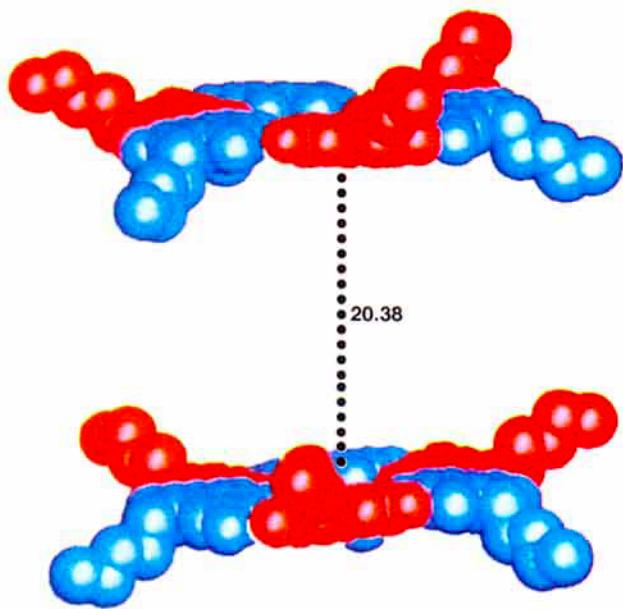
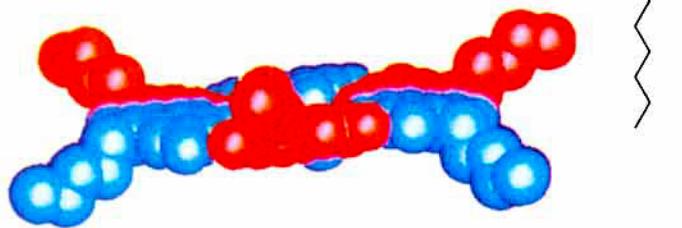
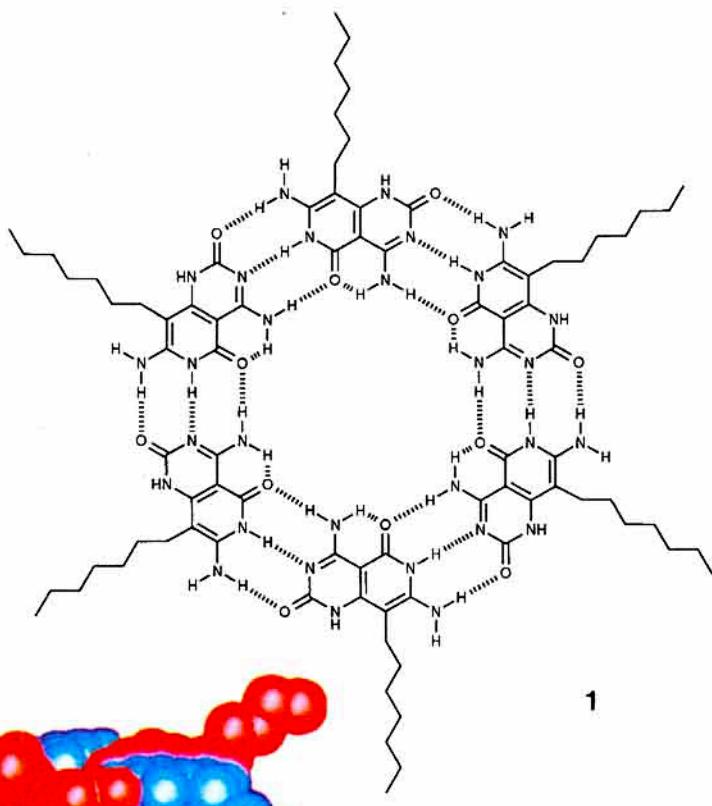


Hexamere, nahezu planare Aggregate der Verbindung **1** aus Bausteinen (rot, blau), die H-Brückenbindungs muster wie Nucleinsäurebasen aufweisen, liegen im Kristall gestapelt vor. Über diese faszinierende gezielte Selbstorganisation berichten M. Mascal et al. auf den folgenden Seiten mehr.



