

Polymergebundene Metallkomplexe

**Schrittweise Festphasensynthese von zwei- und
dreikernigen Metallkomplexen****

Katja Heinze und Juan D. Bueno Toro*

Monodisperse Oligomere spielen für das Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften polymerer organischer und anorganischer Materialien eine zentrale Rolle.^[1] Die Synthese monodisperser Oligomere erfolgt durch Selbstorganisation, statistische Synthese mit anschließender Auftrennung oder durch schrittweise Synthese. Alle Strategien haben charakteristische Vor- und Nachteile. Die vollständige Kontrolle über die Kettenlänge, Endgruppen und die Abfolge der Bausteine kann durch ein schrittweises Vorgehen erreicht werden. Dieses einfache Konzept wird jedoch bei der Synthese höherer Oligomere wegen der erforderlichen Reinigungsschritte sehr mühsam. Eine elegante Alternative bietet die iterative Festphasensynthese, die die Reinigung aller Zwischenstufen durch einfache Filtration ermöglicht. Diese Strategie wurde erfolgreich bei der Synthese von organischen Oligomeren angewandt,^[2] metallorganische mehrkernige Komplexe hingegen wurden bisher noch nicht auf diesem Weg hergestellt. Einkernige Metallkomplexe wurden bereits an der Festphase synthetisiert,^[3-12] z. B. zur Markierung von Biomolekülen oder für Oligonucleotid-DNA/RNA-Bindungsstudien, und ein zweikerniger Kom-

[*] Dr. K. Heinze, Dipl.-Chem. J. D. B. Toro
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-545-707
E-mail: katja.heinze@urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. G. Huttner herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Forschungsarbeiten.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

plex^[13] wurde durch doppelte Metallierung eines festphasen gebundenen Peptids erhalten.

Ein von uns entwickeltes System (Polystyrol(PS)/Divinylbenzol-Silyletherlinker-zweizähniger Schiffbase-Ligand; **1b** in Schema 1) ermöglicht es, Standardreaktionen der Koordinations- und der Organometallchemie unter Festphasenbedingungen durchzuführen und die Produkte durch Fluoridolyse des Silyletherlinkers von der Festphase abzuspalten.^[14,15] Die erste Anwendung dieses Festphasensystems zur Synthese von zwei- und dreikernigen Komplexen wird hier beschrieben.

Die verwendeten Molybdän-Carbonyl-Komplexe verfügen über einige Eigenschaften, die für die geplante Festphasensynthese wichtig sind: 1) Die Metall-Ligand-Bindungen (Molybdän-Carbonyl- und Molybdän-Isonitril-Bindungen) sind substitutionsinert; 2) Carbonyl- und Isonitril-Liganden dienen als empfindliche Sonden bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der Produkte an der Festphase;^[16,17] 3) die intensive Farbe der Komplexe ermöglicht UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an der Festphase; 4) thermisch abspaltbare Carbonyl-Liganden werden bei thermogravimetrischen Untersuchungen des Festphasensystems detektiert.

