

JOM 23457

Einschlußverbindungen von Aromatruthenium-Komplexen mit Cyclodextrinen

Götz Meister, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

(Eingegangen den 12. November 1992)

Abstract

Cyclodextrins form with some aromatic ruthenium complexes crystalline inclusion compounds, the reaction being very selective regarding the geometry and the functional groups of the guest molecule. The structure of the 2:1 inclusion compound of benzol(cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphate with α -cyclodextrin was elucidated by an X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Cyclodextrine bilden mit einigen Aromatruthenium Komplexen kristalline Einschlußverbindungen; die Reaktion ist sehr selektiv in Bezug auf die Geometrie und die funktionellen Gruppen des Gastmoleküls. Die Struktur der 2:1-Einschlußverbindung von Benzol(cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat mit α -Cyclodextrin wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelöst.

1. Einleitung

Die Fähigkeit der Cyclodextrine (CD), cyclischer Oligosaccharide aus sechs, sieben oder acht α -D-Glucopyranoseeinheiten, Einschlußverbindungen mit organischen Gastmolekülen zu bilden, ist seit etwa 40 Jahren Gegenstand intensiver Forschung [1]. Dagegen ist die Einlagerung von Metallorganen bisher nur in bescheidenem Umfang untersucht worden [2]. Eine kürzlich erschienene Arbeit über die Einlagerung von Sandwichverbindungen in Cyclodextrine [3] veranlaßt uns, über eigene Ergebnisse auf diesem Gebiet zu berichten.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Eignung von Sandwichkomplexen als Gastmolekülen für Cyclodextrine beruht auf dem Vorhandensein des aromatischen Liganden, der zu bindenden hydrophoben Wechselwirkungen mit dem unpolaren

Inneren des Cyclodextrin-Hohlraums befähigt ist [4]. Gut untersuchte Beispiele aus dieser Gruppe von Einlagerungsverbindungen stellen diejenigen mit dem neutralen Ferrocen [5] und mit dem Salz $[(C_6H_6)Fe(C_5H_5)]PF_6$ [6] dar. Ausgehend von dem zu letzterem analogen Rutheniumsalz haben wir versucht, Sandwich- und Halbsandwichkomplexe des Rutheniums in α - und β -Cyclodextrin einzulagern.

2.1. Einlagerungsverbindungen mit Sandwichkomplexen des Rutheniums

Die Hexafluorophosphate der kationischen Sandwichkomplexe Benzol(cyclopentadienyl)ruthenium(II) (**1a**), Acetophenon(cyclopentadienyl)ruthenium(II) (**2a**) und 2-Acetylnaphthalen(cyclopentadienyl)ruthenium(II) (**3a**) bilden mit α - und β -Cyclodextrin kristalline 2:1-Einlagerungsverbindungen. Die Assoziation zu einem Wirt-Gast-Komplex erfolgt in wäßriger Lösung, wobei die gebildete Einlagerungsverbindung aus der Lösung ausfällt und gegebenenfalls zu Reinigung aus Wasser umkristallisiert werden kann.

Obwohl alle eingesetzten Sandwichkomplexe die gleichen Grundtypen von hydrophoben Liganden

Correspondence to: Prof. Dr. G. Süss-Fink.

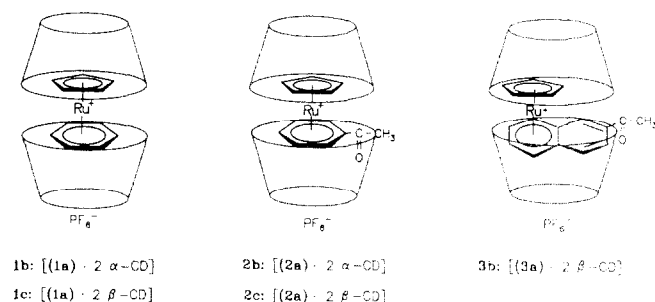


Abb. 1. Einschlußverbindungen der Sandwichkomplexe **1a**, **2a** und **3a** mit α - und β -Cyclodextrin.

