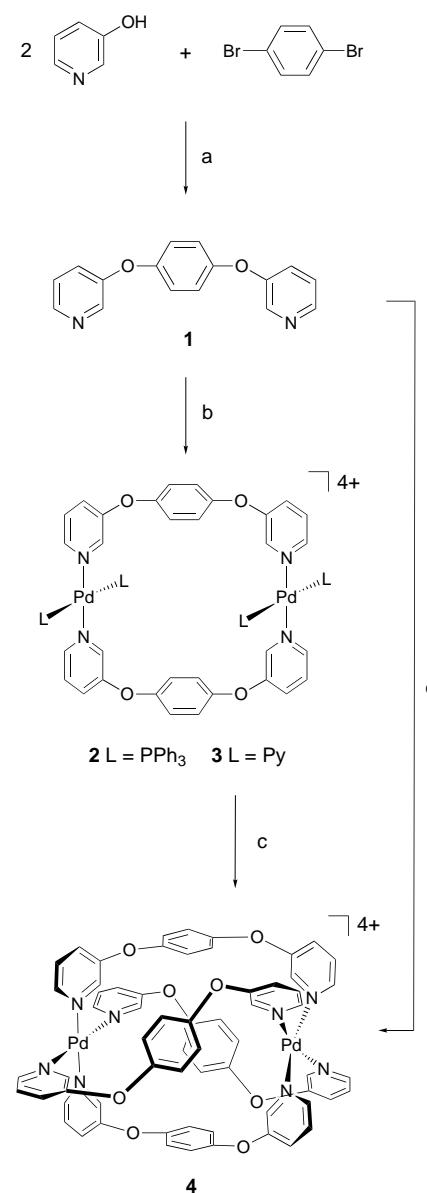


Das erste koordinativ gesättigte, viersträngige Helicat und seine Einschlußverbindung mit einem Hexafluorophosphat^{**}

David A. McMorran* und Peter J. Steel*

In den letzten Jahren wurde intensiv daran gearbeitet,^[1] die Selbstorganisation diskreter supramolekularer Spezies mit Metallionen zu steuern. Dabei interessierte man sich besonders für Helicate,^[2, 3] zum Teil, weil sich diese möglicherweise als molekulare Werkzeuge eignen.^[2] Ein-, zwei- und drei-strängige Helicate sind zwar gut untersucht,^[2, 4] doch wurde unseres Wissens nur in einem Fall über viersträngige Helicate berichtet; dabei handelt es sich um fünfkernige Metallkomplexe mit fünfzähnigen Liganden.^[5] Bei diesen Komplexen liegen Metall-Metall-Bindungen vor; die oktaedrische Koordinationssphäre wird durch weitere terminale Liganden vervollständigt, so daß man diese Komplexe als koordinativ ungesättigte Helicate klassifizieren kann.^[2] Piguet et al.^[2] sagten voraus, daß die Synthese eines koordinativ gesättigten, viersträngigen Helicats mit einer Kombination aus quadratisch-planaren Metallzentren und oligoeinzähnigen Brückenliganden gelingen könnte. Wir berichten hier über die erfolgreiche Verwirklichung dieser herausfordernden Prognose und beschreiben die Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines viersträngigen Helicats mit einem eingeschlossenen PF_6^- -Ion.

Wir berichteten früher, daß die Umsetzung von 1,4-Bis(2-pyridyloxy)benzol mit Silbernitrat zur Selbstorganisation eines M_2L_2 -Dimetalloparacycophans mit enger π - π -Stapelung der zentralen Benzolringe führt.^[6] Wird dagegen der zentrale *p*-Phenylenring durch eine 2,7-Naphthyleneinheit als Spacer ersetzt, erhält man eine molekulare Schachtel.^[7] Wir wollten die Topologie des Liganden so verändern, daß metallosupramolekulare Verbindungen mit größerem Hohlraum resultieren, und begannen, die Koordinationschemie von 3-Pyridylanalogen zu untersuchen. Hierzu wurde der Ligand 1,4-Bis(3-pyridyloxy)benzol **1** durch Umsetzung von 3-Hydroxypyridin mit 1,4-Dibrombenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferbronze synthetisiert (Schema 1).^[8] Die Reaktionen von **1** mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ oder mit $[\text{PdI}_2(\text{py})_2]$ (py = Pyridin) in Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat lieferten dimere Komplexe, denen wir auf der Grundlage von Elementaranalysen, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und FAB-Massenspektren (siehe *Experimentelles*) die Strukturen **2** bzw. **3** zuschreiben. Ließ man in Gegenwart von NH_4PF_6 Diethylether in eine Lösung von **3** in Acetonitril eindiffundieren, fand eine Reorganisation zur M_2L_2 -Verbindung **4** statt, die sich aus der Lösung als Tetrakis(hexafluorophosphat) in Form eines Bis(acetonitril)solvats abschied. Die Ausbeute an dieser Verbindung konnte auf 70% erhöht



