

- [6] N. W. Alcock, J. C. Cannadine, G. R. Clark, A. F. Hill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1131; J. Cannadine, A. Hector, A. F. Hill, *Organometallics* **1992**, *11*, 2323.
- [7] F. Demirhan, A. Gelling, S. Irisli, J. C. Jeffery, S. N. Salek, O. S. Senturk, M. J. Went, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2765.
- [8] B. de Groot, H. A. Jenkins, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 203.
- [9] R. J. Smith, G. D. Adams, A. P. Richardson, H. J. Kuppers, P. J. Blower, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 475.
- [10] J. Casabó, L. Mestres, L. Escrivé, F. Teixidor, C. Pérez-Jiménez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1969.
- [11] A. J. Blake, E. C. Pasteur, G. Reid, M. Schröder, *Polyhedron* **1991**, 1546.
- [12] G. De Santis, L. Fabbri, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3283.
- [13] M. Sato, S. Tanaka, S. Akabori, Y. Habata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 1515; M. Sato, K. Suzuki, S. Akabori, *ibid.* **1986**, *59*, 3611; M. Sato, M. Katada, S. Nakashima, H. Sano, S. Akabori, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1979.
- [14] C. D. Hall, N. W. Sharpe, I. P. Danks, Y. P. Sang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 419; C. D. Hall, I. P. Danks, N. W. Sharpe, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 227; C. D. Hall, J. H. R. Tucker, S. Y. F. Chu, *ibid.* **1993**, 448, 175.
- [15] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Letchworth, **1991**.
- [16] P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409, zit. Lit.; P. D. Beer, D. B. Crowe, M. I. Ogden, M. G. B. Drew, B. Main, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2107; P. D. Beer, J. E. Nation, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 465; P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, J. Kingston, M. Ogden, P. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1047.
- [17] N. J. Long, S. J. Sharkey, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 23.
- [18] E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrell, V. Sik, G. N. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 287.
- [19] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926; C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1319.
- [20] Kristallstrukturdaten von **3**: $\text{CuFe}_2\text{S}_{12}\text{F}_2\text{BC}_{20}\text{H}_{12}$, $M = 899.07$; monoklin, $I2/a$, $a = 24.816(5)$, $b = 12.634(1)$, $c = 27.250(4)$ Å, $\beta = 90.95(2)^\circ$, $V = 8542(2)$ Å 3 , $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.097$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.688$ mm $^{-1}$. Ein orangefarbener plättchenförmiger Einkristall von **3** wurde bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer (MoK α , Graphitmonochromator, $\theta_{\text{max}} = 22.5^\circ$) vermessen. Die Struktur wurde mit einer Kombination aus Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Die Position des H-Atoms wurde berechnet. Absorptionskorrektur mit μ -Scan (minimale und maximale Transmissionskoeffizienten: 0.8465 bzw. 0.9989). Die Verfeinerung gegen F^2 mit voller Matrix nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate für 5584 Reflexe, 520 Parameter und 10 Restraints ergab $wR2 = 0.1947$ (alle Daten) und $R1 = 0.0591$ (beobachtete Daten, 3911 Reflexe mit $F^2 > 2\sigma(F^2)$), $(\Delta/\sigma)_{\text{max.}} = -0.015$, GOF (alle Daten) = 1.109. Restelektronendichte 1.917/−0.656 e Å 3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] Die Elektrodenpotentiale für das Ferrocen-Redoxzentrum von **1** und **3** unterscheiden sich nur um 0.02 V. Dies bedeutet, daß die Komplexierung des Kupfers nur wenig Einfluß auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. **3** zersetzt sich schnell während des elektrochemischen Experiments. Vollständige Diskussion der elektrochemischen Daten von doppelt über drei Chalkogenatome verbrückten Ferrocenen: N. J. Long, P. R. Raithby, P. Janello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [22] N. Atkinson, A. J. Blake, M. G. B. Drew, G. Forsyth, R. O. Gould, A. J. Lavery, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2993.
- [23] M. Melnik, L. Macaskova, C. E. Holloway, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 71.
- [24] B. R. Davis, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1972**, *2*, 107.
- [25] E. W. Abel, N. J. Long, A. G. Osborne, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 117.
- [26] A. G. Osborne, R. E. Hollands, R. F. Bryan, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 395.
- [27] A. J. Blake, R. O. Gould, A. G. Osborne, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 297.
- [28] M. Herberhold, P. Leitner, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1503.

