

Gold in Ketten: Selbstorganisation eines Gold(I)-Catenans

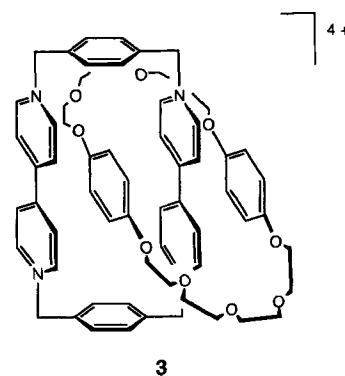
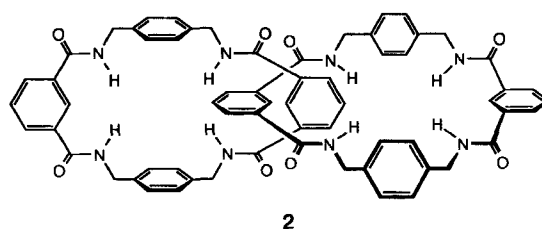
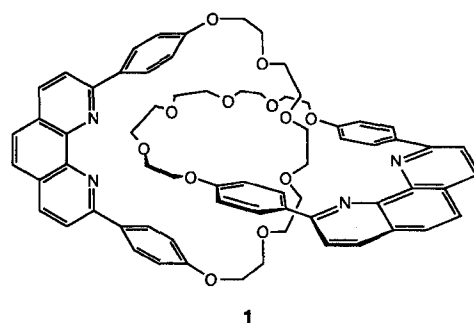
Andreas Grohmann*

Catenan ist der Oberbegriff für eine Klasse von Verbindungen, die nach Art einer Kette aus ineinandergeschlossenen molekularen Ringgliedern bestehen (catena, lat. Kette)^[1]. Der Zusammenhalt der Kette wird dabei nicht durch kovalente Bindungen bewirkt; vielmehr sind Catenane Systeme mit einer „mechanischen Bindung“ zwischen molekularen Untereinheiten, und aus diesem Grunde haben sie seit langem die chemische Phantasie beflügelt. Über die Möglichkeit der Synthese kettenartiger Moleküle spekulierte offenbar schon Willstätter zu Beginn dieses Jahrhunderts, aber zum Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen wurden Catenane und verwandte Spezies wie Rotaxane (d. h. auf ein lineares Molekül „aufgefädelt“ Makrocyclen) und molekulare Knoten erst in den sechziger Jahren^[2, 3].

Zu Anfang erforderte die Catenan-Chemie einen enormen Syntheseaufwand^[4], und nicht zuletzt deshalb wurde sie als hochspezialisiertes und etwas esoterisches Forschungsgebiet betrachtet. Dieses Bild wandelte sich jedoch, als der Nachweis erbracht wurde, daß DNA – gewissermaßen der Archetyp des Biomoleküls – in bestimmten Fällen ebenfalls ketten- und knotenartige Strukturen aufweist^[5]. Zur gleichen Zeit führte das zunehmende Bewußtsein für die Bedeutung von nicht-kovalenten Bindungswechselwirkungen in der Chemie allgemein (z. B. van-der-Waals-, Charge-Transfer-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen) zur Begriffsbildung einer „Chemie über das Molekül hinaus“, der supramolekularen Chemie, die als die Chemie molekularer Aggregate und der intermolekularen Bindung definiert worden ist^[6]. Diese Entwicklungen gaben dem Studium der Catenane und verwandter Verbindungen neue Impulse, insbesondere im Hinblick auf die Erzeugung von Materialien mit neuartigen Eigenschaften^[7], z. B. speziellen Polymeren^[2] oder „molekularen Maschinen“^[8].

Während der letzten 15 Jahre gelang durch Templatsynthese und das Nutzen von Selbstorganisation die Synthese einer Vielzahl verketteter Strukturen^[9]: Das „metal ion templating“ ermöglicht die Positionierung der Bausteine bei der Synthese von Catenanen (d. h. Catenanen mit Ligandeigenschaften wie **1**)^[10], während die Aggregatbildung mittels Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen entscheidend ist für die Synthese von **2**, dem jüngsten Mitglied der Familie der Lactam-Catenane^[11]. Die ähnlich einfache Synthese von Ketten-

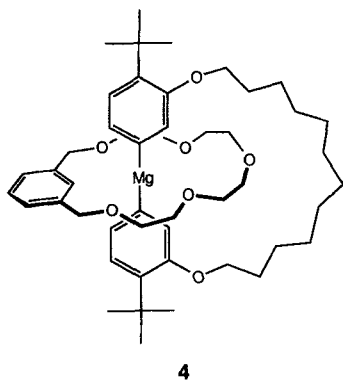
molekülen wie **3** basiert auf der zunächst durch Selbstorganisation erfolgenden Bildung eines „aufgefädelten“ Kronenether-Makrocyclus: π -Donor-Acceptor-Wechselwirkungen fixieren die beiden Komponenten, und das offenkettige Bis(bipyridinium)-Ion kann zum zweiten Ring geschlossen werden^[12].



