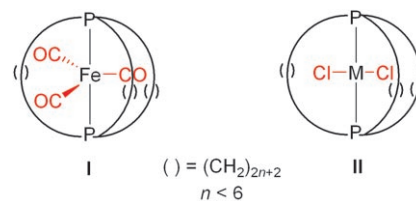


Wir haben bereits gezeigt, dass die *trans*-ständigen Phosphanliganden der trigonal-bipyramidalen Eisentricarbonylkomplexe $[trans\text{-Fe(CO)}_3\text{P}\{(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2\}_2]$ ($n=4\text{--}6$) sowie der quadratisch-planaren Palladium- und Platindichloridkomplexe $[trans\text{-MCl}_2\text{P}\{(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2\}_2]$ ($\text{M}=\text{Pd, Pt}$; $n=6$) durch eine dreifache intramolekulare Alkenmetathese miteinander verknüpft werden können. Wird anschließend hydriert, ergeben sich die Käfigmoleküle der Typen **I** und **II**, die stark Spielzeug-Gyroskopen ähneln.^[5,6]



Molekulare Rotoren

DOI: 10.1002/ange.200601191

„Gyroskop-Giganten“: dipolare Cl-Rh-CO-Rotatoren, umgeben von Statoren aus drei Speichen 25- bis 27-gliedriger Makrocyclen**

Leyong Wang, Frank Hampel und John A. Gladysz*

Molekulare Rotoren^[1] bestehen aus einem „Stator“, einem „Rotator“ und einer Verbindungsachse. Ein wichtiges Ziel auf diesem Forschungsgebiet ist die Synthese von Ensembles, bei denen Rotatoren teilweise „eingekapselt“ oder sterisch von ihrer Umgebung abgeschirmt werden.^[1–6] Diese Vorgehensweise orientiert sich an makroskopischen Maschinen, bei denen rotierende Teile oft aus sicherheitstechnischen oder mechanischen Gründen in ein Gehäuse eingeschlossen werden. Zwei prominente Vertreter molekularer Rotoren sind Kompass und Gyroskope.^[3,4] Wenn Rotatoren Dipolmomente haben, können sie sich im statischen elektrischen Feld parallel zueinander wie Kompassnadeln ausrichten, während sie in einem rotierenden elektrischen Feld eventuell gezwungen werden, sich alle in derselben Richtung zu drehen, ähnlich wie Gyroskope.^[1] In allen Fällen ist es wünschenswert, dass die Rotation möglichst reibungsfrei, ohne Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen oder Ionen, erfolgt.

Die drei $(\text{CH}_2)_{2n+2}$ -„Speichen“ oder Brücken sorgen für eine weitreichende sterische Abschirmung. Wenn sie 17-gliedrige Makrocyclen ($n=6$) bilden, rotiert der ML_m -Teil bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnell. Zwar konnten die Eisenkomplexe in die kationischen $[\text{Fe(CO)}_2(\text{NO})]^+$ - und $[\text{HFe(CO)}_3]^+$ -Analoge überführt werden, die nunmehr dipolaren Rotatoren entsprachen, die obligatorisch hinzukommenden Anionen waren allerdings hinderlich: Sie sind in der Lage, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit dem Rotator einzugehen und damit die Rotationsbarrieren zu erhöhen.

Eine schwierige Aufgabe bei solchen Molekülen ist die Konstruktion eines geräumigeren Stators, der auch ausladendere Rotatoren unterzubringen vermag. Deshalb wollten wir in der hier vorgestellten Studie 1) testen, ob wesentlich längere Brücken mittels Alkenmetathese aufgebaut werden können, 2) starre Bausteine einführen, die einen Hohlraum erzeugen sollten, 3) diese Chemie auf neutrale Komplexe mit dipolaren Rotatoren anwenden und 4) die effektive Größe des Stators durch Ligandensubstitutionen und NMR-Experimente ausloten.

