

- [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. Casabo, L. Mestres, L. Escriche, F. Teixidor, C. Perez-Jimenez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1969.
- [11] A. J. Blake, E. C. Pasteur, G. Reid, M. Schroder, *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**:  $\text{CuFe}_2\text{S}_{12}\text{F}_6\text{BC}_{20}\text{H}_{12}$ ;  $M = 899.07$ ; monoklin,  $P2_1/a$ ,  $a = 24.816(5)$ ,  $b = 12.634(1)$ ,  $c = 27.250(4)$  Å,  $\beta = 90.95(2)^\circ$ ,  $V = 8542(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 12$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.097$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.688$  mm<sup>-1</sup>. Ein oranger plättchenförmiger Einkristall von **3** wurde bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\theta_{\text{max}} = 22.5^\circ$ ) vermessen. Die Struktur wurde mit einer Kombination aus Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Die Position der H-Atome wurde berechnet. Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scan (minimale und maximale Transmissionskoeffizienten: 0.8465 bzw. 0.9989). Die Verfeinerung gegen  $F_o^2$  mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für 5584 Reflexe, 520 Parameter und 10 Restriktionen ergab  $wR2 = 0.1947$  (alle Daten) und  $R1 = 0.0591$  (beobachtete Daten, 3911 Reflexe mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ),  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0.015$ , GOF (alle Daten) = 1.109. Restelektrendichten 1.917/−0.656 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21 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 Komplexbildung 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. Schroder, *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 $\text{Ag}^+$ -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<sup>[1]</sup>. Der Effektor als äußerer Reiz kann ein Molekül, Ion, Elektron usw. sein<sup>[2]</sup>. Wir waren an einem Elektron als Effektor interessiert, da die Redoxreaktion zwischen Thiolen und Disulfiden die enzymatische Aktivität von Ribonuclease vollständig kontrollieren kann<sup>[3]</sup>. Künstliche Systeme lassen sich mit dieser Redoxreaktion jedoch nur sehr schwer steuern<sup>[4]</sup>; so konnten die Redoxformen nicht quantitativ ineinander überführt werden<sup>[5]</sup> oder eine reduzierte Form war hochempfindlich gegenüber molekularem Sauerstoff und wurde leicht oxidiert<sup>[6]</sup>. 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

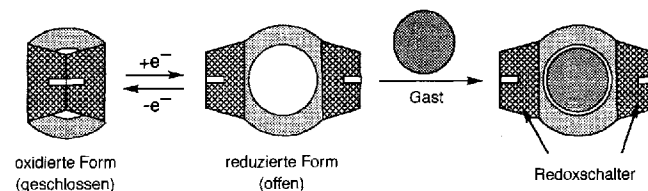


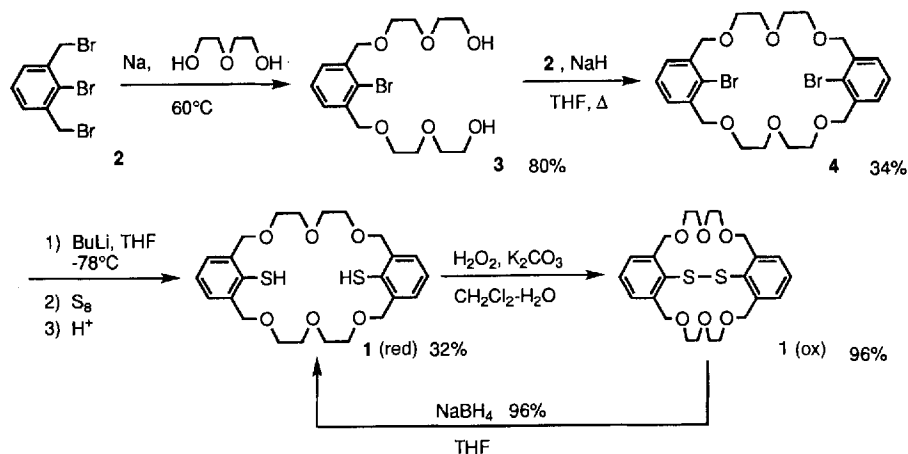
Abb. 1. Prinzip der Kontrolle der molekularen Erkennung durch einen Redoxschalter.

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  $\text{Ag}^+$ -Affinität. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel von molekularem Schalten zur Kontrolle der Ionenerkennung.

Zur Synthese von **1** wurde zunächst das Tribromid **2**<sup>[7]</sup> mit Diethylenglycol im Überschuß zum Diol **3** umgesetzt (Schema 1). Durch Reaktion von **2** und **3** wurde das cyclische Dibromid **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  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen, 1(red) nicht zu 1(ox) oxidiert. 1(ox) wurde durch  $\text{NaBH}_4$  in 96% Ausbeute in 1(red) zurückverwandelt, beide Formen lassen sich also quantitativ ineinander überführen.