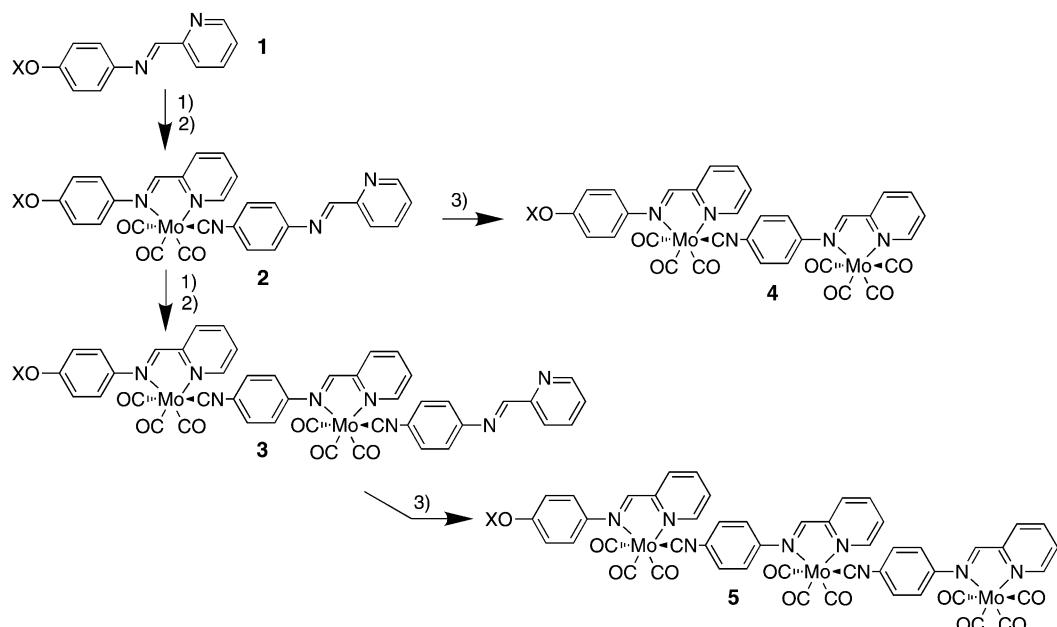
Die Schritte der iterativen Festphasensynthese sind in Schema 1 zusammengefasst: Umsetzung des funktionalisierten Harzes **1b**^[15] mit einem Überschuss $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ ergibt einen reaktiven immobilisierten $[\text{Mo}(\text{Diimin})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ -Komplex, der nach Filtration und Waschen mit einem Überschuss des verbrückenden Isonitril-Schiffbase-Liganden $\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$ ^[18] zum immobilisierten grünen Tricarbonyl-Isonitril-Komplex **2b** umgesetzt wird. Unter diesen Bedingungen tritt keine Substitution von CO-Liganden durch $\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$ auf.^[15] **2b** trägt eine potenziell chelatisierende Diimin-Einheit, die an ein $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ -Fragment koordinieren kann. Durch Umsetzung von **2b** mit einem

Überschuss an $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ erhält man den schwarzen zweikernigen Komplex **4b** an der Festphase (Schema 1). Die Kettenwachstumsschritte können jedoch auch wiederholt werden: Durch sequenzielle Reaktion mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ und $\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$ wird der grüne zweikernige Komplex **3b** (Schema 1) gebildet. Die Kettenabschlussreaktion mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ liefert den immobilisierten dreikernigen Komplex **5b**.

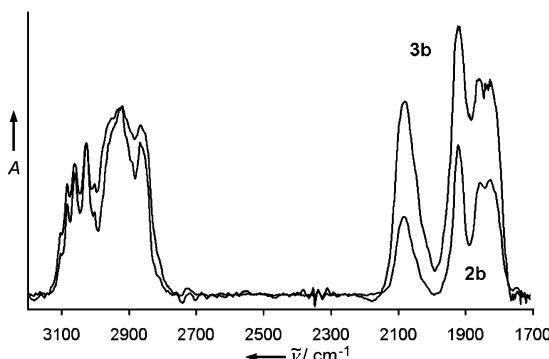
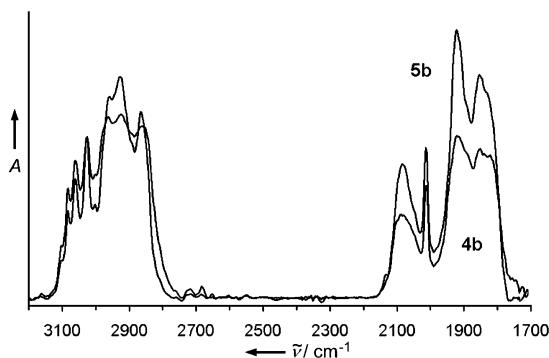
Thermogravimetrische Untersuchungen der Metallkomplex-funktionalisierten Harze **2b–5b** zeigen die Freisetzung von Kohlenmonoxid bei Temperaturen unter 200°C. Dieses Ergebnis wird durch IR-spektroskopische Untersuchung der Gasphase und durch thermogravimetrische Untersuchung des nicht polymergebundenen Komplexes **2a** bestätigt (siehe Hintergrundinformationen). Die Menge des unter 200°C freigesetzten Kohlenmonoxids entspricht dem theoretischen CO-Verlust;^[19] in den Polymeren **2b–5b** ist also die jeweils erwartete Anzahl an Molybdän-Carbonyl-Einheiten vorhanden.

