

Subkomponenten-Selbstorganisation und Transmetallierung zweikerniger Helikate**

Johannes Dömer, J. Chris Slootweg, Florian Hupka, Koop Lammertsma und F. Ekkehardt Hahn*

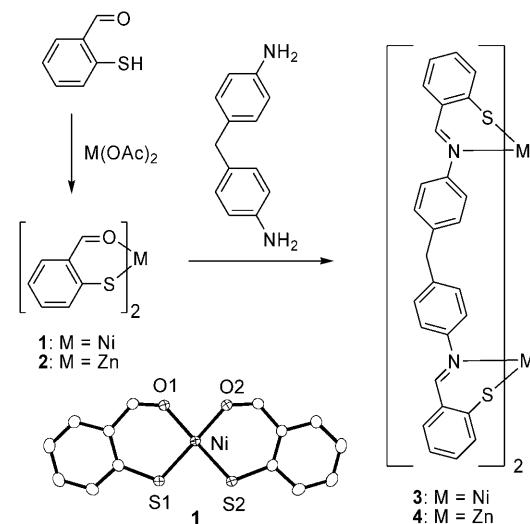
Mit dem Ziel, die Methoden der Natur zum Aufbau beeindruckender supramolekularer Strukturen nachzuahmen, sind metallosupramolekulare Strategien und Prinzipien in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht worden.^[1] Trotz bemerkenswerter Selektivität und molekularer Erkennung gegenüber Metallen in Selbstorganisationsreaktionen ist der gezielte Metallaustausch (also die Transmetallierung) in supramolekularen Strukturen immer noch deutlich unterentwickelt.^[2] Dies ist erstaunlich, da Transmetallierungsreaktionen die fehlende Verbindung zwischen den bereits bekannten „klassischen“ und „Subkomponenten“-Selbstorganisationsstrategien darstellen. Die „klassische“ Selbstorganisation von vorgefertigten Liganden mit geeigneten Metallionen ist ein wertvolles Verfahren, dessen Vorzüge überzeugend durch die Synthese von molekularen Clustern und deren Anwendung als Käfige,^[3] Katalysatoren^[4] oder molekulare Fallen^[5] demonstriert wurde. Trotzdem erscheint diese Strategie begrenzt durch die oft zeitintensive Synthese von geeigneten Liganden und deren erforderliche Stabilität.^[6]

Als ein alternatives Konzept stellten Nitschke et al. kürzlich die „Subkomponenten-Selbstorganisation“ vor. Diese beruht auf der reversiblen Kondensation von geeigneten Aminen mit metallkoordinierten Aldehyden unter Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes.^[7] Obwohl diese Strategie zu beeindruckenden Ergebnissen führte, beispielsweise zum Aufbau eines auf- und abschließbaren molekularen Käfigs, ist ihre Anwendbarkeit dennoch begrenzt, da sie auf stabile (Subkomponenten-)Vorläuferkomplexe angewiesen ist, in deren Koordinationssphäre die reversible Kondensation zum Imin möglich ist.^[8,9]

Die Transmetallierung von supramolekularen Strukturen, die durch klassische oder durch Subkomponenten-Selbstorganisation erhalten wurden, stellt eine vielversprechende Strategie dar, um die genannten Defizite zu überwinden. Dieser Strategie folgend, können supramolekulare Strukturen mit Liganden, die nicht durch klassische organische

Synthese zugänglich sind, durch Subkomponenten-Selbstorganisation erhalten werden, und diese Liganden können anschließend durch Transmetallierung in klassischen supramolekularen Prozessen genutzt werden. Hier berichten wir über die Subkomponenten-Selbstorganisation zweikerniger Komplexe und deren anschließende Transmetallierung.

