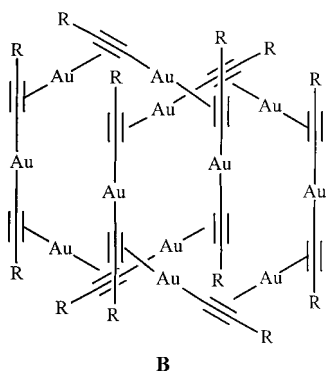
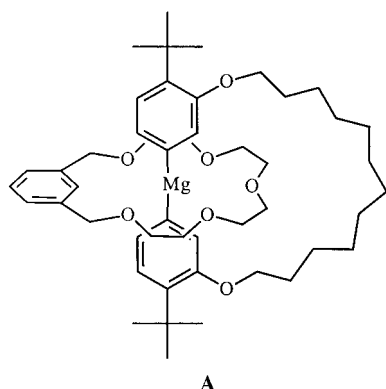


Kontrollierte Selbstorganisation von cyclischen Gold(I)-Komplexen: eine neue Klasse metallorganischer Catenane**

Christopher P. McArdle, Michael J. Irwin,
Michael C. Jennings und Richard J. Puddephatt*

Catenane, die möglicherweise in molekularen Funktionseinheiten eingesetzt werden können, wurden bereits nach mehreren Methoden hergestellt,^[1, 2] z.B. durch Templatsynthese mit Metallionen.^[3, 4] In neuerer Zeit wurden auch Synthesemethoden für Catenane mit Metallatome enthaltenden Makrocyclen entwickelt.^[5] Uns sind allerdings nur zwei Beispiele bekannt, in denen metallorganische Einheiten vorkommen: die Magnesiumverbindung **A** (nur ein Ring enthält ein Metallatom) und das Gold(I)-acetylid **B** ($R = t\text{Bu}$).^[6, 7] Aus verschiedenen Gründen ist keine dieser Synthesemethoden ohne Schwierigkeiten so zu modifizieren, daß



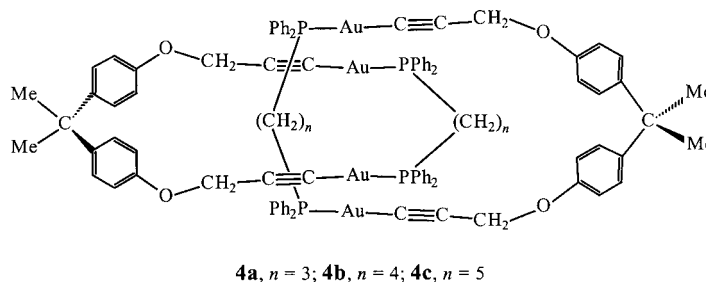
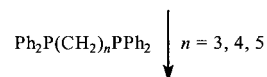
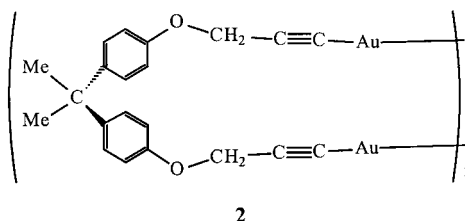
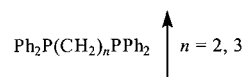
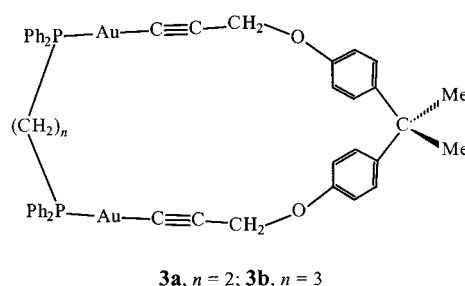
viele unterschiedliche Catenane synthetisiert werden können. Wir beschreiben nun eine Synthesemethode, bei der durch spontane Selbstorganisation bequem metallorganische Catenane mit verschiedenen großen Ringen zugänglich sind und die somit eine systematische Untersuchung solcher Verbindungen ermöglichen sollte.