aufweisen (Cyclopentadienyl- und Benzolring), stellt das keine ausreichende Bedingung für die Bildung einer stabilen Einlagerungsverbindung dar. Vielmehr komplexieren die Cyclodextrine die Gastmoleküle mit einer außerordentlichen Selektivität, deren Wirkungsmechanismus derzeit nicht verstanden wird. Während das Ausbleiben einer Komplexbildung mit dem kleinsten Cyclodextrin (α -CD) in Falle von **3a** noch zwanglos durch die erheblichen räumlichen Ansprüche des Gastmoleküls erklärt werden kann, bleibt unklar, weswegen die Dikationen Bis(η^6 -benzol)ruthenium(II), (η^6 -Anilin)(η^6 -benzol)ruthenium(II) und (η^6 -Benzol)(η^6 -toluol)ruthenium(II) keinerlei Reaktion mit Cyclodextrinen eingehen. Als ein wesentliches Hemmnis ist die stärkere Hydratisierung der Dikationen zu vermuten, die die hydrophoben Wechselwirkungen der aromatischen Liganden mit dem Inneren der Cyclodextrine abschwächt.

Neben IR- und NMR-spektroskopischer Charakterisierung wurden detaillierte Aussagen zur räumlichen Anordnung von Cyclodextrin und Metallorganyl aus der Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls von **1b** gewonnen.

Die Kristallstruktur besteht aus dimeren Einheiten von α -CD, in denen sich die mit sekundären Hydroxylgruppen besetzten Öffnungen in einer sogenannten Kopf-zu-Kopf-Anordnung gegenüberliegen. Das Volumen der "hydrophoben Tarnkappe" eines CD-Moleküls wurde also durch Dimerisierung verdoppelt. In diesem Hohlraum befindet sich das Sandwich-Kation. Dabei bildet dessen Achse, die durch die Mittelpunkte der beiden aromatischen Ringe verläuft, mit den Ebenen, die durch die 12 sekundären Hydroxylgruppen eines jeden CD-Moleküls definiert sind, einen Winkel von 36° . Das Hexafluorophosphat-Anion befindet sich an der mit primären Hydroxylgruppen besetzten Seite jenes CD-Moleküls das das koordinierte Benzol beherbergt. Acht Wassermoleküle füllen den Raum zwischen den dimeren Einheiten und bilden ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken-Bindun-

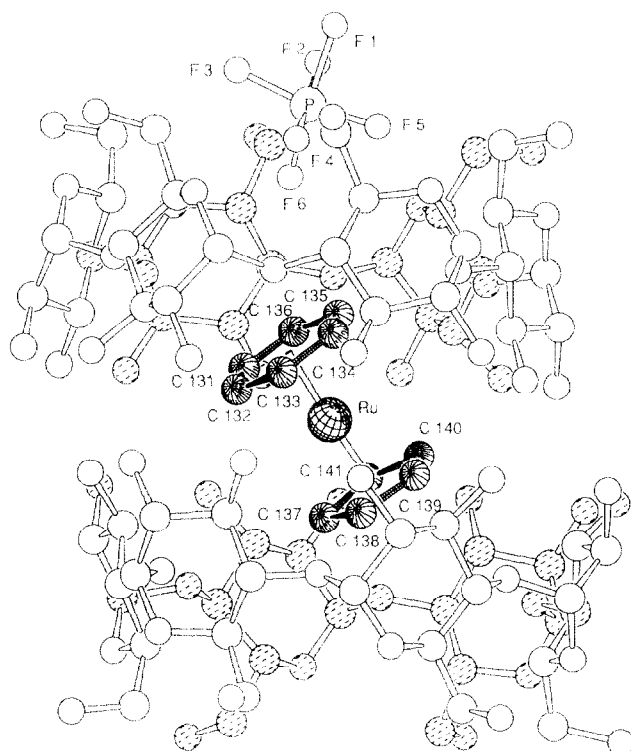
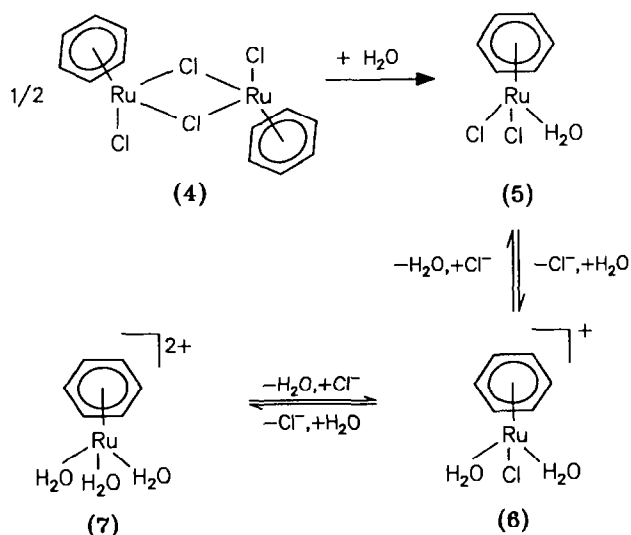


