

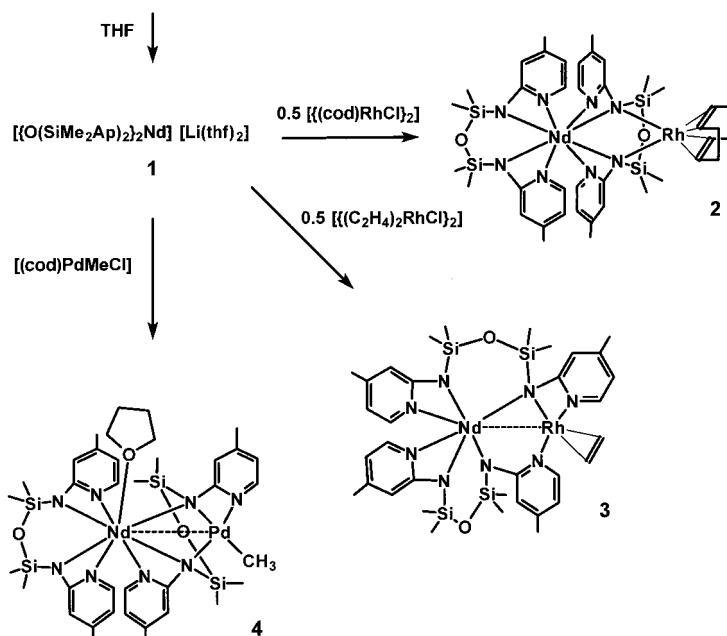
**Metall-Metall-„Kommunikation“ von Rh oder Pd mit Nd in neuartigen heterozweikernigen Komplexen\*\***

Anke Spannenberg, Markus Oberthür, Henrik Noss, Annegret Tillack, Perdita Arndt und Rhett Kempe\*

Professor Carl Krüger zum 65. Geburtstag gewidmet

Für heterozweikernige Komplexe, die ein frühes und ein spätes Übergangsmetall enthalten und in denen beide Metallzentren miteinander „kommunizieren“ können, wurden interessante Eigenschaften wie Multifunktionalität und kooperative Effekte postuliert.<sup>[1]</sup> Ähnlich groß wie die Erwartungen sind allerdings auch die Probleme, die unterschiedlichen koordinationschemischen Ansprüche beider Metalle in räumlicher Nähe zueinander zu realisieren.<sup>[2]</sup> Hier berichten wir über die Synthese und die Strukturen von Heterobimetallkomplexen, in denen Wechselwirkungen von Metallen der 9. (Rh) oder 10. Gruppe (Pd) mit einem Lanthanoid (Nd) möglich sind.<sup>[3]</sup> Entscheidend für diese Erweiterung der Stoffklasse der „Early-late-Heterobimetallics“ (ELHB) ist das neuartige Ligandsystem der Bisaminopyridinato-Liganden.<sup>[4]</sup>

Setzt man zwei Äquivalente lithiiertes  $O(SiMe_2ApH)_2$  in situ mit  $NdCl_3$  in THF um, so erhält man in guten Ausbeuten den Neodymat-Komplex **1** als violette, kristalline Verbindung (Schema 1;  $O(SiMe_2ApH)_2 = O[Si(CH_3)_2NH(4-CH_3C_5H_3N)]_2$ ).



Schema 1. Synthese von **1–4**.

[\*] Dr. R. Kempe, Dr. A. Spannenberg, Dr. M. Oberthür, Dipl.-Chem. H. Noss, Dr. A. Tillack, Dr. P. Arndt  
Abt. Komplexbekatalyse  
Institut für Organische Katalysforschung an der Universität  
Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock  
Fax: (+49) 381-466-9374  
E-mail: RKempe@Chemie1.Uni-Rostock.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Rosenthal danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Das IR-Spektrum von **1** enthält die  $O(SiMe_2Ap)_2$ -typischen Signale, und die Elementaranalyse ist in Übereinstimmung mit der in Schema 1 angegebenen Formel. Die Umsetzung von **1** mit  $[(cod)RhCl]_2$  ( $cod = 1,5$ -Cyclooctadien) in *n*-Hexan liefert gelbe Kristalle der heterozweikernigen Verbindung **2** (Schema 1). Eine Röntgenkristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> dieser Verbindung (Molekülstruktur in Abb. 1) ergibt eine