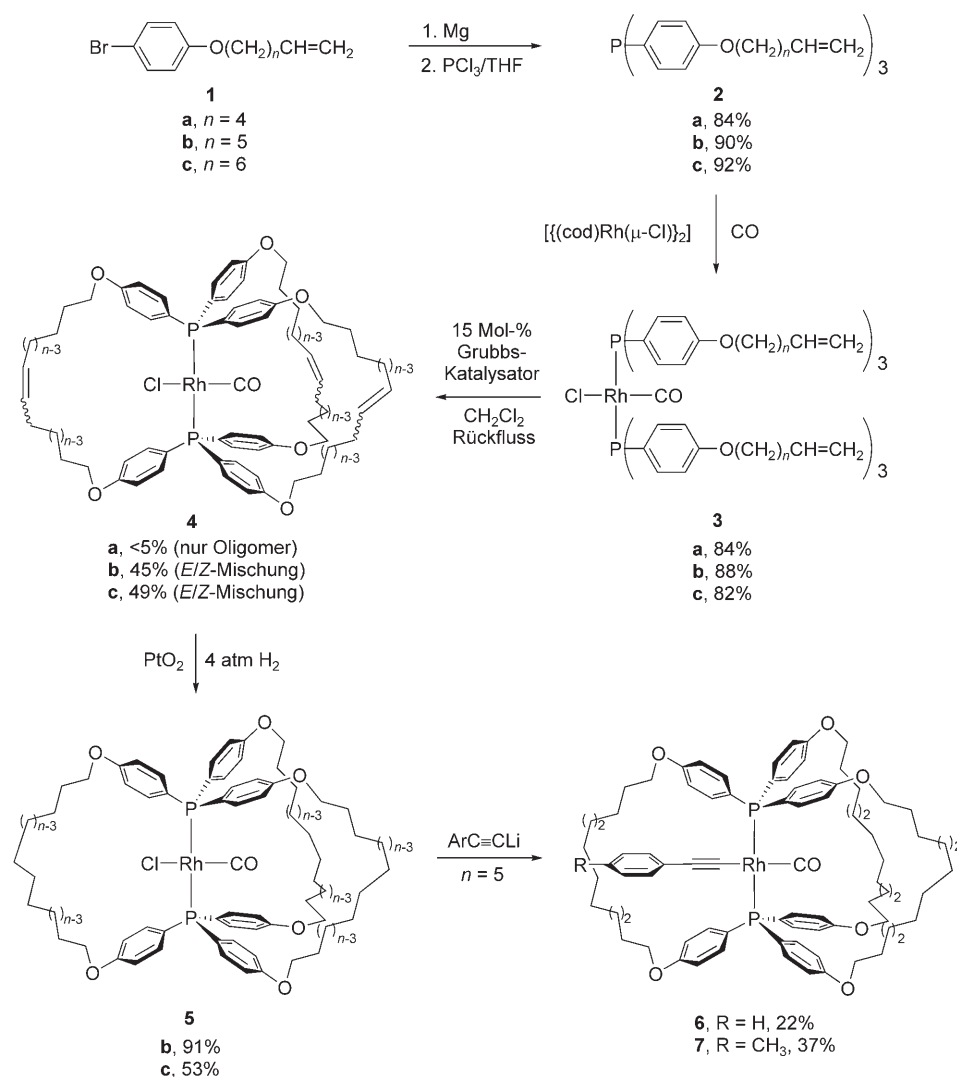
Für die Punkte 1 und 2 wurden Triarylphosphanliganden mit Alkenfunktionen angestrebt. Deshalb wurden 4-Bromphenol und die α,ω -Bromalkene $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2$ (**a**: $n=4$, **b**: $n=5$, **c**: $n=6$) mit der Base K_2CO_3 (1:1:1.5) in DMF bei 55°C umgesetzt. Die entsprechenden Ether $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2$ (**1a–c**) ergaben sich nach der Aufarbeitung in 92–95% Ausbeute. Wie in Schema 1 gezeigt, wurden anschließend die Grignard-Reagentien erzeugt, und die Reaktion mit PCl_3 lieferte die jeweiligen Phosphane $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2)_3$ (**2a–c**) in Ausbeuten von 84–92%. Die neuen Verbindungen **1–2** sowie alle unten beschriebenen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und die üblichen spektroskopischen Methoden vollständig charakterisiert, wie in den Hintergrundinformationen angegeben.^[7]

Zunächst wurden quadratisch-planare Komplexe mit zwei *trans*-ständigen Liganden **2** sowie zwei ungleichen Liganden L'/L'' angestrebt. Nach einer Standardvorschrift^[8] wurde der Rhodiumkomplex $[(\text{cod})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]$ mit **2a–c** und CO umgesetzt. Wie in Schema 1 gezeigt, wurden nach der Aufarbeitung die jeweiligen Bis(phosphan)carbonylchloridkom-

[*] Dr. L. Wang, Dr. F. Hampel, Prof. Dr. J. A. Gladysz
Institut für Organische Chemie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-26865
E-mail: gladysz@organik.uni-erlangen.de

[**] Wir danken der DFG (GL 300/1-3), der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für L.W.) sowie Johnson Matthey PMC (Rhodium-Spende) für die Unterstützung.