Abb. 2. Schrägal-Plot [7] von **1b**.

gen im Kristall. All diese Strukturmerkmale stehen in bemerkenswerter Übereinstimmung mit denen, die für die Einlagerungsverbindung des analogen Eisensandwich [6] beschrieben werden. Insbesondere fällt die annähernde Gleichheit des Abstandes zwischen den beiden CD-Hälften auf ([6]: 2,51 Å, **1b**: 2,58 Å, bezogen auf die durch die sekundären Hydroxylgruppen definierten Ebenen), und das, obwohl der Ruthenium-Sandwich ca. 10% dicker ist als der des Eisens. Das deutet darauf hin, daß nicht nur die Größe des Gastmoleküls, sondern auch die optimale Anordnung der Hydroxylgruppen und die Anordnung von Wasserstoffbrücken die Geometrie der Einlagerungsverbindung mitbestimmen. Die Bedeutung dieser Wasserstoffbrücken-Bindungen kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß permethyliertes β -CD, der Fähigkeit zur

TABELLE 1. Lage des Gastmoleküls **1a** im Cyclodextrin-Dimer der Einschlußverbindung **1b**

Eindringtiefe (Å)		Eindringtiefe (Å)	
C131	-0,07	C137	0,60
C132	-0,56	C138	0,54
C133	-0,20	C139	-0,28
C134	0,62	C140	-0,74
C135	1,06	C141	-0,28
C136	0,75	Ru	-1,43
Ru	-1,15		



Schema 1. Hydrolyse von Bis(η^6 -benzol)di- μ -chloro-dichlorodiruthenium(II) (4).

Ausbildung eben dieser Wasserstoffbrückenbindungen beraubt, keine Einlagerungsverbindung mit **1a** bildet.

Die Einführung eines Acylsubstituenten in den Benzolring des Gastmoleküls führt in der Einschlußverbindung **2b** zu einer von **1b** verschiedenen Anordnung von Wirt- und Gastmolekül und in Folge dessen zu einer anderen Packungsordnung der dimeren Einheiten im Kristall, was sich in deutlich verschiedenen Elementarzellen der Kristalle von **1b** und **2b** äußert. (**1b**: triklin, P 1, $a = 13.768(3)$ Å, $b = 13.911(3)$ Å, $c = 15.601(4)$ Å, $\alpha = 90.98(1)^\circ$; $\beta = 93.46(1)^\circ$; $\gamma = 119.47(1)^\circ$; **2b**: trigonal, P 3₂, $a = b = 13.918(1)$ Å, $c = 49.77(1)$ Å). Damit entspricht **1b** dem in [3] definierten Packungstyp I und **2b** dem Packungstyp II.

2.2. Einlagerungsverbindungen mit Halbsandwichkomplexen

Eine weitere Substanz, die auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Einschlußverbindungen hin untersucht wurde, ist Bis(η^6 -benzol)di- μ -dichlorodichlorodiruthenium(II) (4). Die Untersuchung der Komplexbildung zwischen 4 und Cyclodextrinen wurde dadurch erschwert, daß 4 in wäßriger Lösung einer Hydrolyse unterliegt.

Im Gegensatz zu bereits durchgeführten Untersuchungen [8,9] fanden sich in den von uns vermessenen ¹H-NMR-Spektren alle drei Peaks für 5 ($\delta = 5.89$), 6 ($\delta = 5.97$) und 7 ($\delta = 6.06$) (2×10^{-2} M 4 in D₂O, int. Standard DSS), wobei die Zuordnung der Signale auf Grund des bekannten Spektrums [10] von 7 vorgenommen wurde.