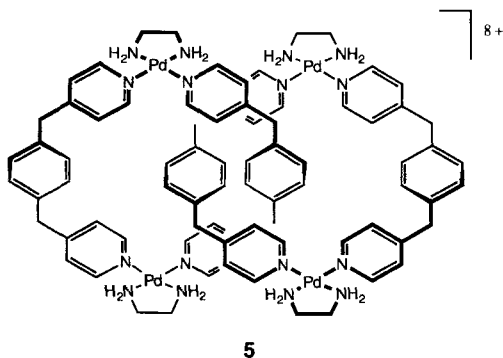
Während somit mehrere Arten von vollständig „organischen“ molekularen Ketten zugänglich sind, sind Catenane, die ein Metall-Ion im Makrocyclus enthalten, bisher eine Seltenheit^[13]. Die erste derartige Verbindung wurde 1993 von Bickelhaupt und Mitarbeitern beschrieben, die die Bildung von **4** aus

[*] Dr. A. Grohmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/857367

zwei zunächst nebeneinander vorliegenden Ringen beobachteten, und zwar in einem Gleichgewicht, das die Dissoziation einer Mg-C-Bindung, das „Auffädeln“ des Kronenether-Rings auf die offenkettige magnesiumorganische Zwischenstufe und die Rückbildung der Metall-Kohlenstoff-Bindung erfordert^[14]. Über eine Variation dieses Themas berichtete 1994 die Gruppe um Ogura und Fujita, die eine Parallele herstellen zwischen ihrer Synthese und dem Trick, zwei „magische Ringe“ zu verketteten^[15]. Wiederum liegen zwei zunächst eigenständige Makrocyclen im Gleichgewicht mit einem [2]Catenan vor (5); zwar ist



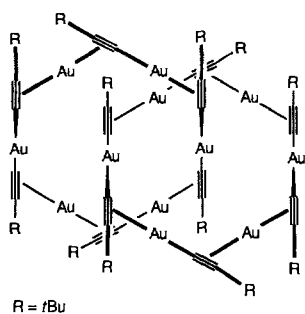
4



5

der Mechanismus noch unklar, nach dem sich die beiden Ringe umeinander schließen, aber die Annahme liegt nahe, daß in jedem der Ringe ein Metallzentrum zweimal hintereinander einen Ligandenaustausch erfährt, wobei sich gleichzeitig die Ringe umeinander winden^[17].

Das jüngste Beispiel für eine metallhaltige molekulare Kette stammt aus dem Laboratorium von D. M. P. Mingos und Mitarbeitern, die über die Selbstorganisation eines Gold(I)-[2]Catenans berichten (6)^[16].



6

Es wird bei der Reaktion von $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{BF}_4$ mit $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ in Acetonitril in einer Ausbeute von 65 % erhalten, und seine Festkörperstruktur ist gekennzeichnet durch zwei ineinander verschränkte cyclische $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})]$ -Hexamere. Diese Verbindung ist erst das zweite bekannte metallorganische Catenan, und

auch im Rahmen der goldorganischen Chemie ist sie äußerst ungewöhnlich^[17]. Im Hinblick auf andere homoleptische Alkynylgold(I)-Verbindungen^[18] ist bemerkenswert, daß in 6 alle möglichen Arten der Koordination zweier Alkynylliganden an ein Gold(I)-Zentrum realisiert sind ($\eta^1\text{-Au-}\eta^1$, $\eta^1\text{-Au-}\eta^2$, $\eta^2\text{-Au-}\eta^2$), wobei die $\eta^2\text{-Au-}\eta^2$ -Anordnung der Liganden bisher ohne Beispiel ist. Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})]_n$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $t\text{Bu}$) wurden zwar bereits vor gut dreißig Jahren auf anderem Wege erhalten, aber ihre polymere Beschaffenheit hat bislang die strukturelle Charakterisierung erschwert. Auf der Grundlage einer Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen schlugen Coates und Parkin^[19] für das *tert*-Butylderivat eine cyclische tetramere Struktur vor, in der jedes Goldatom von zwei Alkynylresten im Sinne einer $\eta^1\text{-Au-}\eta^2$ -Koordination umgeben ist, aber ein eindeutiger Strukturbeweis steht bisher aus. Somit scheint der Assoziationsgrad in $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})]_n$ ($n = 4$ oder 6) von den Reaktionsbedingungen abzuhängen, deren Einfluß noch genauer zu untersuchen ist.