[*] Prof. R. J. Puddephatt, Dr. C. P. McArdle, Dr. M. J. Irwin,
Dr. M. C. Jennings
Department of Chemistry, University of Western Ontario
London, ON N6A 5B7 (Kanada)
Fax: (+1) 519-661-3022
E-mail: pudd@uwo.ca

[**] Wir danken dem NSERC (Kanada) für die finanzielle Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können
beim Autor angefordert werden.

Über die Synthese der Digold(I)-diacetylide $[(\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CAu})_x]$ **1** mit linearen Abstandshaltern R (z.B. $R = \text{C}_6\text{H}_4$) und ihre Verwendung als Vorstufen für die Herstellung von starren stäbchenförmigen Polymeren oder cyclischen Organogoldkomplexen haben wir berichtet.^[8] Die Komplexierung von **1** mit neutralen zweizähligen Liganden, wie Diphosphanen, lieferte damals cyclische Komplexe, deren Durchmesser zur Bildung von Catenanen zu klein war.^[8] Das Digold(I)-diacetylid **2** ist länger und flexibler als **1** und kann deshalb Ringe mit größerem Durchmesser bilden. Seine Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 2-5$) führte in der Tat in guten Ausbeuten nicht nur zu makrocyclischen Komplexen (**3**), sondern auch zu [2]Catenanen (**4**), die als farblose, luftstabile, in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan lösliche Feststoffe erhalten wurden (Schema 1).^[9]

Die Größe der Ringe in **3** und **4** kann leicht über die Zahl an Methylengruppen im Diphosphanliganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ gesteuert werden. Mit wachsendem n wächst auch der Ringdurchmesser, was dazu führt, daß sich Catenane leicht durch spontane Selbstorganisation bilden können.



Schema 1. Synthese der makrocyclischen Komplexe **3a** und **3b** sowie der Catenane **4a–c**. Einzelheiten zum experimentellen Vorgehen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Während die Reaktion von **2** mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ für $n=2$ ausschließlich **3a** liefert, erhält man bei der Verwendung der Diphosphane mit vier und fünf Methylengruppen ($n=4, 5$) nur die Catenane **4b** bzw. **4c**. Der Übergang zwischen den beiden Reaktionstypen tritt für $n=3$ auf; hier entsteht ein Gemisch aus dem Makrocyclus **3b**, dem Catenan **4a** und einer unbekannten dritten Verbindung.^[10] Die langsame Kristallisation dieses Gemischs liefert **4a**, das sich in CD_2Cl_2 innerhalb einiger Tage wieder in obiges Gemisch umwandelt, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[9] Die Catenanbildung ist in diesem Fall eindeutig reversibel.

Die neuen Verbindungen wurden spektroskopisch, **3a**, **4a** und **4b** auch röntgenographisch charakterisiert.^[9, 11] Daß nur ein scharfes Signal ($\delta = 40.26$) im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3a** auftritt, deutet darauf hin, daß der Komplex isomerenrein gebildet wird. Der Ring in **3a** ist infolge der kurzen $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ -Brücke zwischen den beiden Goldatomen stark deformiert (Abbildung 1 oben). Die Packung der

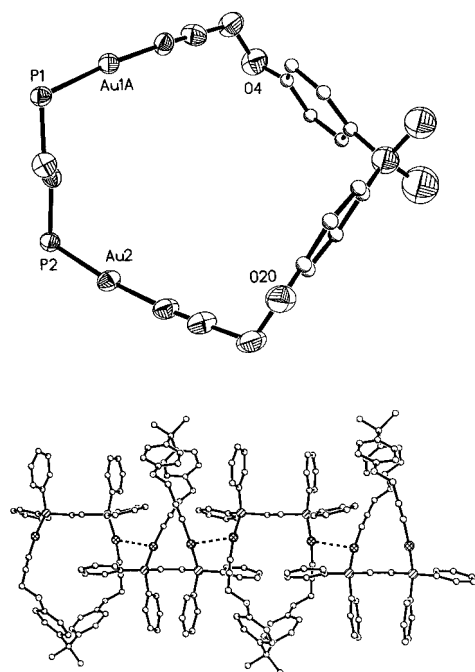


Abbildung 1. Oben: Struktur des makrocyclischen Komplexes **3a**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phenylgruppen nicht und die anderen Aryl-C-Atome verkleinert dargestellt. Unten: Ausschnitt aus der Molekülkette im Kristall von **3a**. Die beträchtlich verdrehten Ringe sind durch intermolekulare Au...Au-Bindungen verbunden.

