

Hydratationshülle zu destrukturieren^[18]. Bezüglich einer detaillierten Diskussion dieser hydrophoben Effekte sei der Leser auf Lit.^[10, 19] verwiesen.

Experimentelles

Für zehn Polypentapeptide poly[f_V (IPGVG), f_D (IPGDG)] mit $f_D = 1.0 - 0.06$ wurden über klassische Säure-Base-Titrationen die pK_a -Werte bestimmt. Ihre Synthesen, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden, wurden analog, wie in Lit. [20] für Glu-haltige Peptide geschildert, durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, daß kein α, β -Austausch des Asp-Restes stattfand, und mit Hilfe von Aminosäureanalysen und ^{13}C -NMR-Spektroskopie überprüft, die außerdem genaue Werte für f_D lieferten (Tabelle 1). Die Säure-Base-Titrationen wurden wie kürzlich beschrieben [20] bei 37 °C unter Argon durchgeführt; dabei wurde pro Meßwert 45 min gewartet, so daß jede Titration annähernd 24 h erforderte, und die Konzentration des Asp-haltigen Pentamers lag zwischen 22 und 29 mM. Im allgemeinen blieben die Proben in einem viskoelastischen Zustand, bis der Ionisationsgrad für das Lösen ausreichte.

Eingegangen am 30. April 1993 [Z 6050]

- [1] K. Langetsmo, J. A. Fuchs, C. Woodward, *Biochemistry* **1991**, 30, 7603–7609.
- [2] K. Langetsmo, J. A. Fuchs, C. Woodward, K. A. Sharp, *Biochemistry* **1991**, 30, 7609–7614.
- [3] M. Inoue, H. Yamada, T. Yasukochi, R. Kuroki, T. Miki, T. Horiuchi, T. Imoto, *Biochemistry* **1992**, 31, 5545–5553.
- [4] I. Auzat, J.-R. Garcl, *Protein Sci.* **1992**, 1, 254–258.
- [5] M. Y. Okamura, G. Fehér, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, 61, 861–896.
- [6] C. Tanford, *Adv. Protein Chem.* **1962**, 17, 69–165.
- [7] K. Sharp, B. Honig, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1990**, 19, 301–332.
- [8] D. W. Urry, D. C. Gowda, S. Q. Peng, T. M. Parker, R. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8716–8717.
- [9] J. T. Edsall, J. Wyman, *Biophysical Chemistry*, Academic, New York, **1958**, S. 452–453.
- [10] D. W. Urry, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 859–883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 31, 819–841.
- [11] D. W. Urry, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1992**, 57, 23–57.
- [12] A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 393–412.
- [13] D. W. Urry, *J. Protein Chem.* **1984**, 3, 403–436.
- [14] D. W. Urry in *Molecular Conformation and Biological Interactions* (Hrsg.: P. Balaram, S. Ramaseshan), Indian Academy of Sciences, Bangalore, Indien, **1991**, S. 555–583.
- [15] F. E. Harris, S. A. Rice, *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 725–732.
- [16] A. Katchalsky, S. Lifson, I. Michaeli, M. Zwick in *Size & Shape of Contractile Polymers: Conversion of Chemical & Mechanical Energy* (Hrsg.: A. Wasserman), Pergamon, New York, **1960**, S. 1–40.
- [17] M. E. McGrath, J. R. Vasquez, C. S. Craik, A. S. Yang, B. Honig, R. J. Fletterick, *Biochemistry* **1992**, 31, 3059–3064.
- [18] D. W. Urry, C.-H. Luan, R. D. Harris, K. U. Prasad, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1990**, 31, 188–189.
- [19] Zum Thema hydrophobe Hydratation/hydrophobe Wechselwirkungen siehe auch W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, 105, Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, Nr. 11.
- [20] D. W. Urry, S. Q. Peng, T. M. Parker, *Biopolymers* **1992**, 32, 373–379.
- [21] D. W. Urry, D. C. Gowda, T. M. Parker, C.-H. Luan, M. C. Reid, C. M. Harris, A. Pattanaik, R. D. Harris, *Biopolymers* **1992**, 32, 1243–1250.

