

Helices, supramolekulare Chemie und metallinduzierte Selbstorganisation

Von Edwin C. Constable*

Chemiker beschäftigen sich mit der Gestalt von Molekülen seit der Entdeckung, daß diese eine dreidimensionale Form haben. Ein Aspekt, der neuerdings Aufmerksamkeit erregte, ist die Molekültopologie; diese betrifft die Verknüpfung und Verdrillung von Molekülketten^[1]. Die räumliche Anordnung der Molekülketten ist dabei das Entscheidende und war Gegenstand einiger sehr eleganter organischer Synthesen. In jüngster Zeit hat man erkannt, daß die notwendige Präorganisation der Molekülketten mit Hilfe der spezifischen stereochemischen Anforderungen von Übergangsmetall-Ionen erreicht werden kann. Alles, was dazu notwendig ist, ist der Einbau geeigneter Donoratome in die Molekülketten. Diese Methode wurde bei der Synthese vieler „exotischer“ Molekülsysteme angewendet. Das Schöne an der Verwendung von Übergangsmetall-Ionen als Template für die Kontrolle der räumlichen Orientierung der Molekülketten besteht darin, daß die gesamte stereochemische Information im Metallzentrum enthalten ist. Dadurch wird der Chemiker zum *passiven* Beobachter beim Aufbau des organisierten Molekülsystems – ein Phänomen, das man als spontane Selbstorganisation bezeichnet.

Ein mögliches Ergebnis von Verdrillung, die Helix, wirkt auf uns besonders ansprechend. Sie kommt zudem als Strukturmerkmal in vielen wichtigen biologischen Molekülen vor. Der metallinduzierte Aufbau von Doppelhelices gelang mehreren Arbeitsgruppen, und in dieser Ausgabe beschreiben Williams et al., wie sie mit diesem Verfahren einen zweikernigen Komplex mit einer Dreifachhelix herstellen konnten^[2]. Das Prinzip, das zum Aufbau der Dreifachhelix genutzt wurde, ist sehr einfach. Ein doppelt zweizähliger Ligand reagiert mit einem Metall-Ion, welches sechsfache oktaedrische Koordination bevorzugt. Dabei koordiniert jeweils ein Metall-Ion an eine der zweizähligen Endgruppen von drei Ligandmolekülen (Abb. 1).

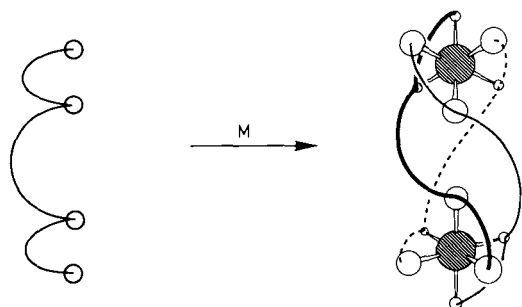
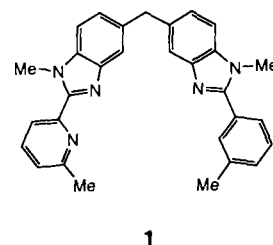


Abb. 1. Bildung eines dreifach helicalen Komplexes durch Wechselwirkung eines doppelt zweizähligen Liganden mit einem oktaedrisch koordinierenden Metallzentrum M.

Der Schlüssel zum Aufbau einer Helixstruktur liegt in der Wahl des Liganden: Er muß die richtigen Kettenglieder zwischen den metallbindenden Endgruppen aufweisen. Wil-

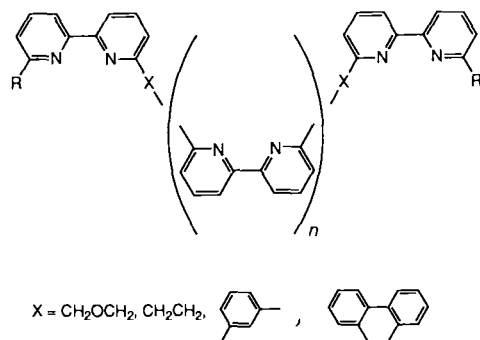
liams, Piguet und Bernardinelli konnten zeigen, daß der relativ starre Ligand **1** aus zwei miteinander verbundenen 2-(2-Pyridyl)benzimidazolyl-Einheiten, von denen jede als zweizähliger N-Donorligand fungieren kann, spontan ein dreifach helicales Komplex-Kation, $[\text{Co}_2(\mathbf{1})_3]^{4+}$, bildet, wenn man ihn mit Cobalt(II)-Salzen behandelt.