Moleküle im Kristall ist interessant: Benachbarte Moleküle sind durch kurze Au...Au-Bindungen^[12] in einer sterisch begünstigten *anti*-Anordnung miteinander verbunden. Der intermolekulare Au...Au-Abstand von 2.9668(8) Å weist auf signifikante aurophile Wechselwirkungen zwischen benachbarten Au^{I} -Zentren hin und hat eine lockere Polymerstruktur von **3a** zur Folge (Abbildung 1 unten).

In den metallorganischen Catenanen **4a** und **4b** sind die Ringe symmetrisch im Bereich der Methylengruppen der Diphosphane verschränkt (Abbildung 2). Die große Elementarzelle von **4a** enthält zwei unabhängige Catenanmoleküle: Eines weist zwei aurophile Au...Au-Bindungen zwischen den

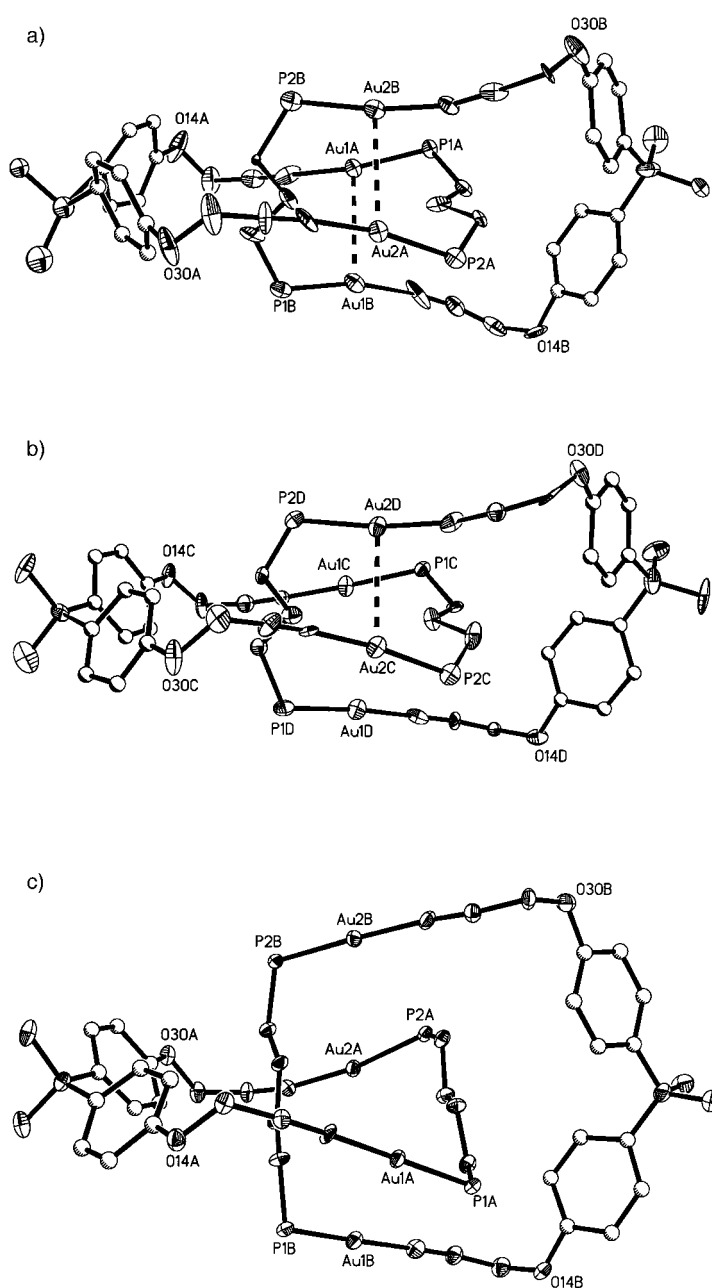


Abbildung 2. Die Strukturen der [2]Catenane **4a** und **4b**. Die Au...Au-Bindungen zwischen den Ringen sind als unterbrochene Linien gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phenylgruppen nicht und die anderen Aryl-C-Atome verkleinert dargestellt. a, b) Die beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle von **4a**; c) **4b**. In **4b** liegen keine Au...Au-Bindungen vor und der Ringdurchmesser ist deutlich größer als in **4a**.

Ringen auf (3.216(2) und 3.357(2) Å), das andere dagegen nur eine (3.231(2) Å); der zweite Au...Au-Abstand liegt mit 3.686(2) Å außerhalb des Bereichs aurophiler Wechselwirkungen (2.75–3.40 Å). Demgegenüber kommen in **4b** keine aurophilen Bindungen vor. Die kürzesten Abstände sind Au1A...Au1B mit 4.993(1) Å und Au2A...Au2B mit 5.219(1) Å, die auf keine bindenden Wechselwirkungen hindeuten. Dieser Unterschied zwischen **4a** und **4b** ist leicht anhand der Strukturen in Abbildung 2 zu erklären. **4a** mit seinen Trimethylen-Einheiten bildet 24gliedrige Ringe, die

