über die Direktmethode aus Diethylmalonester aufgebaut (Abschnitt 5), während $[(NH_4)_4 \cap \{Mg_4(L^2)_6\}]$ (**48**)^[6b] und $[(EtNH_3)_4 \cap \{Mg_4(L^2)_6\}]$ (**49**) aus Diethylketipinsäure synthetisiert werden.^[28] Der auffälligste Unterschied zwischen den Liganden $(L^1)^{2-}$ und $(L^2)^{2-}$ ist die Tatsache, dass dem Liganden $(L^2)^{2-}$ zwei raumfüllende Estergruppen fehlen (Schema 20).



Schema 20. Synthese und schematische Darstellung von **45b**, **48** und **49**.

Temperaturabhängige 1H -NMR-Studien haben gezeigt, dass das Racemat des homochiralen Komplexes $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)/(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)$ - $[(NH_4)_4 \cap \{Mg_4(L^1)\}]$ (**45b**) in Bezug auf die NMR-Zeitskala kinetisch stabil ist. Wegen einer sterischen Behinderung ist eine Rotation um die zentrale C-C-Einfachbindung in $(L^1)^{2-}$ blockiert, wodurch eine Enantiomerisierung von **45b** ausgeschlossen ist. Überraschenderweise zeigt das 1H -NMR-Spektrum des Racemats **48** aber eine

Temperaturabhängigkeit. Dieses Phänomen kann durch den simultanen Ablauf einer Bailar-Verdrillung an den vier oktaedrisch koordinierten Magnesium(II)-Zentren, synchronisiert mit der sterisch nicht behinderten Atropenantiomerisierung an der C-C-Einfachbindung der sechs Liganden (L^2)²⁻, erklärt werden. Dieser Prozess führt zu der unerwarteten Enantiomerisierung ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)-(48) \rightleftharpoons ($\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$)-(48). Diese tief greifende, nicht dissoziative Umwandlung kann anhand der Enantiotopisierung der diastereotopen Methylenprotonen NMR-spektroskopisch verfolgt werden.^[11j, 29] Die Interpretation der temperaturabhängigen dynamischen ¹H-NMR-Spektren von 48 wird durch zusätzliche Studien an ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)/($\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$)-[(EtNH₃)₄ \cap {Mg₄(L²)₆} (49) gestützt. In 48 und 49 zeigen die Methylenprotonen der Liganden bei variabler Temperatur (VT) identische NMR-Spektren. Zusätzlich weisen die Signale der diastereotopen Methylenprotonen der Ethylammoniumgegenionen von 49 eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf und koaleszieren wie die der Methylenprotonen der Liganden (Abbildung 27).

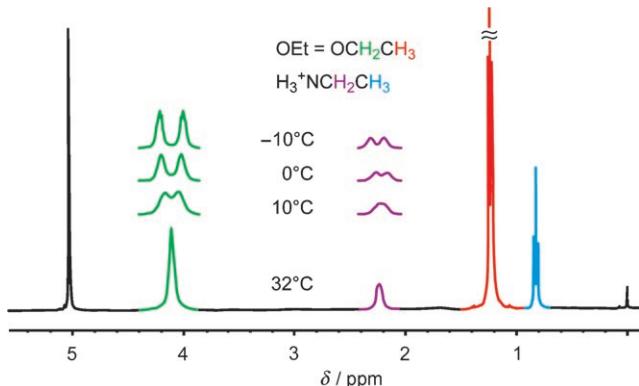
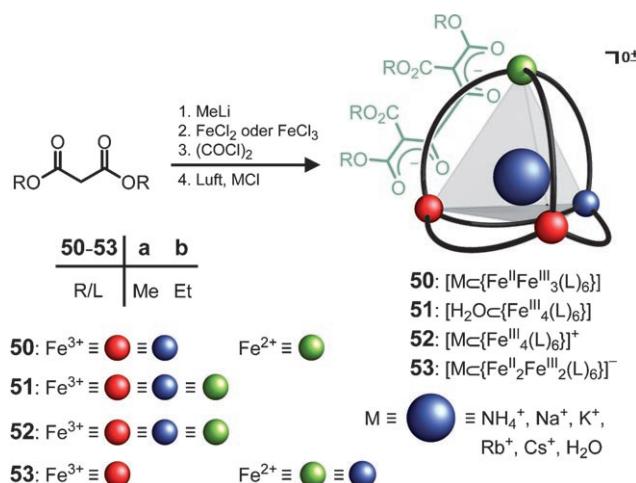


Abbildung 27. VT-¹H-NMR-Spektrum von 49.

7. Homo-/gemischtvalente, vierkernige Eisenchelatkomplexe $[M \subset \{Fe^{II,n}Fe^{III,4-n}(L)_6\}]^{0\pm}$ als Endorezeptoren

Die neutralen, gemischtvalenten Komplexe $[M \subset \{Fe^{II}Fe^{III,3}(L)_6\}]$ (50) sind nach der Direktmethode in einer Eintopf-Reaktion aus Dialkylmalonestern, Methylolithium, Eisen(II)-chlorid, Oxalylchlorid [$FeCl_2/(COCl)_2 = 20:1$] und anschließender aeroben Aufarbeitung mit wässriger Ammonium- oder Alkalimetallchloridlösung zugänglich (Schema 21).^[30]

Beim Einsatz wässriger Lösungen von Tetramethylammoniumchlorid, Lithiumchlorid oder Erdalkalimetallchloriden liefert die aerobe Aufarbeitung hingegen die all-Eisen(III)-Komplexe $[H_2O \subset \{Fe^{III,4}(L)_6\}]$ (51). Auf ähnliche Weise erhält man $[NH_4 \subset \{Fe^{III,4}(L)_6\}]^+$ (NH₄-52) direkt, ausgehend von Eisen(III)-chlorid unter anschließender Aufarbeitung mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumacetat anstelle von Ammoniumchlorid. Zudem sind die Eisen(III)-Komplexkationen $[K \subset \{Fe^{III,4}(L)_6\}]^+$ (K-52) und $[Cs \subset \{Fe^{III,4}(L)_6\}]^+$ (Cs-52) durch einfachen Austausch des eingeschlossenen Wassers gegen die entsprechenden Alkalimetallionen aus 51 herstell-



Schema 21. Synthese und schematische Darstellung von 50–53.

bar. Außerdem entstehen die gemischtvalenten Komplexanionen $[NH_4 \subset \{Fe^{II,2}Fe^{III,2}(L)_6\}]^-$ (NH₄-53) aus Dialkylmalonaten mit Methylolithium, Eisen(II)-chlorid und Oxalylchlorid [$FeCl_2/(COCl)_2 = 1.5:1$] nach rascher aerober Aufarbeitung mit wässriger Ammoniumchloridlösung (Schema 21).^[30] Der gemischtvalente oder all-Eisen(III)-Charakter von Cs-50b, Cs-52b, K-52b und NH₄-53b wurde durch Mößbauer-Spektroskopie belegt.^[31] Die isostrukturellen Komplexe 50–53 entstehen als Racemate mit ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)/($\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$)-Konfiguration an den oktaedrisch koordinierten Eisenzentren und haben annähernd T-Molekülsymmetrie. Die vier Eisenionen befinden sich in den Ecken eines Tetraeders, in dessen Zentrum Wasser oder Kationen eingeschlossen sind, während die sechs Kanten des Tetraeders von zweifach negativ geladenen ditopen, vierzähligen Chelatliganden überbrückt sind. In Abbildung 28 ist exemplarisch die Einkristallstruktur von $[NH_4 \subset \{Fe^{II}Fe^{III,3}(L)_6\}]$ (NH₄-50a) wiedergegeben.

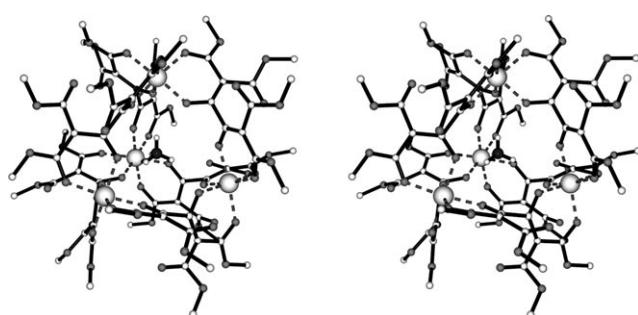


Abbildung 28. Stereoansicht der Struktur von ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)-(NH₄-50a) im Kristall. Fe hellgrau (groß).

Mit dem Ziel, den Hohlraum der bisher diskutierten teatraedrischen Komplexe zu vergrößern, wurden 4,4'-Phenyl- und 4,4'-Biphenyl-Brücken als Abstandhalter eingeführt. Beispielsweise entsteht aus mit Natriumhydrid deprotoniertem Tetramethylterephthaloyldimalonester zunächst der zweifach negativ geladene ditope, vierzählige Ligand (L^{phen})²⁻, dessen Reaktion mit Eisen(III)-chlorid den Kom-

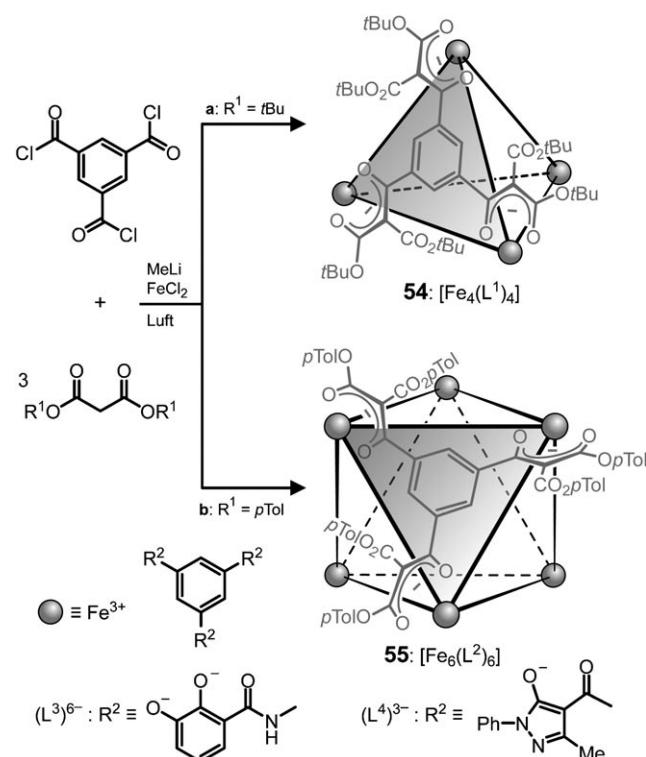
plex $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{phen}})_6]$ mit ungefülltem Hohlraum liefert. Im Unterschied zu den racemischen Komplexen ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)/($\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$)-**50–53** ist ($\Delta,\Delta,\Lambda,\Lambda$)- $[\text{Fe}_4(\text{L}^{\text{phen}})_6]$ achiral (*meso*-Form) und hat S_4 -Molekülsymmetrie im Kristall.^[32]

8. Tripodale dreifach-zweizähnige Chelatoren: Synthese tetraedrischer und trigonal-antiprismatischer Komplexe

8.1. Benzol als Zentrum tripodaler Liganden

Im Vergleich zu den in Abschnitt 5–7 beschriebenen *T*-symmetrischen kantenverbrückten Komplexen sind weit weniger *T*-symmetrische Komplexe bekannt, bei denen die oktaedrisch koordinierten Metallzentren in den Tetraederecken durch tripodale, dreifach-zweizähnige Liganden, die sich über den Tetraederflächen befinden, verknüpft sind. Die vierkernigen Eisen(III)-Chelatkoplexe $[\text{Fe}_4(\text{L}^1)_4]$ (**54**) entstehen in einer Eintopf-Reaktion aus Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretrichlorid, Bis-*tert*-butylmalonester, Methylolithium und Eisen(II)-chlorid unter aeroben Bedingungen (Direktmethode).

Alternativ hierzu erhält man unter zur Synthese von **54** identischen Bedingungen, ausgehend von Bis-*para*-tolylmalonester, den sechsatomigen, trigonal-antiprismatischen Eisenchelatkomplex $[\text{Fe}_6(\text{L}^2)_6]$ (**55**). Weitere vierkernige tetraedrische und sechsatomige trigonal-antiprismatische Komplexe wurden mit den tripodalen Benzol-1,3,5-chelatoren (L^3)⁶⁻ und (L^4)³⁻ synthetisiert (Schema 22).^[33]



Der all-Eisen(III)-Charakter von **54** und **55** wurde durch Mößbauer-Spektroskopie bewiesen. In $[\text{Fe}_4(\text{L}^1)_4]$ (**54**) befinden sich die vier oktaedrisch koordinierten Eisen(III)-Zentren in den Ecken eines Tetraeders und die vier tripodalen, dreifach-zweizähnigen Liganden (L^1)³⁻ sind über den Tetraederdreiecksflächen zentriert.^[33a] Daher hat **54** annähernd *T*-Molekülsymmetrie und liegt im Kristall als Racemat homokonfigurierter ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)/($\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$)-*fac*-Stereoisomere vor. Es gibt keine Anhaltspunkte für eine Besetzung des Tetraederhohlraums durch Gastmoleküle (Abbildung 29), wie von anderen Beispielen her bekannt (Abschnitte 7 und 8.2).^[34]

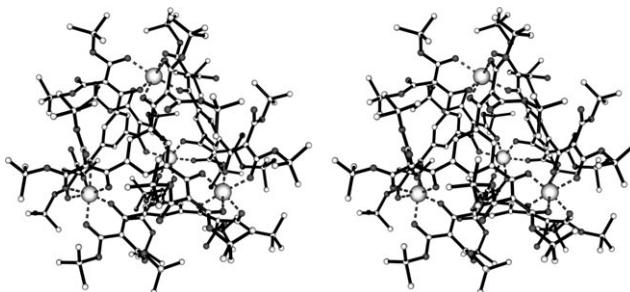


Abbildung 29. Stereoansicht der Struktur von ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)-**54** im Kristall.

Der Komplex $[\text{Fe}_6(\text{L}^2)_6]$ (**55**) hat eine idealisierte D_3 -Molekülsymmetrie. Sechs oktaedrisch koordinierte Fe^{III} -Zentren bilden die Ecken eines verzerrten trigonalen Antiprismas, bei dem die sechs tripodalen, dreifach-zweizähnigen Liganden (L^2)³⁻ die äquatorialen Dreiecksflächen besetzen, während Grund- und Deckfläche unbesetzt bleiben. Der Komplex **55** liegt im Kristall als Racemat homokonfigurierter ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)/($\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$)-*fac*-Stereoisomere vor (Abbildung 30).