Schema 1. Synthese von **1**–**4**. a) K_2CO_3 , Cu^0 , Dimethylacetamid, erhitzen; b) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, AgOTf , CH_2Cl_2 , **3**: $[\text{PdI}_2(\text{py})_2]$, AgOTf , Aceton, NH_4PF_6 ; c) $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$; d) 0.5 Äquiv. $[\text{PdI}_2(\text{py})_2]$, AgOTf , MeCN , NH_4PF_6 . OTf^- = Trifluormethansulfonat (Triflat).

werden, wenn Ligand und Metall im erforderlichen 2:1-Verhältnis eingesetzt wurden.

Zur zweifelsfreien Aufklärung der Struktur von **4** wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt.^[9] Die Substanz kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei die asymmetrische Einheit ein vollständiges M_2L_2 -Käfighelicat enthält. Jedes Palladiumatom ist quadratisch-planar an die vier Brückenliganden koordiniert, und im Inneren liegt ein nicht fehlgeordnetes PF_6^- -Ion vor (Abb. 1). An der Außenseite des Käfigs befinden sich drei weitere PF_6^- -Ionen (von denen zwei fehlgeordnet sind) und zwei Acetonitrilmoleküle (nicht gezeigt). Die Größe des Käfigs wird durch den Pd-Pd-Abstand (8.8402(8) Å) und durch den Abstand der Zentren der cofacialen Benzolringe (8.849(7) und 8.925(7) Å) bestimmt.

[*] Dr. D. A. McMorran, Dr. P. J. Steel

Department of Chemistry, University of Canterbury
Private Bag 4800, Christchurch (Neuseeland)
Fax: (+64) 3-364-2110
E-mail: p.steel@chem.canterbury.ac.nz

[**] Wir danken der New Zealand Foundation for Research, Science and Technology für Unterstützung durch ein Postdoktorandenstipendium für D.A.M.

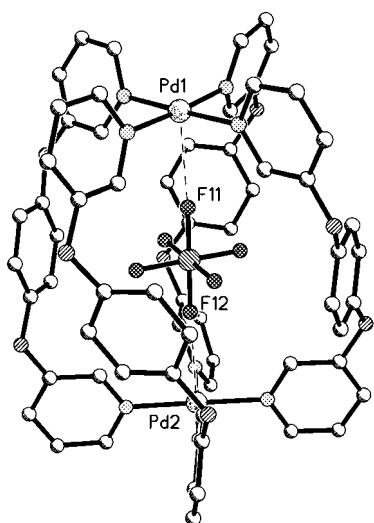


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des Helicats **4** mit dem eingeschlossenen PF_6^- -Ion. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pd-N 2.008(6)–2.032(5), P1-F 1.565(5)–1.582(5), Pd1-F11 2.789(5), Pd2-F12 2.911(5), Pd1-Pd2 8.8402(8); N-Pd-N 87.1(2)–92.5(2)/176.4(2)–179.0(2), Pd1-F11-P1 176.4(4), Pd2-F12-P1 176.3(3).