Da die IR- und UV/Vis-Spektren der mehrkernigen Komplexe Überlagerungen der Spektren einkerniger Komplexe entsprechen (Hintergrundinformationen und Lit. [18, 20, 21]), kann das Kettenwachstum an der Festphase mit diesen Methoden bequem verfolgt werden. Abbildung 1 zeigt die IR-Spektren der Polymeren **2b** und **3b**. Die relative Intensität der Banden für ν_{CO} (bei $\tilde{\nu} = 1923, 1856, 1828 \text{ cm}^{-1}$) und ν_{CN} (bei $\tilde{\nu} = 2080 \text{ cm}^{-1}$) verdoppelt sich, wenn ein zweites $\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')\}$ -Fragment an **2b** hinzugefügt und **3b** erhalten wird (interner Standard: ν_{CH} -Absorptionsbanden von Polystyrol). Die gleiche Beobachtung wird für **4b** und **5b** gemacht, die zusätzlich bei $\tilde{\nu} = 2013 \text{ cm}^{-1}$ eine charakteristische ν_{CO} -Absorptionsbande des $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ -Fragments zeigen (Abbildung 2).

Die Farben der Komplex-funktionalisierten Harze **2b–5b** entstehen durch verschiedene Absorptionen im sichtbaren

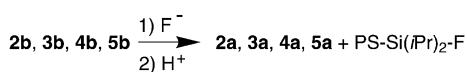


Schema 1. Synthese von mehrkernigen Molybdän-Carbonyl-Komplexen in der Flüssigphase (**1a–5a**: $\text{X} = \text{H}$) und an der Festphase (**1b–5b**: $\text{X} = \text{PS-Si}(\text{iPr})_2^-$). 1) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$, 2) $\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$, 3) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

Abbildung 1. IR(Csl)-Spektren der Harze **2b** und **3b**.Abbildung 2. IR(Csl)-Spektren der Harze **4b** und **5b**.

Spektralbereich: π - π^* -Übergänge des Diimin-Chromophors bei etwa 400 nm, Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Banden des $[\text{Mo}(\text{Diimin})(\text{CO})_3(\text{CN-R})]$ -Chromophors bei ca. 680 nm und MLCT-Banden des $[\text{Mo}(\text{Diimin})(\text{CO})_4]$ -Chromophors bei ca. 600 nm.^[15,18,20,21] Entsprechend beobachtet man bei immobilisierten zwei- und dreikernigen Komplexen im UV/Vis-Spektrum Absorptionsbanden für die jeweils vorhandenen Chromophore: **2b** und **3b** (nur $[\text{Mo}(\text{Diimin})(\text{CO})_3(\text{CN-R})]$ -Chromophore) zeigen Absorptionsbanden bei 400 und 680 nm, während **4b** und **5b** wegen der zusätzlichen $[\text{Mo}(\text{Diimin})(\text{CO})_4]$ -Chromophore auch bei 600 nm absorbieren. Daher erscheinen **2b** und **3b** grün und **4b** und **5b** schwarz.

