

1: Eine Lösung von 1.88 g  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$  (modifizierte Darstellung nach [12]) (4.0 mmol in 5 mL Pentan) wurde über einen Zeitraum von 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  zu 1 g  $\text{Cu}^+\text{Cl}^-$  (10.1 mmol in THF) gegeben. Es bildete sich eine tief purpurfarbene Lösung, zu der, nach Entfernen des Pentan/THF-Gemisches, kaltes Toluol gegeben wurde. Anschließend wurde die Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  gebracht. Ein braunes Pulver aus  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Cu}^+\text{Cl}_2^-$  und Cu begann langsam auszufallen. Nach 14 d bei  $-30^\circ\text{C}$  wurden quaderförmige, luftempfindliche und thermolabile Blöcke von 1 erhalten. Ausbeute  $\leq 20\%$ , Zersetzung bei  $T \geq -30^\circ\text{C}$ , Farbe: tief purpur. Wegen der extremen Empfindlichkeit der Substanz konnten keine spektroskopischen Daten erhalten werden.

2: Eine Lösung von 2.0 g  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$  (modifizierte Darstellung nach [12]) (4.3 mmol in 25 mL Toluol) wurde über einen Zeitraum von 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  zu 0.5 g  $\text{AlCl}_3$  (3.8 mmol Suspension in 20 mL Toluol) gegeben. Die Lösung wurde 7 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , anschließend 10 h bei  $0^\circ\text{C}$  und letztlich 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  bildete sich ein weißer Niederschlag in der klaren Lösung, der mit 3 mL kalten THF wieder in Lösung gebracht wurde. Nach 2 d wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  klare, farblose Kristalle von 2 erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.217$  (s, 27H;  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ), 1.776, 3.618 (32H, THF);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (THF/ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -155.66$  ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ),  $-11.468$  ( $\text{SiMe}_3$ ).

Eingegangen am 3. September 1992 [Z 5554]

- [1] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 245–253; b) H. Gilman, C. L. Smith, *ibid.* **1968**, 14, 91–101.
- [2] J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2106–2109.
- [3] J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 223–230.
- [4] H. Piana, H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 63–67.
- [5] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, C11–C13.
- [6] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3525–3528.
- [7] A. M. Arif, A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1776–1777.
- [8] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1480–1482.
- [9] H. O. House, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 59–67.
- [10] M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, 9, 1720–1722.
- [11] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, C23–C25.
- [12] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 1–3.
- [13] Kristalldaten von 1:  $\text{C}_{34}\text{H}_{80}\text{Si}_8\text{Cu}_5\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Li}$ ,  $M_r = 1250.19$ , monoklin, Raumgruppe  $C_2$ ,  $a = 26.103(6)$ ,  $b = 9.320(3)$ ,  $c = 14.758(4)$  Å,  $\beta = 123.97(2)^\circ$ ,  $V = 2977.6(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.394 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1300$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153 \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.13 \text{ mm}^{-1}$ . Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$  nach der  $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  durchgeführt. Von den 2095 gesammelten Reflexen waren 2083 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum: 0.85 bzw.  $-0.45 \text{ eÅ}^{-3}$ ,  $R_1 = 0.044$  und  $wR_2 = 0.113$  (alle Daten), die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876) auf 0.02(3) bestimmt. – 2:  $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{AlCl}_3\text{LiO}_4\text{Si}_4$ ,  $M_r = 676.35$ , triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 10.606(2)$ ,  $b = 13.699(2)$ ,  $c = 13.754(2)$  Å,  $\alpha = 87.40(2)$ ,  $\beta = 86.59(2)$ ,  $\gamma = 89.33(2)^\circ$ ,  $V = 1992.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.127 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 728$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153 \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.397 \text{ mm}^{-1}$ . Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Die Intensitätsbestimmungen wurden an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen  $0.6 \times 0.6 \times 0.4 \text{ mm}$  nach der  $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  durchgeführt. Von den insgesamt 7543 Reflexen waren 7012 unabhängig und wurden absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum: 0.34 bzw.  $-0.20 \text{ eÅ}^{-3}$ ,  $R_1 = 0.045$  und  $wR_2 = 0.109$  (alle Daten). Beide Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [24] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert (SHELXL-92) [25]. Die Wasserstoffatom-Positionen wurden nach einem Reitermodell, in dem  $\text{CH}_3$ -Gruppen um ihre lokale dreizählige Achse rotieren können, verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [14] Cambridge Crystallographic Database, Version **1992**.
- [15] A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1396–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1349.
- [16] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 6042–6047.
- [17] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 419–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 409.
- [18] R. Schmid, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 44, 105–109.