eine beträchtliche sterische Belastung und kurze Au...Au-Zwischenringabstände zur Folge haben; letztere führen aufgrund der Aurophilie^[12] zwangsläufig zu Au...Au-Bindungen. Demgegenüber liegen in **4b** 25gliedrige Ringe vor, deren Konformationen eine sterische Belastung und damit auch kurze Au...Au-Abstände wie in **4a** ausschließen. Eine Deformation der Struktur von **4b** könnte zwar kürzere Au...Au-Abstände ergeben, würde aber eine ausgeprägtere sterische Hinderung nach sich ziehen. Dies zeigt, daß die sterischen Effekte in diesem Fall klar dominieren.

Wir konnten zeigen, daß Gold(I)-Catenane mit Acetylid- und Diphosphanliganden leicht durch Selbstorganisation hergestellt werden können. Durch die Wahl des Diphosphans ließ sich die Produktbildung steuern: Es wurde entweder der einfache Makrocyclus oder das [2]Catenan erhalten. Daneben konnte in mindestens einem Fall die gegenseitige Umwandlung von Makrocyclus und [2]Catenan nachgewiesen werden. Auch wenn aurophile Wechselwirkungen die Catenanbildung möglicherweise erleichtern, sind sie keine notwendige Voraussetzung. Die wegen der linearen Gold(I)-acetylid-Einheiten geringe sterische Hinderung scheint für die leichte Bildung der Catenane wesentlicher zu sein. Auch anziehende Wechselwirkungen zwischen Arylgruppen begünstigen die Catenanbildung. Unsere Untersuchungsergebnisse können bei der Planung von Synthesen topologisch komplexerer Moleküle, wie Rotaxane und Knoten mit metallorganischen Gruppen, sehr nützlich sein, und solche Systeme sollten dabei helfen, die Catenanbildung unter mechanistischen und energetischen Aspekten eingehend zu untersuchen.

Eingegangen am 17. Mai 1999 [Z 13423]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3376–3378

