

unabhängige Reflexe; Direkte Methoden; 1232 Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$) zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet; 242 verfeinerte Parameter. **4b** · CH₂Cl₂; orthorhombisch, $Pnmb$, $M_r = 1482.94$, $Z = 4$, $a = 15.884(4)$, $b = 16.512(4)$, $c = 17.650(4)$ Å, $V = 4629(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.13$ g cm⁻³, $1.5 < \theta < 28$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 29.99$ cm⁻¹, $R = 0.045$, $R_w = 0.054$, 5771 unabhängige Reflexe; Direkte Methoden; 3164 Reflexe ($K \geq 3\sigma(I)$) zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet; 274 verfeinerte Parameter. Bei beiden Strukturen wurde die endgültige Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern für alle Atome vorgenommen mit Ausnahme der Kohlenstoffatome in einem fehlgeordneten Cp*-Ring von **4b** · CH₂Cl₂; Wasserstoffatome wurden nicht eingeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56624, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Selbstorganisation zu einer Helix durch Wasserstoffbrückenbindungen**

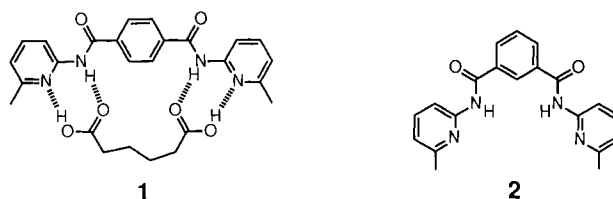
Von Steven J. Geib, Cristina Vicent, Erkan Fan, und Andrew D. Hamilton*

In memoriam Margaret Etter

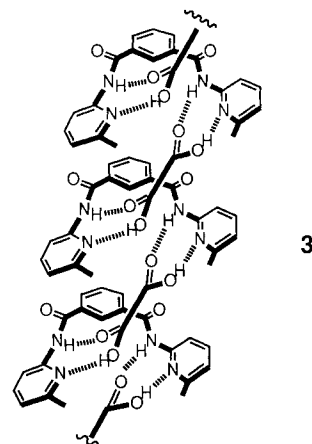
Besonderes Interesse gilt in jüngster Zeit dem Design molekularer Untereinheiten, die durch Selbstorganisation in Lösung oder im Festkörper definierte Strukturen bilden^[1]. Ein Schlüssel zur Kontrolle der Gestalt der Aggregate liegt in der gezielten Beeinflussung der Art und Orientierung der nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten^[2]. Insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen haben als starke, gerichtete Wechselwirkungen breite Anwendung bei der Herstellung selbstorganisierender Systeme gefunden. An Festkörpern wurden Regeln abgeleitet, mit denen sich die Packungsmuster von über Wasserstoffbrücken gebundenen Molekülen im Kristall vorhersagen lassen^[3]. Dies hat zur Suche nach Molekülbausteinen geführt, die aufgrund der Charakteristika ihrer Wasserstoffbrückenbindungen stabile Komplexe mit wohldefinierten Strukturen bilden sollten. Kürzlich wurde über die Bildung zwei- und dreidimensionaler Netzwerke aus Di- und Tetrapyridonen berichtet^[4], über ausgedehnte Blattstrukturen von Ureylendicarbonsäuren^[5], molekulare Bänder oder cyclische (3 + 3)-Aggregate alternierender Melamin- und Barbitursäurederivate^[6,7] sowie über variable molekulare Bänder aus über Wasserstoffbrücken verbundenen Acylaminopyridinen und Carbonsäuren^[8]. Wir berichten nun über das Design und die Strukturmerkmale einer Verbindung, die sich in Gegenwart einer aliphatischen Dicarbonsäure passender Länge spontan zu einer helicalen Anordnung mit alternierenden Bausteinen selbstorganisiert, welche durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken stabilisiert wird^[9–11].