- [19] G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 283–301, zit. Lit.
- [20] P. G. Edwards, R. W. Gellert, M. W. Marks, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2072–2073.
- [21] M. L. Sierra, V. S. J. de Mel, J. P. Oliver, *Organometallics* **1989**, 8, 2312–2316.
- [22] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [23] G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 530, 29–42.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Göttingen, **1992**.

## Selbstorganisation von Multikomponentensystemen: spontane Bildung eines zylinderförmigen Komplexes aus fünf Liganden und sechs Metall-Ionen\*\*

Von Paul Baxter, Jean-Marie Lehn\*, André DeCian und Jean Fischer

Unter Selbstorganisation versteht man die spontane Bildung eines wohldefinierten, diskreten supramolekularen Verbandes aus einem gegebenen Satz von Einzelkomponenten unter bestimmten Bedingungen. „Vorprogrammierte“ Systeme sind Voraussetzung für den Ablauf solcher Prozesse, beruhen diese doch zum einen auf der Information, die in den Einzelkomponenten gespeichert ist, zum anderen auf einem Wechselwirkungsalgorithmus, der über molekulare Erkennung wirksam wird<sup>[1, 2]</sup>. Die an Selbstorganisation beteiligten Spezies können organisch oder anorganisch sein. Bei der Bildung supramolekularer Verbände aus Metall-Ionen und Liganden müssen letztere ein „sterisches Programm“ enthalten, das von den Metall-Ionen „gelesen“ wird, wobei sie einem Algorithmus folgen, der durch ihre Koordinationsgeometrie gegeben ist. Die Selbstorganisation einer bestimmten supramolekularen Struktur umfaßt drei Phasen: *Erkennung* der Einzelkomponenten untereinander, richtige *Orientierung*, um Wachstum zu ermöglichen, *Termination* des Prozesses, der zu einem diskreten supramolekularen Verband führt<sup>[1–3]</sup>.

Die Bildung doppelhelicaler Metallkomplexe, der Helicate<sup>[3–6]</sup>, resultiert aus der Selbstorganisation von Oligobipyridin(bpy)-Ketten und  $\text{Cu}^+$ - oder  $\text{Ag}^+$ -Ionen, wobei diese tetraedrisch koordiniert sind<sup>[3–5]</sup>. Substituierte Oligo-bpy-Ketten oder ähnliche Liganden können sich zusammen mit Metall-Ionen, die bevorzugt oktaedrisch koordiniert sind, sogar zu tripelhelicalen Komplexen zusammenlagern<sup>[7, 8]</sup>. Geschlossene anorganische Strukturen wurden beispielsweise bei der Selbstorganisation von  $\text{Ni}^{2+}$ -<sup>[9a]</sup> und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen<sup>[9b]</sup> mit Liganden vom Bis- $\beta$ -diketon-Typ, von vier  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Metallkomplexfragmenten mit vier 4,4'-bpy-Gruppen<sup>[10]</sup> sowie von vier  $\text{Cu}^+$ -Ionen mit vier Bispyridylpyridazin-Liganden erhalten<sup>[11]</sup>.