Durch Succinatbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfte Ag_4 -Cluster: Kristallstruktur von Succinatodisilber(I)

Von Adonis Michaelides*, Vangelis Kirtsis, Stavroula Skoulia und André Aubry

Will man neue Festkörper mit einer bestimmten Kristallstruktur „konstruieren“, kann man dies entweder durch die Miteinbeziehung von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen^[1, 2] oder durch die Verwendung von Metall-Kat-

ionen zum Verknüpfen organischer Moleküle erreichen. In der Tat konnten zweidimensionale^[3, 4] und poröse Festkörper^[5–7] erhalten werden, indem man – in Kombination mit einem geeigneten multifunktionellen Liganden – nutzte, daß koordinative Bindungen des Metallzentrums stark gerichtet sind (Koordinationspolymere). Wir wollten Koordinationspolymere aus Ag^+ -Ionen und Polycarboxylatoliganden untersuchen. Silber(I) bildet vornehmlich lineare, trigonale und tetraedrische Koordinationspolyeder^[8]; bei der Umsetzung mit Carbonsäuren entstehen häufig mehrkernige molekulare oder polymere Komplexe^[9]. Um erste Informationen über die möglichen Struktur motive von Verbindungen mit komplexen Polycarboxylatoliganden zu erhalten, haben wir AgNO_3 mit α, ω -Dicarbonsäuren umgesetzt. Wir berichten hier über die äußerst ungewöhnliche Kristallstruktur von Succinatodisilber(I) **1**^[10].

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{Ag}_2\{\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}\}]_\infty$ **1** bilden sich bei Raumtemperatur durch langsames Eindiffundieren einer Lösung von Ag^+ -Ionen in ein Silica-Gel-Medium, das Succinat-Anionen enthält^[11–13].

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt^[14], besteht die Struktur von **1** aus planaren Ag_4 -Clustern (Abb. 1), die streng parallel zur *ac*-Ebene angeordnet und durch die Succinatliganden verbunden sind (Abb. 2). Senkrecht zur *ac*-Ebene (*b*-Achse) sind diese Cluster schraubenförmig um Pseudod $_4$ -Achsen (exakt 2 $_1$ -Achsen) gedreht^[15]. Alle Liganden liegen auf kristallographischen Inversionszentren. Das Oli-

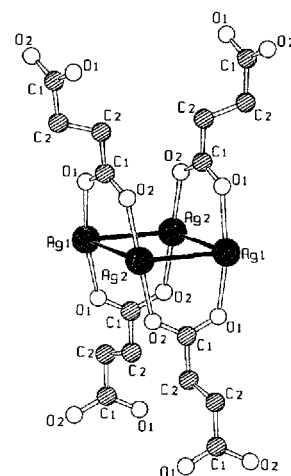


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung [21] des Ag_4 -Clusters mit vier Succinatliganden. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ag1-O1 2.211(4), Ag2-O2 2.174(4), Ag1-Ag2 2.938(1), Ag2-Ag2 3.104(1), O1-Ag1-O1 169.1(1), O2-Ag2-O2 177.6(1), Ag2-Ag1-Ag2 63.8(1), Ag1-Ag2-Ag1 116.2(1).

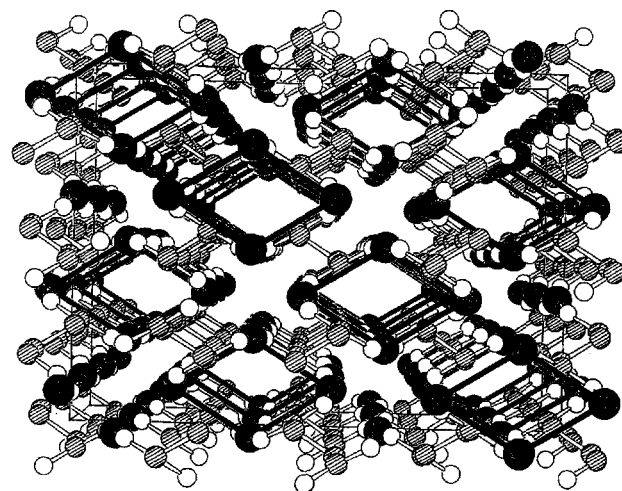


Abb. 2. Perspektivische SCHAKAL-Ansicht des Polymers **1**; Blick entlang der *b*-Achse.