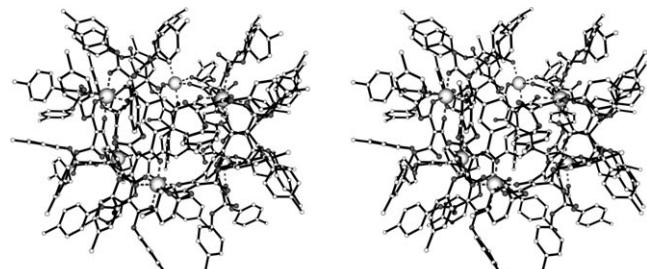
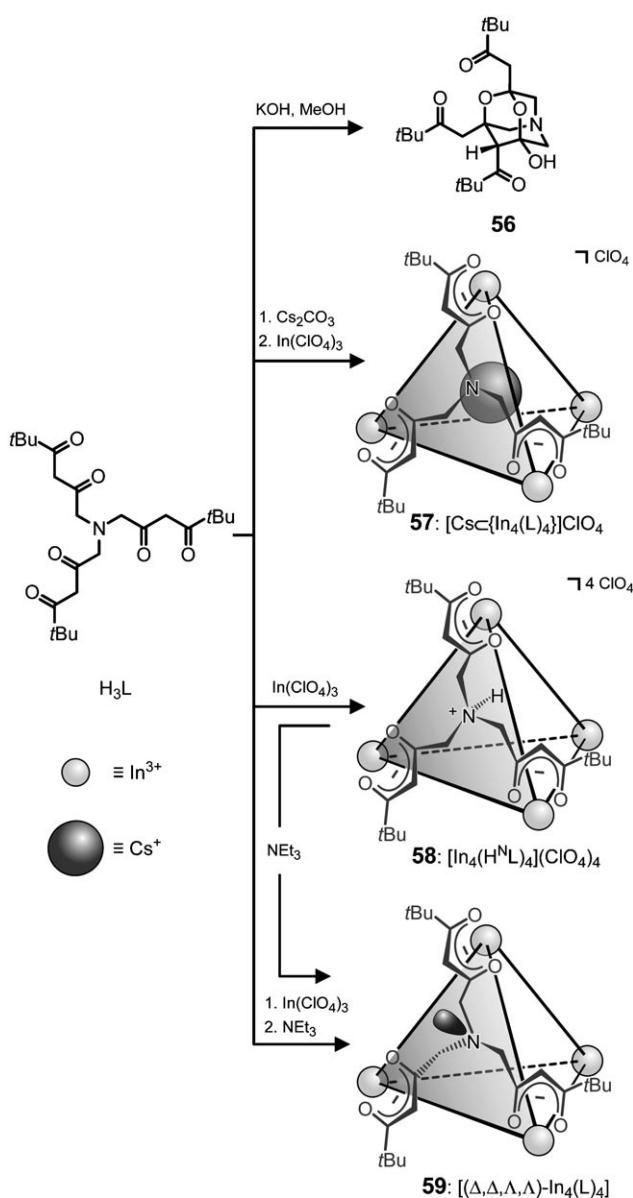


Abbildung 30. Stereoansicht der Struktur von ($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)-**55** im Kristall.

8.2. Stickstoff als Zentrum eines tripodalen Liganden

In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, dass das C_3 -symmetrische Tris(5,5-dimethyl-2,4-dioxohexyl)amin H_3L bei Zugabe einer katalytischen Menge an Kaliumhydroxid in Methanol spontan in einer Dominokaskade (Aldoladdition/Hemiketalbildung/Hemiketalbildung/Epimerisierung) zu Di-oxaazaadamantan **56** isomerisiert (Schema 23).^[35] Darüber hinaus sollte sich der N-zentrierte tripolare siebenzähnige Ligand (L)³⁻ zur Komplexierung sowie Verbrückung ausgewählter Metallionen und damit zum Aufbau mehrkerniger



Schema 23. Isomerisierung von tripodalem H_3L zu Heteroadamantan **56** sowie Synthese und schematische Darstellung von **57–59**.

Aggregate eignen. Beispielsweise entsteht bei der Reaktion von H_3L mit Caesiumcarbonat und Indium(III)-perchlorat der fünfkernige Wirt-Gast-Komplex $[\text{Cs}\{\text{In}_4(\text{L})_4\}]\text{ClO}_4$ (**57**). Wiederholt man das Experiment in Abwesenheit einer Alkalimetallbase, entsteht der vierkernige, am Brückensteinstoffatom protonierte In^{III} -Komplex $[\text{In}_4(\text{H}^{\text{N}}\text{L})_4](\text{ClO}_4)_4$ (**58**). Setzt man dagegen Indium(III)-perchlorat mit H_3L um und gibt anschließend tropfenweise Triethylamin zu, entsteht der neutrale vierkernige Komplex $[\text{In}_4(\text{L})_4]$ (**59**), der auch durch simple Deprotonierung von **58** mit Triethylamin zugänglich ist (Schema 23).^[34,36]

Die Zusammensetzung der Komplexe **57–59** wurde aus Ladungsausgleichsberechnungen, Massenspektrometrie und Elementaranalysen erhalten. Die Strukturaufklärung von **57–59** gelang mithilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. In den *T*-symmetrischen, racemischen, homochiralen Komplex-

kationen von $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)/(\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)$ -*fac*-**57** und -**58** befinden sich vier Indiumionen auf den Ecken eines Tetraeders. Diese werden von vier tripodalen Liganden ($\text{L}^{\text{3}-}$) verbrückt, die auf den Dreiecksflächen des Tetraeders zentriert sind. Somit haben die Indiumionen in **57** und **58** in ihrer Anordnung annähernd *T*-Symmetrie und sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffdonoren koordiniert, wobei sich ein Caesiumion oder vier an den Stickstoffatomen gebundene Protonen im Hohlraum des Tetraeders befinden. Zur zweifelsfreien Charakterisierung der Komplexe **57–59** wurden röntgenographische Kristallstrukturanalysen angefertigt (Abbildung 31). Auf

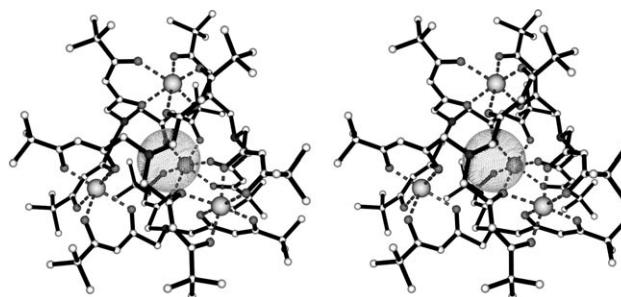


Abbildung 31. Stereoansicht der Struktur des Kations von $(\Delta,\Delta,\Delta,\Delta)$ -**57** im Kristall.

den ersten Blick ist das ^1H -NMR-Spektrum von **59** für ein hochsymmetrisches Molekül nicht im Einklang. Während in den Komplexen **57** und **58** mit *T*-Molekülsymmetrie alle vier Liganden äquivalent sind, erscheint für **59** sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ein dreifacher Signalsatz. Dies insinuiert, dass die C_3 -Symmetrie der Liganden während der Deprotonierung von **58** gebrochen wird. In Übereinstimmung mit der Röntgenstruktur hat $(\Delta,\Delta,\Lambda,\Lambda)$ - $[\text{In}_4(\text{L})_4]$ (**59**) annähernd S_4 -Molekülsymmetrie mit oktaedrischer Koordination an den Indiumionen, die abwechselnd Δ - oder Λ -konfiguriert sind. Höchst interessant ist dabei, dass die treibende Kraft für den Symmetriebruch der C_3 -symmetrischen N-zentrierten Liganden ($\text{L}^{\text{3}-}$) bei der Deprotonierung von $[\text{In}_4(\text{H}^{\text{N}}\text{L})_4](\text{ClO}_4)_4$ (**58**) zu **59** auf die Abstoßungs Kräfte der freien Elektronenpaare der N-zentrierten Liganden zurückzuführen ist, die nunmehr in **59** nach außen und nicht mehr wie in **57** und **58** nach innen zeigen. Die wichtigsten Parameter, die die Bildung dieser Komplexe beeinflussen, sind der pH-Wert sowie die An- oder Abwesenheit eines Gastmoleküls.

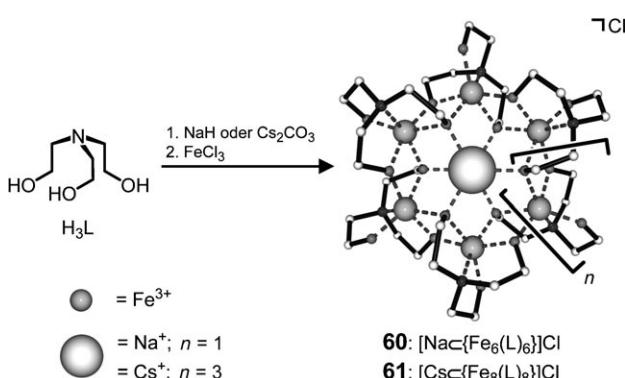
9. Templatgesteuerte Selbstorganisation von Eisenräder aus Ethanolaminen

9.1. Sechs- und achtgliedrige Eisencoronate aus Triethanolamin

Mit den in Abschnitt 7 beschriebenen doppelt-zweizähnigen ditopen Liganden wurden vierkernige Eisenchelatkomplexe vom Typ $[\text{M}^{\text{2+}}\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{L})_6\}]$ (**50**) synthetisiert. Analog hierzu sollten nun durch vorausgehende Komplexbildung (pre-capping)^[37] von Eisenionen mit tripodalen monotopen Coliganden und anschließende Verknüpfung dieser Bausteine durch zweizähnige ditope Liganden ähnliche te-

traedrische Komplexe zugänglich sein. Diesem Konzept folgend, synthetisierten Huttner et al.^[38] den tetraedrischen Wirt-Gast-Komplex $\left[\{H_3CC(CH_2PPh_2)_3Fe\}_4(NC(CH_2CN)_6\subset(BF_4)\right]^{7+}$ aus Triphosliganden als Kappen, Eisen(II)-Ionen, Fumarsäuredinitrilliganden und Tetrafluoroborationen.

Bei der Entscheidung, Triethanolamin H_3L (Schema 24) als dreizähnigen Kappenliganden einzusetzen, wurde von uns übersehen, dass es sich hier in Wirklichkeit um einen vierzähnigen Liganden handelt. Demzufolge entstand bei der Umsetzung von Triethanolamin mit Natriumhydrid, Eisen(III)-chlorid und Fumarsäuredinitril anstelle des erwarteten vierkernigen Eisenchelatkomplexes $\left[\{(L)Fe\}_4(NC(CH_2CN)_6\subset(Cl)\}^-\right]$ ein gelber Feststoff, der kein Dinitril enthielt. Als dann das Experiment ohne Dinitrilzusatz wiederholt wurde, konnte ein identisches Material isoliert werden, das sich als $[Na\subset[Fe_6(L)_6]]Cl$ (**60**) erwies (Schema 24).^[39]



Schema 24. Synthese und schematische Darstellung von **60** und **61**.

Nach Lehn et al.^[22d] wird bei der templatgesteuerten Selbstorganisation supramolekularer Systeme innerhalb eines Satzes möglicher Kombinationen von Synthesebausteinen diejenige realisiert, die den besten Rezeptor für das Substrat liefert. Aus diesem Grunde entsteht, von all den möglichen Eisentriethanolatamin-Oligomeren in Gegenwart von Natriumionen, ausschließlich der sechsgliedrige cyclische Komplex **60**. Folglich erwartet man in Gegenwart von Kationen mit unterschiedlichen Radien auch die Bildung unterschiedlicher Strukturen. Konsequenterweise entsteht daher bei der Umsetzung von Triethanolamin mit Calciumcarbonat und Eisen(III)-chlorid das achtkernige zentrosymmetrische Eisenrad $[Cs\subset[Fe_8(L)_8]]Cl$ (**61**) (Schema 24).^[39]

Im Kristall liegt $[Na\subset[Fe_6(L)_6]]Cl$ (**60**) als S_6 -symmetrischer cyclischer Eisen(III)-Komplex mit einem im Zentrum eingeschlossenen Natriumion und einem Chloridgegenion vor. Die sechs kristallographisch äquivalenten Fe^{III} -Ionen des zentrosymmetrischen Kations $[Na\subset[Fe_6(L)_6]]^+$ besetzen die Ecken eines regelmäßigen Sechsecks und sind oktaedrisch koordiniert. Folglich fungiert das Triethanolatamintrianion als vierzähniger, tetratoper Chelatligand, der jeweils drei Fe^{III} -Ionen und ein Natriumion miteinander verknüpft (Abbildung 32).

Bei tiefen Temperaturen weist die Magnetisierung von **60** bei einem kritischen Feld B_c wegen eines feldinduzierten Niveauübergangs eine Stufe auf. Mithilfe der Hochfeld-Tor-

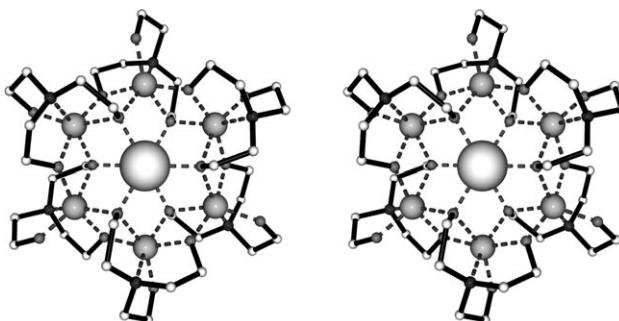


Abbildung 32. Stereoansicht des Kations von **60** im Kristall.

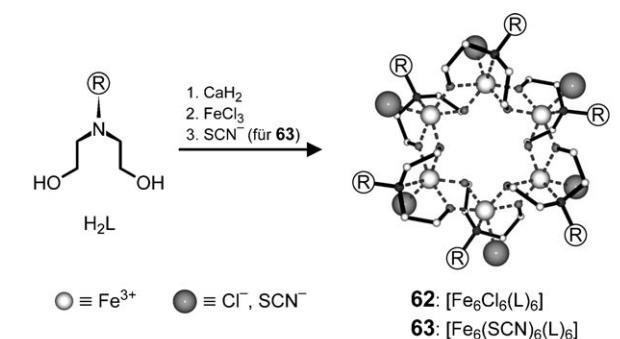
sions-Magnetometrie wurde dort Hystereseverhalten mit charakteristischer Schmetterlingsform beobachtet, das auf Basis eines dissipativen Zweiniveaumodells analysiert wurde. Es konnte gezeigt werden, dass **60** Kühlung sowohl durch adiabatische Demagnetisierung als auch durch adiabatische Magnetisierung ermöglicht.^[40]

9.2. Sechsgliedrige Eisencoronanden mit N-substituierten Diethanolaminen

Ein gemeinsames Merkmal der Komplexe $[Na\subset[Fe_6(L)_6]]Cl$ (**60**) und $[Cs\subset[Fe_8(L)_8]]Cl$ (**61**) (Abschnitt 9.1) besteht darin, dass die μ_1-O^- -Ethanolatdonoren nicht an der Bildung der Eisenräder beteiligt sind. Sie fungieren ausschließlich als Liganden zur koordinativen Absättigung der Eisen(III)-Zentren. Im Prinzip kommen sämtliche monoanionischen Coliganden, z.B. Chloridionen, hierfür in Frage. Erwartungsgemäß entstanden bei der Reaktion von *N*-Alkydiethanolaminen H_2L mit Calciumhydrid und Eisen(III)-chlorid die neutralen Eisencoronanden $[Fe_6Cl_6(L)_6]$ (**62**) mit unbesetztem Zentrum (Schema 25).^[41]

Um Einkristalle für eine röntgenographische Analyse zu erhalten, wurden einige der Chlorokomplexe $[Fe_6Cl_6(L)_6]$ (**62**) mit Thiocyanationen in die jeweiligen Thiocyanatkomplexe $[Fe_6(SCN)_6(L)_6]$ (**63**) umgewandelt. Prinzipiell sind die sechsgliedrigen Eisenräder **62** und **63** alle isostrukturell und weisen idealisierte S_6 -Molekülsymmetrie auf. In Bezug auf ihre Packung im Kristall gibt es jedoch erhebliche Unterschiede: **62a-d,f,g** und **63a,b** kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}$, und **62e** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}$, wobei die Kristallpackung dieser Eisenräder nahezu identisch ist. Zum Beispiel sind die scheibenförmigen Komplexe von **62a** alle parallel angeordnet und in zylinderförmigen Säulen gestapelt, wobei alle Eisenzentren übereinander liegen. Jede Säule ist von sechs weiteren parallelen Säulen umgeben, die abwechselnd um $1/3c$ und $2/3c$ gegen die zentrale Säule verschoben sind (Abbildung 33).