Wir haben bereits gezeigt^[12], daß ein Rezeptormolekül, das aus zwei 2-Amino-6-methylpyridin-Einheiten und einem Terephthalat-Spacer besteht, in *syn*-Konformation über vier starke Wasserstoffbrücken Komplexe mit Dicarbonsäuren der richtigen Länge bildet, so z.B. mit Adipinsäure (**1**). Vergrößert man die Länge der Dicarbonsäure über das Opti-

imum hinaus, führt dies zu einer *anti*-Konformation des Rezeptormoleküls und zur Bildung einer Bandstruktur mit nur noch zwei Wasserstoffbrücken zwischen zwei alternierenden Komponentenmolekülen^[8b]. Uns interessierten nun die Erkennungseigenschaften des verwandten Isophthalat-Rezeptormoleküls **2** (erhältlich aus Isophthalsäuredichlorid und 2-Amino-6-methylpyridin), da dieses (durch Rotation um die Phenyl-CO-Bindungen) drei Hauptkonformationen einnehmen kann: *syn-syn* (siehe Formelbild), *syn-anti* und *anti-anti*. In der *syn-syn*-Konformation eignet sich **2** zur Bindung



an Harnstoff- oder Barbitursäurederivate^[13], der Hohlraum ist jedoch zu klein, um 1:1-Komplexe mit Dicarbonsäuren zu bilden. Die Carboxygruppen zweier Carbonsäuremoleküle könnten hingegen so an **2** binden, daß der eine Aminopyridinrest über und der andere unter die Hohlräumebene gerichtet wäre. Mit einer Dicarbonsäure würde diese Anordnung zu einer ausgedehnten Helixstruktur führen, wie sie in **3** gezeigt ist.



Durch isotherme Kristallisation erhielt man aus einer äquimolaren Mischung von **2** und Pimelinsäure (Heptandisäure) in CHCl₃ durch langsames Eindiffundieren von Hexan farblose, trikline Nadeln. Deren Röntgenstrukturanalyse^[14,15] ergab, daß es sich um einen aus polymeren Einheiten aufgebauten Cokristall handelt, dessen alternierende Komponenten **2** und Pimelinsäure durch ein Netz von Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden (Abb. 1). Das Diamid **2** ist nicht mehr planar, sondern die Acylaminopyridinreste sind entgegengesetzt zueinander um 20.5 bzw. 9.4° gegen die Ebene des Isophthalatringes verdreht. Die Pimelinsäuremoleküle liegen weiterhin in der bevorzugten all-*trans*-Konformation vor und bilden je zwei Paare von Wasserstoffbrückenbindungen (NH...O 2.18, N...HO 1.86 Å) zu verschiedenen Rezeptormolekülen^[8b]. Die U-Form des *syn-syn*-Konformers **2** bedingt eine insgesamt helical Anordnung entlang des Stranges. Der Blick von oben

[*] Prof. A. D. Hamilton, S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan
Materials Research Center and Department of Chemistry
University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15260 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom AFOSR (University of Pittsburgh, Materials Research Center), dem Army Research Office und der National Science Foundation gefördert. C. V. dankt dem spanischen Ministerio de Educación y Ciencia für ein Postdoktorandenstipendium.

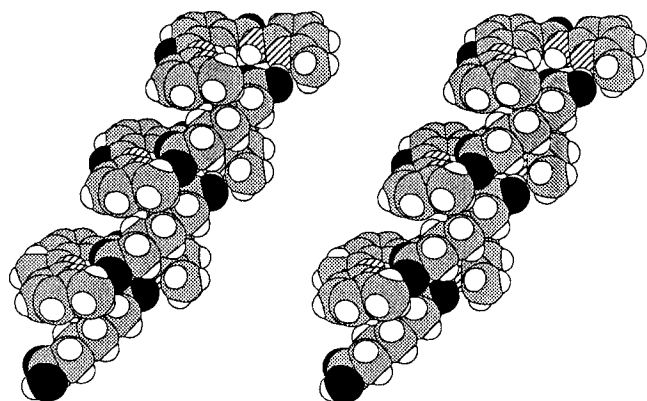


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des polymeren 1:1-Komplexes aus **2** und Pimelinsäure (Stereobild).