Wird zu einer warmen Lösung der Hydrolyseprodukte von 4 β -CD gegeben, bildet sich noch beim

Abkühlen nach wenigen Minuten ein strahlend gelber, voluminöser Niederschlag. Dieser stellt die Einschlußverbindung **8** zwischen dem Monoaqua-dichloro-Komplex 5 als Gast- und β -CD als Wirtmolekül dar. Daß wirklich nur 5 reagiert, nicht aber die strukturell sehr ähnlichen Halbsandwich-Komplexe 6 und 7, ergibt sich aus folgenden experimentellen Befunden: Wird der Triaqua-Komplex 7 in reiner Form dargestellt [11] und mit β -CD zur Reaktion gebracht, kristallisiert er unverändert aus der wäßrigen Lösung wieder aus. 7 ist also offensichtlich nicht zum Einschluß in β -CD befähigt. Nach Ausfällen von zwei der vier Chloridliganden in 4 mit der stöchiometrischen Menge AgNO₃ und anschließender β -CD-Zugabe kommt es nicht zur Bildung einer Einschlußverbindung, d.h. der in dieser Lösung vorliegende Diaqua-chloro-Komplex 6 reagiert ebenfalls nicht.

Besonders gut zeigt sich die Selektivität von β -Cyclodextrin gegenüber 5 im ¹³C-Spektrum von **8**, das im Festzustand aufgenommen wurde [12], um eine Dissoziation der Einlagerungsverbindung und die anschließende Hydrolyse von 5 zu verhindern. Das Spektrum weist nur einen zusätzlichen Peak auf im Vergleich zu dem von reinem β -CD, und zwar bei $\delta = 81.6$. Eine direkte Zuordnung dieses Peaks zur eingeschlossenen Species 5 ist allerdings nicht möglich, auf Grund des Fehlens der Vergleichsmessung mit der im reinen festen Zustand nicht isolierbaren Substanz 5.

Die Empfindlichkeit der Cyclodextrine in Bezug auf die räumlichen Ansprüche möglicher Gastmoleküle zeigt sich auch bei den Halbsandwich-Komplexen. Die zu 4 analoge Verbindung mit *p*-Cymen an Stelle von Benzol als η^6 -gebundenem Ligand bildet mit β -CD keine Einschlußverbindung, α -CD hingegen vermag auch 4 nicht zu komplexieren.

Ganz anders als 4 verhält sich die entsprechende Iodverbindung 9. Da die Ruthenium-Iod-Bindung wesentlich hydrolyseunempfindlicher ist, behält 9 in Wasser seine dimere Struktur bei und bleibt in Wasser unlöslich. Auch beim Behandeln von 9 mit warmer β -CD-Lösung nimmt die überstehende Flüssigkeit keine Farbe an. Wird jedoch der rote Feststoff nach 40-stündigem Rühren filtriert, gewaschen und getrock-

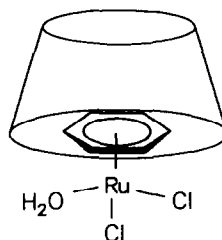
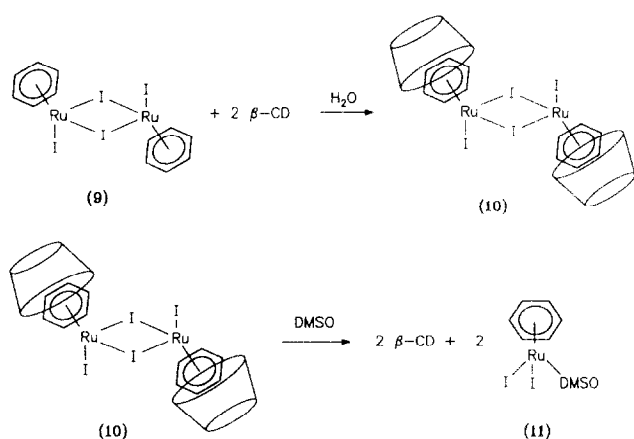


Abb. 3. **8**: [5 · β -CD].



Schema 2. Bildung und Dissoziationsverhalten von 10.

net, lieferte seine Elementaranalyse die für die Einlagerungsverbindung **10** [**9** · 2 β -CD] erwarteten Werte. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das im DMSO-d_6 aufgenommen wurde, finden sich nur die Signale für β -CD und den Komplex **11**, in Folge der in Schema 2 dargestellten und für DMSO als stark koordinierendem Lösungsmittel zu erwartenden Dissoziationsvorgänge.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter N_2 -Schutzgas und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt, obwohl zumindest die Sandwichverbindungen **1a–3a** auch in warmer wäßriger Lösung luftstabil sind. β - und α -CD waren kommerziell erhältlich, die Komplexe **1a** [13], **4** [14] und **9** [8] wurden nach bekannter Vorschrift dargestellt. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1720X, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Bruker AMX 400 gemessen. Die Mikroanalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium der ETH Zürich durchgeführt.