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



Scheme 1. Synthese und Reaktionen von Rhodiumkomplexen: Gyroskop-„Giganten“. cod = Cycloocta-1,5-dien.

plexe **3a–c** in Ausbeuten von 82–88% erhalten. Die NMR-Spektren zeigten die üblichen, bei solchen Verbindungen zu erwartenden ¹⁰³Rh- und virtuelle Kopplungen.^[8] Anschließend wurde **3b** (ca. 0.001M in CH₂Cl₂) mit dem Grubbs-Katalysator (15 Mol-%, respektive 5% pro gebildeter C=C-Bindung) behandelt. Nach chromatographischer Reinigung ergab sich das intramolekulare Metatheseprodukt **4b** in 45% Ausbeute. Die drei neu gebildeten Ringe waren 25-gliedrige Makrocyclen, wobei das ³¹P-NMR-Spektrum auf ein Gemisch von C=C-Isomeren im Verhältnis 60:30:10 hindeutete. Zum Schluss wurde die Probe hydriert (4 atm H₂, 15 Mol-% PtO₂), und das Zielmolekül **5b** resultierte in 91% Ausbeute.

Eine analoge Abfolge ausgehend von **3c** ergab **4c** (49%) und **5c** (87% bei einer Reinheit von etwa 90% oder 53% bei einer Reinheit von > 98%). Diese Komplexe enthalten 27-gliedrige Makrocyclen. **3a** lieferte dagegen keine detektierbaren Mengen an Monorhodiumprodukten. Die ¹³C-NMR-Spektren von **5b** und **5c** zeigten einen einzigen Satz von CH₂-Signalen, was auf eine schnelle Rotation der Cl-Rh-CO-Fragmente um die P-Rh-P-Achsen auf der NMR-Zeitskala

hinwies. Es fand keine Dekoaleszenz bei –120°C in CDFCl₂ statt, die Signale verbreiterten sich jedoch stark. Des Weiteren zeigten die PC₆H₄O-Molekülteile nur zwei CH-¹³C- und CH-¹H-Signale (*o*, *m*), was auf eine rasche Umwandlung der *meso*- und *rac*-PAR₃-Propeller-Diastereomere ineinander schließen lässt.^[9] Besonders wichtig ist die Beobachtung, dass die ³¹P-Signale und die ¹³C-Signale von CO bei Raumtemperatur immer noch die Kopplung mit ¹⁰³Rh aufwiesen, denn dies schließt einen dissoziativen Mechanismus aus, der die vorher genannten Gruppen ineinander überführen könnte.

Zur besseren Visualisierung der räumlichen Verhältnisse in diesen Molekülen wurden die Kristallstrukturen der Solvate **5b**·(C₆H₆)_{1.5}·(H₂O)_{0.5} und **5c**·(C₆H₆)_{1.5}·(CH₃OH) bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). Wie in Abbildung 1A und 1B dargestellt, ähneln sich die Molekülstrukturen, mit P-Rh-P-Winkeln von 176–179° und fast auf Deckung (ekliptisch) stehenden C_{ipso}-P-P-C_{ipso}-Fragmenten (Torsionswinkel 4.8–7.6°). Beide Ansichten offenbaren, horizontal betrachtet, viel leeren Raum zwischen den Cl-Rh-CO-Rotatoren und den Diphosphan-Statoren, der zum Teil durch die starren Aren-„Streben“ erzwungen wird; in der vertikalen Ausrichtung sind schwache Van-der-Waals-Kontakte auszumachen (Abbildung 1C). Die RhCl- und RhCO-Abstände (2.36 bzw. 2.94 Å) können mit denjenigen zwischen dem Rhodiumzentrum und den davon am

weitesten entfernten Kohlenstoffatomen der Brücken verglichen werden (10.24–10.72 Å bei **5b**, 10.46–12.05 Å bei **5c**). Wenn der Van-der-Waals-Radius von Chlor oder Sauerstoff^[10] zu den RhCl- und RhCO-Abständen hinzuaddiert und der von Kohlenstoff vom Abstand zwischen Rhodiumzentrum und distalem Kohlenstoffatom abgezogen wird, verbleibt ein beträchtlicher Spielraum (4.11 und 4.46 Å gegenüber 8.54–9.02 und 8.76–10.35 Å).