Ein weiteres interessantes Merkmal einiger Eisenräder ist ihre Neigung, je nach der Art ihrer Seitenarme die verschiedensten Überstrukturen zu bilden. Zum Beispiel führen Van-der-Waals-Wechselwirkungen dazu, dass sich die Seitenarme von **62d** und **62e** ineinander verhaken, wodurch Kompartimente entstehen, die von fehlgeordneten Chloroformmolekülen besetzt sind. Im Unterschied dazu bilden die Seitenar-



62 \textcircled{R}	62 \textcircled{R}	62 \textcircled{R}
a Me[OCH ₂ CH ₂] ₃	f	j H ₂ C=CHCH ₂
b Me[CH ₂] ₃	g	k H ₂ C=CH[CH ₂] ₄
c MeCH ₂	h Et[OCH ₂ CH ₂] ₂	l Me[CH ₂] ₅
d Et[OCH ₂ CH ₂] ₃	i	m Me[CH ₂] ₇
e		n Me[CH ₂] ₉
		o EtOCH ₂ CH ₂
		p Ph[OCH ₂ CH ₂] ₃
62 \textcircled{q}	r	s
63 \textcircled{R}	63 \textcircled{R}	63 \textcircled{R}
a Ph[OCH ₂ CH ₂] ₃	c Ph[OCH ₂ CH ₂] ₂	e
b PhOCH ₂ CH ₂	d	f Me[CH ₂] ₉

Schema 25. Synthese und schematische Darstellung der Coronanden 62 und 63.

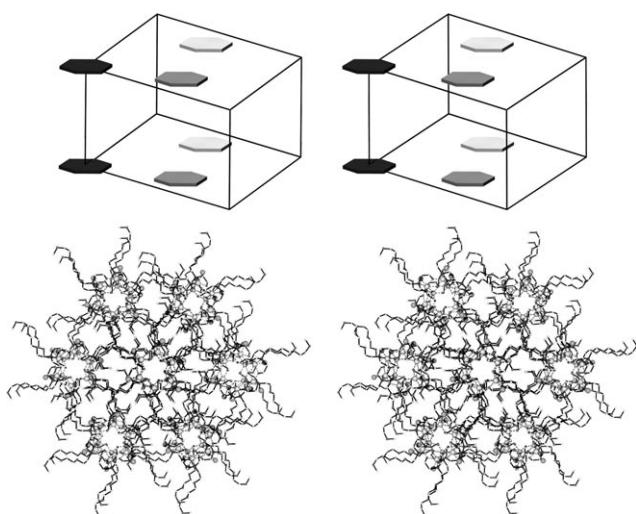


Abbildung 33. Oben: Stereoansicht der Kristallpackung von 62a–d,f,g und 63a,b (schematisch). Unten: Stereoansicht der Kristallpackung des Eisenrades 62a. Blick entlang der *c*-Achse.

me von **63a** kugelförmige Kapseln, die keine weiteren intermolekularen Wechselwirkungen zulassen (Abbildung 34). Ein besonders interessantes Beispiel ist die Kristallpackung von **62f**, in der es aufgrund von π - π -Wechselwirkungen zwi-

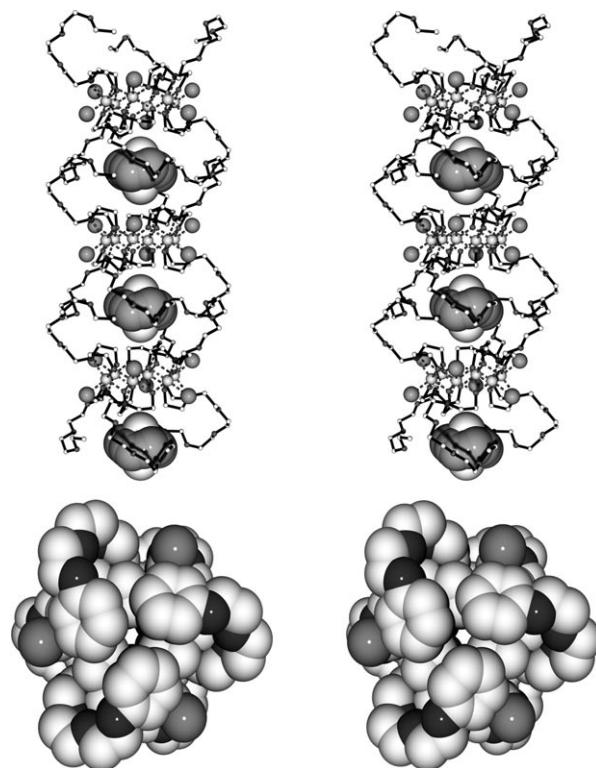


Abbildung 34. Oben: Stereoansicht der kolumnaren Kristallpackung von **62d** mit in den Kompartimenten eingeschlossenem fehlgeordnetem Chloroform. Unten: Stereoansicht des Kalottenmodells von kugelförmigem **63a**.

schen den Naphthylgruppen an den Seitenarmen zur Bildung eines porösen dreidimensionalen Netzwerkes kommt (Abbildung 35). Die Eisenräder von **62g** sind im Unterschied zu jenen von **62a–f** und **63a,b** nicht parallel, sondern vielmehr (wie dies für dreidimensionale Koordinationpolymere gut bekannt ist^[42]) dreidimensional senkrecht zueinander ausgerichtet (Abbildung 36). Im Übrigen sind die Kristallpackungen von **62h,i** und **63c** nahezu identisch, indem sie jeweils fünf

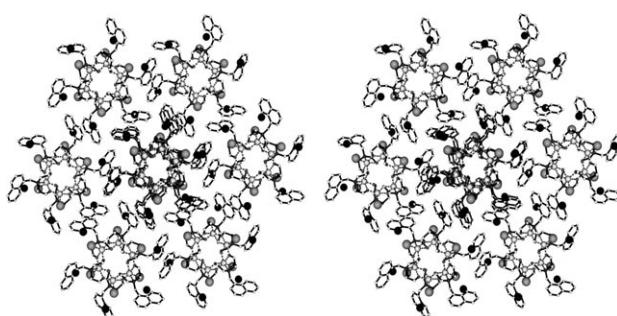


Abbildung 35. Stereoansicht der auf π - π -Wechselwirkungen beruhenden Kristallpackung von **62f**, zusammen mit cokristallisierendem Wasser (schwarze Kugeln).

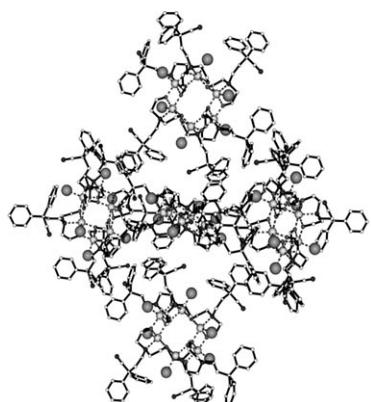


Abbildung 36. Links: Kristallpackung von **62g**. Rechts: Darstellung der dreidimensional senkrecht angeordneten Eisenräder (schematisch).

Räder in der Elementarzelle aufweisen, und unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch den Winkel zwischen den zwei Gruppen paralleler Räder (Abbildung 37).

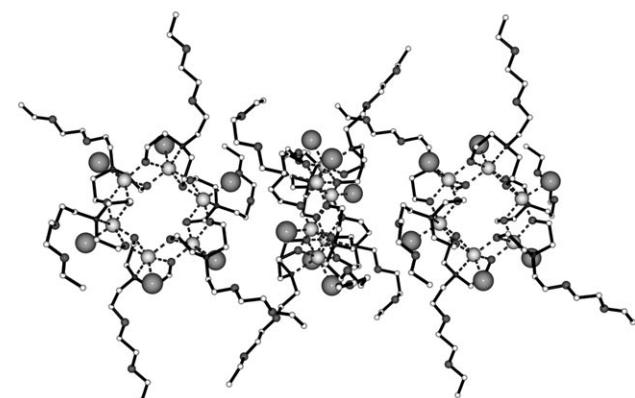
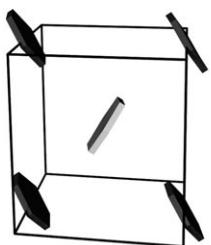
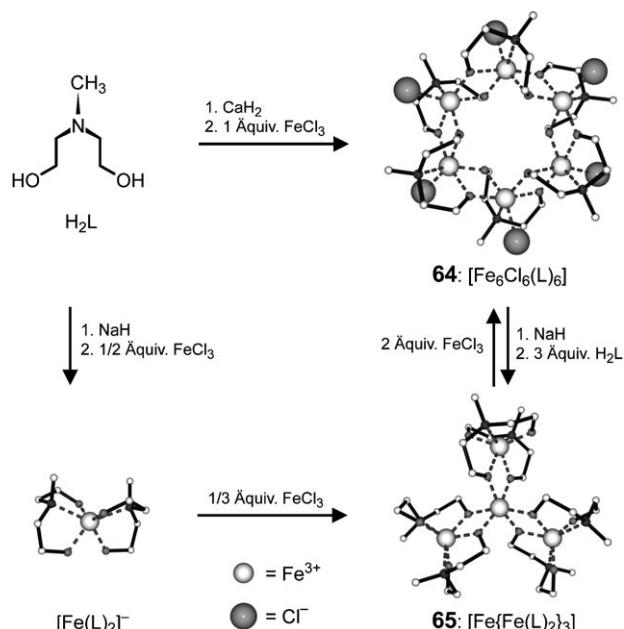


Abbildung 37. Oben: Stereoansicht der Kristallpackung von **62h,i** und **63c** (schematisch). Unten: Darstellung der zwei Orientierungen von **62h** im Kristall.

9.3. Der Eisenstern $[\text{Fe}\{\text{Fe}(\text{L})_2\}_3]$: ein Einzelmolekülmagnet

Bis heute ist über mechanistische Aspekte von Selbstorisationsprozessen wenig bekannt.^[43] Um dieses Thema näher zu beleuchten, wurde *N*-Methyldiethanolamin H_2L (Schema 26) mit Natriumhydrid deprotoniert. Sorgfältige Titration des Dianions $(\text{L})^{2-}$ mit einer Lösung von Eisen(III)-chlorid in THF lieferte eine farblose Suspension der Zwischenstufe $\{\text{Fe}(\text{L})_2\}^-$ mit einem Eisen/Ligand-Verhältnis von 1:2. Nach erneuter Zugabe von Eisen(III)-chlorid zu dieser



Schema 26. Synthese und schematische Darstellung des Eisenrades **64** und des Eisensterns **65** in Abhängigkeit des Verhältnisses $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{H}_2\text{L}$.

Suspension bis zu einem Eisen/Ligand-Verhältnis von 1:1.5 entstanden bernsteinfarbene Mikrokristalle des Eisensterns $[\text{Fe}\{\text{Fe}(\text{L})_2\}_3]$ (**65**). Bei einem Eisen/Ligand-Verhältnis von 1:1 wurde das bekannte Eisenrad $[\text{Fe}_6\text{Cl}_6(\text{L})_6]$ (**64**) als Endprodukt erhalten. Dieser Prozess erwies sich als reversibel. Ein Ergebnis dieser mechanistischen Studie ist die Synthese von $[\text{Cr}\{\text{Fe}(\text{L})_2\}_3]$ und $[\text{Al}\{\text{Fe}(\text{L})_2\}_3]$, die bei der Umsetzung der Zwischenstufe $\{\text{Fe}(\text{L})_2\}^-$ mit einer Lösung von CrCl_3 bzw. AlCl_3 entstehen.^[41b]

Im racemischen Eisenstern **65** ist jeder der drei peripheren Bausteine $\{\text{Fe}(\text{L})_2\}^-$ über jeweils zwei μ_2 -Alkoxobrücken an das zentrale Eisen(III)-Ion gebunden, das damit insgesamt oktaedrisch koordiniert ist. Es ist anzumerken, dass während der Koordination von $(\text{L})^{2-}$ an das Eisenzentrum das Stickstoffatom zu einem stereogenen Zentrum wird (Abbildung 38).