Redox-kontrollierte Erkennung von Ag⁺-Ionen in einem Makrocyclus mit zwei SH-Gruppen oder einer S-S-Brücke innerhalb des Bindungshohlraums**

Tatsuya Nabeshima*, Hiroyuki Furusawa und Yumihiko Yano

Ein hochgestecktes und herausforderndes Ziel in der Wirt-Gast-Chemie ist die Entwicklung eines Wirtmoleküls, dessen spezifische Erkennungsfähigkeit ähnlich wie beispielsweise bei der Allosterie oder bei kooperativen Effekten geregelt wird^[1]. Der Effektor als äußerer Reiz kann ein Molekül, Ion, Elektron usw. sein^[2]. Wir waren an einem Elektron als Effektor interessiert, da die Redoxreaktion zwischen Thiolen und Disulfiden die enzymatische Aktivität von Ribonuclease vollständig kontrollieren kann^[3]. Künstliche Systeme lassen sich mit dieser Redoxreaktion jedoch nur sehr schwer steuern^[4]; so konnten die Redoxformen nicht quantitativ ineinander überführt werden^[5] oder eine reduzierte Form war hochempfindlich gegenüber molekularem Sauerstoff und wurde leicht oxidiert^[6]. Ein noch schwerwiegenderes Problem ist außerdem, daß eine Erkennungsstelle trotz einer durch die Redoxreaktion induzierten großen Konformationsänderung nicht vollständig eliminiert werden konnte.

Wir berichten nun über ein neues Konzept zum Schalten einer Erkennungsstelle (Abb. 1), nämlich die Umwandlung eines Moleküls von einem offenen in einen geschlossenen Zustand, wobei

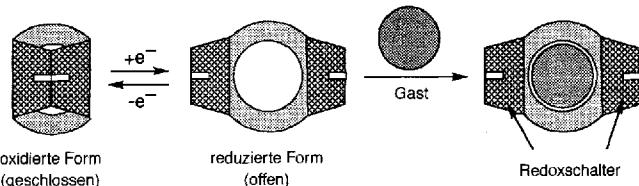


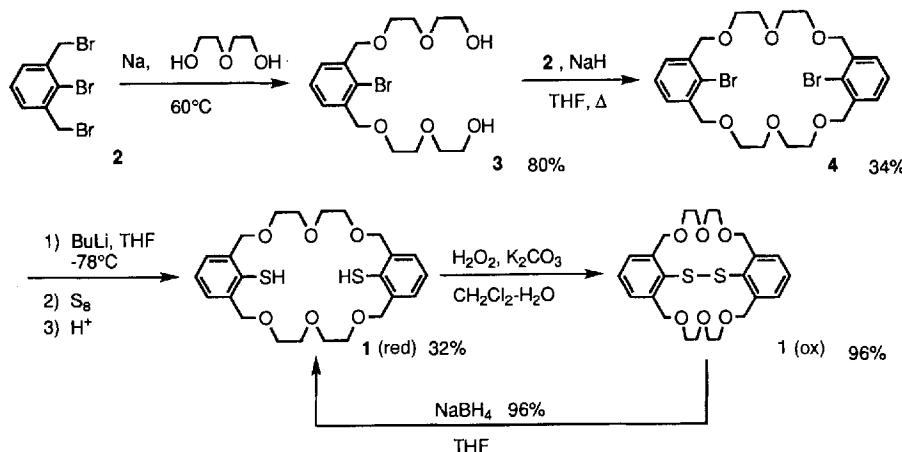
Abb. 1. Prinzip der Kontrolle der molekularen Erkennung durch einen Redoxschalter.