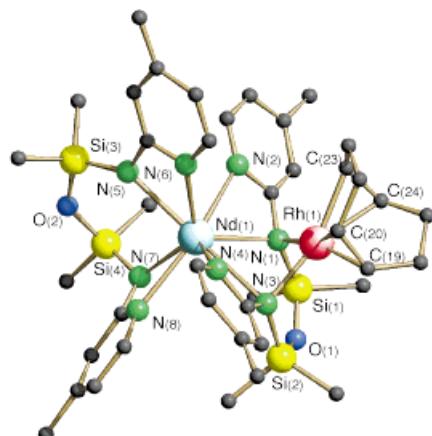


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: N(1)-Rh(1) 2.142(12), N(1)-Nd(1) 2.646(12), N(2)-Nd(1) 2.585(12), N(3)-Rh(1) 2.138(11), N(3)-Nd(1) 2.699(10), N(4)-Nd(1) 2.603(12), N(5)-Nd(1) 2.514(11), N(6)-Nd(1) 2.478(13), N(7)-Nd(1) 2.463(10), N(8)-Nd(1) 2.527(13), Rh(1)-Nd(1) 3.228(2); N(1)-Rh(1)-N(3) 84.1(5), N(1)-Rh(1)-D[C(23)/C(24)] 96.2(6), D[C(23)/C(24)]-Rh(1)-D[C(19)/C(20)] 86.1(6), N(3)-Rh(1)-D[C(19)/C(20)] 93.5(6), N(7)-Nd(1)-N(6) 133.1(5), N(6)-Nd(1)-N(5) 53.0(4), N(7)-Nd(1)-N(8) 54.3(4), N(2)-Nd(1)-N(1) 51.4(4), N(4)-Nd(1)-N(3) 50.9(4).

annähernd quadratisch-planare Koordinationsgeometrie des Rhodiumzentrums,<sup>[6]</sup> wobei zwei Amido-N-Atome das  $[\text{Rh}(\text{cod})]$ -Fragment koordinieren ( $\text{N}(1)\text{-Rh}(1)\text{-N}(3) = 84.1(5)^\circ$ ). Für die Aminopyridinato-Fragmente, die als Brücke zwischen beiden Metallzentren fungieren, beträgt die Aufweitung der Nd-N-Abstände ungefähr 0.1 Å. Die Unterschiede der Längen der Nd-N<sub>Amido</sub>- und der Nd-N<sub>Pyridin</sub>-Bindungen sind gering und belegen für beide Liganden einen „delokalisierten Bindungsmodus“.<sup>[7]</sup>

Das magnetische Moment<sup>[8]</sup> von **2** entspricht mit  $\mu_{\text{eff}} = 4.38 \mu_B$  dem erwarteten Wert für eine 4f<sup>3</sup>-Elektronenkonfiguration. Eine Metall-Metall-Bindung – der Nd-Rh-Abstand beträgt 3.2283(15) Å – ist auszuschließen, da die einzigen Orbitale, die für eine Wechselwirkung seitens des Rhodiums in Frage kommen (orthogonal zur Koordinationsebene),<sup>[9]</sup> nicht zum Neodymatom gerichtet sind.<sup>[10]</sup> Eine solche Orientierung der Orbitale liegt dagegen im Nd-Rh-Ethylen-Komplex **3** vor,<sup>[10]</sup> der durch die Umsetzung von **1** mit  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  in *n*-Hexan entsteht (Schema 1) und dessen durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> bestimmte Molekülstruktur in Abbildung 2 dargestellt ist. Der Nd-Rh-Abstand in **3** beträgt 2.9744(15) Å,<sup>[11]</sup> was sehr gut dem Wert einer M-M-Einfachbindung entspricht.<sup>[12]</sup> Für eine annähernd planare Koordinationsgeometrie<sup>[6]</sup> am Rhodiumatom werden drei Koordinationsstellen durch beide Bis(Ap)-Liganden (Bis(Ap) = Bisaminopyridinato) abgesättigt, wobei einer eine Pyridin- und der andere eine Aminopyridinato-Funktion zur Verfügung stellt. Bemerkenswert ist, daß Amidoliganden unter derartiger Spannung an späte Übergangsmetallzentren