SQUID-Messungen an **65**· 4CHCl_3 weisen eine starke antiferromagnetische intramolekulare Kopplung von $J = -30 \text{ K}$ auf, was zu einem $S = 10/2$ -Grundzustandsmultiplett führt. Dieses ist vom energetisch nächsthöheren Multiplett durch eine Energie von 75 K separiert, was eine Analyse basierend auf einem Giant-Spin-Hamilton-Operator gestat-

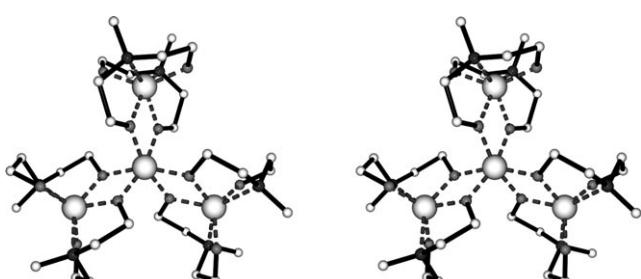


Abbildung 38. Stereoansicht von $[\Delta-(\text{R},\text{R})(\text{S},\text{S})(\text{S},\text{S})]\text{-65}$ im Kristall.

tet. Die Magnetisierungskurven entlang der kristallographischen Achsen zeigen eine magnetische Easy-Axis-Anisotropie. Sowohl der High-Spin-Grundzustand als auch die magnetische Easy-Axis-Anisotropie weisen **65** als einen Einzelmolekülmagneten (SMM) aus. Magnetisierungsexperimente mit einem 2DEG-Hall-Sensor zeigen eine ausgeprägte Hysterese (Blocktemperatur von ca. 1.2 K; Abbildung 39), die das typische Sweep-Raten- und Temperaturverhalten von SMMs aufweist.^[44,45]

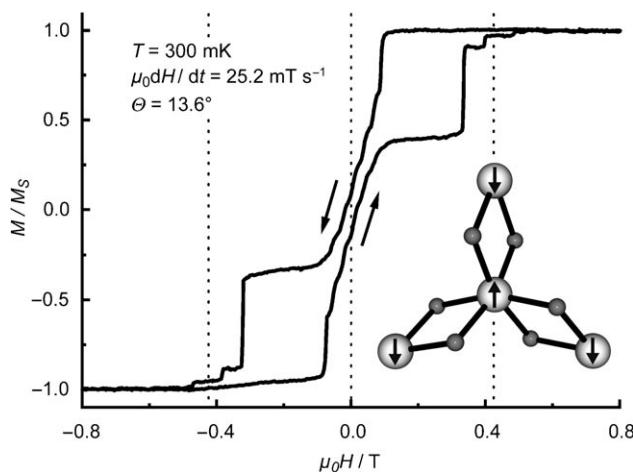
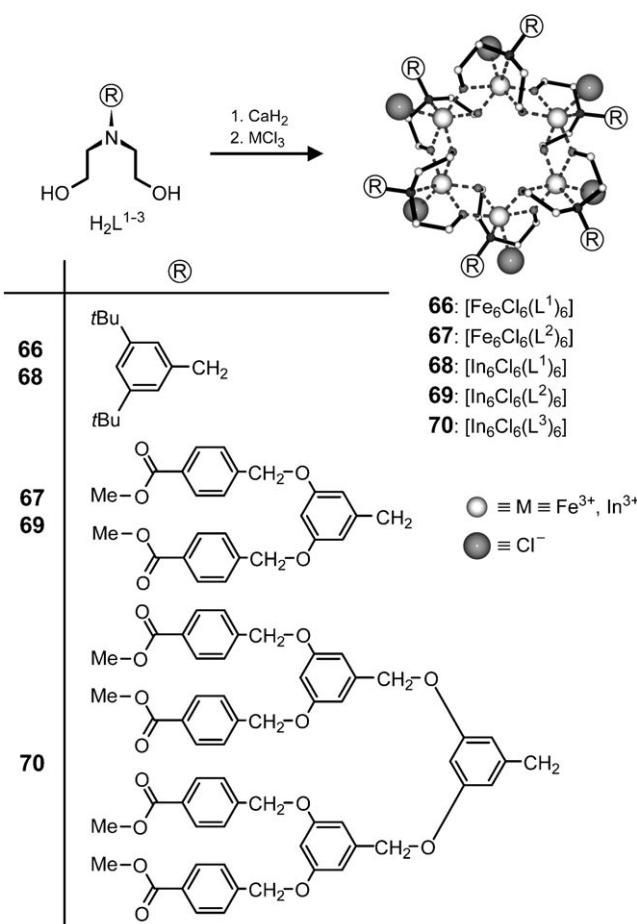


Abbildung 39. Hystereseschleife einer 2DEG-Hall-Sensor-Magnetisierungsmessung von **65**- 4CHCl_3 . Niveauübergänge werden durch gepunktete Linien angezeigt. Einschub: Schema der magnetischen Kopplung.

9.4. Dynamik sechsgliedriger In-Metallocendrimere

Bei der Deprotonierung der N-substituierten Diethanolamine H_2L^{1-3} ^[46] mit Calciumhydrid und anschließender Zugabe von Eisen(III)-chlorid oder Indium(III)-chlorid entstehen die Eisenräder $[\text{Fe}_6\text{Cl}_6(\text{L}^1)_6]$ (**66**) und $[\text{Fe}_6\text{Cl}_6(\text{L}^2)_6]$ (**67**) bzw. die Indiumräder $[\text{In}_6\text{Cl}_6(\text{L}^1)_6]$ (**68**), $[\text{In}_6\text{Cl}_6(\text{L}^2)_6]$ (**69**) und $[\text{In}_6\text{Cl}_6(\text{L}^3)_6]$ (**70**) in ausgezeichneten Ausbeuten (Schema 27).^[47]

Eine röntgenographische Strukturanalyse an Einkristallen zeigt, dass das Eisenrad **66** und das Indiumrad **68** isostrukturell sind.^[47] Im Festkörper werden die N-substituierten Diethanolataminliganden von $S_6\text{-}68$ durch die Koordination an das Metallzentrum desymmetrisiert. Dass in Lösung ausschließlich **68** vorliegt, wurde massenspektrometrisch (ESI) überprüft. Im Unterschied zu den paramagnetischen Eisenräder **66** und **67** konnten die diamagnetischen Indiumräder **68–70** NMR-spektroskopisch untersucht werden.^[47] Wichtigstes Merkmal der desymmetrisierten Liganden (L^{1-3}) dieser Verbindungen ist die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbare Diastereotopie der zwölf Ethanolatarme. Daraus resultiert ein Satz von vier unterscheidbaren Methylengruppen, die, ähnlich wie die sechs N-benzylischen Methylengruppen für die diastereotopen Methylenprotonen, ein charakteristisches AB-Kopplungsmuster zeigen. VT- $^1\text{H-NMR}$ -Studien zur Enantiomerisierung der homochiralen tetraedrischen Komplexe **48** und **49** (Abschnitt 6) veranlassten uns,



Schema 27. Synthese und schematische Darstellung der Eisenräder **66, 67** und der Indiumräder **68–70**.

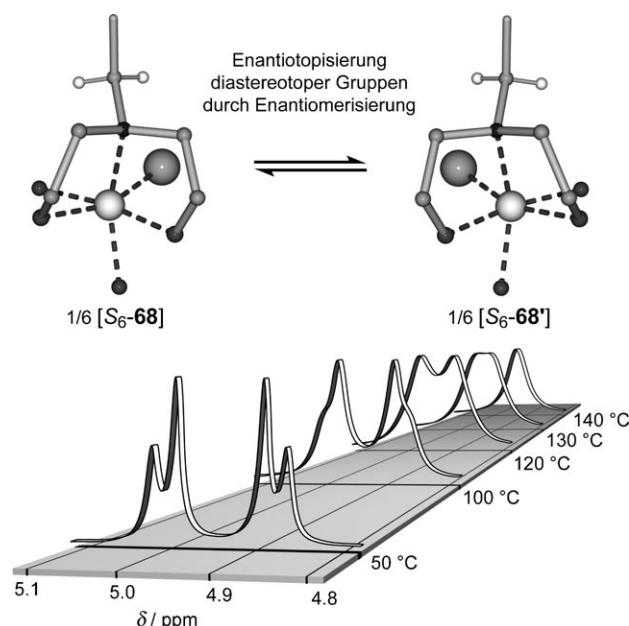


Abbildung 40. Oben: Enantiomerisierung eines Indium(III)-Zentrums von **68** $\{1/6[\text{S}_6\text{-}68] \rightleftharpoons 1/6[\text{S}_6\text{-}68']\}$. Unten: VT- $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Enantiotopisierung der diastereotopen N-benzylischen Methylenprotonen von **68**.

exemplarisch das dynamische Verhalten von **68** zu studieren. Die Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektren (Abbildung 40) zeigen für **68** im zeitlichen Mittel Pseudo-*D*_{3d}-Molekülsymmetrie. Dies ist auf die rasche, nicht-dissoziative Enantio-merisierung *S*₆-**68** ↔ *S*₆-**68'** zurückzuführen.^[48]

Wie beispielhaft anhand der N-benzylischen diastereotopen Methylenprotonen von **68** zu sehen ist, tritt bei 130°C Koaleszenz ein. Die Aktivierungsparameter der Enantiomerisierung wurden mithilfe einer Linienformanalyse gewonnen und anhand von DFT-Rechnungen verifiziert.^[47] Für eine zweifelsfreie Charakterisierung der dendritischen Komplexe [In₆Cl₆(L²)₆] (**69**) und [In₆Cl₆(L³)₆] (**70**) (Abbildung 41) wurden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren angefertigt.

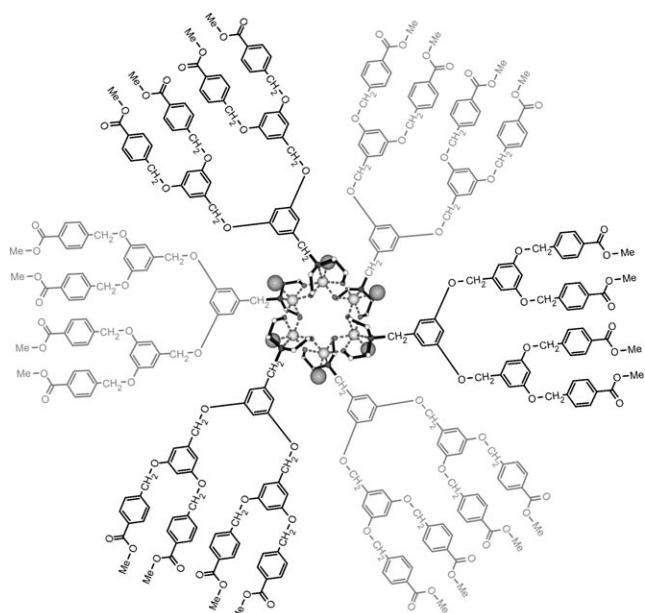
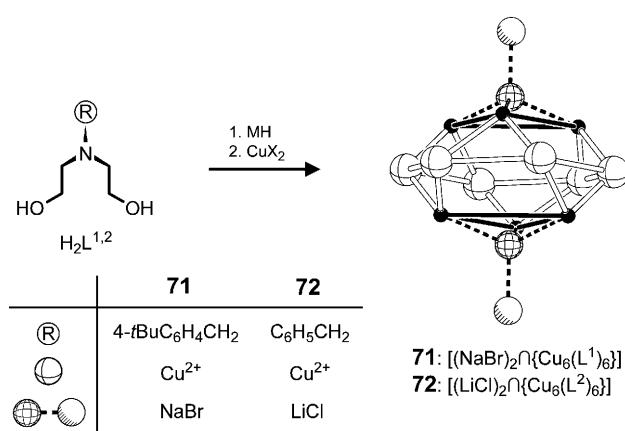


Abbildung 41. Molekülformel des Metallodendrimers **70**. In hellgrau (groß), Cl grau (groß).

10. Kreisförmige Cu-Komplexe und heteronukleare Cu- und Co-Käfige: templat- und ligandgesteuerte Produktbildung

10.1. Kreisförmige Kupferkomplexe

In den sechsgliedrigen Eisencoronanen [Fe₆X₆(L)₆] (**62**, **63**) (Abschnitt 9.2) sind die μ₂-O⁻-Ethanolatdonoren der *N*-Alkyldiethanolataminliganden strukturbestimmend. Die Halogenid- bzw. Pseudohalogenidliganden dienen hier lediglich dem Ladungsausgleich und vervollständigen gleichzeitig die oktaedrische Koordinationssphäre am Eisenzentrum. Beim Wechsel von sechsfach koordinierendem Eisen(III) zu fünffach koordinierendem Kupfer(II) sollte keine Gegenwart zusätzlicher Coliganden nötig sein, um neutrale, unbesetzte Metallokoronanen zu erhalten. Folgerichtig liefert die Umsetzung von *N*-Alkyldiethanolaminen H₂L^{1,2} (Schema 28) mit Lithium- oder Natriumhydrid und Kupfer(II)-bromid oder Kupfer(II)-chlorid die Komplexe [(NaBr)₂∩{Cu₆(L¹)₆}] (**71**) bzw. [(LiCl)₂∩{Cu₆(L²)₆}] (**72**).^[49]



Schema 28. Synthese und schematische Darstellung von **71** und **72**. **71**: M = Na, X = Br; **72**: M = Li, X = Cl.

Die Komplexe **71** und **72** sind isostrukturell; daher wird hier nur die Struktur von **71** diskutiert (Abbildung 42). Die sechs Kupfer(II)-Zentren von zentrosymmetrischem **71** be-

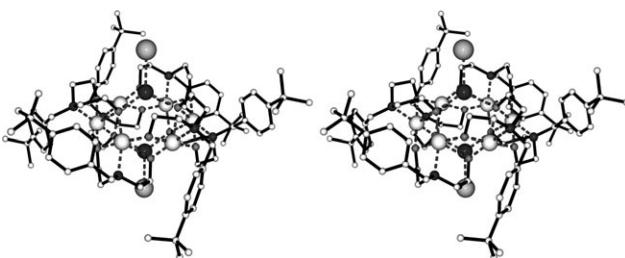
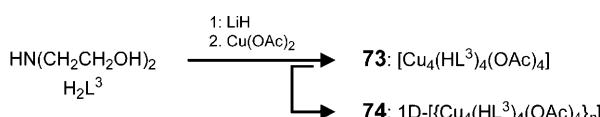


Abbildung 42. Stereoansicht des Kupferrades **71** im Kristall. Cu hellgrau (groß), Br grau (groß), Na dunkelgrau (groß).

setzen die Ecken eines regelmäßigen Sechsecks. Der Ligand (L¹)²⁻ fungiert als eine dreizähnige, tritope Klammer und verknüpft jeweils drei Kupfer(II)-Ionen untereinander. Die quadratisch-pyramidalen Koordinationssphären der Cu^{II}-Ionen ist aus einem Stickstoffdonor, zwei μ₂- und zwei μ₃-Sauerstoffdonoren zusammengesetzt. Im Unterschied zum Eisenrad [Na₂[Fe₆(L)₆]]Cl (**60**) (L = N(CH₂CH₂O⁻); Abschnitt 9.1) wird bei **71** kein endohedralem Kationeneinschluss beobachtet. Dagegen findet man bei [(NaBr)₂∩{Cu₆(L¹)₆}] (**71**) zwei Natriumionen, die jeweils von drei der sechs μ₃-Sauerstoffdonoren an den Außenflächen der Kupferräder exohedral gebunden sind. Die tetraedrische Koordinationsphäre der Natriumionen wird durch Bromidionen komplementiert, wodurch der Komplex **71** die Gestalt eines molekularen Kreisels erhält. Die Natrium- und Bromidionen liegen auf der C₃-Achse des Moleküls. Der Abstand zwischen Na⁺ und Br⁻ ist bemerkenswert klein.

Es ist nicht notwendigerweise der Templateffekt von Kationen allein, der die Art des Produkts bestimmt. Dies wird eindrucksvoll durch die Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit Diethanolamin H₂L³ und Lithiumhydrid dokumentiert. Beim isolierten Feststoff handelt es sich um das eindimensionale Koordinationspolymer 1D-[{Cu₄(HL³)₄(OAc)₄}]_n (**74**). Es ist aus den selbstkomplementären vierkernigen Bausteinen



Schema 29. Synthese des Polymerstrangs **74**.