Aufbauend auf unseren früheren Arbeiten^[10] haben wir die Einbindung von Schwefel-Donorfunktionen in Schiff-Base-Liganden untersucht. Im Unterschied zu den meisten Schiff-Basen ist die Thiosalicylaldimin- (oder *o*-Mercaptobenzaldimin)-Einheit nicht durch direkte Kondensation eines Amins mit *o*-Mercaptobenzaldehyd zugänglich, da diese Reaktion statt dessen zur Bildung von 1,5-Dithiocinen führt.^[11] Allerdings ermöglicht die Umsetzung eines vorgefertigten Komplexes mit zwei 2-Thiolatobenzaldehyd-Liganden mit einem geeigneten Amin in einer templatgesteuerten Reaktion die Bildung des Komplexes mit den gewünschten N,S-Donorgruppen.^[12] Wir fanden, dass Nickel(II) und Zink(II) exzellente Template für derartige Reaktionen darstellen, da die entsprechenden Vorläuferkomplexe **1** und **2** (Schema 1) sich durch Stabilität und gute Zugänglichkeit auszeichnen. Während die Molekülstruktur von **1**·CHCl₃ (siehe die Hintergrundinformationen) die *cis*-Konfiguration der Sauerstoffdonoren zeigt, weist der Zinkkomplex **2** sehr wahrscheinlich eine tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Diese Eigenschaften identifizieren **1** und **2** als ideale Bausteine für eine anschließende Subkomponenten-Selbstorganisationsreaktion, die unter Schiff-Basen-Kondensation die



Schema 1. Synthese der Komplexe **1** und **2** und anschließende Subkomponenten-Selbstorganisation zu den zweikernigen Komplexen **3** und **4**.

[*] Dr. J. Dömer, Dr. F. Hupka, Prof. Dr. F. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3018
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de

Dr. J. C. Slootweg, Prof. Dr. K. Lammertsma
Department of Chemistry and Pharmaceutical Sciences
VU University Amsterdam
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (IRTG 1444) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002776> zu finden.

Bildung der gewünschten zweikernigen $[M_2L_2]$ -Komplexe **3** ($M = \text{Ni}$) und **4** ($M = \text{Zn}$) ermöglicht ($L = \text{doppelt zweizähniger N,S-Ni,S-Ligand}$; Schema 1).

Tatsächlich führt die Reaktion des Nickelkomplexes **1** mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan bei 65°C (12 h) zu $[\text{Ni}_2\text{L}_2]$ (**3**; brauner Feststoff, 54 % Ausbeute, m/z 990). Die NMR-Spektren von **3** zeigen jeweils nur Resonanzen für eine Hälfte der Ligandenstränge, was auf die Bildung einer hochsymmetrischen Verbindung hindeutet. Die Molekülstruktur von **3** in $3\text{-}2\text{ DMF}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1) und zeigt das erwartete Zweistrang-

