

Kinetische und thermodynamische Kontrolle bei der Selbstorganisation: sequentielle Bildung linearer und ringförmiger Helicate

Bernold Hasenknopf, Jean-Marie Lehn,*
Nedjia Boumediene, Emmanuelle Leize und
Alain Van Dorsselaer

In den letzten Jahren ist die Selbstorganisation mehrkerniger Metall-Koordinationsverbindungen intensiv untersucht worden, besonders die von Komplexen mit einer helicalen Anordnung von Ligandensträngen.^[1–3] Zwar weisen die meisten dieser Helicate lineare Achsen auf, aber auch über ringförmige helicale Architekturen wurde berichtet.^[4–6] So haben wir die Selbstorganisation von Ringhelicates beschrieben, die auf der oktaedrischen Koordination dreier Tris(bipyridin)-Liganden wie **L** (siehe Abb. 1) mit Eisen(II)-Ionen basierten.^[4, 5] Zuvor wurde entdeckt, daß **L** mit Nickel(II)-Ionen einen Komplex mit einer Dreifachhelixstruktur bildet.^[7] Derselbe Ligand führt somit mit zwei Metallionen, die dieselbe Koordinationsgeometrie bevorzugen, zu zwei verschiedenen Architekturen. Angeregt durch diese faszinierenden Ergebnisse entschieden wir uns, den Selbstorganisationsprozeß genauer zu verfolgen, um die strukturellen, mechanistischen und physikochemischen Faktoren zu verstehen, die dabei eine Rolle spielen könnten.

Bei der Selbstorganisation synthetischer und auch biologischer Systeme wird in der Regel das thermodynamisch stabilste Produkt gebildet (was schließlich zu reversiblen Gleichgewichtsbedingungen führen sollte); Produkte können aber auch kinetisch kontrolliert entstehen, falls die Energiehyperfläche lokale Minima hat, in denen das System „gefangen“ wird. Tatsächlich ist die Selbstorganisation^[1] ein offensichtlich zeitabhängiger Prozeß und kann daher kinetischer Kontrolle unterliegen.

Eine äquimolare Mischung des Liganden **L** (Abb. 1) mit FeCl_2 in Ethylenglykol wurde bei einer Konzentration von 10^{-3} M 50 min auf 170°C erhitzt. Bei Zugabe einer wäßrigen NH_4PF_6 -Lösung fiel ein roter Feststoff aus, der durch Zentrifugieren abgetrennt wurde. Der DC-Analyse zufolge lag neben einer sehr geringen Menge an $[5]^2\text{cH}$ ^[8] eine weniger polare Verbindung vor; sie wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether gereinigt und analysiert. Ihr UV/Vis-Spektrum enthält eine Bande bei 517 nm, charakteristisch für die Metal \rightarrow Ligand-Charge-Transfer-Bande eines $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]$ -artigen Komplexes.^[9] Das ^1H -NMR-