$[\text{Cu}_4(\text{HL}^3)_4(\text{OAc})_4]$ (**73**) aufgebaut, die über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind (Schema 29).^[49]

In Modul **73** sind vier Kupfer(II)-Zentren durch vier (HL^3)-Liganden miteinander verknüpft. Die quadratisch-pyramidal Koordination an den inneren und äußeren Cu^{II} -Zentren wird von vier Acetatliganden vervollständigt. Dabei wird die Bildung der idealen, zur Polymerisation der selbst-komplementären Bausteine **73** erforderlichen Konformation von zusätzlichen intramolekularen H-Bindungen unterstützt. Die Fragmente **73** polymerisieren zu $1\text{D}-[\{\text{Cu}_4(\text{HL}^3)_4(\text{OAc})_4\}_n]$ (**74**) über $\text{NH}\cdots\text{O}\cdots\text{HO}$ -Wasserstoffbrücken (Abbildung 43).

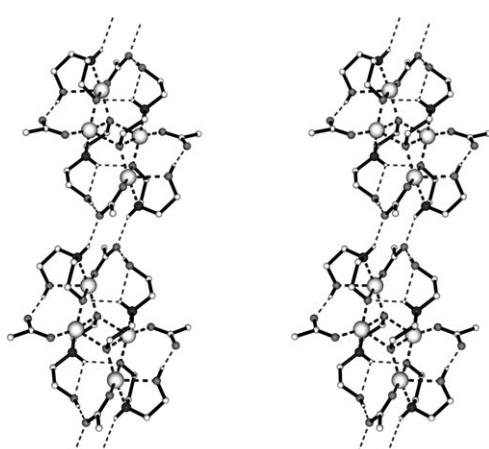
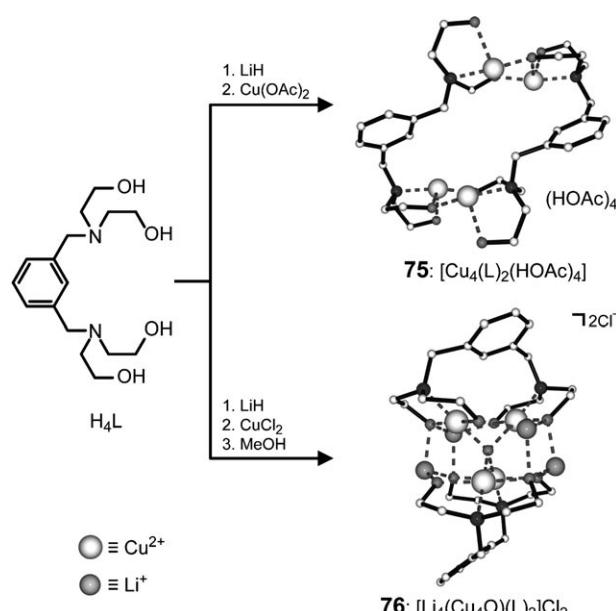


Abbildung 43. Stereoansicht des einzelsträngigen 1D-Polymeren **74** im Kristall mit der Verknüpfung der selbstkomplementären Bausteine **73** über Wasserstoffbrücken. Cu grau (groß), H weiß (sehr klein).

10.2. Ein achtkerniger heteronuklearer Molekülkäfig aus Cu und Li, verknüpft durch Bis(diethanolatamin)-Liganden

Setzt man das Bis(diethanolamin) H_4L mit Lithiumhydrid und Kupfer(II)-acetat um, entsteht der Komplex $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{HOAc})_4]$ (**75**). Dagegen entsteht aus H_4L mit Lithiumhydrid und Kupfer(II)-chlorid der achtkernige heteronukleare Käfig $[\text{Li}_4(\text{Cu}_4\text{O})(\text{L})_2]\text{Cl}_2$ (**76**) (Schema 30).^[50]

75 liegt im Kristall als doppelt zweikerniges Cyclophan vor. Außerdem sind vier HOAc-Moleküle über ihre Carbonylsauerstoffdonoren an die Kupfer(II)-Ionen und ebenso wie die zwei Methylenchlorid-Lösungsmittelmoleküle über Wasserstoffbrücken an die $\mu_1\text{-O}$ -Donoren der Liganden (L) gebunden (Abbildung 44). Obwohl **76** kompliziert aufgebaut zu sein scheint, ist sein Bauplan dennoch sehr einfach: Im Prinzip ist **76** aus zwei Metallocronenether-Untereinheiten $[\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{L}^2)]^{2+}$ zusammengesetzt, die durch ein zusätzliches $\mu_4\text{O}^{2-}$ -Anion im Zentrum verknüpft sind (Abbildung 45). Die insgesamt zwei positiven Ladungen des rechteckigen



Schema 30. Synthese und schematische Darstellung von **75** und **76**.

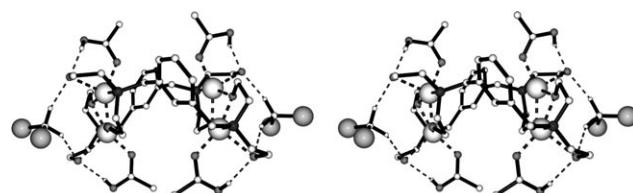


Abbildung 44. Stereoansicht der Struktur von **75** im Kristall mit koordiniertem Methylenchlorid. Cu hellgrau (groß), Cl grau (groß).

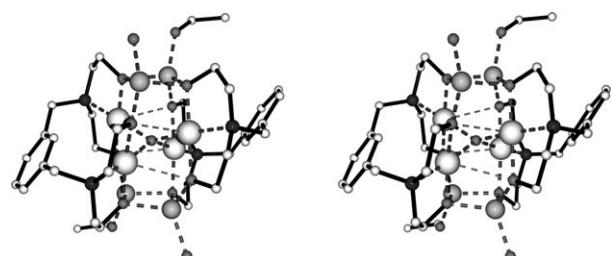


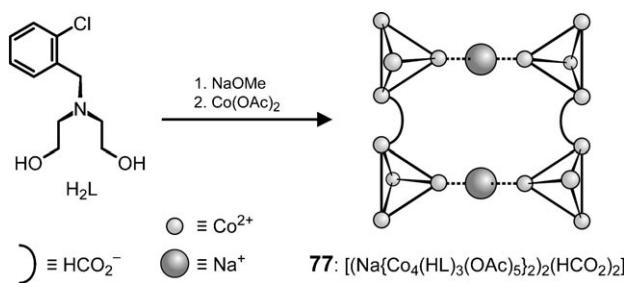
Abbildung 45. Stereoansicht der Struktur des Dikations von **76** im Kristall mit koordinierten Wasser- und Ethanolmolekülen. Cu hellgrau (groß), Li grau (groß).

Käfigs werden durch zwei Chloridionen kompensiert, die sich nicht in unmittelbarem Kontakt mit dem Käfig befinden.

10.3. Ein quadratischer achtzehnkerniger Käfig aus Co und Na mit 52 Einzelkomponenten

Die Reaktion von N-substituierten Diethanolaminen mit sechsfach koordinierenden zweiwertigen Metallionen wirft zwangsläufig neue Fragestellungen auf. Nimmt man an, es würde sich ein sechskerniger Coronand bilden, dann würden

die zwölf positiven Ladungen der sechs Metallionen durch die sechs dreizähnigen dianionischen Liganden zwar kompensiert, hierbei wäre jedes Metallzentrum jedoch nur fünfzehn koordiniert. Damit nun sowohl koordinative Absättigung als auch Ladungskompensation der Metallzentren garantiert sind, ist die Bildung eines eher komplexeren Systems, statt eines sechskernigen Rades, zu erwarten. Um dieser Frage nachzugehen, wurde die *dreizähnige* Ligandvorstufe H_2L mit Cobalt(II)-acetat umgesetzt und im Anschluss daran der achtzehnkernige quadratische Käfig $[(Na\{Co_4(HL)_3(OAc)_5\}_2)_2(HCO_2)_2]$ (**77**) isoliert (Schema 31).^[51]



Schema 31. Synthese und schematische Darstellung von **77**.

Das als Racemat anfallende Supramolekül **77** hat idealisierte D_2 -Molekülsymmetrie; beide Enantiomere sind im Kristall vorhanden. Obgleich **77** eine recht komplexe Verknüpfung von 52 einzelnen Bausteinen aufweist, entsteht es nach einem sehr einfachen Bauplan. Es setzt sich aus vier tetraedrischen $[Co_4(HL)_3(OAc)_5]$ -Modulen zusammen, die über die Cobalt(II)-Ionen an der Spitze paarweise mit einem Natriumion zu dem kationischen Baustein $(Na\{Co_4(HL)_3(OAc)_5\}_2)^+$ verknüpft sind. Schließlich werden zwei dieser Fragmente durch zwei Formiatanionen über je ein Co^{II} -Ion in der Basis der vier Tetraeder miteinander zu **77** verknüpft (Abbildung 46).

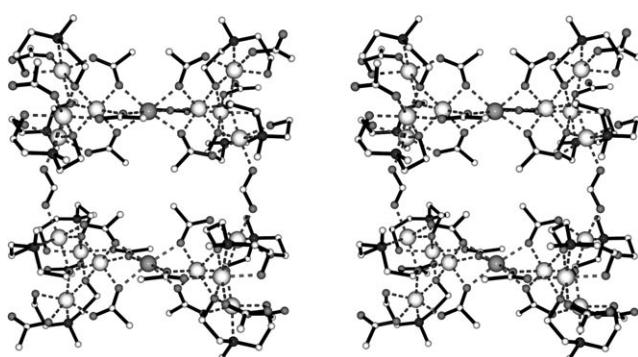
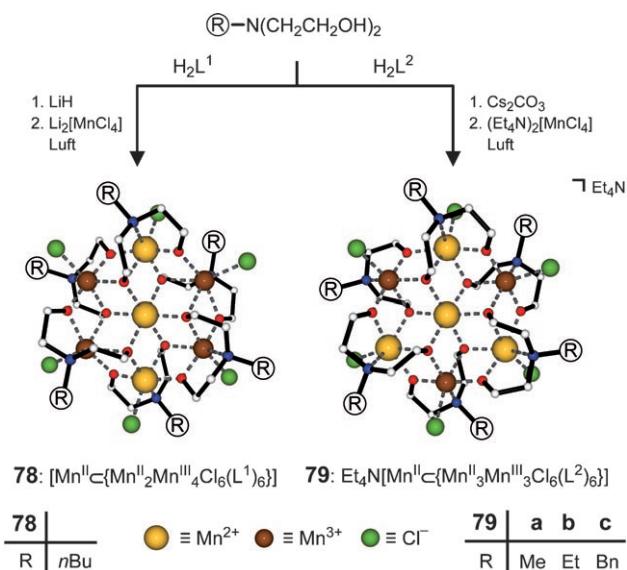


Abbildung 46. Stereoansicht der Struktur von **77** im Kristall mit vier durch Natrium- und Formiationen verknüpften $\{Co_4\}$ -Fragmenten. Die aromatischen Substituenten wurden weggelassen.

11. Metallzentrierte, sechsgliedrige Räder mit Mn, In und Fe

11.1. Metallzentrierte, homonucleare, gemischtvalente Manganräder

In den Abschnitten 9.2 und 10.1 wurden die nichtbesetzten, neutralen, homovalenten, sechskernigen Eisenräder **62** sowie die sechskernigen Kupferräder **71** und **72** vorgestellt. Bei der Umsetzung von *N-n*-Butyldiethanolamin H_2L^1 , Lithiumhydrid und Dilithiumtetrachloromanganat(II) in einer Eintopf-Reaktion erhält man nun das neutrale, metallzentrierte, homonucleare, gemischtvalente, sechsgliedrige Manganrad $[Mn^{II}\subset\{Mn^{II}_2Mn^{III}_4Cl_6(L^1)\}]$ (**78**) (Schema 32).^[52] Andererseits entstehen bei der Reaktion von *N*-substituierten Diethanolaminen H_2L^2 mit Caesiumcarbonat und Bis(tetraethylammonium)tetrachloromanganat(II) die metallzentrierten, gemischtvalenten Manganräder $Et_4N\cdot[Mn^{II}\subset\{Mn^{II}_3Mn^{III}_3Cl_6(L^2)\}]$ (**79**) mit anionischem Gerüst (Schema 32).^[53]



Schema 32. Synthese und schematische Darstellung von **78** und **79**.

Im Festkörper hat der $\{Mn\subset Mn_6\}$ -Kern^[45d,m,54] von $78 \cdot 2CHCl_3$ idealisierte S_6 -Symmetrie. Detaillierte Symmetrie-, Bindungslängen- und Ladungsbetrachtungen von **78** ergeben, dass sich in der Peripherie zwei Mn^{II} - und vier Mn^{III} -Ionen befinden, wobei entlang des Rings auf ein Mn^{II} -Ion jeweils zwei Mn^{III} -Ionen folgen. Das dritte Mn^{II} -Ion befindet sich im Zentrum (Abbildung 47). Der anionische Kern des Komplexes **79** ist mit **78** prinzipiell isostrukturell, nur befinden sich hier in der Peripherie alternierend Mn^{II} - und Mn^{III} -Ionen. Auch hier findet man im Zentrum ein Mn^{II} -Ion. Im CV von **78** erkennt man zwei quasi-reversible Redoxwellen, die auf sukzessive Einelektronenoxidationen zweier Mn^{II} -Ionen in der Peripherie des Rings zurückzuführen sind (Abbildung 47). Wie bekannt, unterbleibt innerhalb des angewandten Potentialbereichs eine Oxidation des zentralen Mn^{II} -Ions.^[9a,52-56] Im CV von **79** erkennt man drei quasi-reversible

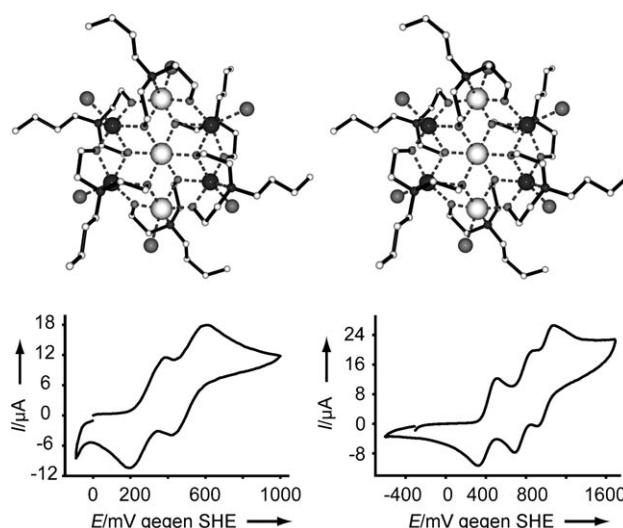


Abbildung 47. Oben: Stereoansicht des neutralen, gemischtkovalenten $\{Mn \subset Mn_6\}$ -Rades **78** im Kristall. Mn^{II} hellgrau (groß), Mn^{III} dunkelgrau (groß), Cl grau (groß). Unten: CV von **78** (links) und **79a** (rechts).