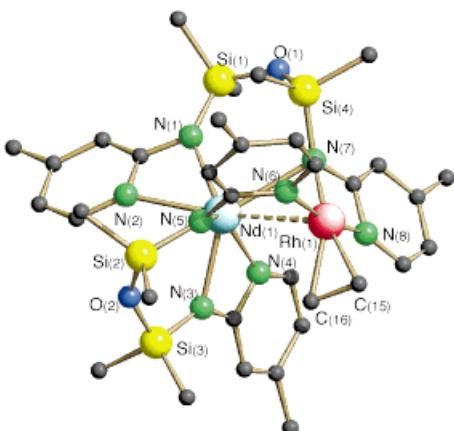


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-Nd(1) 2.465(4), N(2)-Nd(1) 2.509(4), N(3)-Nd(1) 2.382(5), N(4)-Nd(1) 2.566(5), N(5)-Nd(1) 2.449(5), N(6)-Rh(1) 2.050(5), N(7)-Rh(1) 2.128(4), N(7)-Nd(1) 2.626(4), N(8)-Rh(1) 2.035(5), Rh(1)-Nd(1) 2.974(2); N(8)-Rh(1)-N(7) 64.9(2), N(6)-Rh(1)-N(7) 103.2(2), N(6)-Rh(1)-D[C(15)/C(16)] 90.9(3), N(8)-Rh(1)-D[C(15)/C(16)] 101.6(3), N(3)-Nd(1)-N(5) 92.2(2), N(1)-Nd(1)-N(2) 54.0(2), N(3)-Nd(1)-N(4) 54.1(2).

koordinieren können ( $N(8)\text{-Rh}(1)\text{-N}(7) = 64.9(2)^\circ$ ), denn die Kombination eines weichen Metallzentrums mit dem harten Amidoliganden ist ungünstig.<sup>[13]</sup>

Die allgemeine Anwendbarkeit des Konzepts der Stabilisierung von heterozweikernigen Verbindungen durch den Einsatz von Bisaminopyridinato-Liganden wird durch die Reaktion von **1** mit [(cod)PdMeCl] verdeutlicht.<sup>[14]</sup> Hierbei entsteht der Nd-Pd-Alkyl-Komplex **4** (Schema 1) als hellgelbes Pulver. Für eine Röntgenkristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> geeignete Kristalle können aus einem *n*-Hexan/THF-Gemisch erhalten werden. Die Molekülstruktur von **4** (Abb. 3) läßt

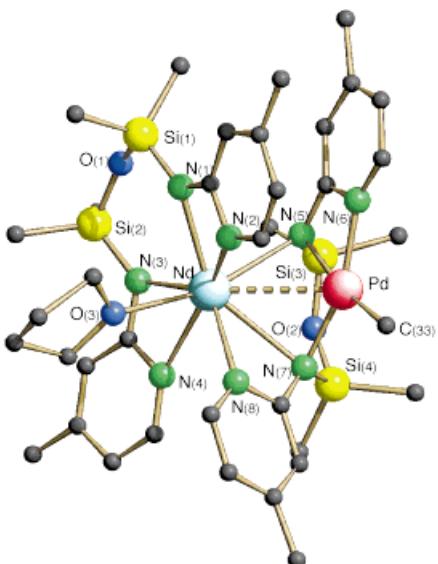


Abb. 3. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nd-N(3) 2.475(8), Nd-N(1) 2.480(8), Nd-N(2) 2.542(9), Nd-N(4) 2.547(9), Nd-N(8) 2.612(9), Nd-N(5) 2.659(8), Nd-N(7) 2.761(8), Nd-Pd 3.0345(12), Pd-N(6) 2.048(9), Pd-N(7) 2.062(8), Pd-N(5) 2.187(8); N(3)-Nd-N(1) 84.8(3), N(1)-Nd-N(2) 54.4(3), N(3)-Nd-N(4) 54.0(3), C(33)-Pd-N(6) 104.7(4), C(33)-Pd-N(7) 95.3(4), N(6)-Pd-N(5) 64.9(3), N(7)-Pd-N(5) 95.1(3).

eine für Pd<sup>II</sup>-Verbindungen charakteristische, planare Koordinationsgeometrie erkennen,<sup>[6]</sup> und der Nd-Pd-Abstand beträgt 3.0345(12) Å. Anders als bei **3** werden in **4** beide Metallzentren durch nur einen Bis(Ap)-Liganden verbrückt.