die zuvor erwähnte Redoxreaktion zur Steuerung dient, und wir berichten über den neuartigen künstlichen Ionophor **1**, der in zwei Formen auftreten kann: **1(red)**, die reduzierte Form (offener Zustand), **1(ox)**, die oxidierte Form (geschlossener Zustand), der auf der Grundlage dieses Konzepts entworfen wurde. **1** mit seinen beiden Formen ist ein neuartiger makrocyclischer Polyether mit einem Redoxschalter, nämlich die schwefelhaltigen Gruppen innerhalb des Bindungshohlraums. Dieses System löste sämtliche zuvor angeschnittenen Probleme und regelt eine bemerkenswert hohe Ag⁺-Affinität. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel von molekularem Schalten zur Kontrolle der Ionenerkennung.

Zur Synthese von **1** wurde zunächst das Tribromid **2**^[7] mit Diethylenglycol im Überschuß zum Diol **3** umgesetzt (Schema 1). Durch Reaktion von **2** und **3** wurde das cyclische Di bromid **4** in 34% Ausbeute erhalten. Lithierung von **4** und anschließende Behandlung mit elementarem Schwefel lieferte **1(red)**, welches zwei Thiolgruppen trägt, nach dem Umkristalli-

[*] Prof. Dr. T. Nabeshima, H. Furusawa, Prof. Dr. Y. Yano
Department of Chemistry, Gunma University
Kiryu, Gunma 376 (Japan)
Telefax: Int. + 277/30-1300

[**] Diese Arbeit wurde von der Gunma University Foundation for Science and Technology gefördert.



Schema 1. Synthese von 1.

sieren aus Essigester in 32 % Ausbeute als farblose Kristalle. **1(red)** wurde durch Iod oder Peroxid, z.B. Wasserstoffperoxid, quantitativ zu **1(ox)** oxidiert. Die benachbarten und nach innen weisenden Thiolgruppen im Ring von **1(red)** sollten die Bildung von Polymeren verhindern. **1(red)** war unter aeroben Bedingungen sehr stabil. Wird in eine Lösung von **1(red)** in Chloroform mehrere Stunden lang Sauerstoff eingeleitet, so wird, wie ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen, **1(red)** nicht zu **1(ox)** oxidiert. **1(ox)** wurde durch NaBH₄ in 96 % Ausbeute in **1(red)** zurückverwandelt, beide Formen lassen sich also quantitativ ineinander überführen.

Lösungsmittelextraktion (3×10^{-5} M Metallpikrat und 0.1 M Metallchlorid in H₂O – 3×10^{-4} M **1** in 1,2-Dichlorethan) zeigte, daß sowohl **1(red)** als auch **1(ox)** nahezu keine Affinität gegenüber Alkalimetallen aufweisen^[8]. Studien an Kalottenmodellen legen nahe, daß mit den Schwefelatomen im Ring nur zwei Sauerstoffatome Metall-Ionen koordinieren können, was für die Alkalimettallerkennung nicht ausreicht. Dagegen können mit **1(red)** mehrere weiche Schwermetall-Ionen (0.01 M Metallnitrat und 3×10^{-5} M Pikrinsäure in H₂O – 3×10^{-4} M **1** in 1,2-Dichlorethan) extrahiert werden: 44, 36 und 13 % der anfänglichen Menge von Pb²⁺-, Cu²⁺- bzw. Cd²⁺-Ionen des Pikratis wurden extrahiert, am stärksten bevorzugt war Ag⁺ (ca. 100%). Hingegen wurden Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ und Zn²⁺, falls überhaupt, nur in sehr geringem Umfang extrahiert (0, 1, 0, 3, 0 bzw. 3%). Ohne Pikrinsäure (3.0 mM Metallnitrat) wurde bei Verfolgung mit Absorptionsspektroskopie eine sehr hohe Ag⁺-Selektivität beobachtet (Extrahierbarkeit^[19] 216, 8 und 8 % für Ag⁺, Cu²⁺ bzw. Pb²⁺). Weitershin wurde aus einem Gemisch von Ag⁺, Cu²⁺ und Pb²⁺ (jeweils 3.0 mM) Ag⁺ spezifisch extrahiert (Extrahierbarkeit 175, 0 bzw. 0 %). Die Extrahierbarkeit für Ag⁺ legt nahe, daß **1(red)** mindestens zwei Ag⁺-Ionen komplexieren kann. Auf die 1:2-Komplexierung zwischen **1(red)** und Ag⁺ wurde durch UV/Vis-Titration unter Beobachtung der Absorptionsbande bei 295 nm geschlossen^[10].