An der Selbstorganisation zu Helicaten und verwandten Systemen ist jeweils nur ein Typ von Liganden und Metall-

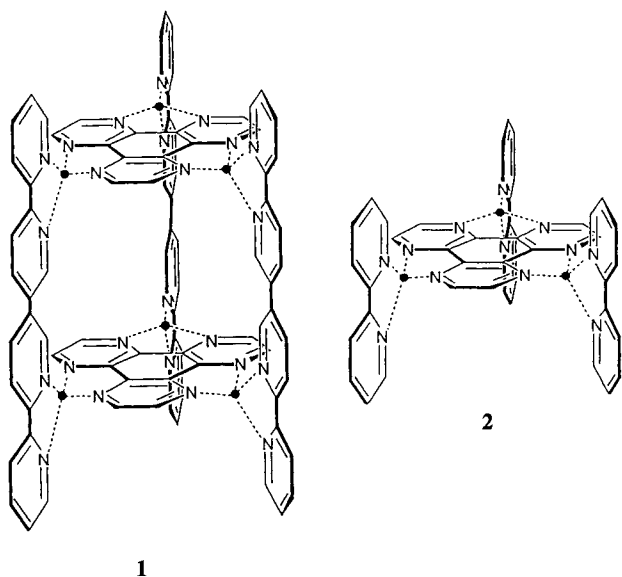
[\*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. P. Baxter  
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire  
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

Dr. A. DeCian, Prof. Dr. J. Fischer  
Laboratoire de Cristallographie et de Chimie Structurale  
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 422 und URA 424) gefördert. P. B. dankt der Royal Society of Chemistry für ein einjähriges Europa-Postdoktorandenstipendium. Wir danken Prof. G. Wipff und E. Engler, Straßburg, für die Farbbilder.

Ionen beteiligt. Um Selbstorganisation zu anorganischen (aber auch rein organischen) Überstrukturen besser verstehen und steuern zu können, ist es jedoch erforderlich, Systeme zu ersinnen, die in der Lage sind, wohldefinierte anorganische Strukturen aus einem größeren Satz von Einzelkomponenten, d.h. aus mindestens zwei Arten von Liganden und/oder Metall-Ionen, spontan zu generieren. Das Design und die Auswahl dieser Komponenten müssen dabei den Anforderungen auf allen drei Ebenen der molekularen „Programmierung“ und des molekularen „Informations-Inputs“ genügen, die den „Output“, d.h. die gewünschte Spezies determinieren: Erkennung, Orientierung und Termination.

Wir berichten nun über die Selbstorganisation von zwei derartigen Multiligand-Multimetall-Spezies, an denen zwei Arten von Liganden und mehrere  $\text{Cu}^+$ -Ionen beteiligt sind: Die Bildung des zylinderförmigen Komplexes **1** sowie des verwandten Mehrkomponentenkomplexes **2** (Schema 1). Über die spontane Bildung eines Komplexes mit aufgesetzter „Kappe“ werden wir an anderer Stelle berichten<sup>[1,2]</sup>.

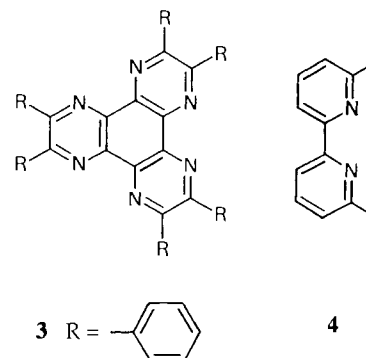


Schema 1. Schematische Darstellung der Strukturen von **1** und **2**. Phenyl- und Methylsubstituenten wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.  
● = Cu.

Hexaazatriphenylen (HAT) und seine Derivate sind Liganden mit drei Koordinationsstellen, die z.B. bei Komplexbildung durch drei  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Einheiten dreikernige Komplexe ergeben<sup>[13,14]</sup>. Es erschien naheliegend, daß sich mit drei  $[\text{Cu}(\text{bpy})]^+$ -Einheiten oder vergleichbaren Gruppen ein ähnlicher Komplex bilden sollte.

Die Kondensation von Benzil mit Hexaaminobenzol<sup>[15,16]</sup>, das durch Reduktion von 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten wird<sup>[16,17]</sup>, führt zu Hexaphenylhexaazatriphenylen  $\text{Ph}_6\text{-HAT}$  **3**. Tropft man zu einer Lösung von 3 Äquiv. Dimethylbpy **4** und 1 Äquiv. **3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine Lösung von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , so tritt zunächst der für Bisbpy- $\text{Cu}^I$ -Komplexe charakteristische rötliche Farbton auf ( $\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6550 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; für  $[\text{Cu}^I(\text{4})_2]^{+}$ <sup>[18]</sup>:  $\lambda_{\text{max}} = 454 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), der bis zur Zugabe von 1.5 Äquiv.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  bestehen bleibt; danach schlägt die Farbe nach braun um und geht ab 2.5 Äquiv. in ein intensives Purpur über, eine Farbe, die für  $\text{Cu}^I$ -Komplexe mit diesem Ligandentyp ungewöhnlich ist ( $\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 15700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ;  $700 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6570 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die be-