Die Röntgenstrukturanalyse des orange-roten Komplexes $[\text{Co}_2(\mathbf{1})_3][\text{ClO}_4] \cdot 2.5 \text{ MeCN}$ beweist, daß dieser Komplex tatsächlich eine Dreifachhelix ist. Die beiden Cobalt(II)-Zentren befinden sich in geringfügig verzerrten oktaedrischen Umgebungen, und die durch den Liganden vorgegebene Geometrie hält die Metallatome in der Dreifachhelix 8 Å voneinander entfernt.

Diese Arbeit ist nicht nur wegen der bemerkenswerten Schönheit der erhaltenen Struktur bedeutsam. Williams et al. zeigten damit auch, wie man durch überlegte Kombination von Liganden und Metallen mit spezifischen Donor- und Acceptoreigenschaften neue Molekültopologien *entwerfen* und *synthetisieren* kann. Die Spontaneität, mit der die hochgeordnete Struktur entsteht, illustriert die Effizienz und das bemerkenswerte Potential dieser Methode. Dies ist das erste Beispiel einer dreifach helicalen Koordinationsverbindung, obgleich Shanzer et al. bereits eine Dieisen-Dreifachhelix beschrieben haben, die aus der metallkontrollierten, durch Wasserstoffbrücken stabilisierten Verdrehung eines Tripod-Liganden resultiert^[3], und Lehn et al. beiläufig einen Dieisenkomplex mit einem doppelt zweizähligen Liganden erwähnten, welcher eine ebensolche Geometrie aufweisen könnte^[4].

Die Synthese einer Dreifachhelix ist die logische Folge der Untersuchungen vieler Arbeitsgruppen zur metallinduzier-



2

[*] Dr. E. C. Constable
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)

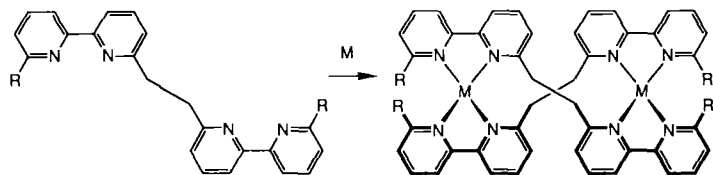


Abb. 2. Bildung eines doppelt helicalen Komplexes durch Wechselwirkung eines doppelt zweizähligen Liganden mit einem vierfach koordinierenden Metallzentrum M.

ten Verdrehung molekularer Ketten, um Doppelhelices zu erhalten. Obwohl eine beträchtliche Zahl unterschiedlicher Liganden zur Synthese von Koordinationsverbindungen mit Doppelhelixstruktur eingesetzt wurde, haben sie alle einige Gemeinsamkeiten mit **1**. Das Grundmuster sind zwei oder mehr mehrzählige Liganden, die über Spacergruppen verbunden sind. Als Liganden, die zu doppelt helicalen Strukturen führen, erwiesen sich Tetrapyrrole^[5], Cyclohexan-1,2-dimine^[6], Bishydrazone^[7], Quater-^[8], Quinque-^[9] und Sexipyridine^[10], aber die strukturellen Grundvoraussetzungen sind am einfachsten in den verbrückten Oligobipyridinen **2**^[4, 11] und in Oligophenanthrolinen^[12] zu erkennen. In derselben Weise, wie eine Dreifachhelix durch Koordination

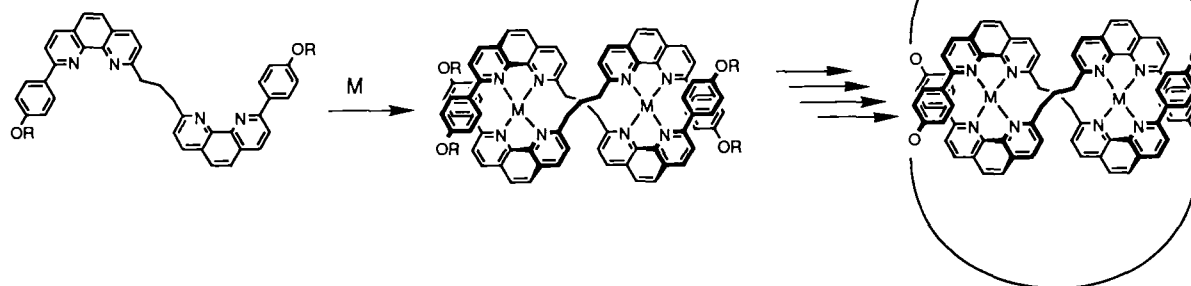


Abb. 3. Aufbau der Kleeblattknoten-Verbindung **3** aus einem funktionalisierten doppelt helicalen Vorläuferkomplex. R = H, \bigcirc = $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2$, M = Cu.