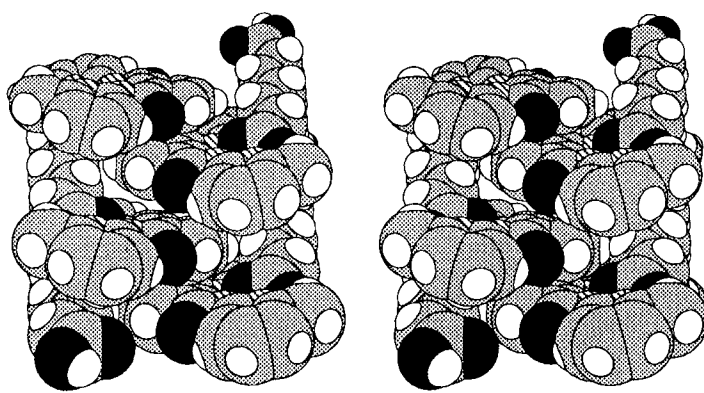


Abb. 3. Stereobild der Seitenansicht eines Ausschnitts des polymeren 1:1-Komplexes aus **2** und Pimelinsäure, das die intercalierenden Helices zeigt.

auf die Helixachse (Abb. 2) zeigt, daß die Untereinheiten genau übereinander liegen; der Abstand zwischen den Isophthalatringen benachbarter Rezeptormoleküle beträgt 7.04 Å. Im Kristall treten auch starke Kontakte zwischen

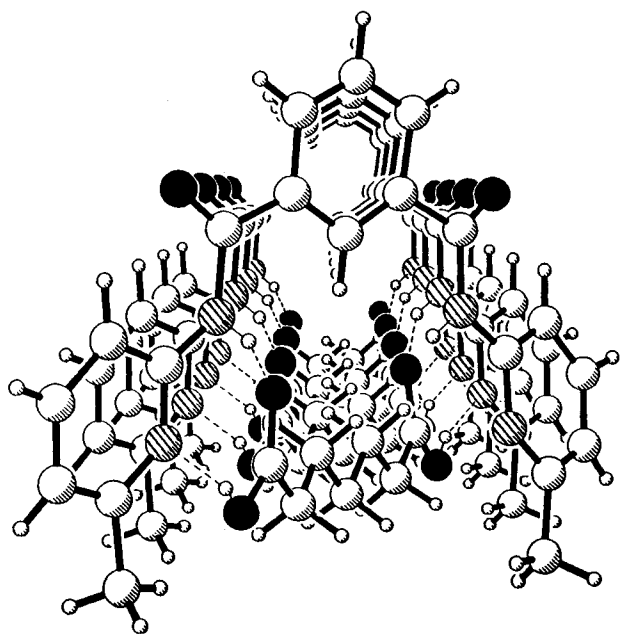


Abb. 2. Aufsicht auf die Kristallstruktur des polymeren 1:1-Komplexes aus **2** und Pimelinsäure.

den Helices auf, wobei jeweils zwei Helices entgegengesetzten Chiralitätssinns ineinandergreifen (Abb. 3). Dabei sind die Isophthalatringe der beiden Helices flach übereinander gestapelt mit einem Abstand von 3.44 Å zwischen den Ringebenen^[16]. Eine solche Intercalation ist nur zwischen links- und rechtsgängigen Helices möglich.