Lösungsmittlextraktion ( $3 \times 10^{-5}$  M Metallpikrat und 0.1 M Metallchlorid in  $\text{H}_2\text{O}$  –  $3 \times 10^{-4}$  M 1 in 1,2-Dichlorethan) zeigte, daß sowohl 1(red) als auch 1(ox) nahezu keine Affinität gegenüber Alkalimetallen aufweisen<sup>[8]</sup>. Studien an Kalottenmodellen legen nahe, daß mit den Schwefelatomen im Ring nur zwei Sauerstoffatome Metall-Ionen koordinieren können, was für die Alkalimetallerkennung nicht ausreicht. Dagegen können mit 1(red) mehrere weiche Schwermetall-Ionen (0.01 M Metallnitrat und  $3 \times 10^{-5}$  M Pikrinsäure in  $\text{H}_2\text{O}$  –  $3 \times 10^{-4}$  M 1 in 1,2-Dichlorethan) extrahiert werden: 44, 36 und 13% der anfänglichen Menge von  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  bzw.  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen des Pikrats wurden extrahiert, am stärksten bevorzugt war  $\text{Ag}^+$  (ca. 100%). Hingegen wurden  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ , 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  $\text{Ag}^+$ -Selektivität beobachtet (Extrahierbarkeit<sup>[9]</sup> 216, 8 und 8% für  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  bzw.  $\text{Pb}^{2+}$ ). Weiterhin wurde aus einem Gemisch von  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  (jeweils 3.0 mM)  $\text{Ag}^+$  spezifisch extrahiert (Extrahierbarkeit 175, 0 bzw. 0%). Die Extrahierbarkeit für  $\text{Ag}^+$  legt nahe, daß 1(red) mindestens zwei  $\text{Ag}^+$ -Ionen komplexieren kann. Auf die 1:2-Komplexierung zwischen 1(red) und  $\text{Ag}^+$  wurde durch UV/Vis-Titration unter Beobachtung der Absorptionsbande bei 295 nm geschlossen<sup>[10]</sup>.

Die spezifische Bindung von  $\text{Ag}^+$  durch 1(red) wurde auch in einem Transportexperiment durch eine 1,2-Dichlorethan-Schicht als Flüssigmembran unter Verwendung einer Doppelzylinder-Apparatur beobachtet<sup>[2d]</sup>. Wie aus Abbildung 2 zu sehen, wurde durch 1(red) ausschließlich  $\text{Ag}^+$  transportiert. Im Gegensatz dazu wurden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  überhaupt nicht transportiert, obwohl 1(red) bei der Lösungsmittlextraktion zu einigen der Metalle eine geringe Affinität zeigte. Im Falle von 1(ox) wurden  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  in der Acceptorphase nicht nachgewiesen. Dies zeigt, daß  $\text{Ag}^+$  nur dann gebunden wird, wenn, wie schon bei der Extraktion zu

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

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

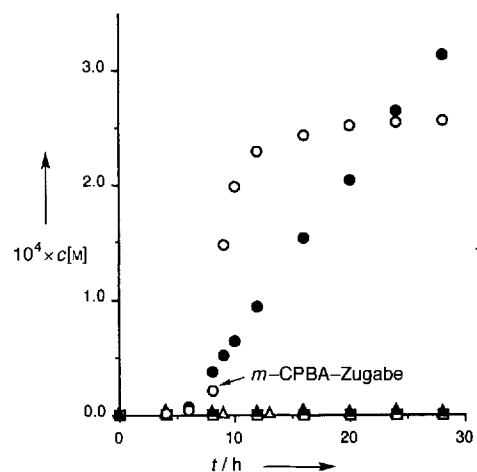


Abb. 2. Transport von  $\text{Ag}^+$  (●),  $\text{Cu}^{2+}$  (□) und  $\text{Pb}^{2+}$  (▲) durch 1(red) und von  $\text{Ag}^+$  durch 1(ox) (△) durch eine Flüssigmembran sowie Auswirkung von *m*-CPBA auf den Transport (○). Die Konzentration von 1 in der organischen Phase (1,2-Dichlorethan) war  $2 \times 10^{-4}$  M. Die Anfangskonzentration des Metallnitrats 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 Molekülerkennung 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<sup>[2d, 12]</sup>). 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 Diethylenglycol (84 g) wurde unter  $\text{N}_2$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 100$  mL) extrahiert. Die organische Schicht wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 150$  mL) gewaschen, dann über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde über eine Kieselgelsäule mit Essigester-*n*-Hexan-Ethanol (5:4:1, v/v) als Eluierungsmittel gereinigt. Dies ergab **3** (8.35 g, 80% Ausbeute) als blaßgelbes Öl.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.17 (br. s, 2H; OH), 3.55–3.85 (m, 16H), 4.66 (s, 4H;  $\text{ArCH}_2$ ), 7.25–7.50 (m, 3H;  $\text{ArH}$ ); HR-MS (EI):  $m/z$  392.08548 (ber. 392.08345) ( $M^+$ ).