Die Freisetzung der immobilisierten Komplexe aus **2b**, **3b**, **4b** und **5b** mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid und die anschließende Protonierung der anionischen Komplexe mit Essigsäure kann IR-spektroskopisch verfolgt werden (Schema 2): Das Auftreten von ν_{CO} -Absorptionsbanden in den IR-Spektren der Lösungen zeigt die Freisetzung der Carbonyl-Komplexe von der Festphase. Durch Protonierung der anionischen Komplexe werden alle ν_{CO} -Absorptionsbanden erwartungsgemäß zu höheren Energien verschoben (siehe *Experimentelles*). Nach Entfernung der Festphase durch Filtration erhält man die Komplexe **2a**, **3a**, **4a** und

Schema 2. Freisetzung der Komplexe **2a**–**5a** von der Festphase.

den dreikernigen Komplex **5a** (Schema 2), die durch Standardmethoden charakterisiert wurden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösungen von **2a**–**5a** zeigen einige Signale im Aromatenbereich. Koordination der Diimin-Einheit von **2a** und **3a** an ein $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ -Fragment beeinflusst die Lage der Signale der Protonen des nunmehr verbrückenden $\text{CN}^-(\text{N}\cap\text{N}')$ -Liganden merklich: In den Komplexen **4a** und **5a** ist das Signal des α -Protons des Pyridinrings um 0.6 ppm zu tieferem, das Signal des δ -Protons um 0.3 ppm zu höherem Feld verschoben. Das Signal des Iminprotons ist als Folge der Koordination und der transoid-cisoid-Isomerisierung des Brückenliganden um 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben (Schema 1, siehe Hintergrundinformationen).

Zum Vergleich wurden die Komplexe **2a**–**5a** auch durch Flüssigphasensynthese hergestellt (Schema 1, $\text{X}=\text{H}$; siehe Hintergrundinformationen). Bei der Synthese der mehrkernigen Komplexe in Lösung werden zwar weniger Reaktionsschritte benötigt, die Reinigung der Zwischenstufen ist jedoch viel schwieriger. Zusätzlich müssen exakte stöchiometrische Bedingungen eingehalten werden, um langwierige Trennoperationen zu umgehen. Im Unterschied dazu ist die Reinigung aller Zwischenstufen bei der Festphasensynthese einfach und für alle Schritte identisch, sodass keine speziellen Optimierungen nötig sind. Um vollständigen Umsatz zu erzielen und einen vorzeitigen Abbruch der Kette zu verhindern, kann mit Reagentienüberschüssen gearbeitet werden. Diese Vorteile werden besonders bei der Herstellung höherer Oligomere die zusätzlichen Synthese- und Freisetzungsschritte der Festphasenmethode aufwiegen.

Experimentelles

1a, **1b** und (4-Isocyanophenyl)-pyridin-2-ylmethylenamin ($\text{CN}^-(\text{N}\cap\text{N}')$) wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert.^[15,18] Die Polystyrolharze waren mit 2 % Divinylbenzol vernetzt. Die Beladung des Harzes **1b** betrug 0.50 mmol g⁻¹. Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Die Reaktionen wurden in einem Stickstoffkolben mit grobporiger Glasfritte durchgeführt, der die Zugabe und Entfernung des Lösungsmittels und der Reagentien ohne Kontakt zur Atmosphäre erlaubt. Spektroskopische Untersuchungen wurden nach bereits beschriebenen Methoden durchgeführt.^[15]