Stichwörter: Aurophilie • Catenane • Gold • P-Liganden • Selbstorganisation

- [1] a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**; b) K. N. Houk, S. Menzer, S. P. Newton, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1479; c) N. V. Gerbelevu, V. B. Ari, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; d) *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [2] H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Eugen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 843–945.
- [3] R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375–384.
- [4] 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.
- [5] a) A. Grohmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2279–2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2107–2109; b) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 249–264.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] a) G. Jia, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, J. J. Vittal, *Organometallics* **1993**, 12, 3565–3574; b) M. J. Irwin, G. Jia, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, 15, 51–57; c) R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **1998**, 1055–1062.
- [9] Die Synthesen ähneln den in Lit. [8] beschriebenen und wurden unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Ausgewählte Daten: **2**: 94% Ausbeute bezogen auf [AuCl(SMe₂)]; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2000 cm⁻¹ (w, C≡C). **3a**: 70% Ausbeute; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2130 cm⁻¹ (w, C≡C); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 1.65 (s, 6H; 2CH₃), 2.51 (m, 4H; 2CH₂), 4.75 (s, 4H, 2OCH₂), 7.01 (m, 4H; 2C₆H₄), 7.23 (m, 4H; 2C₆H₃), 7.42–7.52 (m, 20H; 4C₆H₃); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 40.26 (s). **4a**: 81% Ausbeute des Gemischs mit **3b** und einer unbekannten Verbindung; Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Et₂O ergab reines **4a**; ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 31.67 (s); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2132 cm⁻¹ (w, C≡C). **3b**: ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 35.61 (s). Unbekannte Verbindung: ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 34.56 (s), 34.47 (s). **4b**: 68% Ausbeute; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2132 cm⁻¹ (w, C≡C); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 38.73 (s). **4c**: 70% Ausbeute; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2130 cm⁻¹ (w, C≡C); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 37.36 (s).
- [10] Diese dritte Verbindung ist bislang nicht identifiziert; es könnte sich um ein komplexeres Catenan oder um ein Oligomer handeln. Es sei darauf hingewiesen, daß die sperrigen Ph₂P-Gruppen die freie Beweglichkeit der Ringe behindern.
- [11] Kristallstrukturanalysen: Enraf-Nonius-Diffraktometer mit CCD-Detektor; Verfeinerung unter Verwendung von SHELX-Software; kleine Kristalle von nur ausreichender Qualität, aber gut aufgelöste Strukturen; die ungewöhnlichen Stöchiometrien der Komplexe sind auf die teilweise Besetzung freier Gitterplätze durch Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen. **3a** · 0.75 CH₂Cl₂: C_{47.75}H₄₃Au₂Cl_{1.50}O₂P₂, *M_r* = 1157.87, *T* = 293 K, monoklin, Raumgruppe *P*₂/n, *a* = 17.9418(7), *b* = 14.4752(6), *c* = 20.1253(6) Å, β = 111.736(2)°, *V* = 4855.1(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.584 Mg m⁻³, μ = 6.218 mm⁻¹, 33 078 Reflexe, davon 9880 unabhängig, θ_{max} = 26.41°, Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*², 505 Parameter, *R*1 = 0.0817, *wR*2 = 0.1091. **4a** · 0.125 C₂H₄Cl₂: C_{48.25}H_{44.5}Au₂Cl_{0.25}O₂P₂, *M_r* = 1121.07, *T* = 150(2) K, λ = 0.71073 Å, monoklin, Raumgruppe *P*₂/n, *a* = 12.4526(3), *b* = 45.006(2), *c* = 30.538(1) Å, β = 98.570(2)°, *V* = 16 924(1) Å³, *Z* = 16, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.760 Mg m⁻³, μ = 7.056 mm⁻¹, 27 409 Reflexe, davon 18 686 unabhängig, θ_{max} = 26.38°, Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*², 1450 Parameter, *R*1 = 0.0889, *wR*2 = 0.1726. **4b** · 2.5 CHCl₃: C_{50.25}H_{47.25}Au₂Cl_{3.75}O₂P₂, *M_r* = 1271.94, *T* = 200(2) K, λ = 0.71073 Å, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 15.7561(4), *b* = 16.1929(5), *c* = 21.2826(7) Å, α = 106.545(1), β = 97.842(1), γ = 102.660(1)°, *V* = 4962.5(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.702 Mg m⁻³, μ = 6.209 mm⁻¹, 70 232 Reflexe, davon 34 852 unabhängig, θ_{max} = 32.70°, 1103 Parameter, *R*1 = 0.0957, *wR*2 = 0.2390. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-120855–120857“ 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).
- [12] a) „Organogold Chemistry“: H. Schmidbaur, A. Grohmann, M. E. Olmos in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**, Kap. 18; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597–636.