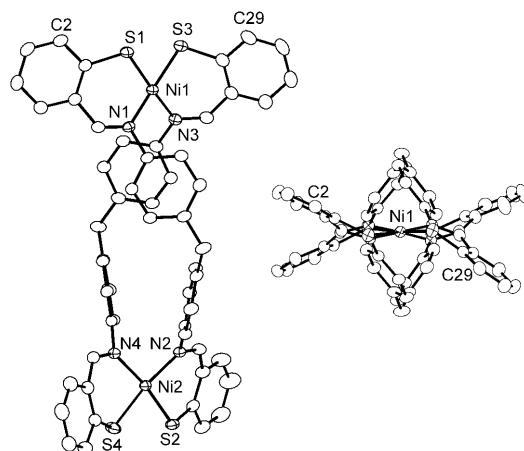


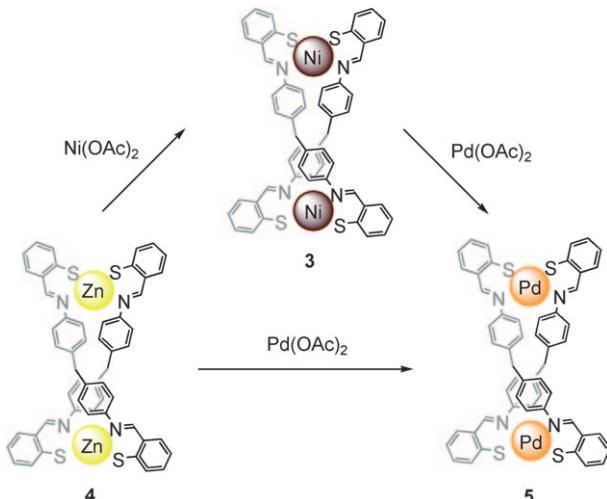
Abbildung 1. Molekülstruktur eines Moleküls von **3** in $3\text{-}2\text{ DMF}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (links) und Ansicht entlang der Ni-Ni-Achse (rechts). Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): Ni1-S1 2.1616(5), Ni1-S3 2.1787(5), Ni1-N1 1.936(2), Ni1-N3 1.951(2), Ni2-S2 2.1623(5), Ni2-S4 2.1701(5), Ni2-N2 1.936(2), Ni2-N4 1.944(2), Ni1-Ni2 11.884(1); S1-Ni1-N1 93.31(5), S3-Ni1-N3 92.48(5), S2-Ni2-N2 93.17(5), S4-Ni2-N4 92.94(5).

Nickelhelikat. Die beiden Nickelzentren in **3** sind jeweils von zwei Thiolato-Imin-Einheiten nahezu perfekt quadratisch-planar koordiniert. Beide $C_3\text{NSNi}$ -Sechsringe sind entlang der N-S-Verbindungslinie abgeknickt. Dadurch werden die zugehörigen Phenylringe auf gegenüberliegenden Seiten der Ni(N,S)-Ebene platziert. (Siehe die Koordinationsumgebung von Ni2 in Abbildung 1.) Die Ligandenstränge schrauben sich helikal um die Ni-Ni-Achse mit einem Verdrehungswinkel^[13] von 159.5° .

Interessanterweise verläuft die Subkomponenten-Selbstorganisationsreaktion des Zink-Vorläuferkomplexes **2** mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan bei Raumtemperatur unter Bildung von **4** sogar noch einfacher ab. Nach der In-situ-Synthese des Zinkkomplexes **2** aus *o*-Mercaptobenzaldehyd und dem entsprechenden Metallacetat (2 h, Raumtemperatur) wurde zur Reaktionsmischung 4,4'-Diaminodiphenylmethan gegeben, was zur Bildung von $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ (**4**) führte (12 h, Raumtemperatur, Schema 1). Komplex **4** wurde anschließend als gelber Feststoff erhalten (52 % Ausbeute, m/z 1004). Zusätzlich zu den erwarteten Signalen für das zweikernige Zweistrang-Zinkhelikat wurde ein zweiter Signalsatz mit niedrigerer Intensität (10 %) im ^1H -NMR-Spektrum von **4** beobachtet. Dieser zweite Signalsatz wurde auf der

Grundlage von MALDI-Massenspektren der dreikernigen $[\text{Zn}_3\text{L}_3]$ -Spezies zugeordnet (m/z 1506). 2D-EXSY-NMR-Experimente (siehe die Hintergrundinformationen) bestätigen das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen der zweikernigen und der dreikernigen Zinkspezies in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Hannon et al. bezüglich eines Dimer-Trimer-Gleichgewichts für einen Kupferkomplex mit verwandten Schiff-Basen-Liganden.^[14]

Die beschriebene Subkomponenten-Selbstorganisationsprozedur kann nicht auf die Synthese des entsprechenden Dipalladium-Helikates **5** angewendet werden, was höchstwahrscheinlich auf die geringere Reaktivität des einkernigen Palladiumbis(2-thiolatobenzaldehyd)-Komplexes gegenüber Aminen zurückzuführen ist. Allerdings reagieren die beiden zweikernigen Helikate **3** und **4** nach Zugabe von Palladiumacetat bei Raumtemperatur (12 h) unter komplettem Metallaustausch unter Bildung des Dipalladium-Helikates $[\text{Pd}_2\text{L}_2]$ (**5**) (isoliert in 32 % bzw. 36 % Ausbeute, m/z 1086, Schema 2). Diese Transmetallierungen können auch visuell