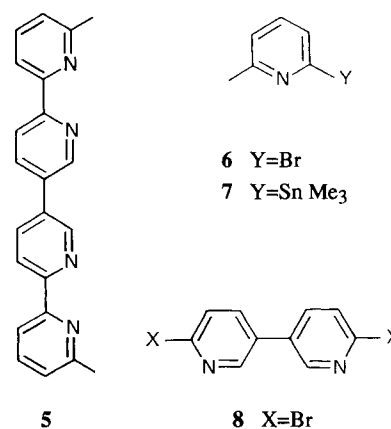
obachteten Farbumschläge lassen sich folgendermaßen interpretieren: Zunächst bildet sich ausschließlich der Komplex  $[\text{Cu}(\text{4})_2]^+$ , bis bei 1.5 Äquiv. der freie Ligand **4** verbraucht ist. Bei weiterer Zugabe von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  nimmt der schwächere Ligand **3** (dessen Pyrazin-Stickstoffatome schwächere Koordinationsstellen sind als die Stickstoffatome der bpy-Einheiten) am Reaktionsgeschehen teil, d.h. die  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^+$ -Spezies öffnen sich und die resultierenden  $[\text{Cu}(\text{bpy})]^+$ -Einheiten binden an die Koordinationsstellen des Liganden  $\text{Ph}_6\text{-HAT}$  **3**, bis schließlich bei Erreichen von 3 Äquiv.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  nur noch eine einzige Spe-



zies zugegen ist, der dreikernige, kreisförmige Komplex **2** (als  $2(\text{BF}_4)_3$ ). Dieser hypothetische Reaktionsverlauf steht im Einklang mit den Massenspektren von Lösungen, denen unterschiedliche Mengen an  $\text{Cu}^I$ -Salz zugesetzt wurden: Sie zeigen die Bildung von  $[\text{Cu}(\text{4})_2]\text{BF}_4$  und  $[\text{Cu}_3(\text{3})(\text{4})_3](\text{BF}_4)_3$ <sup>[19]</sup>. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $2\cdot(\text{BF}_4)_3$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  stimmt ebenfalls mit der postulierten Struktur überein.

Setzt man nur den Liganden **3** allein mit 3 Äquiv.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  gelöst in  $\text{CH}_3\text{CN}$  um, so enthält man orangefarbene Lösungen, was möglicherweise auf die Bildung baumartig verzweigter, oligomerer und polymerer  $\text{Cu}^I$ -Komplexe zurückzuführen ist. Dies würde bedeuten, daß durch Selbstorganisation spontanes Wachstum von Koordinationsverbindungen zu dendrimer-<sup>[20]</sup>/arborolartigen<sup>[21]</sup> Strukturen auftritt. Ein solcher Prozeß würde via Selbstorganisation von geeigneten Metall-Ionen mit mehrkernigen Liganden als Verzweigungspunkten den Zugang zu oligomeren und polymeren Koordinationsverbindungen eröffnen<sup>[22]</sup>.

Die oben vorgestellten Ergebnisse wurden als ausreichender Beweis für die Bildung des Komplexes **2** angesehen. Sie implizierten darüber hinaus, daß die Selbstorganisation zur zylinderförmigen, käfigartigen Struktur **1** möglich sein sollte, wenn man den Liganden **4** durch den Liganden **5** ersetzt, in dem zwei bpy-Untereinheiten über die 5,5'-Position ver-



bunden sind. Das Quaterpyridin (qpy) **5** wurde auf folgende Weise hergestellt: Durch Lithiierung von **6** mit *n*BuLi und anschließende Umsetzung mit Me<sub>3</sub>SnCl (1.2 Äquiv.) erhält man **7** (63 %; Kp = 200–205 °C). Die regioselektive Lithiierung von 2,5-Dibrompyridin in 5-Stellung mit 1 Äquiv. *n*BuLi führt nach anschließender Umsetzung mit CuCl<sub>2</sub> (0.5 Äquiv.) und oxidativer Dimerisierung mit O<sub>2</sub> zu **8** (30 %; Fp = 248–249.5 °C). Durch Umsetzung von **8** mit 2 Äquiv. **7** in Gegenwart von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] erhält man schließlich **5** (68 %; Fp = 249.5–250 °C).