Von Interesse ist, ob eine Helix des Typs **3** auch in Lösung existieren kann. Im NMR-Spektrum einer 0.01 M Lösung von **2** und Pimelinsäure im Verhältnis 1:1 in $[D_8]THF/CD_2Cl_2$ (5%) sind die Signale der NH-Protonen stark tiefelfverschoben, was für die Bildung von Wasserstoffbrücken in Lösung charakteristisch ist. Kühlt man die Lösung von 298 auf 223 K ab, beobachtet man eine Hochfeldverschiebung der β - und γ -Methylenprotonen-Signale der Pimelinsäure ($\Delta\delta = 0.14$ bzw. 0.20) sowie NOE-Effekte zwischen ihnen und den Pyridin-3-, -4- und -5-Protonen. Auch wenn diese beiden Beobachtungen kein endgültiger Beweis sind,

sprechen sie doch für eine helixartige Konformation in Lösung, in der die Alkylkette der Pimelinsäure unter der Ebene eines der Pyridinringe zu liegen kommt^[17].

Die Stabilität der Helixstruktur im festen Zustand hängt von der Kettenlänge der verwendeten Dicarbonsäure ab. Verkürzt man die Kette, reduziert sich der Abstand zwischen benachbarten Isophthaloylresten und verhindert so die in Abbildung 3 gezeigte Intercalation. Die Struktur des durch isotherme Kristallisation aus einer Mischung von **2** und Glutarsäure (= Pentandisäure) in THF durch langsames Eindiffundieren von Hexan erhaltenen 1:1-Komplexes wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt^[15, 18]. Im Kristall (Abb. 4) findet man das gleiche ausgedehnte, durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Strukturmotiv wie in **3**, was dessen Beständigkeit auch bei Variation der Komponenten widerspiegelt^[12]. Das Diamid **2** liegt nun

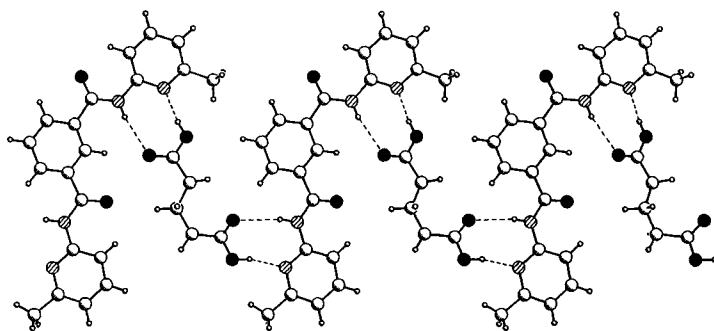


Abb. 4. Struktur des polymeren 1:1-Komplexes aus **2** und Glutarsäure im Kristall.

jedoch in der *syn-anti*-Konformation vor, und die Glutarsäure enthält eine *trans*- und eine *gauche*-CH₂-CH₂-Bindung. Das Ergebnis ist daher eine planare Bandstruktur, die in der Ebene durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken und zwischen den Ebenen durch Stapelwechselwirkungen stabilisiert wird. Man kann sich die Struktur in Abbildung 4 als eine „plattgedrückte“ Form der Helix **3** vorstellen, wobei es theoretisch möglich ist, diese Anordnung durch Drehung um jede *anti*-Phenyl-CO-Bindung um 180° in die gleiche Richtung wieder in die Helix zurückzuführen.

Es konnte somit gezeigt werden, daß eine einfache monomere Untereinheit durch Steuerung der Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungsstellen mit einer aliphatischen Dicarbonsäure zur Wechselwirkung gebracht werden kann,

was zur Selbstorganisation in eine ausgedehnte Helixstruktur führen kann.

Eingegangen am 27. Juli 1992 [Z 5481]