3.1. Synthese der Sandwichverbindungen **2a** und **3a**

Die beiden substituierten Arene Acetophenon und 2-Acetylnaphthalen wurden durch photochemischen Arenaustausch nach bekannten Methoden [15] in **1a** eingeführt.

2a: $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)]\text{PF}_6$, farblose Kristalle, Ausbeute 67%. Anal. Gef.: C, 36.14; H, 3.15. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{OPRu}$ (431.3) ber.: C, 36.21; H, 3.04%. IR (KBr): 3124w, 2924vw, 1708s, 1419m, 1369m, 1256s, 834vs (PF_6^-), 558s(PF_6^-) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): 6.76 (d, 2H, Ar-H $^{2/6}$); 6.47–6.41 (m, 3H, Ar-H $^{3/4/5}$); 5.55 (s, 5H, Cp-H); 2.59 (s, 3H, C-H $_3$) ppm.

3a: $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_3)]\text{PF}_6$, gelbe Kristalle, Ausbeute 69%. Anal. Gef.: C, 42.27; H, 3.03. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{OPRu}$ (481.3) ber.: C, 42.42; H, 3.14%. IR (KBr): 3121w, 3092w, 3071w, 1677vs, 1420m, 1362m, 1273s,

839vs(PF_6^-), 558s(PF_6^-) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton-d_6): 8.76 (s, Ar-H 1); 8.11 (dd, Ar-H 3); 8.03 (d, Ar-H 4); 7.45 (m, 1H); 7.38 (m, 1H, Ar-H $^{5/8}$); 6.65 (m, 2H, Ar-H $^{6/7}$); 5.30 (s, 5H, Cp-H); 2.74 (s, 3H, C-H $_3$) ppm.

3.2. Synthese der Einlagerungsverbindungen **1b**, **1c**, **2b**, **2c** und **3b**

Die Einlagerungsverbindung wurden durch Vermischen warmer (65°C) gesättigter Lösungen von Sandwichverbindung und CD (doppelte molare Menge) und anschließende Kristallisation dargestellt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (DMSO-d_6) enthalten die Signale des jeweiligen Cyclodextrins und des jeweiligen Gastes in den erwarteten Positionen. Eine Verschiebung von Signalen infolge Komplexbildung wurde nicht beobachtet, was auf vollständige Dissoziation der Einlagerungsverbindungen hindeutet.

3.3. Synthese der Einlagerungsverbindung **8**

Die Reaktion wird zweckmäßigerweise in einer Mühlheimer Fritte (unter N_2 -Gegendruck) durchgeführt, um den entstehenden extrem voluminösen Niederschlag verlustfrei isolieren zu können. Zu 775 mg (0.682 mmol) β -CD wird bei 55°C eine Lösung von 190 mg (0.38 mmol) **4** in 15 ml Wasser gegeben. Die entstehende homogene Lösung wird 2 min gerührt und anschließend langsam abgekühlt. Der entstehende Feststoff (**8**) wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

8: $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot \beta\text{-CD}]$, gelber Feststoff, Ausbeute: 70%. Anal. Gef.: C, 39.68; H, 5.74. $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{O}_{36}\text{Ru}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1439.1) ber.: C, 39.57; H, 5.81%.

3.4. Synthese der Einlagerungsverbindung **10**

50 mg (58 μmol) **9** werden in einer Lösung von 200 mg (175 μmol) β -CD suspendiert und die Mischung 50 h bei 40°C gerührt. Die feinteilige Niederschlag wird zentrifugiert, zweimal mit Wasser gewaschen und getrocknet.

10: $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4 \cdot 2\beta\text{-CD}]$, roter Feststoff, Ausbeute: 91%. Anal. Gef.: C, 35.33; H, 5.21. $\text{C}_{96}\text{H}_{152}\text{I}_4\text{O}_{70}\text{Ru}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3262.1) ber.: C, 35.35; H 5.13%.