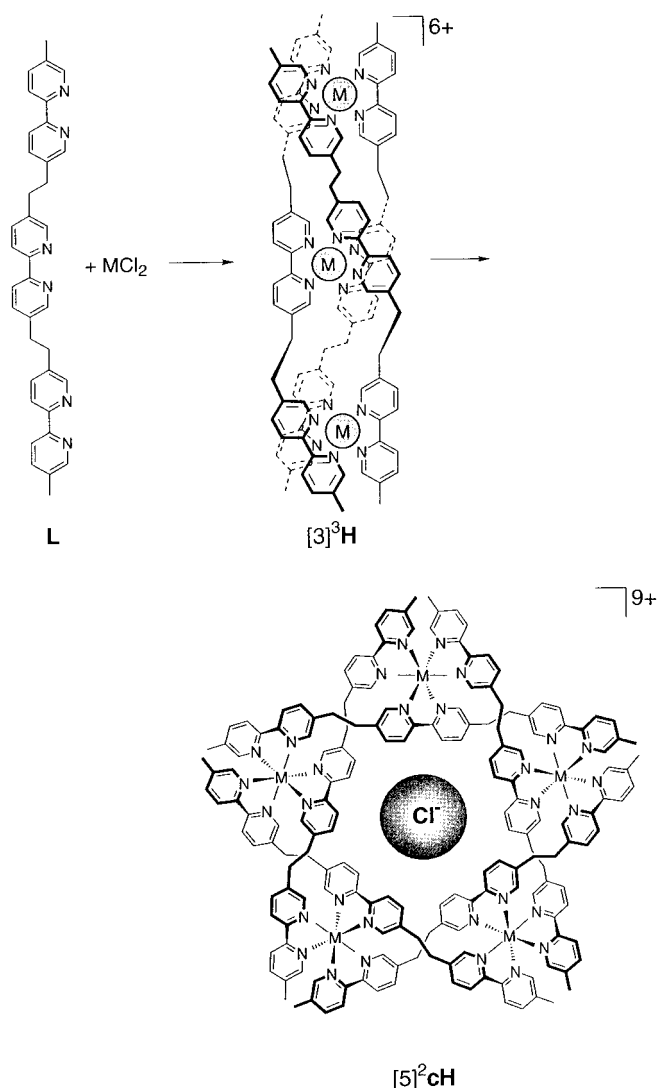


Abb. 1. Zeitliche Abfolge der Selbstorganisationsprozesse, die zunächst zur Dreifachhelix $[3]^3\text{H}$ und dann zur ringförmigen Doppelhelix $[5]^2\text{cH}$ führen, unter kinetischer bzw. thermodynamischer Kontrolle (dies entspricht nicht unbedingt dem tatsächlichen Mechanismus). $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$ oder Ni^{II} .

Spektrum weist zwei Singulets auf (mit der relativen Intensität 2:1, da in dem einen Signal zwei Singulets überlagert sind) und sechs Dubletts im Bereich der Arensignale. Demnach sind alle Liganden im Komplex äquivalent, und durch die zentrale C(2)-C(2')-Bindung geht eine Symmetrieachse. Die Signale für die CH_2CH_2 -Brücken sind zwei AA'BB'-Multipletts bei $\delta = 2.1$ und 3.4. Elektrospray(ES)-Massenspektren deuten auf einen $[\text{Fe}_3\text{L}_3](\text{PF}_6)_6$ -Komplex hin; alle Signale entsprechen $[\text{Fe}_3\text{L}_3]^{6+}$ mit null bis vier PF_6^- -Anionen. Die Elementaranalyse stimmt ebenfalls mit der Zusammensetzung $[\text{Fe}_3\text{L}_3](\text{PF}_6)_6$ überein.

Die durch Röntgenbeugung eines Einkristalls dieses Komplexes ermittelten Zellparameter waren mit den für $[3]^3\text{H}\cdot\text{Ni}^{\text{II}}$ ^[7] beschriebenen identisch; die Struktur des Komplexes wurde daher nicht bestimmt. Man kann schließen, daß der erhaltene Komplex das Eisen(II)-Dreifachhelicat $[3]^3\text{H}$ ist, das zum entsprechenden Nickel(II)-Helicat isostrukturell ist.^[7] Somit liefert die Selbstorganisation des Liganden **L** mit FeCl_2

[*] Prof. J.-M. Lehn

Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
ISIS, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+ 33) 3-88411020
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr

Dr. B. Hasenknopf
Université Pierre et Marie Curie
Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires
Casier 42, 4 place Jussieu, F-75252 Paris cedex 05 (Frankreich)

N. Boumediene, Dr. E. Leize, Prof. A. Van Dorsselaer
Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-Organique
Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

das Dreifachhelicat $[3]^3\text{H}$ nach einer relativ kurzen Reaktionszeit, während das ringförmige Helicat $[5]^2\text{cH}$ erst nach längerem Erhitzen erhalten wird.^[4] Wir beschließen daher, die Zeitabhängigkeit des Reaktionsverlaufs zu studieren.

Eine äquimolare Mischung des Liganden **L** mit FeCl_2 in Ethylenglykol ($c = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) wurde auf 170°C erhitzt. In regelmäßigen Abständen wurde eine Probe der Lösung zu einer wässrigen NH_4PF_6 -Lösung gegeben, der entstandene rote Niederschlag wurde isoliert und ^1H -NMR-spektroskopisch und ES-massenspektrometrisch analysiert. Abb. 2 zeigt die Entwicklung des Bereichs der Arensignale des ^1H -NMR-Spektrums. Die Bildung von $[3]^3\text{H}$ ist schon nach 1 min abgeschlossen. Anschließend erscheinen die Signale von $[5]^2\text{cH}$ sowie Signale für Intermediate in geringen Konzentrationen. Nach etwa 24 h sind alle Komplexe zu $[5]^2\text{cH}$ umgewandelt worden. Dieses Experiment zeigt klar eine zeitliche Abfolge von Selbstorganisationsprozessen. Das anfangs entstandene dreikernige $[3]^3\text{H}$ zerfällt, zumindest zum Teil, um den Aufbau des fünfkernigen $[5]^2\text{cH}$ zu ermöglichen.