Im Unterschied zu den kleineren Systemen **I** mit Eisen als Zentralmetall sind die Statoren bei **5b** und **5c** jedoch „porös“ und damit Intercalationen zugänglich. Beispielsweise lagert sich im Fall von **5b**·(C₆H₆)_{1.5}·(H₂O)_{0.5} ein Benzolmolekül in die Kavität ein. Der kleinste Rhodium-Kohlenstoff-Abstand beträgt 5.87 Å oder, nach Abziehen des Van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff, 4.17 Å. Abbildung 1D verdeutlicht, dass eine Brücke eines Moleküls im Kristall sich sehr nahe am Rotator eines Nachbarmoleküls im Kristall befindet. Die kleinsten intermolekularen Rhodium-Kohlenstoff-Abstände betragen 4.84 (**5b**) und 4.80 Å (**5c**) oder 3.14 und 3.10 Å nach Abziehen des Van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff. Dies

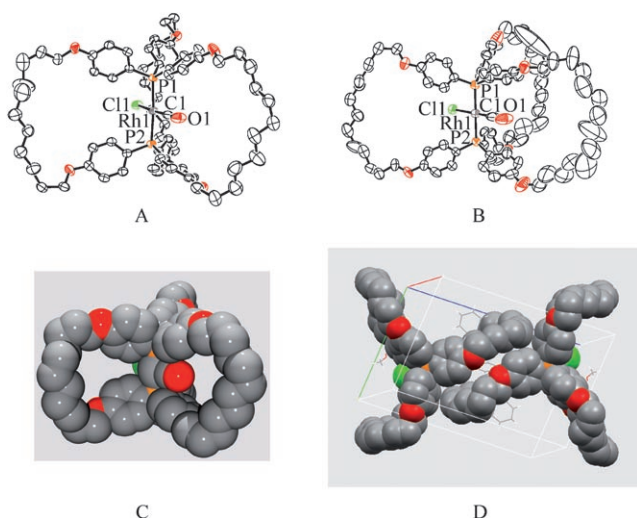


Abbildung 1. ORTEP- (oben; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und raumfüllende (unten) Darstellungen der Kristallstrukturen von **5b** (C_6H_5)_{1.5}·(H_2O)_{0.5} und **5c** (C_6H_5)_{1.5}·(CH_3OH): A) und B) **5b** bzw. **5c** ohne Solvatmoleküle; C) **5b** ohne Solvatmoleküle; D) Kristallpackung von **5c**, die die Intercalation von Nachbarmolekülen zeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], **5b/5c**: Rh1–C1 1.790(5)/1.791(8), Rh1–P1 2.3223(11)/2.3251(14), Rh1–Cl1 2.3646(10)/2.3651(15), C1–O1 1.153(5)/1.148(9); C1–Rh1–P1 91.00(15)/90.7(2), C1–Rh1–Cl1 174.73(17)/178.0(3), P1–Rh1–Cl1 88.18(4)/89.02(5), P1–Rh1–P2 175.87(4)/179.26(6), O1–C1–Rh1 176.4(5)/178.8(8).

sollte die Rotation von Cl–Rh–CO im Kristall enorm behindern.