Beim langsamen Zutropfen einer Lösung von [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (6 Äquiv.) in CH<sub>3</sub>CN zu einer gerührten Mischung aus **3** (2 Äquiv.) und **5** (3 Äquiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Argon wurde eine Reihe von Farbumschlägen beobachtet: Von anfänglichem Rotbraun verfärbte sich das Reaktionsgemisch über Dunkelbraun am Ende der Zugabe nach Tiefpurpur. Das suspendierte **5** ging dabei vollständig in Lösung. Nach 20 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, worauf ein tief purpurfarbener, luftstabiler Feststoff verblieb. Dieser wurde in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> erneut gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat tropfenweise mit Benzol versetzt. Durch Filtration des entstehenden Niederschlags und Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur wurde der Komplex **1** als (BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-Salz in Form eines tief purpurfarbenen, mikrokristallinen Pulvers in quantitativer Ausbeute erhalten ( $\lambda_{\text{max}}$  = 546 nm,  $\epsilon$  = 27 600 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>; 699 nm,  $\epsilon$  = 13 500 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Sowohl das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als auch das FAB-Massenspektrum (FAB = Fast Atom Bombardment) und die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Einklang mit der für **1**·(BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub> postulierten Zusammensetzung [Cu<sub>6</sub>(**3**)<sub>2</sub>(**5**)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. Verglichen mit dem dreikernigen Komplex **2** erwies sich **1** als außerordentlich stabil; so führte mehrfaches Umkristallisieren des ersteren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hexan regelmäßig zu dessen partieller Zersetzung, während der sechskernige Komplex **1** unter den gleichen Bedingungen unverändert blieb; bei mehrmonatiger Lagerung an Luft wurde **1** allerdings langsam oxidiert. Die <sup>1</sup>H-NMR- (500 MHz) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (50.3 MHz) von **1**·(BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub> zeigten, daß alle drei qpy-Liganden ebenso wie beide Ph<sub>6</sub>-HAT-Liganden auf der NMR-Zeitskala in Lösung äquivalent sind. Die Struktur des Komplexes **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)<sup>[23]</sup>. Es handelt sich tatsächlich um eine käfigartige, anorganische Verbindung, die durch Selbstorganisation von zwei planaren, kreisförmigen HAT-Liganden **3** als „Deckel“ und „Boden“, sowie drei verbrückenden Quaterpyridin-Liganden **5** und sechs Cu<sup>+</sup>-Ionen gebildet wird, die die fünf organischen Gruppen zusammenhalten.

**1** hat eine C<sub>2</sub>-Achse, die durch die Mitte der zentralen C-C-Bindung einer der qpy-Einheiten verläuft; die Verzerrung gegenüber der möglichen dreizähligen Symmetrie könnte auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein. Die als Deckel und Boden fungierenden HAT-Einheiten sind nahezu planar (maximale Abweichung von der besten Ebene 0.19 Å) und liegen fast parallel zueinander (der Winkel zwischen den Normalen ihrer besten Ebenen beträgt 13.3°); sie stehen nicht ekliptisch, wie in Schema 1 dargestellt, sondern sind relativ zueinander um einen Winkel von ungefähr 27° verdreht (Abb. 1 unten). Alle bpy-Gruppen der drei qpy-Einheiten sind in etwa planar (maximale Abweichung 0.32 Å). Die bpy-Gruppen der zwei äquivalenten qpy-Einheiten sind jeweils um einen Winkel von 36°, die der qpy-Einheit, durch die die C<sub>2</sub>-Achse verläuft, um einen Winkel von 25° gegeneinander verdreht. Die vertikalen qpy-Brücken sind relativ zur Achse durch das Zentrum der HAT-Einheiten um einen Winkel von 66° geneigt. Die Cu<sup>+</sup>-Ionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der Diederwinkel zwischen den N-Cu-N-Ebenen, die zu den bpy- und HAT-