Abbildung 2 zeigt den Käfig entlang der Pd-Pd-Achse, so daß die ungefähre D_4 -Symmetrie und die helicale Anordnung der Liganden deutlich werden. Die Helixneigung wird durch den Winkel von etwa 45° definiert, um den jeder Ligand

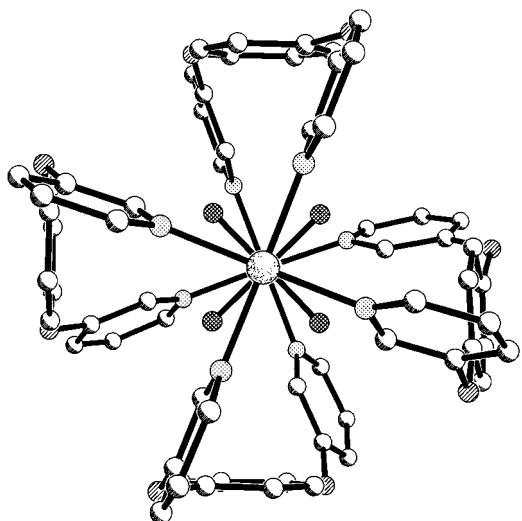


Abb. 2. Ansicht von $[(\mathbf{4})(\text{PF}_6)]^{3+}$ entlang der Pd-Pd-Helixachse.

gegenüber der Helixachse verdreht ist. Die Ebenen der Pyridinringe sind alle ungefähr senkrecht zu den Ebenen der verbindenden Benzolringe angeordnet. Nach den Definitionen von Piguet et al.^[2] kann die Käfigverbindung **4** als koordinativ gesättigtes, homotopes, viersträngiges Helicat betrachtet werden; es ist das erste Beispiel für eine solche Spezies.

Bemerkenswert ist das eingeschlossene PF_6^- -Ion. Anders als bei den vielen molekularen Wirtverbindungen, die kationische Gastmoleküle erkennen und komplexieren können, hat sich die Suche nach ähnlichen Verbindungen, die Anionen

komplexieren können, als deutlich schwieriger erwiesen.^[10] Man weiß schon lange, daß Cryptate einfache Anionen wie Halogenide^[11] oder Azid^[12] einschließen können, aber erst vor kurzem wurde gezeigt, daß sie auch auch Oxyanionen und Perfluoroanionen komplexieren können.^[13] Einige metallhaltige supramolekulare Verbindungen können als Wirt für neutrale,^[14] kationische^[15] oder anionische^[16] Gastmoleküle fungieren. Bei Dreifachhelicaten wurde zwar beschrieben, daß sie Kationen einschließen können,^[15, 17] aber es gibt nur ein Beispiel für den Einschluß eines Anions in einem Helicat, und zwar eines Chloridions in einem circularen Doppelhelicat.^[18] Somit ist die hier vorgestellte Verbindung die erste, bei der ein mehratomiges Anion von einem Helicat eingeschlossen ist und die zweite überhaupt, bei der der Einschluß eines PF_6^- -Ions röntgenstrukturanalytisch belegt wurde.^[19]

PF_6^- bildet zwar normalerweise keine koordinativen Bindungen,^[20] doch bei dem in der Käfigverbindung **4** eingeschlossenen Anion bestehen schwache Wechselwirkungen mit den Palladium-Zentralatomen (Pd1-F11 = 2.789(5), Pd2–F12 = 2.911(5) \AA). Die vier anderen Fluoratome befinden sich in den Hohlräumen zwischen den Ebenen der vier Benzolringe. Erwähnenswert ist, daß dies das erste röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Beispiel für ein PF_6^- -Ion als Brückenligand zwischen zwei Metallatomen ist.^[20]

Die Struktur von **4** wird auch in Lösung beibehalten: Nach Lösen der Kristalle in DMSO erhält man ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das mit der Struktur von **4** im Kristall in Einklang ist, und vor allem ein $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum mit zwei Doublets für das PF_6^- -Ion. Das bedeutet, daß das PF_6^- -Ion auf der NMR-Zeitskala im Helicat eingeschlossen bleibt, sich aber im Hohlräum hin- und herbewegt und nicht wie im Kristall in einer Position fixiert ist. Derzeit versuchen wir herauszufinden, ob das PF_6^- -Ion durch andere Anionen ersetzt werden kann und somit zu klären, wie allgemein oder wie selektiv diese Käfigverbindung als Wirt für Anionen fungieren kann.

