

Rotaxane mit anorganischen und organischen Baueinheiten

Euan K. Brechin* und Leroy Cronin*

Funktionelle Baueinheiten · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Rotaxane · Selbstorganisation

In den letzten Jahren hat die Synthese funktioneller organisch-anorganischer Hybridarchitekturen rasante Fortschritte gemacht. Ziel ist dabei die Herstellung von Molekülen und Materialien, bei denen die physikalischen und chemischen Eigenschaften „harter“ anorganischer und „weicher“ organischer Baueinheiten kombiniert sind.^[1] Dies würde die Entwicklung von Systemen ermöglichen, die sowohl physikalische Eigenschaften „harter“ anorganischer Materialien,^[2] beispielsweise hohe Leitfähigkeit und magnetische Eigenschaften, als auch solche „weicher“ organischer aufweisen, beispielsweise leichte Verarbeitbarkeit, Selbstorganisation und molekulare Erkennung. Mit diesem Ansatz wurden faszinierende Strukturen und Polymermaterialien erzeugt, z. B. metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)^[3] und neue Arten molekularer Magnete,^[4] und neue Wege zur Entwicklung von Katalysatoren mit supramolekularen Prinzipien gebnet.^[5] Auf dem Gebiet der molekularen Metalloxide (Polyoxometallate) wurde durch Pfropfen organischer Verbindungsstücke^[6] die Selbstorganisation der harten Architektur „programmiert“, und neue Typen amphiphiler Moleküle wurden hergestellt, die sich zu großen Überstrukturen selbstorganisieren können. Mit geladenen Systemen verfügt man über zahlreiche Variationsmöglichkeiten, da bei der Kombination von organischen und anorganischen geladenen Spezies der Aufbau kristalliner Materialien^[7] und die Konstruktion schichtförmiger Hybride^[8] möglich sind. Allerdings bleibt die Entwicklung neuer physikalischer Eigenschaften, bei denen alle Baueinheiten genutzt werden, eine anspruchsvolle Aufgabe. Noch schwieriger ist die Entwicklung organisch-anorganischer Hybridsysteme, die die Grundlage für prototypische molekulare Baueinheiten oder Maschinen bilden könnten.^[9] In den letzten Jahren wurde intensiv an der Entwicklung fortgeschrittener molekularer Baueinheiten auf

der Grundlage mechanisch ineinandergreifender Architekturen gearbeitet.^[10] Dabei wurden unter anderem bistabile Moleküle mit schaltbaren Zuständen erhalten, aus denen verschiedene Baueinheiten, z. B. Oberflächenfelder aus Schaltern, hergestellt wurden.^[11]

Für die Organisation mechanisch ineinandergreifender molekularer Systeme werden meist Templatstrategien angewendet, bei denen die Komponenten vororganisiert werden, bevor sie zur fertigen Architektur verzahnt werden. Dieser Ansatz liefert hohe Ausbeuten und nutzt die molekulare Erkennung und wechselseitige Kompatibilität der Komponenten. Für ein organisch-anorganisches Hybridsystem müssen die Untereinheiten so gewählt werden, dass der organische Teil als Templat für die Bildung des anorganischen Teils wirken kann. Mit einem solchen Ziel im Auge gelang es Winpenny, Leigh et al.,^[12] eine Familie organisch-anorganischer Rotaxane und molekularer Shuttles herzustellen, die aus anorganischen Ringen um organische Achsen (oder Fäden) mit einer Alkylammonium-Templatgruppe bestehen (Abbildung 1).