**4:** Unter  $\text{N}_2$  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 erhitzten 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  $\text{H}_2\text{O}$  wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) verdünnt, mit 3 N HCl (100 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) und Kochsalzlösung (100 mL) gewaschen und anschließend mit  $\text{MgSO}_4$  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,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.74 (s, 16H), 4.61 (s, 8H;  $\text{ArCH}_2$ ), 6.90–7.45 (m, 6H;  $\text{ArH}$ ); 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 **S<sub>8</sub>** (69 mg, 2.15 mmol) hinzugegeben. Nach weiterem Rühren 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) verdünnt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Umkristallisieren aus Essigester ergab **1(red)**. Ausbeute: 108 mg, 32%. Schmp. 160–163 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.60–3.85 (m, 16H), 4.61 (s, 8H;  $\text{ArCH}_2$ ), 4.82 (s, 2H;  $\text{ArSH}$ ), 7.00–7.35 (m, 6H;  $\text{ArH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 69.89, 70.62, 73.16, 124.86, 129.45, 134.30, 136.06; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2532 (SH)  $\text{cm}^{-1}$ ; 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) wurde bei Raumtemperatur 15 min lang mit 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mL) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (50 mg) in  $\text{H}_2\text{O}$  (25 mL) gemischt. Die organische Schicht wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) und Kochsalzlösung (20 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend im Vakuum eingedunstet, wobei **1(ox)** (23 mg, 96%) erhalten wurde.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (200 MHz) und dünnsschichtchromatographisch konnte kein Nebenprodukt nachgewiesen werden. Schmp. 139–142 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.60–3.85 (m, 16H), 4.71 (s, 8H;  $\text{ArCH}_2$ ), 7.30–7.45 (m, 6H;  $\text{ArH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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)** mit  $\text{NaBH}_4$ : Zu einer Lösung von **1(ox)** (140 mg, 0.29 mmol) in THF (40 mL) wurde bei Raumtemperatur  $\text{NaBH}_4$  (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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnte Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  (25 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach im Vakuum eingedunstet, 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. I. 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  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 [%] =  $([\text{Metall-Ion}]_{\text{org}}/3 \times 10^{-4} \text{ M}) \times 100$ .

- [10]  $\lambda_{\text{max}}$  von **1(red)** (249 nm,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) war in Gegenwart von  $\text{AgNO}_3$  auf ca. 300 nm verschoben.
- [11] Teilweise Dissoziation der Thiolgruppen von **1(red)** wird durch die Abnahme des pH-Werts (5.2 → 3.3) der wäßrigen  $\text{Ag}^+$ -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<sup>[1]</sup>. Zu nennen wäre hier vor allem die Herstellung und Charakterisierung von molekularen Magneten und von Oxid-Supraleitern<sup>[2]</sup>. Einige dieser Verbindungen werden als zweidimensionale (2D) Systeme mit bemerkenswerten kooperativen Effekten betrachtet. Neuartige 2-D-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 2-D-Koordinationspolymere mit gekoppelten lokalisierten Metall-d-Elektronen und delokalisierten Ligand- $\pi$ -Elektronen. Speziell 2-D-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<sup>[3]</sup>. Viele Metallhalogenide, -chalkogenide und -hydroxide haben schichtartige Strukturen<sup>[2c]</sup>. 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 1-D-Koordinationspolymere<sup>[2c, 4]</sup>, und kooperative Phänomene wurden an mehreren 1-D-Polymeren beobachtet, die verbrückende organische Liganden wie Oxalate<sup>[5]</sup>, Quadersäure-Anionen<sup>[6]</sup> und 3,6-substituierte 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone ( $\text{H}_2(\text{R}_2\text{-DHBQ})$ )<sup>[7]</sup> enthalten. Ein brauchbarer Weg ist, "netzwerkartige" 2-D-Koordinationspolymere aus 1-D-Polymeren als Kette und zusätzlichen Liganden als "Quervernetzer" der linearen Ketten herzustellen. Entscheidend ist hierbei die Wahl verbrückender Liganden: Diese sollen die 1-D-Polymere verknüpfen, ohne die Kettenstrukturen aufzubrechen.

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

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