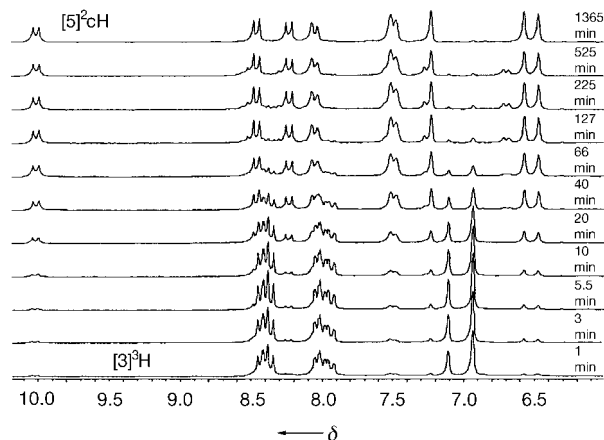


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren lassen die Bildung von $[3]^3\text{H}\text{-Fe}^{\text{II}}$ und seine Umwandlung zu $[5]^2\text{cH}\text{-Fe}^{\text{II}}$ erkennen. Näheres siehe Text.

Die Proben wurden auch ES-massenspektrometrisch analysiert. Das erste Spektrum enthält ausschließlich Signale für das Dreifachhelicat $[3]^3\text{H}$ und das letzte für das ringförmige Helicat $[5]^2\text{cH}$ (Abb. 3); in den übrigen Spektren sind Signale beider Spezies enthalten. Die relativen Intensitäten der Signale sind mit den NMR-spektroskopisch ermittelten Mengen in Einklang. Die anderen Spezies, die in den NMR-Spektren nachgewiesen werden, sind den Massenspektren nach Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Fe}_5\text{L}_5]^{10+}$ und $[\text{Fe}_5\text{L}_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{10+}$. Sie sind wahrscheinlich nicht cyclisch auf-

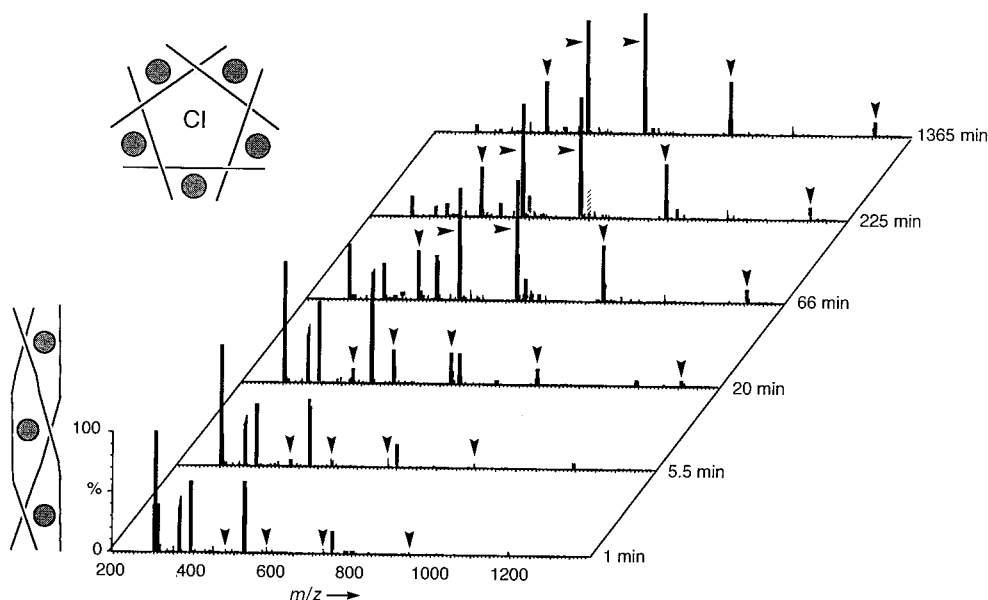


Abb. 3. ES-Massenspektren, die den in Abbildung 2 gezeigten NMR-Spektren entsprechen. Die Peaks für $[5]^2\text{cH}\text{-Fe}^{\text{II}}$ sind durch Pfeilspitzen gekennzeichnet.

gebaut: Das ^1H -NMR-Spektrum enthält kein Signal bei $\delta = 9.0$, wie es für das Spektrum von $[5]^2\text{cH}$ nach Dechlorierung durch Behandlung mit einem Silbersalz charakteristisch ist.