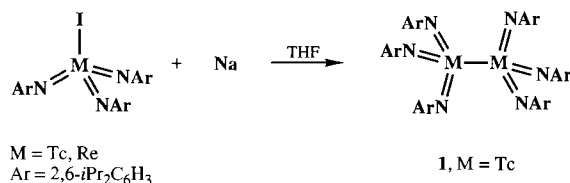
- [1] Neue Übersichten zum Thema Selbstorganisation: a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science (Washington, DC)* **1992**, 254, 1312.
- [2] Allgemeine Literaturhinweise: J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1987**; G. D. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, **1989**.
- [3] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120; M. C. Etter, Z. Urbanczyk-Lipkowska, M. Zia-Ebrahimi, T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8415; L. Leiserowitz, A. T. Hagler, *Proc. R. Soc. London A* **1983**, 388, 133; L. Leiserowitz, M. Tuval, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 24, 1230.
- [4] Y. Ducharme, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5789; M. Gallant, M. T. Phan Viet, J. D. Wuest, *ibid.* **1991**, 56, 2284; M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4697.
- [5] X. Zhao, Y.-L. Chang, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6627.
- [6] J. A. Zerkowski, C. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9025; J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479.
- [7] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 461.
- [8] a) S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vicent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283; b) F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9265.
- [9] Übersicht über die Bildung helicaler Strukturen in Festkörper-Einschlusskomplexen: R. Bishop, I. G. Dance, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 149, 137.
- [10] Über auf einem Templat-Effekt von Metall-Ionen beruhende Selbstorganisationen von Helices wurde berichtet: E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1450; A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *ibid.* **1991**, 103, 1530 bzw. **1991**, 30, 1490; U. Koert, M. M. Harding, J. M. Lehn, *Nature* **1990**, 346, 339; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1154; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675.
- [11] Beispiele für Moleküle, die aus sterischen Gründen eine Helixstruktur einnehmen: K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6787, zit. Lit.; R. Fritsch, E. Hartmann, D. Andert, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 849; D. Gange, P. Magnus, L. Bass, E. V. Arnold, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2134.
- [12] F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S. K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7393.
- [13] S. K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1318; S. K. Chang, E. Fan, D. Van Engen, A. D. Hamilton, *ibid.* **1991**, 113, 7640.
- [14] Kristallstrukturdaten für $C_{27}H_{30}N_4O_6$: triklin, $P\bar{1}$; $a = 9.156(2)$, $b = 11.860(2)$, $c = 12.355(2)$ Å, $\alpha = 79.89(3)$, $\beta = 78.30(3)$, $\gamma = 81.88(3)^\circ$, $V = 1285.5(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.309$ g cm⁻³, $T = 23^\circ\text{C}$. Auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer wurden 4276 Reflexe gesammelt, von denen 2095 mit $F > 5.0\sigma(F)$ zur Lösung und Verfeinerung der Struktur verwendet wurden. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, wodurch alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert werden konnten. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet ($d(\text{C-H}) = 0.96$ Å), nur die N-gebundenen Wasserstoffatome konnten lokalisiert und verfeinert werden. Der R-Faktor betrug am Ende 0.0811 und R_w war 0.1166; GOF = 1.38, größte Restelektronendichte 0.38 e Å⁻³.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] A. V. Muehldorf, D. Van Engen, J. C. Warner, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1318.
- [17] Wiederholte Versuche, die Helixbildung in Lösung durch Zugabe chiraler Shiftreagentien zu bestätigen, waren – auch bei tiefer Temperatur – erfolglos, was wahrscheinlich auf den schnellen Austausch zwischen der links- und der rechtsgängigen Helix zurückzuführen ist.
- [18] Kristallstrukturdaten für $C_{25}H_{26}N_4O_6$: triklin, $P\bar{1}$; $a = 8.300(2)$, $b = 11.422(2)$, $c = 12.833(3)$ Å, $\alpha = 81.78(3)$, $\beta = 84.88(3)$, $\gamma = 71.99(3)^\circ$, $V = 1143.8(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.389$ g cm⁻³, $T = 23^\circ\text{C}$. Auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer wurden 4296 Reflexe gesammelt, von denen 2254 mit $F > 5.0\sigma(F)$ zur Lösung und Verfeinerung der Struktur verwendet wurden. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, wobei alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert werden konnten. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet ($d(\text{C-H}) = 0.96$ Å), nur die N-gebundenen Wasserstoffatome konnten lokalisiert und verfeinert werden. Der R-Faktor betrug am Ende 0.0532 und R_w war 0.0736; GOF = 1.39, größte Restelektronendichte 0.30 e Å⁻³.