Programmierung eines Wasserstoffbrückenbindungs-Codes zur spezifischen Bildung eines Supermakrocyclus**

Mark Mascal*, Nicholas M. Hecht, Ralf Warmuth, Madeleine H. Moore und Johan P. Turkenburg

In der Natur ermöglichen nichtkovalente Wechselwirkungen die Organisation komplexer Überstrukturen, die mit kovalenten Bindungen allein nicht konstruierbar sind. Abgesehen von Systemen, die sich direkt von natürlichen Vorbildern ableiten, waren die Versuche, Moleküle zu organisieren, bisher wenig erfolgreich. Die Herausforderung besteht sowohl hinsichtlich des Informationsgehaltes als auch der chemischen Synthese. Das Konzept zur Herstellung höher organisierter Aggregate ist eng mit dem Design der molekularen Untereinheiten verbunden, in denen die für die Selbstorganisation erforderlichen Informationen zu sterischen Aspekten und Funktionen gespeichert sein müssen^[1]. Häufig basiert das Design auf Wasserstoffbrückenbindungen^[2]. Die Morphologien der erhaltenen Strukturen erstrecken sich über einen weiten Bereich: von diamantartigen^[3] und dendritischen Strukturen^[4] (dreidimensional) über Blätter^[5] (zweidimensional) bis zu Ketten^[6, 7], Helices^[8] und Röhren^[9] (eindimensional). Eine interessante Herausforderung besteht in der Erniedrigung der Dimensionalität auf effektiv null^[10–12], so daß die Struktur als diskrete Spezies im Nanometermaßstab und nicht nur als Ausschnitt aus einem Kristallmotiv aufzufassen ist. Dieses Prinzip liegt dem cyclischen, hexameren Aggregat zugrunde, das auf dem Melamin(1)-Cyanursäure(2)-Cokristall basiert und ursprünglich von Lehn et al.^[13] sowie Whitesides et al.^[14] beschrieben wurde. Da die Wasserstoffbrückenbindungs-Donor(D)-Acceptor(A)-Muster (oder Codes) in **1** und **2** zentrosymmetrisch sind und **1** und **2** daher

nicht eindeutig miteinander wechselwirken^[13], werden außer dem cyclischen Hexamer zwei unterschiedliche unendliche Ketten gebildet^[14]. Zwar

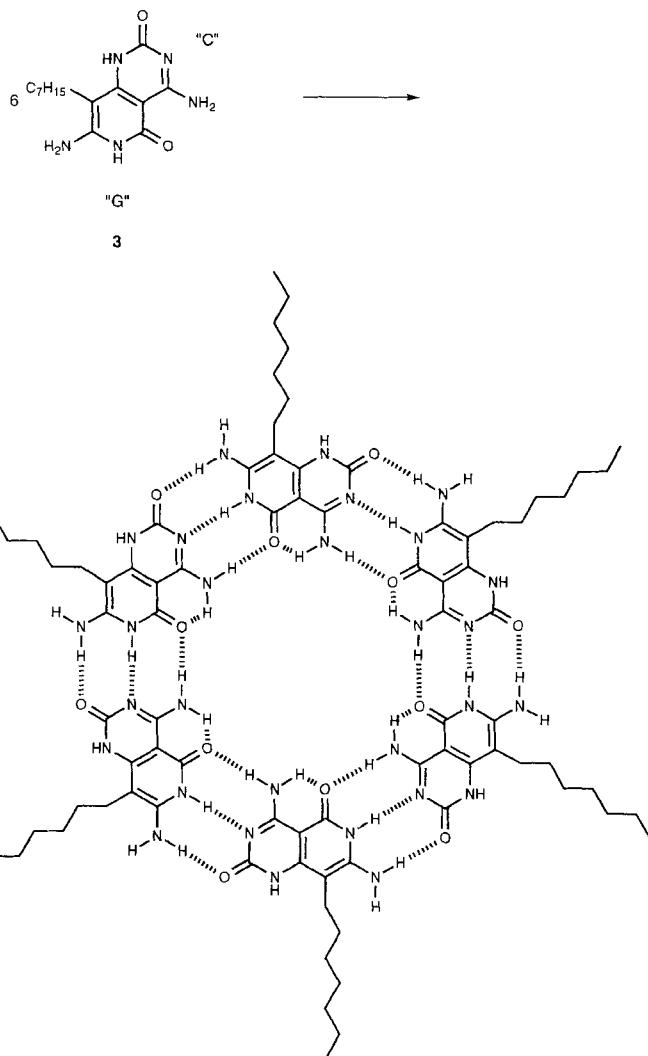
konnten alle drei Aggregationsformen durch sorgfältige Steuerung der sterischen Ansprüche der Komponenten erhalten werden, doch war es bislang nicht möglich, durch präzise Abstimmung der Wasserstoffbrückenbindungs muster ausschließlich einen Supermakrocylus zu erhalten.