Das Selbstorganisations-Experiment wurde bei unterschiedlichen Konzentrationen wiederholt und die Proben durch ES-MS analysiert. Bei 10^{-3} M dauerte die Bildung des Dreifachhelicates $[3]^3\text{H}$ etwa 25 min; es setzte sich langsam zu $[5]^2\text{cH}$ um, aber diese Umwandlung war nach 22 h noch nicht abgeschlossen. Bei einer Konzentration von 10^{-2} M erreichte die Reaktion $[3]^3\text{H} \rightarrow [5]^2\text{cH}$ schon nach 60 min 80 % Umsatz und war dem NMR-Spektrum zufolge nach 9 h abgeschlossen. In den ES-Massenspektren gab es nach 22 h keine Hinweise mehr auf $[3]^3\text{H}$. Die Geschwindigkeit der Selbstorganisation von $[3]^3\text{H}$ und $[5]^2\text{cH}$ steigt demnach mit der Konzentration, wie für einen Mehrkomponentenprozeß zu erwarten ist. Eine detailliertere Untersuchung des Geschwindigkeitsgesetzes könnte Informationen über den Mechanismus der Komplexbildung liefern.

Unsere Ergebnisse weisen darauf hin, daß das Dreifachhelicat ein kinetisch kontrolliert gebildetes Produkt ist, das reversibel aus den Komponenten entsteht und sich schrittweise in das thermodynamisch stabilere Produkt $[5]^2\text{cH}$ umwandelt. Die höhere Stabilität von $[5]^2\text{cH}$ könnte mehreren Faktoren zuzuschreiben sein, etwa Spannung im gebundenen Liganden und/oder an den Koordinationszentren sowie elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem eingebauten Chloridion. Während diese Enthalpiebeiträge die Bildung des fünfkernigen Komplexes begünstigen können, sollte er andererseits entropisch ungünstiger sein als der dreikernige.

Da die Fe^{II} -Ionen anfangs dasselbe Dreifachhelicat bilden wie Ni^{II} , sollte es im Prinzip möglich sein, die fünfkernige Ringarchitektur mit Nickel(II) wie mit Eisen(II) zu erhalten. Um die Umwandlung $[3]^3\text{H} \rightarrow [5]^2\text{cH}$ zu ermöglichen, suchten wir nach einem Weg, die Dissoziation vom Metallzentrum zu beschleunigen. Es ist bekannt, daß bei pH-Erniedrigung durch Protonierung des Bipyridin-Stickstoffatoms die De-

komplexierungsgeschwindigkeit erhöht wird.^[10, 11] Daher erhitzen wir eine äquimolare Mischung aus NiCl_2 und **L** in Ethylenglykol in Gegenwart von HCl auf 190°C . Nach der anfänglichen Bildung von $[\text{3}^3\text{H-Ni}^{\text{II}}]$ ließen ES-Massenspektren Signale für das Ringhelicat $[\text{5}^2\text{cH-Ni}^{\text{II}}]$ erkennen, das wie $[\text{5}^2\text{cH-Fe}^{\text{II}}]$ ein Chloridion enthält. Man kann daher vermuten, daß beide Komplexe eine analoge Struktur haben. Nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen wurde eine 2:1-Mischung aus $[\text{5}^2\text{cH-Ni}^{\text{II}}]$ und $[\text{3}^3\text{H-Ni}^{\text{II}}]$ erhalten, wie durch ES-MS bestimmt wurde. Eine weitere Umwandlung konnte wegen der langsamen Zersetzung des Liganden bei den hohen Reaktionstemperaturen nicht nachgewiesen werden.

Wir haben hiermit gezeigt, daß beide Architekturen, $[\text{3}^3\text{H}]$ und $[\text{5}^2\text{cH}]$, sowohl mit Eisen(II)- als auch Nickel(II)-Ionen erhalten werden können. Zuerst wird das Dreifachhelicat gebildet, reversibel und unter kinetischer Kontrolle. Es zersetzt sich anschließend, und schrittweise bildet sich das Ringhelicat. Obwohl $[\text{3}^3\text{H}]$ und $[\text{5}^2\text{cH}]$ nacheinander gebildet werden, muß das Dreifachhelicat nicht notwendigerweise ein Zwischenprodukt auf dem Weg von FeCl_2 und **L** zu $[\text{5}^2\text{cH}]$ sein.^[12] Erste kinetische Studien ergaben, daß die Konzentration von $[\text{3}^3\text{H-Fe}^{\text{II}}]$ doppelt exponentiell abnimmt. Dies deutet darauf hin, daß möglicherweise mehr als ein mechanistischer Pfad von $[\text{3}^3\text{H}]$ zu $[\text{5}^2\text{cH}]$ führt.