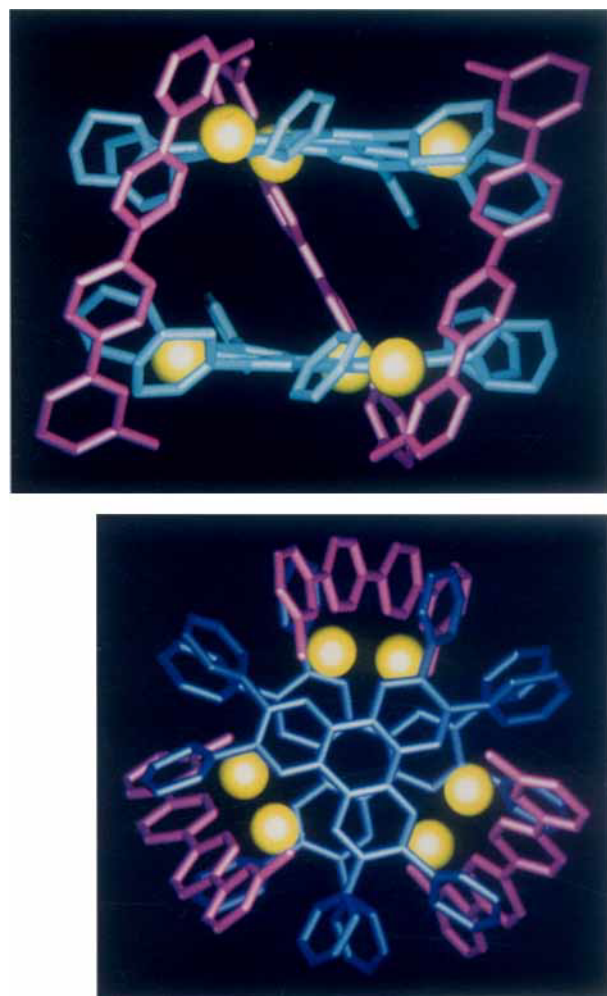


Abb. 1. Kristallstruktur des durch Selbstorganisation gebildeten zylinderförmigen Komplexes **1**. Oben: Seitenansicht. Unten: Blick entlang der senkrechten Achse.

Einheiten gehören, 72° beträgt. Jeweils drei Cu<sup>+</sup>-Ionen liegen in einer HAT-Ebene und bilden ein nahezu gleichseitiges Dreieck mit einer Kantenlänge von durchschnittlich 6.85 Å. Die Ebenen der Phenylringe schließen mit der Ebene der jeweils zugehörigen HAT-Einheit einen Winkel von etwa 60° ein. Die Verdrillung der Gesamtstruktur hat eine tripel-helicale Form des Komplexes zur Folge. Die Bindungslängen und -winkel weisen keine Besonderheiten auf.

Der Komplex **1** hat einen inneren zylinderförmigen Hohlraum mit einer Höhe von 7.4 Å (durchschnittlicher Abstand zwischen den HAT-Ebenen) und mit einem Radius von 5.5 Å (basierend auf den Stickstoffatomen der drei „inneren“ bpy-Gruppen). Unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien (Abb. 2) ergibt sich ein verfügbarer zylindrischer Hohlraum mit einer Höhe von ca. 4 Å und mit einem Radius von 4 Å; es ist denkbar, daß Substratmoleküle, insbesondere flache aromatische Moleküle geeigneter Größe, in diesen Hohlraum eingeschlossen werden können. Damit wäre **1** ein Beispiel für einen durch Selbstorganisation gebildeten molekularen Rezeptor<sup>[\*]</sup>.

Momentan untersuchen wir die genauen strukturellen Voraussetzungen, die die Liganden **3** und **5** für die Steuerung der Selbstorganisation des Käfigkomplexes **1** erfüllen müs-

[\*] Falls ein geeignetes Substrat während der Selbstorganisation spontan und selektiv in den Hohlraum von **1** eingeschlossen werden könnte, würde dies das Zusammenfinden von 12 (!) Partnern in einer „Wahlgemeinschaft“ (elective community, EC) bedeuten, ein in der Tat zeitgemäßer Vorgang.