Im Hinblick auf die schnelle Rotation der Cl–Rh–CO-Fragmente von **5b** und **5c** in Lösung wollten wir Chlorid durch einen voluminöseren Liganden ersetzen, der als „Bremse“ fungieren würde. Reaktionen von Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{L})_2]$ mit Acetylen als Nucleophile sind literaturbekannt,^[11] weshalb $\text{LiC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ mit **5b** in THF bei -80°C umgesetzt wurde. Die ^{31}P -NMR-Spektren belegten, dass die Reaktion annähernd quantitativ ablief. Nach der Aufarbeitung wurde der Phenylacetylidkomplex **6** in 22% Ausbeute erhalten (Schema 1), der sich in allen verwendeten Lösungsmitteln etwas zersetzt. Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften von **6** waren denen des analogen Triphenylphosphankomplexes $[\text{trans-Rh}(\text{CO})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ sehr ähnlich.^[12] In der Kristallstruktur dieses Komplexes^[12] beträgt der Abstand zwischen dem Rhodiumzentrum und dem p - C_6H_5 -Wasserstoffatom 8.32 Å. Wird der Van-der-Waals-Radius von Wasserstoff hinzuaddiert, ähnelt der Abstand dem horizontalen Spielraum, den der Stator bei **5b** zulässt (9.52 gegenüber 8.54–9.02 Å). Die NMR-Spektren von **6** in CD_2Cl_2 bei -70°C zeigten jedoch lediglich eine Brücke (z. B. sechs CH_2 - ^{13}C -Signale), was auf eine schnelle Rotation

des Molekülteils $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-Rh-CO}$ auf der NMR-Zeitskala hindeutet.

Eine ähnliche Reaktion wurde mit einem etwas längeren Acetylid, $\text{LiC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3$, durchgeführt. Dies führte zum entsprechenden Komplex **7** (37%, Schema 1), für den ein Abstand von 8.89 Å zwischen dem Rhodiumzentrum und dem p -Methyl-Kohlenstoffatom abgeschätzt werden kann. Wenn der Van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff hinzuaddiert wird (10.59 Å), so ist die Länge des Rotators deutlich größer als der Spielraum, den der Stator zulässt. Demgemäß zeigten die NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur zwei Arten von Brücken: Wie in Abbildung 2 gezeigt, wurden

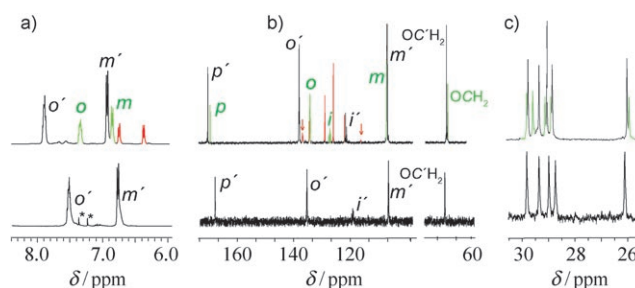
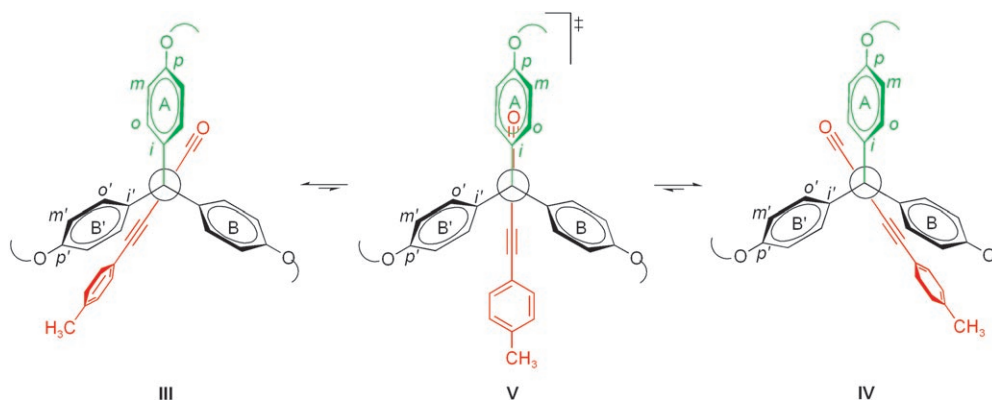


Abbildung 2. NMR-Spektren von **7** (oben, CD_2Cl_2) und **5b** (unten, CDFCl_2 , -20°C): a) ^1H -NMR-Spektren (400 MHz), Arylbereich; b) und c) ^{13}C -NMR-Spektren (100 MHz). Signale des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Fragmentes und des Lösungsmittels sind mit Pfeilen bzw. Sternen markiert. Die rot markierten Signale stammen vom Acetylidliganden.