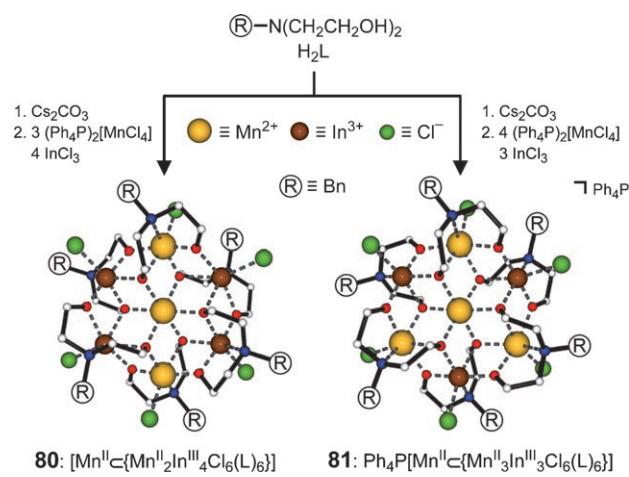
Redoxwellen, die den aufeinanderfolgenden Einelektronen-oxidationen der drei peripheren Mn^{II} -Ionen zu Mn^{III} entsprechen. Das zentrale Mn^{II} -Ion wird auch hier nicht oxidiert (Abbildung 47). Eine Datenanalyse der magnetischen Suszeptibilität (SQUID) des Komplexes $78 \cdot 2CHCl_3$ zeigt, dass die intramolekulare magnetische Kopplung der Mangan(II/III)-Ionen von ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen dominiert wird. Daraus resultiert ein Grundzustandsmultiplett von $S=27/2$.

Anisotropie-SQUID-, Hochfrequenz-EPR- und 2DEG-Hall-Sensor-Magnetisierungsmessungen weisen $78 \cdot 2CHCl_3$ als SMM aus (Blocktemperatur ca. 0.6 K). Die Hysterese zeigt wenig separierte Stufen, die auf Quantentunneln der Magnetisierung zurückzuführen sind.^[57]

11.2. Metallzentrierte, heteronukleare gemischtkovalente Räder

Durch Verknüpfung unserer Kenntnisse über gemischtkovalente Manganräder mit unseren Erfahrungen auf dem Gebiet heterodreikerniger Thiazolthiazolylamide und sternförmiger vierkerniger Komplexe (Abschnitte 4.4 und 9.3) gelang uns die Synthese heteronuklearer Räder. Hierfür wurde zunächst *N*-Benzyldiethanolamin H_2L mit Caesiumcarbonat deprotoniert. Dazu gibt man im Falle des heteronuklearen neutralen Indium/Mangan-Rades $[Mn^{II} \subset \{Mn^{II}_2In^{III}_4Cl_6(L)_6\}]$ (**80**) eine Lösung eines 3:4-Gemisches aus $(Ph_4P)_2[MnCl_4]$ und $InCl_3$, während das anionische Rad $Ph_4P[Mn^{II} \subset \{Mn^{II}_3In^{III}_3Cl_6(L)_6\}]$ (**81**) bei Zusatz einer Lösung eines 4:3-Gemisches von $(Ph_4P)_2[MnCl_4]$ und $InCl_3$ entsteht (Schema 33).^[56]

Das CV-Spektrum von $[Mn^{II} \subset \{Mn^{II}_2In^{III}_4Cl_6(L)_6\}]$ (**80**) zeigt zwei quasi-reversible Mn^{II}/Mn^{III} -Einelektronenredoxwellen, die der Oxidation von zwei Mn^{II} -Ionen im Ring zuordnen sind (Abbildung 48). Der Komplex $Ph_4P[Mn^{II} \subset \{Mn^{II}_3In^{III}_3Cl_6(L)_6\}]$ (**81**) ergibt drei quasi-reversible Wellen, die den aufeinanderfolgenden Oxidationen von drei



Schema 33. Synthese und schematische Darstellung von **80** und **81**.

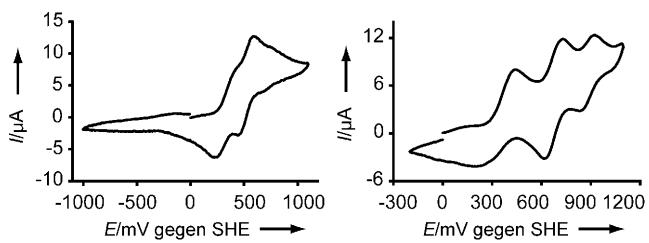
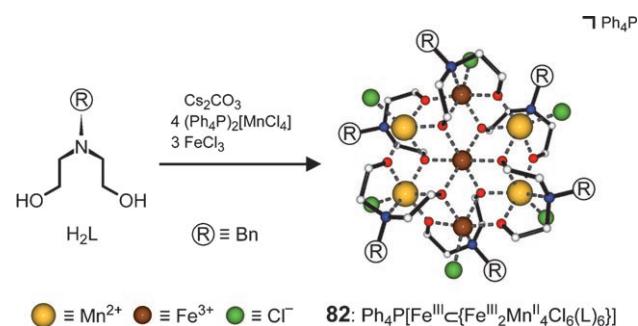


Abbildung 48. CV von **80** (links) und **81** (rechts).

Mn^{II} -Ionen in der Peripherie entsprechen (Abbildung 48). Auch hier wird unter den gegebenen Bedingungen das Mn^{II} -Ion im Zentrum von **80** und **81** nicht oxidiert.

Analog zu **80** und **81** ist das heteronukleare Rad $Ph_4P-[Fe^{III} \subset \{Fe^{III}_2Mn^{III}_4Cl_6(L)_6\}]$ (**82**) ausgehend von *N*-Benzyl-diethanolamin H_2L , Caesiumcarbonat, vier Äquivalenten $(Ph_4P)_2[MnCl_4]$ und drei Äquivalenten $FeCl_3$ zugänglich (Schema 34).^[56] Im Prinzip ist **82** zu den oben beschriebenen Rädern **78–81** (Abschnitte 11.1, 11.2) isostrukturell. Das CV von **82** zeigt vier quasi-reversible Oxidationswellen (Abbildung 49), die anzeigen, dass sich hier alle vier redoxaktiven Mn^{II} -Ionen im Ring befinden, während das eine Fe^{III} -Ion das Zentrum des Ringes besetzt. Im Mößbauer-Spektrum von **82** findet man für die drei Fe^{III} -Ionen zwei Quadrupoldoubletts mit der relativen Intensität von 1:2 (Abbildung 49).



Schema 34. Synthese und schematische Darstellung von **82**.

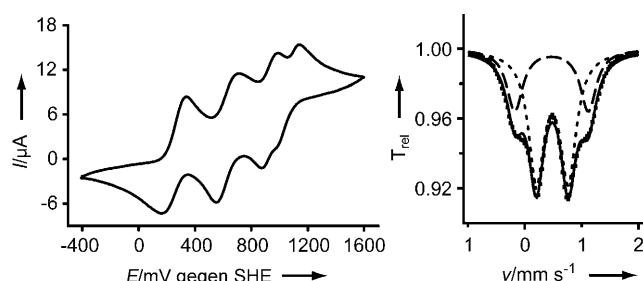
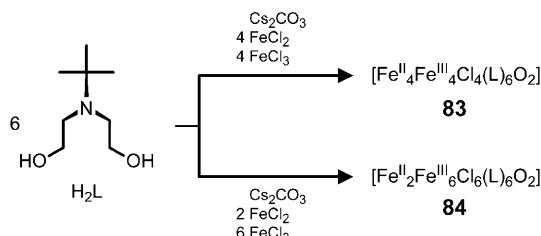


Abbildung 49. CV (links) und Mößbauer-Spektrum (rechts, $T=100\text{ K}$) von **82**.

12. Gemischtvalente achtkernige Eisendefekthexacubane und ein (CaCl)-überdachter raumzentrierter Fe^{III} -Sechsfächner

12.1. Synthese und Redoxeigenschaften eines kompakten und eines linearen achtkernigen $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -Defekthexacubans

Es ist bemerkenswert, dass die bisher vorgestellten Metallräder (Abschnitte 9–11) ausschließlich bei der Synthese mit N - α -Methylen-substituierten Diethanolaminen entstehen. Wird jedoch das α -verzweigte N - t Bu-Diethanolamin H_2L anstelle von N - α -Methylen-substituierten Diethanolaminen mit Gemischen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}} = 1:1$ für **83**; $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}} = 1:3$ für **84**) umgesetzt, dann entstehen die gemischtvalenten achtkernigen Defekthexacubane $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Cl}_4(\text{L})_6\text{O}_2]$ (**83**) und $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{Cl}_6(\text{L})_6\text{O}_2]$ (**84**) (Schema 35).^[58]



Schema 35. Synthese der Defekthexacubane **83** und **84**.

Der Komplex **83** erweist sich als ein kompaktes Defekthexacuban (Abbildung 50). Die sechs dreizähnigen Liganden (L^{2-}) von **83** gehen zwei unterschiedliche Bindungsmuster ein: Vier davon sind tritop und zwei tetratop. Der Komplex enthält vier Paare unterscheidbarer Eisen(II/III)-Ionen; davon sind zwei Paare fünfach koordinierte Fe^{II} -Ionen und zwei Paare sechsfach koordinierte Fe^{III} -Ionen. Folglich sind sechs $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\}$ -Defektcuban-Fragmente kreuzförmig angeordnet. Im CV von **83** erkennt man vier quasi-reversible Wellen, die den aufeinanderfolgenden Einelektronenoxidationschritten der vier Fe^{II} -Ionen zuzuordnen sind. Das Mößbauer-Spektrum von **83** bei 77 K ohne äußeres Magnetfeld zeigt vier Quadrupoldoublets mit einer relativen Intensität von 1:1:1:1, die belegen, dass hier vier Paare unterschiedlicher Eisenionen vorhanden sind (Abbildung 50).

Komplex **84** ist ein lineares Defekthexacuban (Abbildung 51). In Analogie zu **83** gehen die sechs dreizähnigen

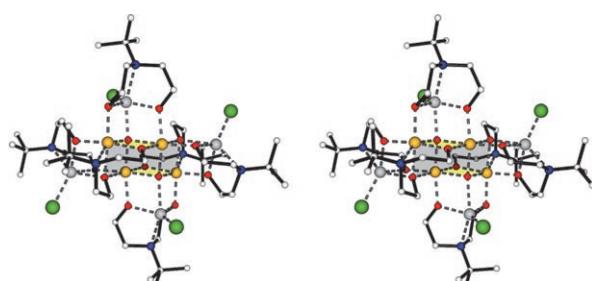


Abbildung 50. Oben: Stereoansicht des kompakten Defekthexacubans **83**. Fe^{II} silber, Fe^{III} gold, Cl grün. Unten: Mößbauer-Spektrum von **83** (Experiment: schwarze Punkte; Simulation: schwarze Line; peripherie Fe^{II} : türkis, grün; zentrale Fe^{III} : magenta; orange).

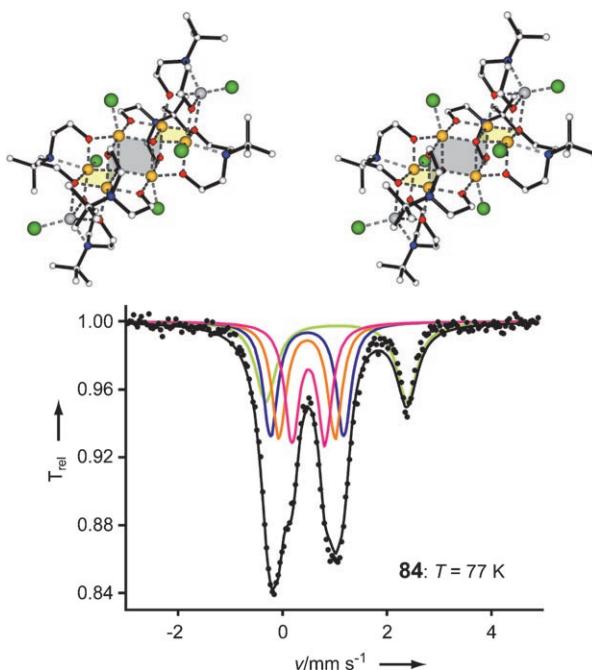


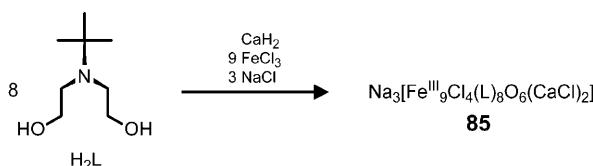
Abbildung 51. Oben: Stereoansicht des linearen Defekthexacubans **84**. Fe^{II} silber, Fe^{III} gold, Cl grün. Unten: Mößbauer-Spektrum von **84** (Experiment: schwarze Punkte; Simulation: schwarze Line; peripherie Fe^{II} : grün; zentrale Fe^{III} : magenta, orange, blau).

(L^{2-} -Liganden auch in **84** zwei verschiedene Bindungsarten ein, vier davon tritop, zwei tetratop. Von den vier unterscheidbaren Paaren von Metallzentren ist das Paar der Eisen(II)-Ionen fünfach koordiniert, während die drei Paare

der Eisen(III)-Ionen sechsfach koordiniert sind. Die sechs zickzackförmig angeordneten $\{Fe_3O_4\}$ -Defektcuban-Fragmente bilden das Grundgerüst des Hexacubans **84**. Im CV von **84** sieht man zwei quasi-reversible Wellen, die der Oxidation zweier Eisen(II)/Eisen(III)-Redoxpaare zuzuordnen sind. Das Mößbauer-Spektrum von **84** bei 77 K ohne äußeres Magnetfeld zeigt vier Quadrupoldoublets mit einer relativen Intensität von 1:1:1:1, die die Existenz von vier Paaren unterschiedlicher Eisenionen belegen (Abbildung 51).

12.2. Synthese und Charakterisierung eines (CaCl)-überdachten raumzentrierten all-Fe^{III}-Sechsflächners

Deprotoniert man *N*-*t*Bu-Diethanolamin H_2L (Schema 36) mit Calciumhydrid statt mit Caesiumcarbonat (Abschnitt 12.1) und versetzt anschließend mit Eisen(III)-chlorid, dann entsteht der heteronukleare Chelatkomplex $Na_3[Fe^{III}_9Cl_4(L)_8O_6(CaCl)_2]$ (**85**).^[45, 58, 59]



Schema 36. Synthese des (CaCl)-überdachten raumzentrierten Sechsflächners **85**.