Entscheidend für die Herstellung sowie die Stabilisierung der Heterobimetallverbindungen **2–4** ist, daß Lanthanoid-„at“-Komplexe mit Chloriden elektronenreicher Übergangsmetalle unter Salzeliminierung reagieren und Bisaminopyridinato-Liganden den Ligandentransfer von frühen zu späten Übergangsmetallen und damit den Zerfall des Bimetallkomplexes unterbinden können.<sup>[15]</sup> Die koordinationschemische Flexibilität der Bis(Ap)-Liganden ermöglicht eine koordinative Absättigung des Lanthanoid-Metallzentrums, die Bereitstellung von zwei oder drei Stickstoff-Donorgruppen für eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am späten Übergangsmetall und eine Wechselwirkung beider Metalle miteinander. Wir untersuchen derzeit die Konsequenzen dieser „Kommunikation“ für stöchiometrische und katalytische Reaktionen und gehen der Frage nach, ob solche Reaktionen auch auf andere „at“-Komplexe übertragbar sind, z.B. auf die von Shibasaki et al. beschriebenen Komplexe mit Bisalkoxyliganden.<sup>[16]</sup>

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. NMR-Spektren wurden in [D<sub>8</sub>]THF bei 25 °C aufgenommen.

**1:** O(SiMe<sub>2</sub>ApH)<sub>2</sub> (5.45 g, 15.7 mmol) in THF (20 mL) wird bei –78 °C mit 2.5 M nBuLi in *n*-Hexan (12.6 mL, 31.5 mmol) versetzt, weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer heißen Suspension von NdCl<sub>3</sub> (1.97 g, 7.86 mmol) in THF (50 mL) gegeben. Man röhrt 16 h bei Raumtemperatur, filtriert, engt auf ungefähr 30 mL ein und versetzt mit Diethylether. Nach Abfiltrieren von LiCl kristallisiert bei –30 °C violette Kristalle (5.22 g, 67%). Schmp. 212 °C; C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>Li<sub>8</sub>NdO<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (984.52): C 48.80, H 6.55, N 11.38, gef.: C 48.88, H 6.57, N 10.31; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): δ = –0.02 (s, 3 H), 0.13 (s, 2 H), 1.78 (m, 4 H), 3.63 (m, 4 H), 4.75 (s, 6 H), 4.83 (s, 1 H), 5.61 (s, 1 H), 10.90 (s, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz): δ = 12.8, 20.7, 26.3, 68.1, 115.6, 122.7, 125.4, 147.1, 148.6; <sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz): δ = –10.6, –18.1; IR (Nujol): ν (cm<sup>–1</sup>) = 1595 vs und 1530 s (arom. C=C), 1332 s, 1294 vs, 1243 vs (MeSi), 1178 vs, 1026 vs, 990 vs (SiOSi), 883 vs, 838 s, 792 vs (SiMe<sub>2</sub>), 728 s, 674 m, 575 s, 428 m.

**2–4:** **1** (985 mg, 1 mmol) und [(cod)RhCl]<sub>2</sub> (247 mg, 0.5 mmol), [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (194 mg, 0.5 mmol) bzw. [(cod)PdMeCl]<sup>[14]</sup> (265 mg, 1 mmol) werden in 60 mL *n*-Hexan suspendiert und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Rückstand mehrmals mit *n*-Hexan/Diethylether gewaschen und die vereinigten Filtrate auf etwa 15 mL eingeengt. Man erhält nach Kristallisieren bei –30 °C 595 mg **2** (57%, gelbe Kristalle), 424 mg **3** (44%, gelbe Kristalle) bzw. 431 mg **4** (42%, hellgelbes Pulver).

**2:** Schmp. 150 °C; C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>NdO<sub>2</sub>RhSi<sub>4</sub> (1044.46) · 0.5 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: C 46.64, H 6.06, N 10.36, gef.: C 46.87, H 5.97, N 10.32; IR (Nujol): ν (cm<sup>–1</sup>) = 1604 vs, 1545 m und 1533 m (arom. C=C), 1410 s, 1395 s, 1331 m, 1315 m, 1295 s, 1286 s, 1249 s (MeSi), 1171 s, 1054 s, 1016 m, 995 s, br. (SiOSi), 966 m, 887 s, 877 s, 847 m, 839 m, 807 s (SiMe<sub>2</sub>), 784 s, 774 s, 726 m, 675 w, 630 w, 624 w, 588 m, 581 m, 565 w, 529 w; μ<sub>eff</sub> = 4.38 μ<sub>B</sub>.