2b: Harz **1b** (500 mg, 0.25 mmol) wurde zum Quellen mit Toluol (5 mL) behandelt. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ (115 mg, 0.38 mmol) wurde in CH_3CN (4 mL) gelöst und zu **1b** gegeben. Die Suspension wurde 20 min gerührt, wobei sich die Farbe des Harzes von Gelb nach Blau änderte. Das Lösungsmittelgemisch wurde durch Filtration entfernt, und das Polymer wurde so lange mit Toluol/ CH_3CN (1:1) gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ mehr nachweisbar war. Aufgrund der Empfindlichkeit des immobilisierten Komplexes wurde das Harz nach Quellen in THF (5 mL) direkt mit $\text{CN}^-(\text{N}\cap\text{N}')$ (79 mg, 0.38 mmol) umgesetzt, wobei sich sofort grünes **2b** bildete. Nach 30 min wurde die Lösung entfernt und das Harz so lange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein $\text{CN}^-(\text{N}\cap\text{N}')$ mehr nachweisbar war. Trocknen des Harzes **2b** im Vakuum ergab ein grünes Pulver, das direkt für weitere Reaktionen verwendet werden konnte. Während der Reaktion konnten in Lösung IR-spektroskopisch keine $[\text{Mo}(\text{Diimin})(\text{CO})_x]$ -Komplexe beobachtet werden. Die Synthese von **3b** erfolgte ausgehend von **2b** nach einer analogen Prozedur.

2b: IR (CsI): $\tilde{\nu}=2084$ (m, CN), 1921 (vs, CO), 1857 (s, CO), 1826 cm⁻¹ (s, CO). UV/Vis: $\lambda_{\text{max}}=660$ nm. TG: $\Delta m/m=4.4\%$ bei 200 °C.

3b: IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2083 (m, CN), 1923 (vs, CO), 1856 (s, CO), 1830 cm^{-1} (s, CO). UV/Vis: λ_{max} = 660 nm. TG: $\Delta m/m$ = 7.7 % bei 200°C.

4b: Harz **2b** (aus 500 mg **1b** erhalten) wurde zum Quellen mit Toluol (5 mL) behandelt. $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (110 mg, 0.38 mmol), wurde in THF (4 mL) gelöst und zugegeben. Nach 2 h Röhren wurde die Lösung entfernt und das Harz solange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch keine Molybdän-Carbonyl-Verbindungen mehr nachweisbar waren. Trocknen des Harzes **4b** im Vakuum ergab ein schwarzes Pulver. Während der Reaktion konnten in Lösung IR-spektroskopisch keine $[\text{Mo}(\text{Diimin})(\text{CO})_x]$ -Komplexe beobachtet werden. Die Synthese von **5b** erfolgte ausgehend von **3b** nach einer analogen Prozedur.

4b: IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2086 (m, CN), 2013 (m, CO), 1919 (vs, CO), 1851 (s, CO), 1826 cm^{-1} (s, CO). UV/Vis: λ_{max} = 710 nm. TG: $\Delta m/m$ = 8.7 % bei 200°C.

5b: IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2084 (m, CN), 2014 (m, CO), 1922 (vs, CO), 1853 (s, CO), 1833 cm^{-1} (s, CO). UV/Vis: λ_{max} = 720 nm. TG: $\Delta m/m$ = 11.2 % bei 200°C.

Freisetzung von **2a–5a**: Das entsprechende Harz **2b–5b** (erhalten aus 500 mg **1b**; 0.25 mmol) wurde zum Quellen mit THF (3 mL) behandelt und mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF·3H₂O; 158 mg, 0.5 mmol) in THF (5 mL) versetzt. Die Suspension wurde 6 h langsam gerührt. Die farbige Lösung wurde durch Filtration isoliert und das Harz solange mit THF gewaschen, bis die Lösung farblos blieb. Die vereinigten Filtrate wurden vorsichtig mit entgastem Eisessig (0.05 mL) angesäuert, wobei intensiv gefärbte Lösungen von **2a–5a** erhalten wurden. Charakteristische IR-Absorptionsbanden der anionischen Komplexe vor der Protonierung: **2a**[–]: $\tilde{\nu}$ = 2093 (m, CN), 1914 (vs, CO), 1840 (s, CO), 1810 cm^{-1} (s, CO); **3a**[–]: $\tilde{\nu}$ = 2091 (m, CN), 1914 (vs, CO), 1839 (s, CO), 1812 cm^{-1} (s, CO); **4a**[–]: $\tilde{\nu}$ = 2094 (m, CN), 2009 (m, CO), 1912 (vs, CO), 1897 (s, CO), 1835 (s, CO), 1808 cm^{-1} (s, CO); **5a**[–]: $\tilde{\nu}$ = 2094 (m, CN), 2009 (m, CO), 1911 (vs, CO), 1900 (s, sh, CO), 1835 (s, CO), 1808 cm^{-1} (s, CO). Die Komplexe wurden durch Zugabe von Diethylether/Petrolether ausgefällt. Die Gesamtausbeuten (Festphasensynthese, Freisetzung und Protonierung) bezogen auf **1b** betrugen 40–85 %, abhängig von der Löslichkeit der Komplexe. Nach der Freisetzung wurde die vollständige Abspaltung der Komplexe durch massenspektrometrische Untersuchung der verbleibenden Silylfluorid-Harze bestätigt.^[14, 15] Die Komplexe wurden durch IR-, UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Daten entsprechen denen der durch Flüssigphasensynthese erhaltenen Komplexe **2a**, **3a**, **4a** und **5a** (siehe Hintergrundinformationen).