Wir berichten hier über die Synthese eines DNA-Basenhybrids, das ausschließlich als Eckstück eines Hexagons dienen sollte: Die Kombination aus der in einem Winkel von 120° befindlichen A-A-D-Sequenz wie in Cytosin und der komplementären D-D-A-Sequenz wie in Guanin im Pyrido[4,3-*d*]pyrimidin **3** führt im festen Zustand zum Zusammenbau unabhängiger hexagonaler Aggregate **3₆** (Schema 1). Dies ist allein auf die Vorgaben durch das Wasserstoffbrückenbindungs muster zurückzuführen.

[*] Dr. M. Mascal, Dr. N. M. Hecht, Dr. R. Warmuth
Department of Chemistry, University of Nottingham
GB-Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)
Telex: Int. +115/9513564
E-mail: PCZMM@vax.ccc.nottingham.ac.uk

Dr. M. H. Moore, Dr. J. P. Turkenburg
Department of Chemistry, University of York
Heslington, GB-York, YO1 5DD (Großbritannien)

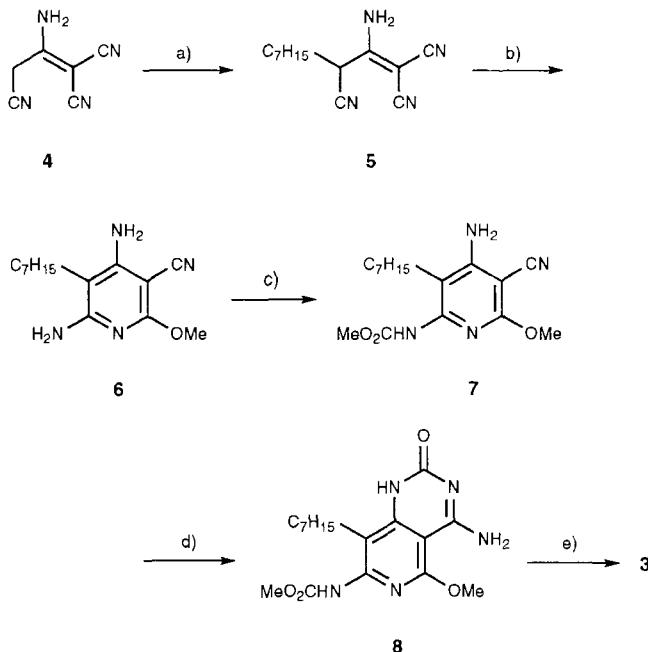
[**] Diese Arbeit wurde vom BBSRC und von der Materials Group des EPSRC gefördert. Wir danken A. M. Z. Slawin, D. Hibbs, O. V. Shishkin und besonders A. J. Blake für die Kristallstrukturanalyse und hilfreiche Diskussionen.



Schema 1. Die gezielte Selbstorganisation von **3** zum Hexamer **3₆**.

Die Untereinheit **3** wurde aus dem preiswerten, käuflichen Malonsäurenitril-Dimer **4** in fünf Stufen synthetisiert (Schema 2). Da das Endprodukt aus Löslichkeitsgründen eine Seitenkette benötigt^[15], wurde **4** zunächst mit 1-Bromheptan zu **5** alkyliert (71%). Die Cyclisierung mit Natriummethanolat lieferte das Pyridin **6** (69%) sowie das durch Angriff an der anderen Cyanogruppe gebildete Regioisomer (19%). Die Aminogruppe in 2-Position wurde durch Deprotonierung und anschließende Umsetzung mit Kohlensäuredimethylester selektiv unter Bildung von **7** geschützt (85%). Als schwierigster Schritt stellte sich der zweite Ringschluß heraus. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen wurde der Bicyclus **8** durch Reaktion von **7** mit Chlorsulfonylisocyanat in bescheidener Ausbeute von 15% erhalten. Die gleichzeitige Freisetzung der Amino- als auch der latenten Carbonylfunktion mit Trimethylsilyliodid (TMSI) lieferte die Zielverbindung **3** in 73% Ausbeute.