**3:** Schmp. 171 °C; C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>NdO<sub>2</sub>RhSi<sub>4</sub> (964.33) · 0.5 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>: C 44.11, H 5.90, N 11.12, gef.: C 43.95, H 5.82, N 11.00; IR (Nujol): ν (cm<sup>–1</sup>) = 1607 vs und 1530 m (arom. C=C), 1418 s, 1324 s, 1289 s, 1251 s (MeSi), 1216 m, 1180 s, 1160 m, 1123 w, 1023 vs, 1006 vs (SiOSi), 965 s, 879 s, 858 m, 845 m, 794 vs (SiMe<sub>2</sub>), 726 s, 678 w, 651 w, 617 w, 599 m, 587 s, 555 w, 528 w, 434 m; μ<sub>eff</sub> = 4.33 μ<sub>B</sub>.

**4:** Schmp. >280 °C; C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>N<sub>8</sub>NdO<sub>3</sub>PdSi<sub>4</sub> (1026.93): C 43.28, H 5.79, N 10.91, gef.: C 43.05, H 5.88, N 10.72; IR (Nujol): ν (cm<sup>–1</sup>) = 1604 vs, 1546 w und 1531 w (arom. C=C), 1328 m, 1291

m, 1250 s (MeSi), 1177 m, 1026 s, br. (SiOSi), 970 m, 880 s, 847 m, 786 s (SiMe<sub>2</sub>), 725 m, 581 w, 443 w;  $\mu_{\text{eff}} = 4.46 \mu_B$ .

Eingegangen am 12. Dezember 1997 [Z11258]

**Stichwörter:** Lanthanoide • Metall-Metall-Wechselwirkungen • N-Liganden • Palladium • Rhodium

- [1] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41–107.
- [2] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1049–1067.
- [3] Kombinationen von Lanthanoïden und Metallen der 9. und 10. Gruppe sind selten. Beispiele für nichtdistale heterozweikernige Komplexe: a) L. F. Lindoy, H. C. Lip, H. W. Louie, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 778–780; b) C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 915–917; c) D. J. Schwartz, G. E. Ball, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6027–6040.
- [4] a) M. Oberthür, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1087–1091; b) M. Oberthür, G. Hillebrand, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 789–794.
- [5] Kristallstrukturanalysen von **2–4**: Allgemeines: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinstes-Quadrat-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELXL-93), graphische Darstellung: Schakal-92. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100884“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). – **2**:  $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ , gelbe Prismen, Raumgruppe  $P2_1/c$ , monoklin,  $a = 13.146(3)$ ,  $b = 11.787(2)$ ,  $c = 32.939(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.80(3)^\circ$ ,  $V = 5103.5(18) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.378 \text{ g cm}^{-3}$ , 6056 gemessene, 3601 symmetriuneunabhängige Reflexe, davon 2726 beobachtet ( $I \geq 2\sigma I$ ),  $R = 0.052$ ,  $wR^2$  (alle Daten) = 0.149, 511 Parameter. – **3**:  $0.5 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$ , gelbe Prismen, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , triklin,  $a = 11.664(2)$ ,  $b = 11.712(2)$ ,  $c = 23.150(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.44(3)$ ,  $\beta = 95.09(3)$ ,  $\gamma = 115.65(3)^\circ$ ,  $V = 2789.5(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.353 \text{ g cm}^{-3}$ , 8185 gemessene, 8185 symmetriuneunabhängige Reflexe, davon 6799 beobachtet ( $I \geq 2\sigma I$ ),  $R = 0.048$ ,  $wR^2$  (alle Daten) = 0.141, 539 Parameter. – **4**:  $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$ , hellgelbe Plättchen, Raumgruppe  $P2_1/c$ , monoklin,  $a = 13.744(3)$ ,  $b = 12.948(3)$ ,  $c = 30.208(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.96(3)^\circ$ ,  $V = 5373(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.323 \text{ g cm}^{-3}$ , 10379 gemessene, 5528 symmetriuneunabhängige Reflexe, davon 4229 beobachtet ( $I \geq 2\sigma I$ ),  $R = 0.049$ ,  $wR^2$  (alle Daten) = 0.154, 509 Parameter.
- [6] Die maximalen Auslenkungen betragen für **2** 0.07, für **3** 0.15 und für **4** 0.06  $\text{\AA}$ .
- [7] Die negative Ladung der Aminopyridinato-Liganden ist nicht am Amido-Stickstoffatom lokalisiert.
- [8] Die magnetischen Momente wurden nach Evans bestimmt: a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; b) J. L. Deutsch, S. M. Poling, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 167–168; c) J. Lölicher, R. Scheffold, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 646–647.
- [9] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [10] Der Winkel zwischen den Vektoren parallel zum kürzesten Metall-Metall-Abstand und orthogonal zur Koordinationsebene des Rhodiumzentrums beträgt in **2**  $50.6^\circ$  und in **3**  $26.9^\circ$ .
- [11] Eine Nd-Rh-Einfachbindung im Sinne einer  $\sigma$ -Bindung ist hierbei nicht anzunehmen. Vorstellbar wäre eine Wechselwirkung des orthogonal zur Koordinationsebene ausgerichteten  $d_{z^2}$ -Orbitals mit dem Neodymatom.
- [12] Metall-Metall-Abstände für unverbrückte Einfachbindungen sind für die Kombinationen Ln-M (M = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) unseres Wissens nicht beschrieben. Der Lu-Ru-Abstand in  $[\text{Cp}_2(\text{thf})\text{LuRuCp}(\text{CO})_2]$  beträgt  $2.955(2) \text{ \AA}$ : I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboinikov, E. B. Chuklanova, N. I. Kirillova, A. K. Shestakova, I. N. Parshina, A. I. Gusev, G. K.-I. Magomedov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3156–3166. Der kürzeste Metall-Metall-Abstand in verbrückten Systemen wurde bei  $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_3)\text{Pt}(\text{dippe})]^{[3c]}$  festgestellt und beträgt  $3.388(9) \text{ \AA}$ .  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ , dippe =  $(i\text{Pr})_2\text{P}(\text{CM}_2)_2\text{P}(i\text{Pr})_2$ .
- [13] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539; b) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587; c) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643–654.
- [14] R. E. Rükle, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769–5778.
- [15] A. Spannenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 824–827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 832–835.
- [16] a) H. Sasai, T. Arai, Y. Satow, K. N. Houk, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194–6198; b) T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1369–1372.