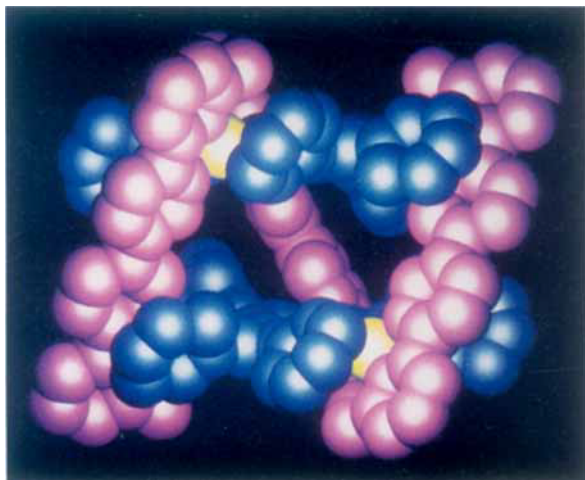


Abb. 2. Kalottenmodell von **1**. Die Seitenansicht entspricht Abbildung 1 oben.

sen. Versuche zur Übertragung des geschilderten Prozesses auf verwandte Liganden sind ebenfalls in Arbeit.

Die Bildung des Komplexes **1** ist ein Beispiel für die Selbstorganisation einer diskreten organisch-anorganischen Struktur, bei der ausgehend von einem Multikomponentensystem auf einen Schlag insgesamt elf Teilchen, darunter zwei Arten von Liganden und eine Sorte von Metall-Ionen spontan und in definierter Weise zusammengesetzt werden. Diese Bildung eines diskreten supramolekularen Verbandes genügt den Anforderungen auf allen drei Ebenen der molekularen Programmierung und des Informations-Inputs: Erkennung, Orientierung, Termination.

Eingegangen am 14. Oktober 1992 [Z 5624]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [2] J.-M. Lehn in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, und VCH, Weinheim, **1992**, S. 447.
- [3] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838.
- [4] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *27*, 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095.
- [5] T. M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 557.
- [6] Siehe auch: E. C. Constable, R. Chotaila, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 64, zit. Lit.
- [7] R. Krämer, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [8] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490.
- [9] a) R. Köhler, R. Kirmse, R. Richter, J. Sieler, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *537*, 133; b) J. R. Bradbury, J. L. Hampton, D. P. Martone, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2392.
- [10] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645.
- [11] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 733.
- [12] R. Krämer, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [13] R. Nasielski-Hinkens, M. Benedek-Vamos, D. Maetens, J. Nasielski, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 179.
- [14] A. Masschelein, A. Kirsch-De Mesmaeker, C. Verhoeven, R. Nasielski-Hinkens, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *129*, L13.
- [15] B. Kohn, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 522.
- [16] J. Nasielski, C. Moucheron, D. Verhoeven, R. Nasielski-Hinkens, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2573.
- [17] D. Z. Rodgers, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3904.
- [18] J. R. Hall, M. R. Litzow, R. A. Plowman, *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 2124; E. Müller, C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 849.
- [19] FAB- und Electrospray-Massenspektrometrie wurden bereits zur Identifizierung von in Lösung gebildeter Komplexe aus verschiedenen Liganden und Metall-Ionen eingesetzt; aus solchen Daten können direkt Informationen über Komplexbildegungsgleichgewichte erhalten werden: P. Baxter, A.

Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, unveröffentlicht.