Am ungewöhnlichsten an der Bildung von 6 ist die Leichtigkeit, mit der sich die $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})]$ -Fragmente in Lösung umlagern, so daß durch Selbstorganisation die im Festkörper vorliegende Catenan-Topologie zustande kommt. Es gibt Hinweise auf das Vorliegen von $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})]_6$ -Ringen in Lösung, aber bisher ist unklar, ob ein Gleichgewicht zwischen separaten Ringen und verketteten Spezies besteht. In diesem Zusammenhang sei die Ähnlichkeit vermerkt, die zwischen der für die Konstruktion von 6 erforderlichen Liganddissoziation und -assoziation und den für die Bildung von 5 postulierten Transmetallierungsreaktionen besteht.

Im festen Zustand weist die Struktur von 6 sowohl innerhalb der Ringe als auch zwischen denselben kurze Au-Au-Kontakte auf (3.2–3.5 Å), die ein beträchtliches Maß an bindender Wechselwirkung zwischen den Metallzentren anzeigen^[20]. Es ist hinlänglich bekannt, daß aurophile Wechselwirkungen dieser Art – eine Manifestation relativistischer Effekte^[21] – oft einen entscheidenden Einfluß auf die Festkörperstrukturen von Goldverbindungen sowie auf den Verlauf von Reaktionen haben. Als Beispiel sei hier auf die Stabilität Hauptgruppenelement-zentrierter Goldcluster-Kationen verwiesen^[22]. Im Falle von Gold(I) ist die Energie der Au-Au-Wechselwirkung zu etwa 29–33 kJ mol⁻¹ abgeschätzt worden, was ungefähr der Energie einer Wasserstoffbrückenbindung entspricht^[23]. Bedenkt man die entscheidende Rolle, die andere Arten nichtkovalenter Bindungswechselwirkungen bei der Selbstorganisation supramolekularer Aggregate spielen, so ist es naheliegend, die Bildung von 6 auf sekundäre Au-Au-Bindungswechselwirkungen zurückzuführen, die die Umlagerung der $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})]$ -Fragmente induzieren und die anschließende Bildung zweier ineinander geschlossener Ringe begünstigen.

Die Synthese eines ersten Gold-Catenans läßt das Vexierbild eines Gold-Rotaxans am Horizont erscheinen, und es wird interessant sein zu verfolgen, inwieweit aurophile Wechselwirkungen für die Synthese noch komplexerer supramolekularer Strukturen genutzt werden können.

Stichworte: Aurophilie · Catenane · Goldverbindungen · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] In der aktuellen Nomenklatur wird die Zahl der „Kettenglieder“ eines Catenans in eckigen Klammern dem Namen vorangestellt; die einfachste derartige Verbindung ist somit ein [2]Catenan.
- [2] Ein jüngerer umfassender Übersichtsartikel über Catenane und Rotaxane ist H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945.
- [3] Abhandlungen zum Problem molekularer Topologien: a) *New J. Chem.* **1993**, *17*, Nr. 10, 11; b) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131–162.
- [4] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- [5] Drei neuere Arbeiten: a) W. M. Stark, C. N. Parker, S. E. Halford, M. R. Boocock, *Nature* **1994**, *368*, 76–78; b) N. R. Cozzarelli in *The Harvey Lectures, Series 87*, Wiley-Liss, New York, **1993**, S. 35–55; c) J. E. Mueller, S. M. Du, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6306–6308.
- [6] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, zit. Lit.
- [7] R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1994**, *72*(35), 28–34.
- [8] Zwei kürzlich erschienene Arbeiten: a) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137; b) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400.
- [9] R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375–384. Frühe Überlegungen zur Synthese von Catenanen um einen „Kern“ sind zusammengefaßt in H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789–3795.
- [10] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, C. Pascard, J. Guilhem, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 233–240, zit. Lit.
- [11] a) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1324–1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1209–1212; b) A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J. P. Smart, M. D. Deegan, *ibid.* **1995**, *107*, 1327–1331 bzw. **1995**, *34*, 1212–1216; c) S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt, F. Vögtle, *ibid.* **1994**, *106*, 1818–1821 bzw. **1994**, *33*, 1767–1770; d) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5311.
- [12] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Godínez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1271–1293, zit. Lit.
- [13] Ein Catenan, in dem ein Metallatom nicht als Brückenkopf fungiert, wird beschrieben von M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4810–4823.
- [14] a) G.-J. M. Gruter, F. J. J. de Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12179–12180; b) P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1994**, *13*, 2616–2627; c) F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 1–14.
- [15] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720–723; siehe auch C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1181–1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1079–1081.
- [16] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2045–2047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1894–1895.
- [17] A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II Gold* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**.
- [18] J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-D. Abrisqueta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 497–498, zit. Lit.
- [19] G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3220–3226.
- [20] Entfernt verwandte mehrkernige Alkynyl- und Arylgold(1)-Verbindungen sind beschrieben in a) O. M. Abu-Salah, A. R. A. Al-Ohal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2297–2300; b) E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, *8*, 1067–1079.
- [21] P. Schwerdtfeger, G. A. Bowmaker, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4487–4497, zit. Lit.
- [22] a) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 559–564, zit. Lit.; b) O. D. Häberlen, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8241–8248; c) J. K. Burdett, O. Eisenstein, W. B. Schweizer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3261–3268; siehe auch A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5181–5186.
- [23] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417–419.