Die spezifische Bindung von Ag⁺ durch **1(red)** wurde auch in einem Transportexperiment durch eine 1,2-Dichlorethan-Schicht als Flüssigmembran unter Verwendung einer Doppelzyllinder-Apparatur beobachtet^[2d]. Wie aus Abbildung 2 zu erkennen, wurde durch **1(red)** ausschließlich Ag⁺ transportiert. Im Gegensatz dazu wurden Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Na⁺ und K⁺ überhaupt nicht transportiert, obwohl **1(red)** bei der Lösungsmittelextraktion zu einigen der Metalle eine geringe Affinität zeigte. Im Falle von **1(ox)** wurden Ag⁺, Pb²⁺ und Cu²⁺ in der Acceptorphase nicht nachgewiesen. Dies zeigt, daß Ag⁺ nur dann gebunden wird, wenn, wie schon bei der Extraktion zu

erkennen, der Schalter geöffnet ist. Bei konkurrierendem Transport ([Ag⁺] = [Pb²⁺] = [Cu²⁺] = 0.01 M in der Acceptorphase) blieb die hohe Ag⁺-Selektivität von **1(red)** unverändert. Zugabe von *m*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA) zum Transportsystem 8 h nach Start des Transports verursachte eine plötzliche Zunahme von transportierten Ag⁺-Ionen und anschließendes Ende des Transports (Abb. 2). Dieses Phänomen wird durch Schließen des Schalters unter Freisetzung von in **1(red)** gebundenen Ag⁺-Ionen und durch die fehlende Fähigkeit zur Bildung von Ag⁺-Ionen von **1(ox)** vernünftig erklärt. Obwohl die Struktur von **1(red)**-Ag⁺ nicht bekannt ist^[11], zeigen diese Ergebnisse deutlich, daß

die Schwefelatome von **1** sehr effizient als Redoxschalter zur Steuerung der Selektivität sowie der Bindungsstärke zu Metall-Ionen arbeiten.