- [20] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [21] G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 849; G. R. Newkome, G. R. Baker, M. J. Saunders, P. S. Russo, V. K. Gupta, Z.-q. Yao, J. E. Miller, K. Bouillion, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 752.
- [22] Schrittweiser Aufbau von verzweigten vielkernigen Komplexen: G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944, zit. Lit. Siehe auch: S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493.
- [23] a) Kristallstrukturdaten: Geeignete Einkristalle des Komplexes  $1-(\text{BF}_4)_2\text{F}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von  $1-(\text{BF}_4)_2$  in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (anfänglich auf die Temperatur von flüssigem  $\text{N}_2$  in Luft abgekühlt) bei Raumtemperatur erhalten. Ein Einkristall wurde aus einem Cluster von Kristallen ausgeschnitten und auf einen nichtrotierenden Goniometerkopf montiert (Philips-PW1100/16-Diffraktometer).  $M = 4104.9$ , monoklin, Raumgruppe  $\text{C}2/c$ ,  $a = 33.978$  (10),  $b = 30.141$  (9),  $c = 20.840$  (6) Å,  $V = 19846$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1374$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 33.755$  cm<sup>-1</sup> (Graphitmonochromator). Insgesamt wurden 9377 Reflexe bei  $-100^\circ\text{C}$  aufgenommen, wobei die Temperatur durch eine Gasstromvorrichtung eigener Konstruktion erreicht und konstant gehalten wurde. Für alle Berechnungen wurde das Softwarepaket Enraf-Nonius Molten/VAX [23 b] benutzt, mit Ausnahme eines eigenen Datenreduktionsprogramms. Der durch schrittweises Abtasten erhaltene Rohdatensatz wurde nach der Lehmann-Larsen-Methode [23 c] in Intensitäten umgerechnet. Die Intensitäten von drei Reflexen, die während der gesamten Datenaufnahme als Standard stündliche gemessen wurden, zeigten eine Abnahme von 46%; es wurde daher eine zweite Aufnahme mit zwei Kristallen durchgeführt. Mit dem ersten wurden die Daten für  $3^\circ < \theta < 35^\circ$  gemessen, mit dem zweiten die verbleibenden Daten. Für jeden der Kristalle wurde eine Absorptionskorrektur für eine lineare Abnahme der Intensität um 16% durchgeführt. Nach unabhängigen Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen, wobei letztere auf Psi-Scans basierten, wurde der Korrelationsfaktor zwischen beiden Datensätzen aus 120 gemeinsamen Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die Struktur wurde mit dem Programm MULTAN [23 d] gelöst. Nach Verfeinerung der Schweratome wurden die Wasserstoffatome des Kerns über ihre berechneten Koordinaten ( $\text{C}-\text{H} = 0.95$  Å) und isotrope Temperaturfaktoren wie  $B(\text{H}) = 1.3$  Beqv ( $\text{C}^\circ$ ) Å<sup>2</sup> in die Strukturfaktorberechnungen eingeführt, aber nicht verfeinert. Der Gesamttemperaturfaktor der Struktur ist hoch (5.4 Å<sup>2</sup>), was auf eine gewisse Fehlordnung und ein geringes Beugungsvermögen hindeutet; die Genauigkeit ist daher geringer als üblicherweise zu erwarten. Vollständige Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate;  $\sigma^2(F^2) = \sigma^2_{\text{counts}} + (pI)^2$ ,  $R(F) = 0.103$ ,  $R_w(F) = 0.147$ . Die Koeffizienten für Streufaktoren und anormale Dispersion stammen aus Lit. [23 e]. b) B. A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4-SDP in Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. Van Koningveld, G. C. Bassi), Delft University Press, **1978**, S. 64–71; c) M. S. Lehmann, F. K. Larsen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1974**, *30*, 580; d) G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *ibid.* **1970**, *26*, 274; *ibid.* **1971**, *27*, 368; e) D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV*, The Kynoch Press, Birmingham, **1974**, Tafeln 2.2b und 2.3.1; f) weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

## Umsetzung von Buckminsterfulleren $\text{C}_{60}$ mit ortho-Chinodimethan: ein neuer Zugang zu stabilen $\text{C}_{60}$ -Derivaten\*\*

Von Pavel Belik, Andreas Gügel, Jochen Spickermann und Klaus Müllen\*

Die Entwicklung eines effizienten Verfahrens zur Herstellung von Fullerenen durch Krätschmer et al. im Jahre

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. P. Belik, Dipl.-Chem. A. Gügel, J. Spickermann  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[\*\*] Herrn Dipl.-Chem. Uwe Koch danken wir für die Formelbilder. Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderzeichen 13N6076 gefördert.