Schema 2. Transmetallierungen der zweikernigen Helikate **3**–**5**.

durch den schnellen Farbumschlag von dunkelbraun (**3**, Absorption des $\{\text{Ni}_2\text{S}_2\}$ -Chromophors bei $\lambda_{\text{max}} = 501 \text{ nm}$) oder leuchtend gelb (**4**, $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$) in kräftig orange für die Dipalladiumspezies **5** ($\lambda_{\text{max}} = 463 \text{ nm}$) verfolgt werden.

Eine Strukturanalyse von $5\text{-}3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bestätigt, dass der Komplex **5** tatsächlich ein Dipalladium-Zweistranghelikat ist (Abbildung 2), das zum Dinickel-Analogen **3** vergleichbare Strukturparameter aufweist. Beide Palladiumatome sind leicht verzerrt quadratisch-planar umgeben, und der Verdrehungswinkel^[13] beträgt 152.1° . Die Chelatringe sind, wie schon bei **3** beobachtet, nicht planar, sondern entlang der N-S-Verbindungslinie abgewinkelt. Während beide Molekülstrukturen, **3** und **5**, durch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert werden,^[15] spielen letztere eine wichtigere Rolle für den Dipalladiumkomplex **5** und führen zu einer C-förmigen Verformung des Helikates entlang der Pd-Pd-Achse (siehe die Hintergrundinformationen).

Um das metallosupramolekulare Transmetallierungsprotokoll zu vervollständigen, wurde abschließend die Reaktion

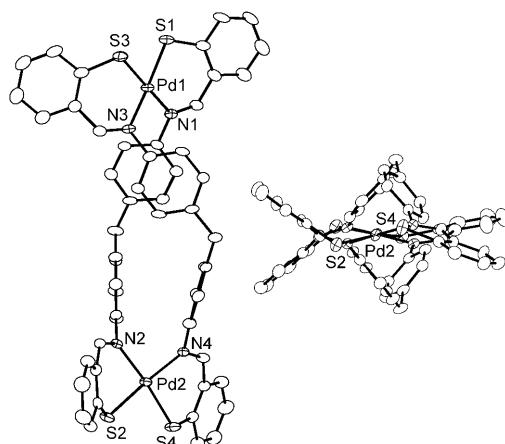


Abbildung 2. Molekülstruktur eines Moleküls 5 in 5:3 CH₂Cl₂ (links) und Sicht entlang der Pd...Pd Achse (rechts). Ausgewählte Bindungs-längen (Å) und -winkel (°): Pd1-S1 2.2496(14), Pd1-S3 2.2718(14), Pd1-N1 2.087(4), Pd1-N3 2.092(4), Pd2-S2 2.2687(14), Pd2-S4 2.2589(14), Pd2-N2 2.087(4), Pd2-N4 2.091(4), Pd1...Pd2 12.175(1); S1-Pd1-N1 93.75(12), S3-Pd1-N3 89.26(12), S2-Pd2-N2 89.43(12), S4-Pd2-N4 91.53(12).

des Dizinkkomplexes **4** mit Nickelacetat untersucht (Schema 2). Die anfangs gelbe Reaktionslösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten braun, und nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der Dinickelkomplex **3** in 45 % Ausbeute isoliert.

Als thermodynamische Triebkraft dieser Metallaustauschreaktionen kann die bevorzugte Koordination der weichen N,S-Bindungsgruppen an das weichere Metallzentrum angenommen werden.^[16] Ähnliches Verhalten wurde bereits zuvor für Transmetallierungen einkerniger Zink-, Nickel-^[17] und Palladiumkomplexe^[18] mit Schwefel-Stickstoff-Koordination beobachtet. Um ein besseres Verständnis für die Prinzipien der Transmetallierungen zu erhalten, wurden Austauschreaktionen zwischen den Helikaten **3**, **4** und **5** untersucht.