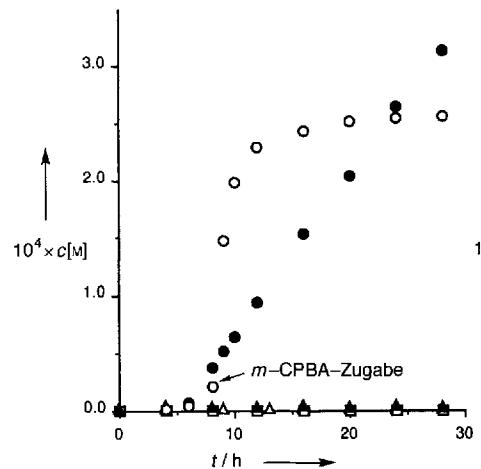


Abb. 2. Transport von Ag⁺ (●), Cu²⁺ (○) und Pb²⁺ (▲) durch **1(red)** (Δ) und von Ag⁺ durch **1(ox)** (Δ) durch eine Flüssigmembran sowie Auswirkung von *m*-CPBA auf den Transport (○). Die Konzentration von **1** in der organischen Phase (1,2-Dichlorethan) war 2×10^{-4} M. Die Anfangskonzentration des Metallnitratis in der wässrigen Donor-Phase war 0.01 M, und die Acceptorphase bestand aus entsalztem Wasser. Die Konzentration *c* des Metall-Ions in der Acceptorphase wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Bei vielen künstlichen Systemen zur Steuerung der Ionen- und Molekülererkennung war es nicht möglich, die Erkennungsstelle vollständig zu eliminieren. Speziell die Steuerung nach dem „Alles-oder-Nichts“-Prinzip war außerordentlich schwierig. Das hier diskutierte Schalten ist jedoch zweifelsohne eine sehr bequeme und leistungsfähige Methode für eine solche Steuerung und wird deshalb nützlich und wichtig sein zur Konstruktion hochentwickelter Erkennungssysteme (künstlicher Systeme für den Transport und die Umwandlung molekularer Information^[2d, 12]). Dazu gehören Systeme, bei denen die molekulare Erkennung mit anderen Molekülfunktionen kombiniert ist und die extern gesteuert werden können.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von Na (2.80 g, 0.122 mol) in Diethenglycol (84 g) wurde unter N₂ 2 (9.06 g, 26.4 mmol) in mehreren Portionen zugegeben. Das Gemisch wurde zwei Tage lang auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde 3 N HCl (50 mL)

hinzugefügt, anschließend wurde mit CH_2Cl_2 ($2 \times 100 \text{ mL}$) extrahiert. Die organische Schicht wurde mit H_2O ($2 \times 150 \text{ mL}$) gewaschen, dann über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeebnet. Der Rückstand wurde über eine Kieselgelsäule mit Essigester-*n*-Hexan-Ethanol (5:4:1, v/v) als Eluierungsmitel gereinigt. Dies ergab **3** (8.35 g, 80% Ausbeute) als blaßgelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.17$ (br. s, 2 H; OH), 3.55–3.85 (m, 16 H), 4.66 (s, 4 H; ArCH_2), 7.25–7.50 (m, 3 H; ArH); HR-MS (EI): m/z 392.08548 (ber. 392.08345) (M^+).

4: Unter N_2 wurde eine Lösung aus **2** (5.31 g, 15.5 mmol) und **3** (6.08 g, 15.5 mmol) in THF (40 mL) sehr langsam zu einer zum Rückfluß erhitzen Suspension aus NaH (1.51 g, 55% in Öl, 34.6 mmol) in THF (900 mL) gegeben, und anschließend wurde das Gemisch drei Tage lang zum Rückfluß erhitzt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von H_2O wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 (150 mL) verdünnt, mit 3 N HCl (100 mL), H_2O (100 mL) und Kochsalzlösung (100 mL) gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mit heißem *n*-Hexan extrahiert, wobei **4** als Rohprodukt anfiel, das durch Umkristallisieren aus Essigester gereinigt wurde. Ausbeute: 3.00 g, 34%. Schmp. 108–110 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.74$ (s, 16 H), 4.61 (s, 8 H; ArCH_2), 6.90–7.45 (m, 6 H; ArH); MS (EI): m/z 576 ($M + 4$, 2.4%), 574 ($M + 2$, 4.7), 572 (M^+ , 2.5).

1(red): Zu einer Lösung von **4** (401 mg, 0.698 mmol) in THF (100 mL) wurde bei –78 °C unter Stickstoff 1.54 M *n*BuLi in *n*-Hexan (1.30 mL, 2.00 mmol) hinzugefügt. Das Gemisch wurde bei –78 °C 4.5 h gerührt, anschließend wurde **S₈** (69 mg, 2.15 mmol) hinzugegeben. Nach weiterem Röhren für 1 h bei –78 °C wurde das Gemisch allmählich auf ca. 5 °C erwärmt und danach mit 3 N HCl (1 mL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit CH_2Cl_2 (50 mL) verdünnt, mit H_2O (30 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeebnet. Umkristallisieren aus Essigester ergab **1(red)**. Ausbeute: 108 mg, 32%, Schmp. 160–163 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.60$ –3.85 (m, 16 H), 4.61 (s, 8 H; ArCH_2), 4.82 (s, 2 H; ArSH), 7.00–7.35 (m, 6 H; ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 69.89$, 70.62, 73.16, 124.86, 129.45, 134.30, 136.06; IR(KBr) : $\tilde{\nu} = 2532$ (SH) cm^{-1} ; HR-MS (FAB): m/z 503.1553 (ber. 503.1538) ($[M + \text{Na}^+]$).