Ein eingegangen am 9. Mai 2003 [Z51849]

Stichwörter: Brückenliganden · Festphasensynthesen · Mehrkernige Komplexe · Molybdän · Polmergebundene Komplexe

- [1] *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] F. Zaragoza Dörwald, *Organic Synthesis on Solid Phase*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [3] M. S. Robillard, A. R. P. M. Valentijn, N. J. Meeuwenoord, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3226–3229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3096–3099.
- [4] K. S. Schmidt, M. Boudvillain, A. Schwartz, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5566–5570.
- [5] M. S. Robillard, J. S. Leith, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1529–2532.
- [6] D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.* **2002**, 1406–1407.

- [7] K. S. Schmidt, D. V. Filippov, N. J. Meeuwenoord, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, B. Lippert, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 375–377.
- [8] S. I. Khan, A. E. Beilstein, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 418–419.
- [9] S. I. Khan, A. E. Beilstein, M. Sykora, G. D. Smith, X. Hu, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3922–3925.
- [10] A. E. Beilstein, M. W. Grinstaff, *Chem. Commun.* **2000**, 509–510.
- [11] I. Vargas-Baca, D. Mitra, H. J. Zulyniak, J. Banerjee, H. F. Sleiman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4765–4768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4629–4632.
- [12] J. F. Valliant, R. W. Riddoch, D. W. Hughes, D. G. Roe, T. K. Fauconnier, J. R. Thornback, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 155–163.
- [13] S. van Zutphen, M. S. Robillard, G. A. van der Marel, H. S. Overkleef, H. den Dulk, J. Brouwer, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2003**, 634–635.
- [14] K. Heinze, U. Winterhalter, T. Jannack, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4203–4210.
- [15] K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2922–2932.
- [16] B. Yan, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 621–630.
- [17] B. Yan, H.-U. Gremlich, S. Moss, G. M. Coppola, Q. Sun, L. Liu, *J. Comb. Chem.* **1999**, *1*, 46–54.
- [18] K. Heinze, V. Jacob, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, angenommen.
- [19] Theoretischer CO-Verlust: $\Delta m/m = 100(n_{\text{CO}} \times M_{\text{CO}})/(M_{\text{Harz}} + M_{\text{Komplex}})$; $n_{\text{CO}} = 3, 6, 7, 10$; $M_{\text{CO}} = 28 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{Harz}} = 1500 \text{ g mol}^{-1}$ (für Beladung 0.5 mmol g^{–1}); $M_{\text{Komplex}} = 387, 774, 595$ und 982 g mol^{–1} für **2b**, **3b**, **4b** und **5b**. Man erhält $\Delta m/m = 4.45, 7.39, 9.36$ und 11.28 % für **2b**, **3b**, **4b** und **5b**.
- [20] K. Heinze, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 540–547.
- [21] K. Heinze, V. Jacob, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2379–2385.