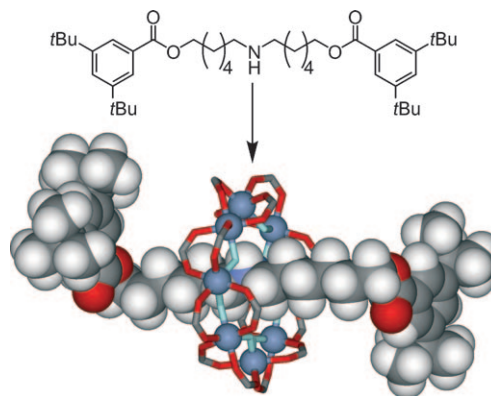


Abbildung 1. Synthese des Rotaxans ausgehend von einem Faden mit zentraler Alkylammonium-Templatgruppe. Bedingungen: $\text{CrF}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (7 Äquiv.), $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{tBuCO}_2)_4(\text{tBuCO}_2\text{H})_4]$ (1 Äquiv.), tBuCO_2H (Solvens), 140°C , 12h. Der Faden wirkt als Templat für die Organisation von $[\text{Cr}^{\text{III}}_7\text{Co}^{\text{II}}\text{F}_8(\text{O}_2\text{CtBu})_{16}]^-$. Es entsteht ein [2]Rotaxan aus einem Faden und einem radförmigen $\{\text{Cr}_7\text{Co}\}$ -Cluster, dessen Molekülstruktur unten gezeigt ist. C grau; H weiß; O rot; Cr, Co blaugrau; N blau; F hellblau; tBu-Gruppen der verbrückenden Carboxylatliganden sind weggelassen.

[*] Dr. E. K. Brechin

EaStCHEM, School of Chemistry, The University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh, EH9 3JJ (Großbritannien)

Fax: (+44) 131-650-6453

E-Mail: ebrechin@staffmail.ed.ac.uk

Prof. Dr. L. Cronin

WestCHEM, Department of Chemistry, The University of Glasgow
G12 8QQ, Glasgow (Großbritannien)

Fax: (+44) 141-330-4888

<http://www.chem.gla.ac.uk/staff/lee/>

E-Mail: l.cronin@chem.gla.ac.uk

Diese Arbeiten wurden durch die Beobachtung angeregt, dass die gerad- und ungeradzahlig heterometallischen $\{Cr^{III}_7M^{II}_n\}$ -Räder ($M = Ni, Co, Fe, Cu$) aus der Arbeitsgruppe von Winpenny^[13] ähnliche organische Templatkationen benötigen wie die Rotaxane aus der Arbeitsgruppe von Leigh. Zur Herstellung der heterometallischen Räder wurden handtelförmige Fäden aus sekundären Aminen verschiedener Länge als alleinige Template verwendet. Aus sterischen Gründen entstehen mit kurzen Fäden keine Produkte. Wenn die Abstandhalter zwischen einem mittig angeordneten, einzelnen Ammoniumzentrum und endständigen Stoppern aber sechs Kohlenstoffatome lang sind, bildet sich ein [2]Rotaxan (Abbildung 1). Wie durch 1H -NMR-Spektroskopie gezeigt wurde, bleibt die Struktur in Lösung intakt, wobei das $[Cr^{III}_7Co^{II}F_8(O_2CtBu)_{16}]^-$ -Rad schnell um seine Achse rotiert.

Durch den Einbau zusätzlicher Ammoniumbindungsstellen auf längeren organischen Fäden konnten [3]- und [4]Rotaxane mit mehreren Ringen sowie dynamische molekulare Shuttles hergestellt werden, bei denen sich anorganische Räder zwischen Ammoniumbindungsstellen hin- und herbewegen. C_{12} -Abstandhalter zwischen zwei zentralen Ammoniumgruppen ergeben ein [3]Rotaxan mit $[Cr^{III}_7Co^{II}F_8(O_2CtBu)_{16}]^-$. Durch Variieren des M^{III}/M^{II} -Verhältnisses und Ändern des M^{II} -Ions von Co zu Cu wird ein eindrucksvolles Rotaxan mit zwei Ringen und zwei Fäden erhalten (Abbildung 2), bei dem jedes anorganische Rad aus zehn oktaedrischen Cr^{III} -Ionen und zwei quadratisch-planaren Cu^{II} -Ionen besteht.