## Selbstorganisation von zehn kleinen molekularen Komponenten zu nanometergroßen makrotricyclischen Komplexen\*\*

Makoto Fujita,\* Shu-Yan Yu, Takahiro Kusukawa, Hidenori Funaki, Katsuyuki Ogura und Kentaro Yamaguchi

Übergangsmetallzentren mit bestimmten Koordinationsgeometrien sind oft für das rationale Design und die Gestaltung hochgeordneter supramolekulärer Strukturen eingesetzt worden.<sup>[1]</sup> Wir haben gezeigt, daß die einfache Kombination der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie von Palladium ( $90^\circ$ -Bindungswinkel) mit verbrückenden Liganden auf Pyridinbasis durch Selbstorganisation quantitativ zu diskreten, organischen Gerüststrukturen<sup>[2]</sup> wie „molekularen Quadraten“<sup>[3, 4]</sup> oder adamantanartigen Käfigen führt.<sup>[5]</sup> Hier berichten wir über die effiziente Selbstorganisation von zehn kleinen Komponenten zu nanometergroßen Makrotricyclen: Bei der Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$  **1** mit dem Tripyridylmethan **2**<sup>[6]</sup> bildet sich sofort durch Selbstorganisation der nanometergroße, makrotricyclische Komplex **3**, bei dem vier Liganden durch sechs Metallionen zusammengehalten werden (Schema 1). In einem ähnlichen Selbstorganisationspro-

[\*] Prof. Dr. M. Fujita,<sup>[+]</sup> Dr. S.-Y. Yu, Dr. T. Kusukawa  
Coordination Chemistry Laboratories, Institute for Molecular Science  
Myodaiji, Okazaki 444-8585 (Japan)

Fax: (+81) 564-55-5245  
E-mail: mfujita@ims.ac.jp

H. Funaki, Prof. Dr. K. Ogura  
Department of Applied Chemistry  
Faculty of Engineering, Chiba University  
Yayoicho, Inageku, Chiba 263 (Japan)

Prof. Dr. K. Yamaguchi<sup>[++]</sup>  
Chemical Analysis Center, Chiba University  
Yayoicho, Inageku, Chiba 263 (Japan)  
Fax: (+81) 43-290-3813  
E-mail: yamaguchi@crystal.cac.chiba-u.ac.jp

[+] Prof. Fujita ist auch bei der Japan Science and Technology Corporation (JST) tätig und betreut das Core-Research-for-Evolutional-Science-and-Technology (CREST)-Projekt der JST am Institute for Molecular Science.

[+++] Kristallstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das CREST-Projekt der JST unterstützt. S.-Y.Y. dankt der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft für ein Postdoktorandenstipendium.