1(ox): Eine Lösung von **1(red)** (24 mg, 0.050 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde bei Raumtemperatur 15 min lang mit 30proz. H_2O_2 (5 mL) und K_2CO_3 (50 mg) in H_2O (25 mL) gemischt. Die organische Schicht wurde mit H_2O (20 mL) und Kochsalzlösung (20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und anschließend im Vakuum eingeebnet, wobei **1(ox)** (23 mg, 96%) erhalten wurde. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (200 MHz) und dünnschichtchromatographisch konnte kein Nebenprodukt nachgewiesen werden. Schmp. 139–142 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.60$ –3.85 (m, 16 H), 4.71 (s, 8 H; ArCH_2), 7.30–7.45 (m, 6 H; ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 70.55$, 71.85, 72.21, 127.79, 129.74, 130.62, 143.69; HR-MS (FAB): m/z 479.1576 (ber. 479.1562) ($[M + \text{H}^+]$).

Reduktion von **1(ox)** zu **1(red)**: Zu einer Lösung von **1(ox)** (140 mg, 0.29 mmol) in THF (40 mL) wurde bei Raumtemperatur NaBH_4 (25 mg, 0.66 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 30 min gerührt und anschließend mit 3 N HCl (5 mL) versetzt. Nach Einengen im Vakuum wurde der mit CH_2Cl_2 (30 mL) verdünnte Rückstand mit H_2O (25 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und danach im Vakuum eingeebnet, wobei ein Rohprodukt anfiel, das beim Umkristallisieren aus Essigester **1(red)** (134 mg, 96%) ergab.

Eingegangen am 22. März 1994 [Z 6784]

- [1] Übersichten: a) J. J. Rebek, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 258–264; b) I. Tabushi, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 581–586.
- [2] a) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6211–6214; b) T. Nabeshima, T. Inaba, T. Sagae, N. Furukawa, *ibid.* **1990**, *31*, 3919–3922; c) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, S. Ohshima, T. Hosoya, Y. Yano, *ibid.* **1990**, *31*, 6543–6546; d) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, T. Hosoya, Y. Yano, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1407–1416, zit. Lit.
- [3] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry, Part I*, Freeman, New York, **1980**, S. 293–295.
- [4] Weitere Redoxsysteme: a) T. Saji, I. Kinoshita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 716–717; b) L. Echeverria, M. Delgado, V. J. Gatto, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6825–6826; c) L. E. Echegoyen, K. Y. Hyunsook, V. J. Gatto, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *ibid.* **1989**, *111*, 2440–2443.
- [5] a) M. Raban, J. Greenblatt, F. Kandil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1409–1411; b) S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1983**, 747–750; c) S. Shinkai, K. Inuzuka, K. Hara, T. Sone, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2150–2155; d) S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Miyazaki, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3950–3955.
- [6] T. Nabeshima, A. Sakiyama, A. Yagyu, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5287–5288.
- [7] a) F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1784–1788; b) M. Newcomb, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6405–6410.
- [8] Im Falle von Li^+ , Na^+ und K^+ wurden durch **1(red)** (**1(ox)**) 1.6 (1.6), 1.6 (3.8) bzw. 1.9 (2.2)% der Anfangsmenge des Pikrats extrahiert.
- [9] Extrahierbarkeit [%] = $\{[\text{Metall-}]\text{Ion}_{\text{org}}/3 \times 10^{-4} \text{ M}\} \times 100$.