Bei der Selbstorganisation komplexer Architekturen kann sicherlich eine Reihe von Produkten unter kinetischer Kontrolle gebildet werden, bevor eines oder mehrere thermodynamisch stabilere Produkte entstehen. Selbstorganisationsprozesse finden auf Energiehyperflächen mit globalen und lokalen Minima statt, die den thermodynamisch bzw. kinetisch kontrolliert gebildeten Produkten entsprechen. Abhängig von der Höhe der Energiebarrieren kann ein Prozeß kinetische und/oder thermodynamische Kontrolle aufweisen. Wegen der langsamen Umwandlung können in dem hier besprochenen System sowohl die kinetisch als auch die thermodynamisch kontrolliert gebildeten Produkte direkt beobachtet werden. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die mechanistischen Pfade und die Faktoren aufzuklären, die diese Selbstorganisationsprozesse beeinflussen. Schließlich ist das Vorhandensein der kinetischen Kontrolle richtungsweisend für weiterführende Studien zur Rolle von Nichtgleichgewichtsbedingungen in Selbstorganisationsprozessen.^[13]

Eingegangen am 1. Juli 1998 [Z12084]

Stichwörter: Helicale Strukturen • Metallkomplexe • N-Liganden • Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9.
- [2] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005.
- [3] A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 15.
- [4] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1838.
- [5] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10956.
- [6] O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 289; C. Provent, S. Hewage,

- G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1287.
- [7] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 703.
- [8] $[\text{n}]^m\text{H}$ wird als Abkürzung für Helicate (**H**) und ringförmige Helicate (**cH**) verwendet. $[\text{n}]$ ist die Zahl der Metallionen und m die Helizität ($m = 2$ bei einer Doppelhelix, $m = 3$ bei einer Dreifachhelix).
- [9] F. W. Cagle, Jr., G. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1860.
- [10] J. H. Baxendale, P. George, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, 46, 736.
- [11] F. Basolo, J. C. Hayes, H. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5102.
- [12] Interessant ist eine neuere Studie über die Umwandlung von Glucan-Polymeren zwischen linearen Dreifachhelix- und makrocyclischen Formen: T. M. McIntire, D. A. Brant, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6909.
- [13] *Self-Organization. The Emergence of Order* (Hrsg.: F. E. Yates), Plenum, New York, **1987**.

Ein μ -1,1,1,3,3,3-verbrückendes Azidion in einem trigonalen Prisma aus Silberzentren**

Guo-Cong Guo und Thomas C. W. Mak*

Professor George A. Jeffrey zum 83. Geburtstag gewidmet

Azidverbindungen sind seit mehr als einem Jahrhundert bekannt und auch heute noch sehr interessant.^[1] In den letzten zehn Jahren sind hauptsächlich aus drei Gründen beachtliche Fortschritte in der Azidforschung gemacht worden: 1) Kovalente anorganische Azide sind potentiell bessere Explosivstoffe als Bleiazide, die in Zündern verwendet werden.^[2] 2) Der verbrückende μ -Azidoligand ist zweifellos einer der am vielseitigsten verwendbaren Liganden zur Herstellung neuartiger Materialien mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften, so daß sowohl bei Komplexverbindungen als auch bei polymeren ein-, zwei- und dreidimensionalen Verbindungen die Korrelation von magnetischen und strukturellen Eigenschaften untersucht wurde.^[3] 3) Azidokomplexe können in der präparativen Materialchemie als Vorstufen verwendet werden, die als Quellen für Stickstoffatome dienen.^[4] Nach unseren Untersuchungen der bindenden Wechselwirkungen zwischen Silber(I)-Ionen und Acetylendiid-Ionen C_2^{2-} ^[5] haben wir uns dem isoelektronischen Cyanidion CN^- ^[6] sowie dem Azidion N_3^- zugewandt, da diese ebenso wie N_2 in vergleichenden Bindungsstudien mit dem FeMo-Cofaktor von Nitrogenase eingehend untersucht wurden.^[7]

Zu den bekannten Koordinationsweisen von Azidoliganden in Übergangsmetallkomplexen zählten bisher terminal einfach und verbrückend zwei- (μ -1,1; μ -1,3), drei- (μ -1,1,1; μ -1,1,3) sowie vierfach koordinierend (μ -1,1,3,3; μ -1,1,1,3).^[8]

[*] Prof. T. C. W. Mak, G.-C. Guo
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong
Shatin, New Territories, Hong Kong (China)
Fax: (+86)852-260-35057
E-mail: tcwmak@cuhk.edu.hk

[**] Diese Arbeit wurde vom Hong Kong Research Grants Council (Earmarked Grant CUHK 4179/97P) und von der Chinese University of Hong Kong (Direkt Grant A/C2060129) unterstützt.