Experimentelles

2: $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (1 Äquiv.) und AgOTf (2 Äquiv.) wurden 30 min in Dichlormethan/Acetonitril (9/1) gerührt. Das entstandene AgCl wurde abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit mit Dichlormethan extrahiert. Diese Lösung wurde filtriert und ca. 12 h mit **1** (1 Äquiv.) gerührt. Das Lösungsmittel wurde wieder entfernt und der Rückstand in ca. 2 mL Chloroform aufgenommen; dazu wurde dann Diethylether gegeben. Der entstandene hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 84%; Schmp. 182–184 $^\circ\text{C}$ (Zers.); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{108}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4 \cdot \text{CHCl}_3$: C 52.23, H 3.41, N 2.23; gef.: C 52.99, H 3.64, N 2.65; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.52 (s, 8 H; H2, H3, H5, H6), 6.99 (m, 8 H; H4', H5'), 7.41 (m, 36 H; *m*- PPh_3 , *p*- PPh_3), 7.68 (dd, 24 H; *o*- PPh_3), 8.49 (s, 4 H; H2'), 8.88 (d, 4 H; H6'); FAB-MS: m/z 1976 [$M - 3(\text{OTf})^+$].

3: $[\text{PdI}_2(\text{py})_2]$ (1 Äquiv.) und AgOTf (2 Äquiv.) wurden 30 min in Aceton gerührt. Das entstandene AgI wurde abfiltriert und das Filtrat ca. 12 h mit **1** gerührt. Dann wurden 10 Äquiv. NH_4PF_6 zugegeben, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit ca. 2 mL Dichlormethan extrahiert. Die Lösung wurde filtriert und mit Diethylether versetzt. Der entstandene hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 85%; Schmp. > 210 $^\circ\text{C}$ (Zers.); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{F}_{24}\text{N}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 36.95, H 2.69, N 6.50; gef. C 36.51, H 2.72, N 6.73; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ = 7.00 (s, 8 H; H2, H3, H5, H6), 7.64 (t, 8 H; py-H3, py-H5), 7.77 (dd, 4 H; H5'), 7.91 (d, 4 H;

H4'), 8.09 (t, 4H; py-H4), 8.62 (s, 4H; H2'), 8.85 (d, 8H; py-H2, py-H6), 8.64 (d, 4H; H6'); FAB-MS: m/z 1493 [$M - (\text{PF}_6^-)$]⁺.

4: [PdL₂(py)₂] (1 Äquiv.) und AgOTf (2 Äquiv.) wurden 30 min in Dichlormethan/Acetonitril (9/1) gerührt. Das entstandene AgI wurde abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Diese Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde dann in Acetonitril aufgenommen und ca. 12 h mit 2 Äquiv. 1 und 10 Äquiv. NH₄PF₆ gerührt. Die Lösung wurde auf ca. 1 mL eingeengt und mit je ca. 5 mL Chloroform und Wasser versetzt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 70%; Schmp. > 250 °C (Zers.); Elementaranalyse: ber. für C₆₄H₄₈F₂₄N₈O₈P₄Pd₂ · 2H₂O: C 40.75, H 2.78, N 5.94; gef.: C 40.65, H 2.57, N 6.41. ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.93 (s, 16H; H2, H3, H5, H6), 7.85 (dd, 8H; H5'), 8.01 (d, 8H; H4'), 8.42 (s, 8H; H2'), 9.14 (d, 8H; H6'); FAB-MS: m/z 1704.8 [$M - \text{PF}_6^-$]⁺, 1559.8 [$M - 2(\text{PF}_6^-)$]⁺.