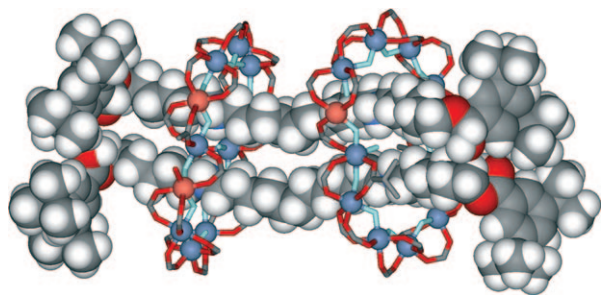


Abbildung 2. Molekülstruktur des [4]Rotaxans aus zwei Fäden und zwei $\{Cr_{10}Cu_2\}$ -Radclustern. C grau, H weiß, O rot, Cu orange, Cr blau-grau, N blau, F hellblau; *t*Bu-Gruppen der verbrückenden Carboxylatliganden sind weggelassen.

Die Verkürzung auf einen C_6 -Abstandhalter lässt auf einem Faden mit zwei Ammoniumzentren nur noch Platz für einen Rad, mit dem Ergebnis eines Wasserstoffbrücken-gebundenen molekularen Shuttles, bei dem der Faden von einem einzelnen $[Cr^{III}_7Co^{II}F_8(O_2CtBu)_{16}]^-$ -Rad umgeben ist. Bei solchen Systemen bewegt sich der umschließende Macrocyclen (also das anorganische Rad) viel langsamer auf der Zeitskala der NMR-Spektroskopie zwischen den Ammoniumbindungsstellen hin und her, als das Rad um den Faden rotiert. Die Aktivierungsenergie der Hin- und Herbewegung $[(19.3 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}]$ ist wenigstens doppelt so hoch wie die der Rotation des Rads, da die Rotation nur die Versetzung

einer Reihe „kurzer“ $NH \cdots F$ -Wasserstoffbrücken um das symmetrische Rad erfordert, während bei der Hin- und Herbewegung alle Wasserstoffbrücken zwischen den Komponenten gebrochen werden müssen, bevor der Ortswechsel stattfinden kann.

Die Selbstorganisation, die Ausbeute und die Reinheit dieser organisch-anorganischen Molekülhybride aus Reaktionssystemen mit bis zu 98 getrennten Komponenten sind bemerkenswert und lassen Möglichkeiten zur Herstellung von Molekülen mit faszinierenden Compositeigenschaften erwarten, beispielsweise durch Kombination der magnetischen Eigenschaften anorganischer Cluster mit den dynamischen Eigenschaften organischer „Maschinen“. Diese Verschmelzung von zuvor getrennten Gebieten der Chemie zeigt eindrucksvoll, wie Chemiker ungewöhnliche funktionelle Moleküle mit großen Zukunftspotenzialen schaffen können. Als Beispiel stellt die Architektur der Rotaxane sicher, dass die elektronischen, magnetischen und paramagnetischen Eigenschaften der anorganischen Ringe (also Eigenschaften, die für Qubits von Quantencomputern oder magnetisch schaltbare Einheiten geeignet wären) den organischen Teil der Moleküle beeinflussen können und möglicherweise davon beeinflusst werden.^[12] So könnte man z. B. untersuchen, ob die Hin- und Herbewegung von Einheiten mit hohem magnetischem Moment durch ein angelegtes Magnetfeld beeinflusst werden kann, um so ein molekulares magnetisches Solenoid zu erzeugen.

Eingegangen am 26. April 2009

Online veröffentlicht am 15. August 2009

- [1] Y.-F. Song, D.-L. Long, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3974–3978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3900–3904.
- [2] E. Coronado, D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2513–2515.
- [3] J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213–1214 (Sonderausgabe über MOFs).
- [4] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [5] M. J. Wilkinson, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2371–2383.
- [6] J. Zhang, Y.-F. Song, L. Cronin, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14408–14409.
- [7] D.-L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2443.
- [8] Y. Zhou, R. Z. Ma, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1235–1239.
- [9] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72–196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72–91.
- [10] J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8231–8263.
- [11] E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halpin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H. R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature* **2007**, *445*, 414–417.
- [12] C.-F. Lee, D. A. Leigh, R. G. Pritchard, D. Schultz, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Nature* **2009**, *458*, 314–318.
- [13] M. Affronte, S. Carretta, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2007**, 1789–1797.