[*] Dr. A. Michaelides, V. Kirtsis, Dr. S. Skoulia
Department of Chemistry, University of Ioannina
GR-45110 Ioannina (Griechenland)
Telefax: Int. + 651/44112

Dr. A. Aubry
Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie et Physique Infrarouge
Faculté des Sciences, Université de Nancy I
Vandoeuvre les Nancy (Frankreich)

gomer, d.h. der Ag_4 -Cluster mit seinen vier Succinatliganden, ist pseudo- S_4 -symmetrisch und über die vier Liganden mit vier benachbarten Clustern verknüpft. Betrachtet man nur die Clusterzentren, die durch die Liganden miteinander verknüpft sind, so ergibt sich ein unendliches Netzwerk aus drei einander durchdringenden verzerrten Diamantstrukturen (Abb. 3)^[16]. Zwischen diesen Diamantstrukturen be-

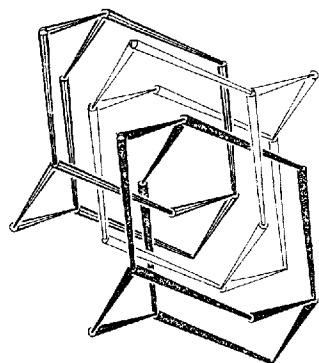


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung [21] der drei einander durchdringenden, verzerrten diamantoiden Netzwerke in 1. Die Schnittpunkte entsprechen den Zentren der Ag_4 -Cluster.

steht keine Wechselwirkung. Der kürzeste Ag-Ag-Abstand zwischen Ag_4 -Einheiten beträgt 3.67 \AA , ist also für eine Metall-Metall-Wechselwirkung zu lang (der van-der-Waals-Abstand beträgt 3.40 \AA). Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel eines dreidimensionalen Koordinationspolymers aus Metallclustern; man könnte 1 als Bindeglied zwischen rein anorganischen Festkörpern einerseits, und ausgedehnten Kationenaggregaten oder molekularen Clustern andererseits betrachten.

Jeder Cluster ist ein Ag_4 -Rhombus mit einer Kantenlänge von $2.938(1) \text{ \AA}$, Innenwinkeln von $63.8(1)$ und $116.2(1)^\circ$ sowie einer kurzen Diagonalen von $3.104(1) \text{ \AA}$ (Abb. 1). Diese Ag-Ag-Abstände liegen im Bereich schwacher bindender Wechselwirkungen^[17]. Das Zentrum des Rhombus befindet sich auf einer 222-Lage, wobei die Hälfte dieser speziellen Lagen in der Elementarzelle durch Cluster besetzt sind. Die Ag^+ -Ionen werden von den Carboxylatoliganden „zusammengehalten“. Dabei stehen die Ag-O-Bindungen nahezu senkrecht zur Ag_4 -Ebene, und die Carboxylatbrücken sind alternierend auf gegenüberliegenden Seiten der Ebene angeordnet. Dies ist das erste Beispiel einer solchen ungewöhnlichen Anordnung von Carboxylatoliganden in einem Ag_4 -Cluster^[18]. Die Ag-Zentren sind nahezu linear koordiniert ($\text{O1-Ag1-O1} = 169.1(1)$, $\text{O2-Ag2-O2} = 177.6(1)^\circ$), die Ag-O-Abstände ($\text{Ag1-O1} = 2.211(4) \text{ \AA}$ und $\text{Ag2-O2} = 2.174(4) \text{ \AA}$ ^[4]) mit bereits veröffentlichten Werten vergleichbar^[19].

Es wäre sicher interessant zu sehen, ob mit anderen polyfunktionellen Liganden ähnliche Strukturen entstehen. Wir fragen uns beispielsweise, ob die Abstände zwischen den Clustern verkürzt werden können, so daß sich metallorganische Verbindungen mit ausgedehnten Kationenaggregaten wie in rein anorganischen Festkörpern bilden. Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits im Gange^[20].