Synthese und Struktur des ersten homoleptischen Imidotechnetium-Komplexes: $[\text{Tc}_2(\text{NAr})_6]$ (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)**

Von Anthony K. Burrell und Jeffrey C. Bryan*

Übergangsmetallkomplexe, die nur Imidoliganden enthalten, sind von Niob, Rhenium, Osmium und den Metallen der sechsten Nebengruppe bekannt^[1–3]. Von diesen ist für die vorliegende Arbeit vor allem der Komplex $[\text{Re}_2(\text{NtBu})_4(\mu\text{-NtBu})_2]$ relevant, der durch Reduktion von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{OSiMe}_3)]$ mit Natriumamalgam entsteht^[2]. Dieser Komplex ist dimer und aus zwei kantenverknüpften Tetraedern, ähnlich wie die übrigen strukturell charakterisierten M_2E_6 -Komplexe, aufgebaut (E steht für zweifach negativ geladene Liganden wie NtBu, S, Se, die Mehrfachbindungen zum Metallzentrum M bilden)^[2–4]. Wir berichten hier über den ersten homoleptischen Imidotechnetium-Komplex $[\text{Tc}_2(\text{NAr})_6]$ **1**, der eine ungewöhnliche ethanartige Struktur hat.

$[\text{Tc}(\text{NAr})_3\text{I}]^{[5]}$ reagiert in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit metallischem Natrium schnell und in hoher Ausbeute zu **1** (Schema 1, M = Tc). Gibt man zu Komplex **1** bei Raumtemperatur Iod, so wird die Ausgangsverbindung $[\text{Tc}(\text{NAr})_3\text{I}]$ nicht zurückgebildet; **1** ist in Lösung luftstabil und kann an einer Silicagelsäule gereinigt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** weist nur einen Datensatz für die Arylreste auf, woraus sich schließen läßt, daß alle Imidoliganden chemisch äquivalent sind.



Schema 1. Synthese von **1**. Die Herstellung des analogen Re-Komplexes scheint ebenfalls gelungen zu sein.

Eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **1**, der durch langsames Verdampfen einer Lösung von **1** in THF/(Me₃Si)₂O erhalten wurde, ergab eine ethanartige Struktur (Abb. 1)^[6]. Die beiden Tc-Atome sind über eine nicht-verbrückte Metall-Metall-Bindung verbunden, und alle sechs Imidoliganden, drei an jedem Tc-Atom, sind terminal koordiniert. Die Tc-Tc-Bindung liegt auf einer kristallographischen S_6 -Achse, wodurch alle sechs Imidoliganden symmetrieäquivalent und gestaffelt angeordnet sind. Betrachtet man die Imidoliganden in **1** als zweifach negativ geladen^[7], so haben die Tc-Atome formal die Oxidationsstufe +vi. Die Tc-Tc-Bindung mit der Länge von 2.744(1) Å ist dann als Einfachbindung zu interpretieren, was mit der Formulierung von **1** als d¹-d¹-Dimer und dem diamagnetischen Verhalten des Komplexes in Einklang wäre. Die Tc-Tc-Bindung ist länger als bekannte Einfachbindungen in Tc^{VI}-Tc^{VI}-Dimeren^[8]; dies könnte jedoch auf die sterisch anspruchsvollen Ar-Gruppen der Imidoliganden zurückzuführen sein. Der kurze Tc-N-Abstand von 1.758(2) Å und die nahezu lineare An-

*] Dr. J. C. Bryan
Inorganic and Structural Chemistry Group, INC-1, C346
Los Alamos National Laboratory
Los Alamos, NM 87545 (USA)

Dr. A. K. Burrell
Nuclear and Radiochemistry Group, Los Alamos National Laboratory

**] Diese Arbeit wurde vom Laboratory Directed Research and Development Program am Los Alamos National Laboratory gefördert. Wir danken Dr. David L. Clark für hilfreiche Diskussionen.