[10] λ_{max} von **1(red)** (249 nm, CH_3CN) war in Gegenwart von AgNO_3 auf ca. 300 nm verschoben.

[11] Teilweise Dissoziation der Thiolgruppen von **1(red)** wird durch die Abnahme des pH-Wertes (5.2 → 3.3) der wäßrigen Ag^+ -Lösung nach Erreichen des Extraktionsgleichgewichts nahegelegt.

[12] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; b) F. Stoddart, *Chem. Br.* **1991**, 714–718.

Ein zweidimensionales, tetragonales Kupfer(II)-Schichtgitter: Struktur und magnetische Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)]_n$

Satoshi Kawata, Susumu Kitagawa*, Mitsuru Kondo, Isamu Furuchi und Megumu Munakata

Übergangsmetall-Koordinationspolymere wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht. Dabei konnten vor allem Fortschritte sowohl bei der theoretischen Behandlung dieser Verbindungen als auch bei ihren möglichen Anwendungen als Werkstoffe erzielt werden^[1]. Zu nennen wäre hier vor allem die Herstellung und Charakterisierung von molekularen Magneten und von Oxid-Supraleitern^[2]. Einige dieser Verbindungen werden als zweidimensionale (2D) Systeme mit bemerkenswerten kooperativen Effekten betrachtet. Neuartige 2D-Verbindungen auf der Basis von Übergangsmetallkomplexen sind daher von aktuellem Interesse.

Übergangsmetallkomplexe können sich auf alle möglichen Arten zu größeren Verbänden anordnen; besonders attraktiv im Zusammenhang mit kooperativem magnetischem Verhalten und mit Leitfähigkeitsphänomenen sind 2D-Koordinationspolymere mit gekoppelten lokalisierten Metall-d-Elektronen und delokalisierten Ligand- π -Elektronen. Speziell 2D-Kupferpolymere sind Systeme der Wahl, um eine neue leitende und magnetische Phase, einen Spezialfall des Hubbard-Modells, zu realisieren, wo sich an jeder Ecke eines quadratischen Gitters ein einzelner Spin befindet^[3]. Viele Metallhalogenide, -chalkogenide und -hydroxide haben schichtartige Strukturen^[2c]. Schichtverbindungen auf molekularer Basis mit über einer Fläche gekoppelten Metallspins sind dagegen noch immer selten. Dies ist auf den Mangel an Methoden zur Verknüpfung, monomerer Einheiten zurückzuführen. Es gibt jedoch 1D-Koordinationspolymere^[2c, 4], und kooperative Phänomene wurden an mehreren 1D-Polymeren beobachtet, die verbrückende organische Liganden wie Oxalat^[5], Quadratsäure-Anionen^[6] und 3,6-substituierte 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone ($\text{H}_2(\text{R}_2\text{DHBQ})$)^[7] enthalten. Ein brauchbarer Weg ist, “netzwerkartige” 2D-Koordinationspolymere aus 1D-Polymeren als Kette und zusätzlichen Liganden als “Quervernetzer” der linearen Ketten herzustellen. Entscheidend ist hierbei die Wahl verbrückender Liganden: Diese sollen die 1D-Polymeren verknüpfen, ohne die Kettenstrukturen aufzubrechen.

Chloranilsäure (H_2CA), entspricht $\text{R} = \text{Cl}$ in $\text{H}_2(\text{R}_2\text{DHBQ})$ gibt 1D-Ketten mit Ca^{II} -, Sr^{II} - und Y^{III} -Ionen, die untereinander durch CA^{2-} oder andere Brückenliganden wie Wassermoleküle verknüpft sind^[7b, i]. Diese Ergebnisse veranlaßten uns nun, CA-

[*] Prof. Dr. S. Kitagawa, Dr. S. Kawata, Dr. M. Kondo
Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University
Minami Ohsawa
Hachiouji, Tokyo, 192-03 (Japan)
Telefax: Int. +426/77-2525
I. Furuchi, Prof. Dr. M. Munakata
Department of Chemistry, Kinki University (Japan)