Von *cyclo*-Te₈ zu Te_xⁿ⁻-Schichten: Sind nichtklassische Polytelluride klassischer, als wir dachten?*

Mercouri G. Kanatzidis*

Die Strukturvielfalt der allotropen Formen der Chalkogenide nimmt beim Übergang vom Schwefel über das Selen zum Tellur hin ab, und das polymere Tellur ist bislang die einzige bekannte stabile Form dieses Elements. Die Entdeckung des *cyclo*-Octatellurings Te₈ in der Festkörperstruktur von Cs₃Te₂₂, über die vor kurzem Sheldrick und Wachhold berichteten^[1], ist ein wichtiger Meilenstein in der Chemie der Polychalkogenide. Te₈, über dessen Stabilität sich Chemiker lange Gedanken gemacht haben, vervollständigt die Reihe S₈, Se₈ und Te₈, wobei allerdings zu bedenken ist, daß bei Tellur kein echtes Allotrop vorliegt, da es nicht isoliert, sondern in Cs₃Te₂₂ zusammen mit anderen Komponenten vorliegt. Das Te₈-Molekül weist die erwartete gefaltete Ringstruktur auf (Abb. 1). Es koordiniert wie ein Kronenether an ein Cs⁺-Ion, was der entscheidende Grund für seine Stabilität in dieser Verbindung ist. Offensichtlich hat das Alkali-metall-Ion bei der Bildung des Rings als Templat gewirkt, was auf die Bedeutung von Gegenion-Effekten in der Polychalko-

genid- und Monochalkogenid-Chemie hinweist. Diesem Thema wurde in der Vergangenheit zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt, aber die stetig wachsende Zahl der Strukturdaten deutet auf einen bedeutenden Einfluß der Gegenionen auf die Bildung der Produkte und auf den Aufbau der Strukturen hin, der elektronische Faktoren überdeckt. Betrachtet man die reichhal-

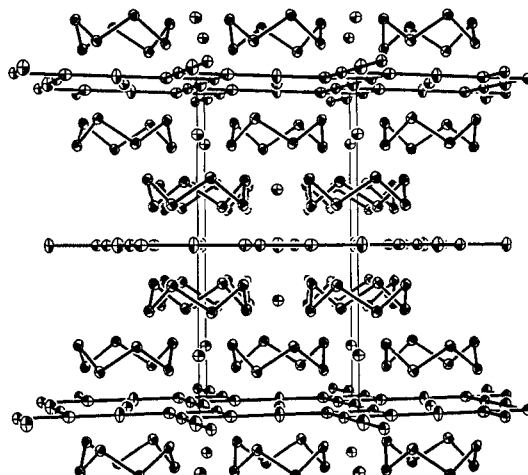


Abb. 1. Festkörperstruktur von Cs₃Te₂₂.

[*] Prof. Dr. M. G. Kanatzidis
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)
Telefax: Int. + 517/353-1793
E-mail: kanatzidis@cemvax.cem.msu.edu

[**] Der Autor dankt der National Science Foundation (DMR-9202428) und dem Office of Naval Research (Vertrag, Nr. N00014-94-1-0935) für die finanzielle Unterstützung seines Forschungsprogramms.