Aus einer Lösung von **3** in warmen DMSO^[16] scheiden sich nach einigen Stunden große, klare Kristalle mit kubischem Habitus ab, die planar polarisiertes Licht nicht auslöschen. Der Strukturanalyse^[17] mit Synchrotronstrahlung zufolge kristallisiert **3** in der sehr seltenen Raumgruppe *Ia3d* (Nr. 230), die die höchste Symmetrie aller Raumgruppen aufweist^[18]. Die Elementarzelle enthält 96 Moleküle **3** und hat ein Gesamtvolumen von über 100 000 Å³. Das programmierte hexagonale Motiv (Abb. 1) ist in der Ansicht der Elementarzelle (Abb. 2) deutlich



Schema 2. a) iPr_2EtN , $C_7H_{15}Br$, $nBu_4N^+I^-$, 1,2-Dimethoxyethan, A; b) $NaOMe$, $MeOH$, A; c) $iBuLi$, $(MeO)_2CO$, THF , $-78\text{ }^{\circ}C \rightarrow$ Raumtemperatur; d) $CISO_2NCO$, CH_2Cl_2 ; e) $TMSCl$, NaI , $MeCN$, A.

erkennbar. Der Makrocyclus wird durch 18 intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (O-N(außen) 2.80, N-N 2.91, O-N(innen) 2.91 Å) stabilisiert. Weitere sechs intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen N5-H und O2 (N-O 2.66 Å). Erwähnenswert ist, daß AAD-DDA-Wechselwirkungen wie in **3**₆ bekanntlich wesentlich effektiver sind als ADA-DAD-Wechselwirkungen wie in **1**·**2**, wobei diese in Lösung um zwei Zehnerpotenzen kleinere Stabilitätskonstanten aufweisen als typische C-G-Paare^[19].

Ein wichtiges Strukturmerkmal ist die Stapelung der Hexamer-Einheiten unter Bildung von Kanälen mit einem Durchmesser von 10.5 Å, die sich durch den Kristall erstrecken (Abb. 2). Die **3**₆-Einheiten sind in der Ebene des Hexagons jeweils um 24.3° gegeneinander gedreht und um 20 Å entlang einer dazu senkrechten dreizähligen Achse versetzt, die parallel zu den Raumdiagonalen verläuft. Die maximale Abweichung eines Ringatoms von der Hexamer-Ebene beträgt 0.2 Å. Die C₇-Alkylketten befinden sich alternierend ober- und unterhalb dieser Ebene und stehen über eine *S*₆-Achse in Beziehung. Der Ordnungsgrad der Alkylketten nimmt mit zunehmendem Abstand vom starren, hochgeordneten Kern von **3** deutlich ab (Abb. 3), weshalb die letzten beiden Kohlenstoffatome nicht mehr lokalisiert werden konnten. Die basierend auf der empirischen Formel berechnete Dichte von 0.479 g cm⁻³ deutet darauf hin, daß das freie Volumen (ca. 65% des Kristalls) hauptsächlich durch Lösungsmittelmoleküle eingenommen wird^[20]; aus den gemessenen Daten kann auf eine teilweise Auffüllung durch zwei Lösungsmittelmoleküle pro Molekül **3** geschlossen werden. Die Kristalle konnten wegen des hohen Lösungsmittelanteils nicht zerstörungsfrei abgekühlt werden, so daß eine Tief temperaturanalyse nicht möglich war. Trotz der Unordnung im Bereich der Alkylketten ergab die Verfeinerung einen *R*-Wert von 0.152 ($I \geq 2\sigma(I)$). Dieser ähnelt den für Whitesides Rosette (0.122)^[14d] und Moores kanalbildenden Makrocyclus (0.176)^[5d] publizierten Werten.