Abbildung 3 zeigt die charakteristische CH₂-Region der ¹H-NMR-Spektren einer 1:1-Mischung aus dem Dinickelhelikat **3** und dem Dizinkhelikat **4** (inklusive Spuren der dreikernigen Spezies), 30 Minuten (A) und 18 Stunden (B) nachdem die beiden Komplexe in [D₂]DMF gelöst wurden. Das Spektrum A wird durch die Resonanzen für die Homozweikernkomplexe dominiert, bei δ = 3.90 ppm tritt aber bereits eine Resonanz geringer Intensität für den Heterozweikernkomplex [NiZnL₂] auf, deren Intensität mit der Zeit zunimmt, sodass sie nach 18 Stunden das Spektrum B beherrscht. Die Bildung des Heterozweikernkomplexes ist in Einklang mit MALDI-MS-Daten sowohl für diese Reaktion als auch für analoge Metallaustauschreaktionen der Helikate **3** oder **4** mit **5** (siehe die Hintergrundinformationen).

Die Bildung einer Heterozweikernspezies durch Reaktion von zwei Homozweikernkomplexen beweist, dass die beteiligten Helikate wechselwirken und Metallionen austauschen, während sie miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen. Damit konnte weiterhin die Reversibilität des Metallaustausches nachgewiesen werden. Diese Reversibilität stellt das entscheidende Kriterium für Selbstorganisation

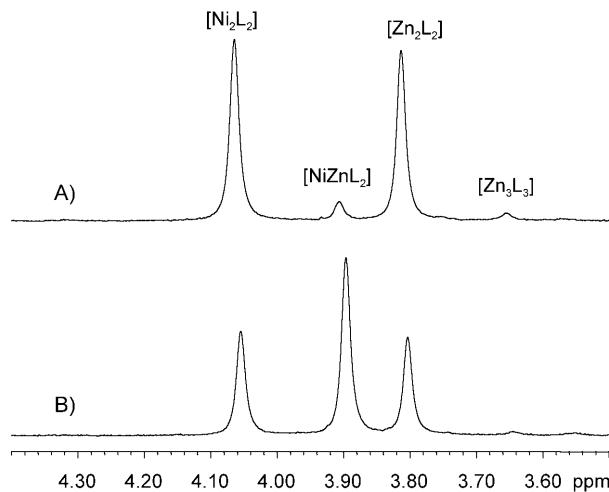


Abbildung 3. Die CH₂-Resonanzsignale in den ¹H-NMR-Spektren einer 1:1-Mischung von **3** und **4** nach 30 Minuten (A) und 18 Stunden (B) in [D₂]DMF bei Raumtemperatur.

tionsprozesse dar und ermöglicht die Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes aus einer Zahl an möglichen Aggregaten. Wir folgern, dass die Transmetallierung auf einem Selbstorganisations-Reaktionsweg verläuft.

Wir haben Komplexe mit Thiosalicylaldimin(N,S)-Donorgruppen in einer Metalltemplat-gesteuerten Reaktion ausgehend von Komplexen mit zwei 2-Thiolotobenzaldehyd-Liganden und 4,4'-Diaminodiphenylmethan erzeugt. Die templatgesteuerte Bildung der N,S-Donorgruppen verläuft gleichzeitig mit einer Subkomponenten-Selbstorganisationsreaktion und führt zu den zweikernigen Zweistranghelikaten **3** und **4**. Sowohl **3** als auch **4** reagieren mit Palladiumacetat unter Transmetallierung zu dem zweikernigen Palladiumkomplex **5**, der in einer Selbstorganisationsreaktion als thermodynamisch stabiles Produkt gebildet wird. Formal kann diese Reaktionssequenz als Templatssynthese von N,S-Liganden, gefolgt von der Freisetzung der Liganden für eine nachfolgende Selbstorganisationsreaktion beschrieben werden. Alternativ ist die Beschreibung der Reaktionssequenz als Subkomponenten-Selbstorganisation von Dizink- und Dinickelhelikaten gefolgt von einer Transmetallierungs-Selbstorganisations-Reaktion zum Dipalladiumhelikat möglich. Beide postulierten Reaktionswege führen zum Aufbau von neuen supramolekularen Strukturen, die weder durch klassische Selbstorganisation noch durch Subkomponenten-Selbstorganisation allein zugänglich sind.