zwölf CH_2 - ^{13}C -Signale gefunden, die aus zwei Signalsätzen im ungefähren Intensitätsverhältnis von 2:1 bestehen. Zwei Sätze von $\text{PC}_6\text{H}_4\text{O-}^{13}\text{C}$ - und $\text{PC}_6\text{H}_4\text{O-}^1\text{H}$ -Signalen (2:1) wurden ebenfalls beobachtet. Diese Charakteristika wiesen auch Spektren auf, die in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ bei 120°C aufgenommen wurden, Bedingungen, unter denen **7** gleichzeitig zersetzt wurde. Die Befunde lassen sich am besten mit einem schnellen Gleichgewicht erklären, das die quasi-enantiomeren Strukturen **III** und **IV** sowie den Übergangszustand **V** miteinbezieht.^[13] Dies hat das Durchschwingen des kürzeren CO-Liganden des Rotators zwischen dem Arylring A und seinem gegenüberliegenden Pendant zur Folge, wobei der längere Ligand $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3$ innerhalb eines Winkels von $<120^\circ$ zwischen den Ringen B und B' gefangen bleibt. Die Chiralität des PAR_3 -Propellers muss sich ebenfalls schnell in-



vertieren. Im Zeitmittel resultieren also zwei Arten von Brücken und Arylingen (B/B' und A im Verhältnis 2:1).

Wir haben Gyroskop-„Giganten“ synthetisiert, die aus dipolaren X-Rh-CO-Rotatoren und Statoren mit drei Speichen bestehen, wobei letztere starre *p*-disubstituierte Benzolringe enthalten. Im Falle von X = Cl rotieren die Rotatoren in Lösung schnell innerhalb des Gehäuses aus 25- bis 27-gliedrigen Makrocyclen. Wenn die Länge von X jedoch 10 Å überschreitet, wie bei *p*-CH₃C₆H₄C≡C, wird diese Bewegung effizient eingeschränkt. Die Molekülanordnung ist porös, sodass Lösungsmittel- oder Nachbarmoleküle zwischen den Speichen eingelagert werden können, was die Rotation im Festkörper verhindert. In zukünftigen Versuchen wollen wir den Zugang in das „Gehäuse“ durch Einführung voluminöser Liganden und/oder Verbindungsstücke zwischen den Brücken einschränken und schließlich die Dipolmomente der Rotatoren nutzen, um eine gerichtete Rotation zu erzielen.

Eingegangen am 25. März 2006

Online veröffentlicht am 26. Mai 2006

Stichwörter: Alkynylliganden · Hydrierungen · Makrocyclen · Metathese · Rhodium

- [1] G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1281.
- [2] a) T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10662; b) O. Hirata, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2005**, 3805.
- [3] M. A. Garcia-Garibay, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10771, zit. Lit.
- [4] a) Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7719; b) Z. Dominguez, T.-A. Khuong, H. Dang, C. N. Sanrame, J. E. Nuñez, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8827; c) C. E. Godinez, G. Zepeda, C. J. Mortko, H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1652; d) S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6554.
- [5] T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5537.
- [6] A. J. Nawara, T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4962.
- [7] NMR-, IR-, MS- und elementaranalytische Daten sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst. CCDC 601307 und 601308 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [8] a) K. R. Dunbar, S. C. Haefner, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3676; b) J. Ruwwe, J. M. Martín-Alvarez, C. R. Horn, E. B. Bauer, S. Szafert, T. Lis, F. Hampel, P. C. Cagle, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3931.
- [9] Ausgewählte Publikationen: a) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 866; ; b) S. G. Davies, A. E. Derome, J. P. McNally, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2854.
- [10] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [11] a) B. Cetinkaya, M. F. Lappert, J. McMeeking, D. E. Palmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1202; b) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11922.
- [12] J.-C. Choi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Organometallics* **1998**, 17, 3044.
- [13] Interessanterweise kristallisiert **5b** in einer Konformation ähnlich **V**, wie Abbildung 1C entnommen werden kann, mit OC-Rh-P-C_{ipso}-Torsionswinkeln von –3.4(2) und 11.1(2)° (Werte für **5c**: –7.0(4) und 10.0(4)°). Vielleicht ist **V** in einigen Fällen ein lokales Minimum, das von den beiden Übergangszuständen, die zu **III** und **IV** führen, eng eingegrenzt wird.