Eingegangen am 20. Mai 1998 [Z11888]

Stichwörter: Helicale Strukturen • Mehrkernkomplexe • N-Liganden • Palladium • Supramolekulare Chemie

- [1] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; M. Fujita in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 253.
- [2] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062.
- [3] Der Begriff „Helicat“ wurde von Lehn et al. eingeführt: J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [4] E. C. Constable in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 213; A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 15–19; A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63–68.
- [5] S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 57–59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 56–59.
- [6] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6902–6903.
- [7] B. J. O'Keefe, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 147–149.
- [8] D. A. McMorrin, P. J. Steel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 1132–1133.
- [9] Kristallstrukturanalyse von 4: (PF₆)₄ · 2MeCN [C₆₈H₅₄F₂₄N₁₀O₈P₄Pd₂]: $M_r = 1931.9$, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 16.8549(10)$, $b = 12.4869(6)$, $c = 35.834(2)$ Å, $\beta = 93.111(1)$ °, $V = 7530.7(7)$ Å³, $F(000) = 3856$, $\rho_{\text{ber.}}$ ($Z = 4$) = 1.704 g cm⁻³, $\mu = 0.683$ mm⁻¹, ungefähre Kristallabmessungen 0.48 × 0.27 × 0.22 mm³, $2\theta_{\text{max}} = 48$ °, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = -123$ °C, 25288 gemessene Werte (Siemens CCD-Flächendetektor), davon 11259 unabhängig, Lp- und Mehrfachscan-Absorptionskorrektur ($T_{\text{max}} = 0.864$, $T_{\text{min}} = 0.735$), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS), Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 mit allen Daten (SHELXL95), 1102 Parameter, H-Atome in berechneten Positionen (circulare Fourier-Synthese) mit der Konformation der MeCN-Methyl-H-Atome, GOF = 0.964, wR (alle Daten) = 0.198, konventioneller R -Wert (7018 Daten mit $I > 2\sigma(I)$) = 0.065. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101615“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] P. D. Beer, D. K. Smith, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 1–96; P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71–80; F. P. Schmidchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646.
- [11] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *50*, 871–892.
- [12] B. Dietrich, J. Guilhem, J.-M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 91–104.
- [13] G. Morgan, V. McKee, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1648–1652.

- [14] Siehe z.B.: T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084–1086.
- [15] R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Städler, J. Daub, V. Schunemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2058–2062.
- [16] P. Jacopozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 613–615.
- [17] M. Albrecht, H. Rottele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1264–1268.
- [18] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [19] M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2158–2160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2068–2070.
- [20] Ein Beispiel für ein stark an Wolfram gebundenes PF₆⁻-Ion: R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2869–2886. Beispiele für schwächer an Silber koordinierte PF₆⁻-Ionen: Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 75–78; M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. Mari, A. Guitard, M. J. Olivier, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2386–2394. Beispiele für schwache Koordination an Alkalimetalle: J. M. Maud, J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, D. J. Williams, *Polyhedron* **1984**, *3*, 675–679; F. Weller, H. Borgholte, H. Stenger, S. Vogler, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1524–1530; P. D. Beer, H. Sikanyika, C. Blackburn, J. F. McAleer, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3295–3300; D. S. Glueck, A. R. Brough, P. Mountford, M. L. H. Green, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1893–1902; S. P. Watton, M. I. Davis, L. E. Pence, J. Rebek, S. J. Lippard, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 195–204. In all diesen Fällen fungiert das PF₆⁻-Ion als einzähniger Ligand, als zweizähniger Chelatligand oder als tripodaler dreizähniger Ligand; es gibt kein Beispiel für PF₆⁻ als linearer Brückenligand.

Modellierung der supramolekularen Eigenschaften von aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffen mit konvex-konkaver Topologie**

Markus Kamieth, Frank-Gerrit Klärner* und François Diederich

Professor Emanuel Vogel zum 70. Geburtstag gewidmet

In der supramolekularen und biologischen Chemie, z. B. bei der molekularen Erkennung, leisten Arene einen wichtigen Beitrag zur Bildung von Überstrukturen.^[1] Besonders die Wechselwirkungen mit anderen Arenen (π - π - oder Aren-Aren-Wechselwirkungen)^[2] und mit positiv geladenen Ionen (Kation- π -Wechselwirkungen)^[3] sind häufig und werden beim Design synthetischer Rezeptoren genutzt. Die bei den molekularen Pinzetten vom Typ 1 festgestellten Eigenschaften

[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. M. Kamieth
Institut für Organische Chemie der Universität
D-45117 Essen
Fax: (+49) 201-183-3082
E-mail: klaerner@oc1.orgchem.uni-essen.de

Prof. Dr. F. Diederich
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.