Eingegangen am 7. Mai 2010
Online veröffentlicht am 26. Juli 2010

Stichwörter: Helicale Strukturen · N-Liganden · S-Liganden · Schiff-Basen · Selbstorganisation

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; b) L. M. Greig, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 287–302.
 [2] a) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 5394–5398; b) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295,

- 2400–2403; c) C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9092–9102; d) S. Bullock, L. J. Gillie, L. P. Harding, C. R. Rice, T. Riis-Johannes, M. Whitehead, *Chem. Commun.* **2009**, 4856–4858; e) V. M. Cangelosi, L. N. Zakharov, D. W. Johnson, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1248–1251.
- [3] a) M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2005**, 157–165; b) M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2009**, 4487–4499; c) C. He, L.-Y. Wang, Z.-M. Wang, Y. Liu, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 134–135; d) B. Birkmann, R. Fröhlich, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9325–9329; e) M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 161–171.
- [4] a) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Science* **2007**, *316*, 85–88; b) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, *312*, 251–254; c) M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1650–1659; d) T. S. Koblenz, J. Wassenaar, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 247–262.
- [5] V. M. Dong, D. Fiedler, B. Carl, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14464–14465.
- [6] a) M. J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Erington, *Chem. Commun.* **1997**, 1807–1808; b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497.
- [7] a) R. J. Sarma, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 383–386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 377–380; b) J. R. Nitschke, D. Schultz, G. Bernardinelli, D. Gérard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16538–16543; c) J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 103–112; d) D. Schultz, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9887–9892. Die Subkomponenten-Selbstorganisation wurde ausgehend von CDC (Constitutional Dynamic Chemistry) entwickelt: J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151–160.
- [8] a) P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8421–8425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8297–8301; b) P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697–1699.
- [9] J. L. Krinsky, J. Arnhold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2007**, *26*, 897–909.
- [10] a) F. E. Hahn, C. Schulze Isfort, T. Pape, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4911–4915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4807–4810; b) T. Kreickmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2007**, 1111–1120; c) F. E. Hahn, M. Offermann, C. Schulze Isfort, T. Pape, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6899–6902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6794–6797; d) F. E. Hahn, B. Birkmann, T. Pape, *Dalton Trans.* **2008**, 2100–2102; e) T. Kreickmann, C. Diedrich, T. Pape, H. V. Huynh, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11808–11819; f) J. Dömer, F. Hupka, F. E. Hahn, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3600–3606.
- [11] a) M. F. Corrigan, I. D. Rae, B. O. West, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 587–594; b) I. W. J. Still, R. Natividad-Preyra, F. D. Toste, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 113–121.
- [12] a) E. Hoyer, B. Lorenz, *Z. Chem.* **1968**, *8*, 28; b) P. J. Marini, K. S. Murray, B. O. West, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 143–151.
- [13] Der Verdrehungswinkel ist definiert als der Winkel zwischen den Ebenen M1-S1-N1 und M2-S2-N2.
- [14] L. J. Childs, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4418–4421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4244–4247.
- [15] Eine Diskussion der inter- und intramolekularen Stabilisierung in verwandten Komplexen: P. E. Kruger, N. Martin, M. Nieuwenhuyzen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1966–1970 zit. Lit.
- [16] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [17] P. A. Stenson, A. Board, A. Marin-Becerra, A. J. Blake, E. S. Davies, C. Wilson, J. McMaster, M. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2564–2576.
- [18] R. Reichert, C. W. Schläpfer, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 722–729.