TABELLE 2. Ausbeuten und elementaranalytische Ergebnisse

Summenformel	Ausbeute (%)	C% (ber.)	H% (ber.)
1b $\text{C}_{83}\text{H}_{131}\text{F}_6\text{O}_{69}\text{PRu} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	89	40.26 (40.22)	6.02 (5.97)
1c $\text{C}_{95}\text{H}_{151}\text{F}_6\text{O}_{79}\text{PRu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	41.07 (41.23)	5.69 (5.93)
2b $\text{C}_{85}\text{H}_{133}\text{F}_6\text{O}_{61}\text{PRu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70	41.88 (41.69)	5.87 (5.80)
2c $\text{C}_{97}\text{H}_{153}\text{F}_6\text{O}_{71}\text{PRu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	64	42.10 (41.74)	5.96 (5.89)
3b $\text{C}_{101}\text{H}_{135}\text{F}_6\text{O}_{71}\text{PRu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	60	43.01 (43.80)	5.43 (5.71)

3.5. Röntgenstrukturanalyse für **1b**

Die Struktur wurde mit Hilfe von SHELXS-86 [16] und PATSEE [17] gelöst und die Nicht-Wasserstoffatome mit NRCVAX [18] anisotrop verfeinert. Die Ausgangskordinaten für zwei unabhängige α -CD-Moleküle, erforderlich für PATSEE, wurden [19] entnommen. Alle weiteren Einzelheiten und Daten der Strukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.

3.5.1. Kristallographische Daten

Formel: $[(C_6H_6)Ru(C_5H_5)]PF_6 \cdot 2\alpha\text{-CD} \cdot 8H_2O$;
 Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: $P1$; $a = 13.768(3)$ Å; $b = 13.911(3)$ Å; $c = 15.601(4)$ Å; $\alpha = 90.98(1)^\circ$; $\beta = 93.46(1)^\circ$; $\gamma = 119.47(1)^\circ$; $V = 2592.9(10)$ Å³; $Z = 1$;
 Dichte (ber.): 1.594 g cm^{-3} ; unabhängige Reflexe: 9147;
 verwendete Reflexe: 6438; R_F : 0.066; R_w : 0.088;
 Restelektronendichte: min: -1.08 ; max 0.80 e Å^{-3} .

Dank

Herrn Prof. B. Wrackmeyer von der Universität Bayreuth sind wir für die Aufnahme des Festkörper-¹³C-Spektrums von Verbindung **8** zu Dank verpflichtet. Herrn Gerd Rheinwald (Universität Neuchâtel) danken wir für die Anfertigung des SCHAKAL-Plots und dem Johnson-Matthey Technology Centre für eine Spende von Ruthenium(III) chlorid-Hydrat.

Literatur

- (a) J.N. Moorthy, K. Venkatesan und R.G. Weiss, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 3292; (b) J.M. Schuette, T.T. Ndou und I.M. Warner, *J.*

- Phys. Chem.*, 96 (1992) 5309; (c) S. Li und W.C. Purdy, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 1405; sowie die darin zitierte Literatur.
- J.F. Stoddart und R. Zarzycki, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 107 (1988) 515.
- B. Klingert und G. Rihs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2749.
- Neuere Untersuchungen zur Theorie der Komplexbildung: siehe z.B. H.-J. Schneider, T. Blatter und S. Simova, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1996.
- A. Harada und S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 645.
- B. Klingert und G. Rihs, *Organometallics*, 9 (1990) 1135.
- E. Keller, SCHAKAL 88B, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, University of Freiburg, Germany, 1990.
- R.A. Zelonka und M.C. Baird, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3063.
- D.R. Robertson, T.A. Stephenson und T. Arthur, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 121.
- M. Stebler-Röthlisberger und A. Ludi, *Polyhedron*, 5 (1986) 1217.
- M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi und A.E. Merbach, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1358.
- CP/MAS-Technik., 75 MHz, Rotation 2.9 kHz.
- I.W. Robertson, T.A. Stephenson und D.A. Tocher, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 171.
- T. Arthur und T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 369.
- T.P. Gill und K.R. Mann, *Organometallics*, 1 (1982) 485.
- G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1986.
- E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland und F.L. Lee, NRCVAX, An Interactive Program System for Structure Analysis, *J. Appl. Crystallogr.*, 22 (1989) 384.
- E. Egert, in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (eds.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford, Clarendon Press, 1985, S. 240.
- B. Klingert und G. Rihs, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, 10 (1991) 255.