Der annähernd D_2 -symmetrische Komplex **85** enthält vier oktaedrisch und vier pseudo-tetragonal-pyramidal koordinierte homochirale Eisen(III)-Zentren (Abbildung 52). Vier der acht potenziell dreizähnigen (L)²⁻-Liganden koordinieren tatsächlich dreizähnig, die verbleibenden vier Liganden zweizähnig. Alle acht Liganden sind tritop und verknüpfen jeweils zwei Fe^{III} -Zentren mit einem Calcium(II)-Ion. Das zentrale Eisen(III)-Ion ist tetraedrisch von vier μ_3-O^{2-} -Ionen koordiniert. Die quadratisch-pyramidale Koordinationsphäre jedes der beiden Ca^{II} -Ionen besteht aus vier μ_2-O^- -Donoren der Liganden und einem Cl^- -Ion. Es ist bemerkenswert, dass die Fe^{III} -Ionen in **85** auf drei verschiedene Arten koordiniert sind. Besonders hervorzuheben ist dabei die tetraedrische Umgebung des zentralen Fe^{III} -Ions, was für Eisen dieser Oxidationsstufe ungewöhnlich ist. Das gesamte Gerüst wird von zwei (CaCl)-Kappen stabilisiert. Das Mößbauer-Spektrum von **85** bei 77 K ohne äußeres Magnetfeld zeigt drei Quadrupoldoublets mit einer relativen Intensität von 4:4:1, die die Existenz dreier Arten unterschiedlicher High-Spin- Fe^{III} -Ionen (ein Paar bestehend aus jeweils vier Fe^{III} -Ionen und einem Eisen^{III}-Ion) anzeigen (Abbildung 52).

13. Zusammenfassung

Ziel dieses Aufsatzes ist es zu demonstrieren, dass das Erkennen von Analogien bei Synthesen, selbst wenn sie zu unterschiedlichen supramolekularen Systemen führen, dennoch die Vorhersage möglicher Reaktionsprodukte in ähnlich

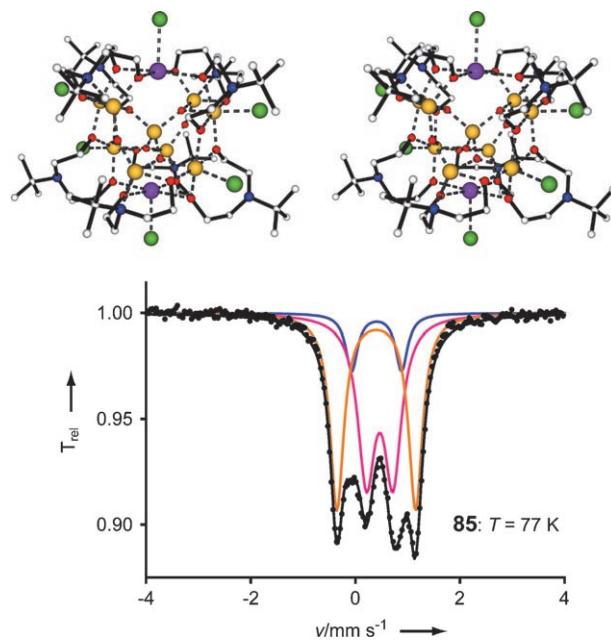


Abbildung 52. Oben: Stereoansicht des (CaCl)-überdachten raumzentrierten all- Fe^{III} -Sechsflächner-Trianions von **85**. Fe gold, Ca violett, Cl grün. Unten: Mößbauer-Spektrum von **85** (Experiment: schwarze Punkte; Simulation: schwarze Linie; vierfach koordiniertes Fe^{III} : blau; fünffach koordiniertes Fe^{III} : orange; sechsfach koordiniertes Fe^{III} : magenta).

gelagerten Fällen ermöglicht. So konnten wir z. B. zeigen, dass ausgehend von geeigneten Metallionen und maßgeschneiderten Chelatliganden die Selbstorganisation von Metallotopomeren der klassischen, rein organischen Coronate sowie der bi- und tricyclischen Cryptate möglich ist. Diese Strategie unterscheidet sich von mehrstufigen Naturstoffsynthesen. Außerdem wurde immer klarer, dass es äußerst produktiv sein kann, Stress auf gut untersuchte, erfolgreich verlaufende Synthesen auszuüben, indem man die experimentellen Parameter (Stöchiometrie, Metallionen, Koordinationszahl, Oxidationsstufe, Ligandengeometrie, Dentitizität) verändert und anschließend die Natur für sich arbeiten lässt. Bei einer derartigen Vorgehensweise treten naturgemäß zuweilen unvorhergesehene Ergebnisse auf, die nach Klärung ihres Zustandskommens neue wertvolle Erkenntnisse für weiterführende Studien liefern. Dieser Aufsatz betont Ergebnisse der supramolekularen Koordinationschemie, die aus dem Wechselspiel zwischen Zufallsentdeckung und rationalem Design hervorgegangen sind. Dieser kreative Dialog ist der rote Faden, der sich durch den gesamten Aufsatz zieht und zu weiterführenden Untersuchungen inspiriert. Die große Anwendungsbreite dieses Konzeptes zeigt sich immer deutlicher und hat zur Entdeckung zahlreicher neuer Strukturen geführt. In diesem Zusammenhang sei die Entdeckung der Eisenräder und ihrer Varianten erwähnt, die als Paradebeispiele für die Leistungsfähigkeit dieses Konzepts dienen mögen. Im Übrigen erschöpft sich die Bedeutung der Chelatkomplexe nicht allein in der Ästhetik ihrer Strukturen – sie zeigen dynamisches Verhalten, verfügen über redox- und magnetische Eigenschaften und können als Template (Montageplattformen) für die Synthese großer organischer Moleküle eingesetzt werden.

Schließlich garantiert der hochgradig interdisziplinäre Charakter dieses Forschungsgebiets dank des Einsatzes verschiedenster Methoden – wie variabler temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie, röntgenographischer Kristallstrukturanalyse, Cyclovoltammetrie und Mößbauer-Spektroskopie – eine ausgezeichnete, breite Ausbildung junger Chemiker. Zusammenfassend liefert die supramolekulare Chemie ein schönes Beispiel für „*curiosity driven research*“, wie sie G. M. Whitesides in seiner August-Wilhelm-von-Hofmann-Vorlesung gefordert hat.^[60]

14. Ausblick

Es ist augenfällig, dass viele der verschiedenen oben beschriebenen Verbindungen ausgezeichnete Quellen für weitere Entwicklungen sind; dies wurde andeutungsweise bereits für die Eisenräder und den Eisenstern gezeigt. Ein allgemeines Merkmal der Metallocoronanen $[\text{Fe}_6\text{Cl}_6(\text{L})_6]$ (**62**) (Abschnitt 9.2) ist die Tatsache, dass die *N*-Alkylsubstituenten abwechselnd ober- und unterhalb der von den sechs Eisen(III)-Ionen aufgespannten Ebene angeordnet sind. Interessanterweise eröffnet diese Molekülgometrie nun die Möglichkeit, Containermoleküle vom Typ $[\text{K} \subset \{\text{Fe}_6\text{Cl}_6(\text{L}^1)_2\}]^+$ aufzubauen. Ausgangsverbindungen hierfür sind tripodale 1,3,5-Tris(alkyldiethanolamin)benzole H_6L^1 und Eisen(III)-Ionen.

Um den von natürlichen Prozessen her bekannten Grad an Selektivität zu erzielen, müssen die Synthesechemiker die herkömmlichen, mehrstufigen Reaktionen verbessern. Aus diesem Grunde sind maßgeschneiderte Template, die kom-

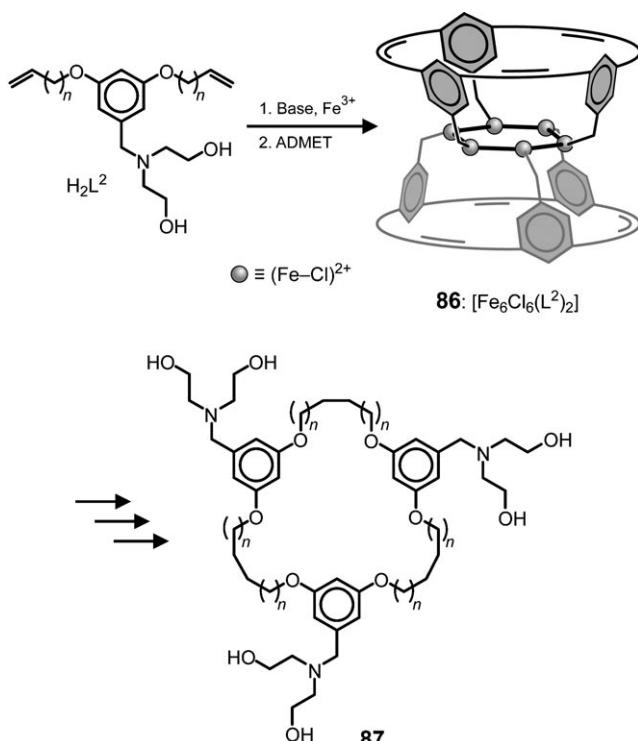
plementäre Reaktionspartner erkennen und diese einander für eine intermolekulare Reaktion räumlich hinreichend nahe bringen, von außerordentlichem Interesse. In der Vergangenheit wurden zahlreiche zur molekularen Erkennung befähigte Motive entwickelt, die Vorbilder in der Natur haben; dabei spielten auch häufig Metallionen eine entscheidende Rolle.

Im Zusammenhang mit unseren eigenen Untersuchungen an Eisenräder vom Typ $[\text{M} \subset \{\text{Fe}_n(\text{L})_n\}] \text{Cl}$ (**60,61**) fungieren Alkalimetallionen als Template (Abschnitt 9.1; Schema 24).^[59] Im Falle des Metallosandwichkomplexes $[\text{Fe}_6\text{Cl}_6(\text{L}^2)]$ (**86**) fungieren die Eisenionen selbst als Template (Montageplattformen) für die Präorganisation der olefinischen Diethanolataminseitenarme (Schema 37), die in einer dreifachen acyclischen Dienmetathese (ADMET) in Gegenwart eines Ruthenium-Alkylen-Grubbs-Katalysators verknüpfbar sein sollten.^[61] Anschließende Umwandlung von **86** sollte als Endprodukt die neue Klasse der ringerweiterten Calixaren-Analoga **87** liefern.^[62] Über die Anwendung dieses Konzepts bei einem ähnlichen System wurde kürzlich von Stoddart, Grubbs et al. berichtet.^[63]

Mein Dank gilt all den talentierten Mitarbeitern, Kristallographen und Spektroskopikern, die in den vergangenen 20 Jahren an diesen Projekten beteiligt waren, für ihre Ideen, ihren Enthusiasmus und ihre harte Arbeit. Ihre Namen erscheinen in den Zitaten. Ferner danke ich Prof. K. N. Raymond, Berkeley University, für seine Beiträge zu verschiedenen Projekten. Unsere Arbeiten zur supramolekularen Koordinationschemie wären ohne die großzügige finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Bayerische Langzeitprogramm Neue Werkstoffe, den Fonds der Chemischen Industrie und die Alexander von Humboldt-Stiftung nicht möglich gewesen, wofür wir uns sehr herzlich bedanken. Vielen Dank auch an Prof. K. Meyer (Universität Erlangen-Nürnberg) für die Bereitstellung von Räumlichkeiten nach meiner Entpflichtung. Prof. F. Vögtle (Universität Bonn) danke ich für stimulierende Diskussionen. Vortitel: Konzeption: Rolf W. Saalfrank, Ausführung: Gerhard Brendel, Harald Maid. Hintergrundabbildung in Anlehnung an snia cruz; <http://flickr.com/photos/5415164@N00/>. Copyright-Vermerk: Pablo Picasso, „Le taureau“, 1. situation, 04.12.1954 Succession Picasso/VG Bild-Kunst, Bonn 2008; Pablo Picasso, „Le taureau“, 11. situation, 17.01.1946 Succession Picasso/VG Bild-Kunst, Bonn 2008.

Eingegangen am 11. Mai 2007

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2008



Schema 37. Synthese von **86** durch Templatesteuerung und ADMET und seine Umsetzung zu den Makrocyclen **87**.

- [1] a) J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151–160; b) J.-M. Lehn, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814–831; c) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400–2403; d) V. G. Machado, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 431–462; e) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455–2463; f) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; g) J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.
- [2] a) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983; b) M. Tominaga, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1473–1482; c) M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*,

- 161–171; d) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 91–121; e) N. Gimeno, R. Vilar, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3161–3189; f) G. Seeber, B. E. F. Tiedemann, K. N. Raymond, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 147–183; g) J. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 856–868; h) M. Albrecht, R. Fröhlich, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 797–808; i) J. L. Boyer, M. L. Kuhlman, T. B. Rauchfuss, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 233–242; j) R. W. Saalfrank, B. Demleitner in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: J.-P. Sauvage), Wiley, Chichester, **1999**, S. 1–51; k) R. W. Saalfrank, E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 149–175; l) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289–299; m) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508; n) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; o) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, M. Quirós, M. Willermann, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4414–4421; p) R. E. P. Winpenny in *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: J.-P. Sauvage), Wiley, Chichester, **1999**, S. 193–223; q) A. D. Cutland, R. G. Malkani, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2801–2803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2689–2692; r) H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, M. Nakano, F. Renz, P. Gülich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 233–235; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 223–225; s) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497; t) S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2917–2919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2774–2776; u) G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4933–5003; v) J. A. R. Navarro, E. Barea, M. A. Galindo, J. M. Salas, M. A. Romero, M. Quirós, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, B. Lippert, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2436–2451.
- [3] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853.
- [4] Roots: Teil I.^[42a] Zufall trifft vorbereiteten Geist. Ein Teil der Anforderungen für eine Habilitation besteht darin, für einen Vortrag drei Themen vorzubereiten, die fernab des eigenen Arbeitsgebietes liegen. Als mein Lieblingsthema wählte ich damals die supramolekulare Chemie. Drei Wochen vor dem Abgabetermin der Themen erschien jedoch Jean-Marie Lehn zu einem GDCh-Vortrag an meiner Universität (1976). Instinktiv habe ich nach dessen Vortrag davon Abstand genommen, ebenfalls über supramolekulare Chemie vorzutragen. Ich war aber von dieser sich rasch entwickelnden Thematik so fasziniert, dass ich die Literatur über die Jahre hinweg weiter verfolgte. Dann, ein Jahrzehnt später, studierte ich, mit völlig anderer Zielsetzung,^[42a] die Möglichkeit einer doppelten Deprotomierung von Malonester mit Methyl-Grignard-Reagentien, in der Hoffnung, das Dianion – formal ein tetradonor-substituiertes Allen – zu erhalten. Diese Idee funktionierte aber nicht, stattdessen wurde 1987 der erste tetraedrische Magnesiumchelatkomplex (Abschnitt 5) isoliert. Mit den Kenntnissen zur supramolekularen Chemie im Hinterkopf war es dann einfach, den fundamentalen Zusammenhang zwischen diesem tetraedrischen Magnesiumkomplex und der gesamten Familie der klassischen, rein organischen supramolekularen Systeme zu erkennen. Seitdem wurden zahllose Metalltopomere planmäßig hergestellt. Der Aufsatz ist nicht chronologisch aufgebaut und beginnt aus didaktischen Gründen mit einfachen Metallokoronaten.
- [5] a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; b) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; c) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1080–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1018–1033; d) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3636–3643; e) R.-D. Schnebeck, E. Freisinger, F. Glahé, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1381–1390; f) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425.
- [6] a) R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 182–184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 172–175; b) R. W. Saalfrank, N. Löw, B. Demleitner, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1305–1311; c) R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2353–2354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2209–2210.
- [7] a) V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1996**, *45*, 83–177; b) A. J. Stemmler, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3011–3013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2841–2843; c) A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11962–11963; d) B. R. Gibney, D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4840–4849; e) M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5857–5858; f) A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 208–210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 195–197; g) A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1453–1454; h) G. M. Gray, C. H. Duffey, *Organometallics* **1995**, *14*, 245–250; i) L. F. Jones, C. A. Kilner, M. P. de Miranda, J. Wolowska, M. A. Halerow, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4151–4154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4073–4076.
- [8] R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihis, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993–995.
- [9] Vgl.: a) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3728–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644–3662; b) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842–1844; c) J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1421–1428; d) A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803–1808; e) M. Barboiu, G. Vaughan, R. Graff, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10257–10265; f) S. T. Onions, A. M. Franklin, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, C. J. Matthews, *Chem. Commun.* **2003**, 2864–2865; g) M. Ruben, J.-M. Lehn, G. Vaughan, *Chem. Commun.* **2003**, 1338–1339; h) A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, R. Graff, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4503–4522.
- [10] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, R. Puchta, F. Hampel, H. Maid, F. W. Heinemann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 269–272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 265–268.
- [11] a) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062; b) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569; c) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764–767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703–706; d) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996–998; e) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2719–2720; f) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221–7222; g) D. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508–1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1440–1442; h) M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5179–5191; i) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285–2287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2134–2137; j) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299–1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1208–1210; k) M.