Experimentelles

Zu 10 mL einer wäßrigen Lösung von Bernsteinsäure ($c = 0.1 \text{ M}$) wird langsam bis zum pH-Wert 5.6 Natriumsilicatlösung ($\rho = 1.1 \text{ g cm}^{-3}$) gegeben. Die erhaltene gelierende Lösung gießt man in ein Reagensglas und läßt sie etwa 24 h lang stehen. Dann werden 10 mL einer wäßrigen 0.1 M AgNO_3 -Lösung vorsichtig über das Gel geschichtet. Innerhalb von 2 Tagen bilden sich blaßgelbe Prismen, deren Längsrichtung der c-Achse entspricht.

Eingegangen am 14. April 1993 [Z 6003]

- [1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, the Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, 1989.
- [2] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4601.
- [3] A. Efraty, I. Feinstein, F. Frolow, L. Wackerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6341.
- [4] J. A. Real, G. D. Munno, M. C. Munoz, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2701.
- [5] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546.
- [6] C. Robl, *Mater. Res. Bull.* **1991**, 27, 99.
- [7] D. M. L. Goodgame, D. J. Williams, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 261.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1988.
- [9] X.-M. Chen, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1991**, 10, 1723.
- [10] Malonatodisilber(I) ist ebenfalls polymer, seine Struktur unterscheidet sich jedoch völlig von der unseren: F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Rev. Chim. Miner.* **1981**, 18, 245.
- [11] A. Michaelides, S. Skoulou, *J. Cryst. Growth* **1989**, 94, 208.
- [12] A. Michaelides, S. Skoulou, A. Aubry, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 579.
- [13] Die Verbindung ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und bis 250°C thermisch stabil.
- [14] Orthorhombisch, $a = 16.218(3)$, $b = 11.919(3)$, $c = 11.778(2) \text{ \AA}$, $V = 2276 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $Fddd$, $\rho_{\text{ver.}} = 3.872 \text{ g cm}^{-3}$, CAD-4-Diffraktometer, $\omega/2\theta$ -Scan, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Programmsysteme SHELXS-86 und SHELX-76, 740 Reflexe mit $I > 3 \sigma(I)$, keine empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Verfeinerung, $R = 0.0279$, $R_w = 0.0322$, Korrektur der sekundären Extinktion. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] In dieser Beziehung erinnert die Struktur an die von $[\text{Cd}(\text{SPh})_2]$: D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 165.
- [16] Interessante Beispiele für einander durchdringende diamantoiden Gerüste findet man in: a) K. W. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4878; b) O. Ermer, *ibid.* **1988**, 110, 3747; c) O. Ermer, A. Eling, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 829.
- [17] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098.
- [18] Dieses Motiv ist kürzlich in der Struktur von $[\text{Ag}(\text{F}-\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_4]$ beobachtet worden: E. Hartmann, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 583, 31.
- [19] F. Charbonnier, R. Faure, M. Petit-Ramel, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 93.
- [20] Wir haben bereits Kristalle von Umsetzungen von Ag^+ -Ionen mit anderen Dicarbonsäuren erhalten und werden die Strukturen in Kürze lösen.
- [21] E. Keller, SCHAKAL, Universität Freiburg, 1988.

Catenane mit makrobicyclischer Zentraleinheit**

Von Christiane Dietrich-Buchecker*, Bruno Frommberger, Ingo Lürer, Jean-Pierre Sauvage* und Fritz Vögtle*

Catenane bestehen aus zwei oder mehr als zwei ineinander verschlungenen Ringen^[1, 2]. Zwei Templatstrategien, die auf Wechselwirkungen mit Übergangsmetallen^[3] oder auf π -Stapelwechselwirkung^[4] basieren, wurden entwickelt und zur Herstellung von Catenanen mit zunehmend komplexeren Strukturen und Topologien genutzt. Darüber hinaus wurde vor kurzem eine Templatstrategie veröffentlicht, die auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht^[5]. Bis jetzt enthielten alle synthetisierten Catenane nur Makromonocyclen,

[*] Dr. C. Dietrich-Buchecker, Dr. J.-P. Sauvage
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, UA 422 du CNRS
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
F-67008 Straßburg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88-607312

Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. B. Frommberger, Dr. I. Lürer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5662

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt 03 291 209) gefördert. Wir danken der Abteilung für Massenspektrometrie (Strasbourg) für Analysen sowie J.-P. Kinziger und P. Maltese für die Aufnahme von NMR-Spektren und hilfreiche Diskussion.