von doppelt zweizähligen Liganden an ein oktaedrisch koordinierendes Metallzentrum aufgebaut wird, entsteht eine Doppelhelix durch Wechselwirkung mit einem vierfach (normalerweise tetraedrisch) koordinierenden Metallatom (Abb. 2)^[12].

Warum besteht so großes Interesse an solch esoterischer Forschung? Darauf gibt es viele Antworten. Die einfachste ist die ästhetische Schönheit der erhaltenen Moleküle – Helices und Flechtwerke sind seit langem Teil künstlerischer Arbeiten, und ihre molekularen Analoga sind für den Beobachter ebenso erfreulich. Ein ernsthafterer Grund für das Interesse an diesen Systemen wird deutlich, wenn wir einige Folgen der Verdrehung molekularer Ketten betrachten. *Sauvage* und *Dietrich-Buchecker* zeigten, daß die Schlüsselzwischenstufe zur Synthese der Kleeblattknoten-Verbindung **3** eine in geeigneter Weise funktionalisierte Doppelhelix ist^[12]. Sie nutzen in ihrer eleganten Synthese des molekularen Knotens als zentralen Schritt die metallinduzierte Selbstorganisation eines doppelt helicalen Dikupfer(I)-Komplexes eines funktionalisierten Bis-1,10-phenanthrolin-Liganden; diesem folgte eine konventionelle Makrocyclisierungsreaktion (Abb. 3).

Die Möglichkeit der Funktionalisierung helicaler Komplexe ist ein weiterer Grund, diese zu untersuchen. Sie sind die ersten Beispiele einer neuen Klasse chiraler Moleküle mit möglicherweise neuartigen optischen oder elektronischen Eigenschaften.

Lehn et al. untersuchen derzeit extrahelicale Wechselwirkungen, bei denen Substituenten auf der äußeren Oberfläche einer doppelt helicalen Struktur mit anderen Molekülen wechselwirken können. Besonders interessant sind dabei natürlich die Wechselwirkungen zwischen Helicaten und Nucleinsäuren^[13].

Die metallinduzierte topologische Chemie sieht einer glänzenden Zukunft entgegen. Die große Vielfalt von Koordinationszahlen und stereochemischen Anordnungen eröffnet einen „Tummelplatz“ für Molekülchemiker zur effizienten Synthese neuer Strukturen über neuartige Synthesewege. Aus dem Verschmelzen von Anorganischer und Organischer Chemie entsteht ein aufregendes und wunderbares interdisziplinäres Forschungsgebiet.

- [1] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* 87 (1987) 795; *Bioorg. Chem. Front.* 2 (1991) 195; J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 319; V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Rev.* 42 (1973) 452.
[2] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), Nr. 11.

- [3] J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5880.
[4] M. T. Youinou, R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2144.
[5] W. S. Sheldrick, J. Engel, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 250; G. Struckmeier, U. Thewalt, J.-H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 278; D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, J. T. Kay, J. Leng, *J. Chem. Soc. C* 1966, 98.
[6] G. C. van Stein, G. van Koten, F. Blank, L. C. Taylor, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, A. M. M. Schreurs, B. Kojić-Prodić, C. Brevard, *Inorg. Chim. Acta* 98 (1985) 107; G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, E. A. Klop, C. Brevard, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1367, zit. Lit.
[7] D. Wester, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 755; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 74; E. C. Constable, J. M. Holmes, P. R. Raithby, *Polyhedron* 10 (1991) 127.
[8] J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, J. M. Arrieta, G. Germain, M. van Meerssche, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 661; J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. van Meerssche, *ibid.* 7 (1983) 413.
[9] E. C. Constable, S. M. Elder, P. R. Raithby, M. D. Ward, *Polyhedron* 10 (1991) 1395, zit. Lit.
[10] E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 1675, zit. Lit.
[11] T. M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 557; J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095; C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2920.
[12] C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1154; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* 101 (1989) 192 bzw. 28 (1989) 189.
[13] E. C. Constable, *Nature (London)* 346 (1990) 319; U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *ibid.* 346 (1990) 339.