- Albrecht, M. Schneider, R. Fröhlich, *New J. Chem.* **1998**, 22, 753–754; l) M. Albrecht, M. Schneider, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1301–1306; m) M. J. Hannon, L. J. Childs, *Supramol. Chem.* **2003**, 16, 7–22; n) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 281–287; o) R. M. Yeh, M. Ziegler, D. W. Johnson, A. J. Terpin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2216–2217; p) J. Xu, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3055–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2878–2882; q) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3485–3489.
- [12] a) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10013–10059; b) E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1482–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1450–1451; c) E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489–490; d) R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6540–6546; e) C. J. Carrano, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5371–5374; f) L. J. Charbonnière, A. F. Williams, U. Frey, A. E. Merbach, P. Kamalapriya, O. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2488–2496; g) C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B. Bocquet, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 618–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 582–584; h) A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 15–19.
- [13] a) R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Stadler, J. Daub, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2058–2062; b) R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313–1317; weitere Beispiele: c) R. W. Saalfrank, V. Seitz, F. W. Heinemann, C. Göbel, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 599–603; d) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200; e) R. Puchta, B. Roling, A. Scheurer, V. Weiskopf, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, H.-U. Hummel, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 489–494.
- [14] R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, G. M. Sheldrick, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 559–563.
- [15] a) J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2965–2982; b) B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983–3011.
- [16] a) R. W. Saalfrank, R. Harbig, J. Nachtrab, W. Bauer, K.-P. Zeller, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1363–1367; b) M. Kawano, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2592–2605.
- [17] a) J. Sanders, *21st Solvay Conference on Chemistry*, 28.–30. November, **2007**, Brüssel, Belgien; b) P. A. Brady, J. K. M. Sanders, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 327–336.
- [18] R. W. Saalfrank, H. Maid, N. Mooren, F. Hampel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 323–326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 304–307.
- [19] R. W. Saalfrank, N. Mooren, A. Scheurer, H. Maid, F. W. Heinemann, F. Hampel, W. Bauer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4815–4822.
- [20] R. W. Saalfrank, C. Schmidt, H. Maid, F. Hampel, W. Bauer, A. Scheurer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 322–325; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 315–318.
- [21] R. W. Saalfrank, C. Spitzlei, A. Scheurer, H. Maid, F. Heinemann, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1472–1481.
- [22] a) R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2350–2352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2206–2208; b) C. Stadler, J. Daub, J. Köhler, R. W. Saalfrank, V. Coropceanu, V. Schünemann, C. Ober, A. X. Trautwein, S. F. Parker, M. Poyraz, T. Inomata, R. D. Cannon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3373–3383; c) V. Coropceanu, V. Schünemann, C. Ober, M. Gerdan, A. X. Trautwein, J. Köhler, R. W. Saalfrank, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 875–881; d) vgl.: B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1838–1840.
- [23] a) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1995**, Kap. 5, S. 136; b) S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4244–4255; c) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 344–361; d) K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 66–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 77–78.
- [24] J. A. Halfen, J. J. Bodwin, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5416–5417.
- [25] a) R. W. Saalfrank, S. Trummer, U. Reimann, M. M. Chowdhry, F. Hampel, O. Waldmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3634–3636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3492–3494; Berichtigung: R. W. Saalfrank, S. Trummer, U. Reimann, M. M. Chowdhry, F. Hampel, O. Waldmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3736; b) R. W. Saalfrank, U. Reimann, F. Hampel, C. Goebel, R. Herbst-Irmer, *Z. Naturforsch. B* **2003**, 58, 22–26; c) R. Koch, O. Waldmann, P. Müller, U. Reimann, R. W. Saalfrank, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 094407.
- [26] a) R. W. Saalfrank, U. Reimann, M. Göritz, F. Hampel, A. Scheurer, F. W. Heinemann, M. Büschel, J. Daub, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3614–3619; b) R. W. Saalfrank, A. Scheurer, K. Pokorny, H. Maid, U. Reimann, F. Hampel, F. W. Heinemann, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1383–1387; c) R. W. Saalfrank, A. Scheurer, U. Reimann, F. Hampel, C. Trieflinger, M. Büschel, J. Daub, A. X. Trautwein, V. Schünemann, V. Coropceanu, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5843–5848.
- [27] a) R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 292–295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 311–314; b) 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**, 822–829; c) A. Stark, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1990**.
- [28] a) R. W. Saalfrank, B. Demleitner, H. Glaser, H. Maid, D. Bathelt, F. Hampel, W. Bauer, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2679–2683; b) H. Glaser, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2002**.
- [29] a) T. Beissel, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4200–4206; b) G. Seeber, B. E. F. Tiedemann, K. N. Raymond, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 265, 147–183; c) P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8421–8425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8296–8300.
- [30] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1697–1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1621–1623.
- [31] A. Breit, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2001**.
- [32] a) R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1223–1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1179–1182; b) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1084–1086; c) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1940–1943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1840–1843; d) B. Hörner, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.
- [33] 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, 493–497; b) D. W. Johnson, J. Xu, R. W. Saalfrank, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3058–3061; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2882–2885; c) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1937–1940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1837–1839; d) D. L. Caulder, C. Brückner, R. E. Powers, S. König, T. N. Parac, J. A. Leary, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8923–8938; e) T. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2097–2099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 2067–2069.

- [34] a) M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2005**, 157–165; b) M. Albrecht, I. Janser, J. Rumsink, G. Raabe, P. Weis, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6832–6836; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6662–6666; c) M. Albrecht, I. Janser, S. Meyer, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2003**, 2854–2855; d) I. M. Müller, R. Robson, F. Separovic, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4519–4520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4385–4386; e) I. M. Müller, D. Möller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3029–3033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2969–2973; f) I. M. Müller, S. Spillmann, H. Franck, R. Pietschnig, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2207–2213; g) S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, Y. Ozawa, N. Yasuda, K. Toriumi, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6638–6641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6488–6491; h) T. Glaser, M. Heidemeier, T. Weyhermüller, R.-D. Hoffmann, H. Rupp, P. Müller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6179–6183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6033–6037; i) I. M. Oppel (née Müller), K. Föcker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 408–411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 402–405.
- [35] H. Glaser, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, W. Bauer, R. W. Saalfrank, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3828–3841.
- [36] R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, F. W. Heinemann, R. Puchta, W. Bauer, D. Stern, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, DOI: 10.1002/ange.200804225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, DOI: 10.1002/anie.200804225, zur Veröffentlichung angenommen.
- [37] R. W. Saalfrank, O. Struck, M. G. Davidson, R. Snaith, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2489–2492.
- [38] S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983–2984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808–2809.
- [39] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596–2599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482–2485.
- [40] a) O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 246401; b) O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel, E. Baltes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2986–2995.
- [41] a) R. W. Saalfrank, C. Deutscher, S. Sperner, T. Nakajima, A. M. Ako, E. Uller, F. Hampel, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4372–4382; b) R. W. Saalfrank, I. Bernt, M. M. Chowdhry, F. Hampel, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2765–2769; c) A. M. Ako, H. Maid, S. Sperner, S. H. H. Zaidi, R. W. Saalfrank, M. S. Alam, P. Müller, F. W. Heinemann, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 315–321.
- [42] a) R. W. Saalfrank, H. Maid, *Chem. Commun.* **2005**, 5953–5967; b) R. W. Saalfrank, H. Maid, F. Hampel, K. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1859–1867.
- [43] P. N. W. Baxter, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4140–4148.
- [44] a) R. W. Saalfrank, A. Scheurer, I. Bernt, F. W. Heinemann, A. V. Postnikov, V. Schünemann, A. X. Trautwein, M. S. Alam, H. Rupp, P. Müller, *Dalton Trans.* **2006**, 2865–2874; b) A. F. Takács, M. Neumann, A. V. Postnikov, K. Kuepper, A. Scheurer, S. Sperner, R. W. Saalfrank, K. C. Prince, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044503; c) M. Ruben, J.-M. Lehn, P. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1056–1067.
- [45] Vgl.: a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143; b) K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Science* **1993**, *259*, 1302–1305; c) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054–1058; d) B. Pilawa, M. T. Kelemen, S. Wanka, A. Geisselmann, A. L. Barra, *Europhys. Lett.* **1998**, *43*, 7–12; e) B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu, A. Sulpice, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 167–181; f) E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós, C.-J. Gómez-García, J. Ensling, P. Gütlich, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552–563; g) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 278–309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297; h) C. J. Milius, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 212–214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 210–212; i) A. K. Boudalis, B. Donnadieu, V. Nastopoulos, J. M. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2316–2320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2266–2270; j) L. M. Wittick, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. R. Batten, L. Spiccia, K. J. Berry, *Dalton Trans.* **2004**, 1003–1011; k) M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 914–918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 892–896; l) D. Foguet-Albiol, T. A. O'Brien, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zavorotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 919–923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 897–901; m) S. Koizumi, M. Nihei, M. Nakano, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1208–1210; n) A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302–5310; o) D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725–732; p) A. Bouwen, A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Goovaerts, D. Schoemaker, L. Sorace, M. Stefan, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2658–2663; q) J. Kortus, M. R. Pederson, T. Baruuah, N. Bernstein, C. S. Hellberg, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1871–1876; r) A. Cornia, A. C. Fabretti, P. Garrisi, C. Mortalò, D. Bonacchi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, A.-L. Barra, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1156–1159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1136–1139; s) S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, T. Guidi, R. Caciuffo, A. Candini, A. Cornia, D. Gatteschi, M. Plazanet, J. A. Stride, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 214403; t) J. Ribas-Arino, T. Baruuah, M. R. Pederson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 044303; u) N. T. Madhu, J.-K. Tang, I. J. Hewitt, R. Clérac, W. Wernsdorfer, J. van Slageren, C. E. Anson, A. K. Powell, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2864–2869; v) A. M. Ako, O. Waldmann, V. Mereacre, F. Klöwer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, H. U. Güdel, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 756–766; w) A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5048–5051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926–4929.
- [46] Vgl.: a) C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 925–926; b) C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013.
- [47] R. W. Saalfrank, C. Deutscher, H. Maid, A. M. Ako, S. Sperner, T. Nakajima, W. Bauer, F. Hampel, B. A. Heß, N. J. R. van Eikema Hommes, R. Puchta, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1899–1905.
- [48] Animationen zur Visualisierung der Dynamik von $(\Delta,\Delta,\Delta)-[(\text{NH}_4)_4\cap\{\text{Mg}_4(\text{L})_6\}] \rightleftharpoons (\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda)-[(\text{NH}_4)_4\cap\{\text{Mg}_4(\text{L})_6\}]$ und $S_6-[In_6Cl_6(L^1)] \rightleftharpoons S'_6-[In_6Cl_6(L^1)]$: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/oc/saalfrank/gallery.html>.
- [49] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, F. Hampel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1745–1748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1700–1703; b) I. Bernt, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2001**; c) Z. Grote, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16959–16972.
- [50] R. W. Saalfrank, I. Bernt, F. Hampel, A. Scheurer, T. Nakajima, S. H. Z. Huma, F. W. Heinemann, M. Schmidtmann, A. Müller, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2985–2989.
- [51] R. W. Saalfrank, I. Bernt, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2770–2774.
- [52] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, R. Prakash, F. W. Heinemann, T. Nakajima, F. Hampel, R. Leppin, B. Pilawa, H. Rupp, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1586–1592.
- [53] R. W. Saalfrank, T. Nakajima, N. Mooren, A. Scheurer, H. Maid, F. Hampel, C. Trieflinger, J. Daub, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1149–1153.
- [54] a) G. L. Abbatì, A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3759–3766; b) M. A. Bolcar,

- S. M. J. Aubin, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1997**, 1485–1486; c) N. C. Harden, M. A. Bolcar, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, W. E. Streib, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7067–7076; d) S. Koizumi, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenbein, H. U. Güdel, F. Fernandez-Alonso, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8445–8453; e) T. Liu, B.-W. Wang, Y.-H. Chen, Z.-M. Wang, S. Gao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 778–783.
- [55] Vgl.: L. Zhao, C. J. Matthews, L. K. Thompson, S. L. Heath, *Chem. Commun.* **2000**, 265–266.
- [56] R. W. Saalfrank, R. Prakash, H. Maid, F. Hampel, F. W. Heinemann, A. X. Trautwein, L. H. Böttger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2428–2433.
- [57] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145–147.
- [58] R. Prakash, R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, F. W. Heinemann, A. X. Trautwein, L. H. Böttger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6017–6022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5885–5889.
- [59] Vgl.: W. Schmitt, C. E. Anson, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2005**, 2098–2100.
- [60] *Wissenschaftsforum Chemie* vom 16. bis 19. September **2007** in Ulm.
- [61] Aufgrund des komplexen deutschen Steuersystems wird es wohl nie möglich sein, wie von Friedrich Merz vorgeschlagen, eine Steuererklärung auf einem Bierdeckel abzugeben. Dies gelingt jedoch problemlos im Falle eines Themas aus einer Wissenschaft, die traditionell als nicht ganz einfach gilt. Überzeugen Sie sich bitte selbst, dass der Katalysezyklus der Metathesereaktion (Nobelpreis für Chemie 2005) bequem auf einen Bierdeckel passt. R. W. Saalfrank, *Nachr. Chem.* **2006**, *54*, 401.
- [62] a) E. Uller, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2001**; b) T. Gottschalk, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **2005**.
- [63] H. Hou, K. C.-F. Leung, D. Lanari, A. Nelson, J. F. Stoddart, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15358–15359.