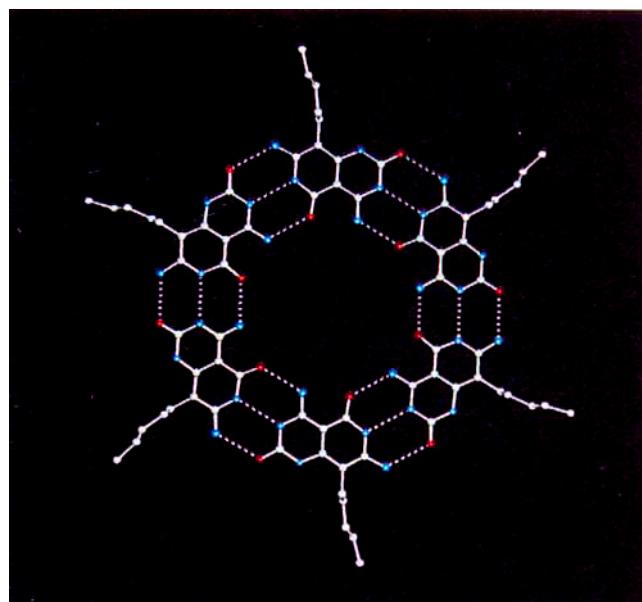


Abb. 1. Das hexagonale Motiv **3**₆ im Kristall.

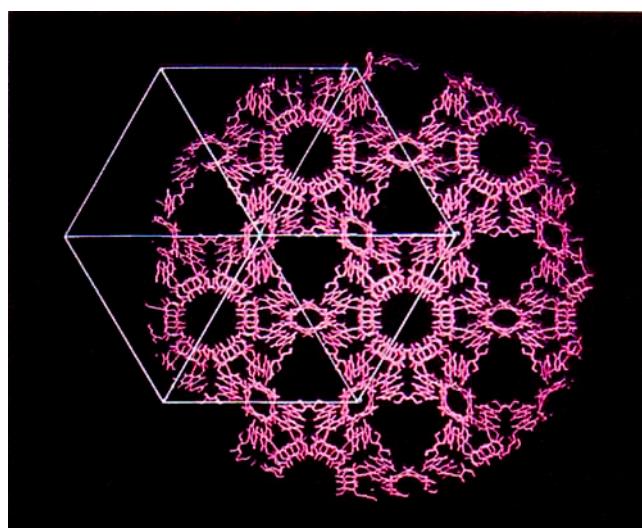


Abb. 2. Ansicht der Einheitszelle von **3** entlang einer Raumdiagonalen.

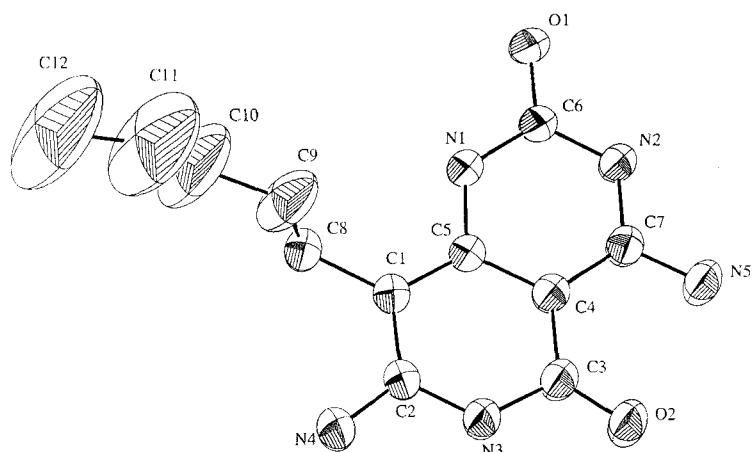


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide für 20 % Wahrscheinlichkeit).

Durch Vorgabe eines Bindungsmusters (H-Brücken) ist es also gelungen, Kristallkomponenten selektiv und gezielt in einen hochgeordneten Zustand zu zwingen. Einer unabhängigen Studie zufolge ist davon auszugehen, daß eine derartig geordnete Struktur auch in Lösung vorliegt^[21]. Der gezielte Aufbau von exakt selbstorganisierten, noch komplexeren Überstrukturen aus präparativ anspruchsvoller Bausteinen mit höherem Informationsgehalt ist abzusehen. Derzeit befassen wir uns mit dem Einschluß komplementärer Spezies in die Kanäle von **3**, sowie mit der Variation der Peripherie, um diese effiziente Möglichkeit zur Bildung von hexagonal geordneten Strukturen weiter auszuschöpfen.

Eingegangen am 12. April 1996 [Z 9023]

Stichworte: Kanalstrukturen · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

[1] a) M. Mascal, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 1, 31; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levitt, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229; c) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311; d) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, zit. Lit.

[2] a) M. C. Eiter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120; b) *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4601; c) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397; d) J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2383; e) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1555, zit. Lit.

[3] a) O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 825; b) X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119.

[4] S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Koltotchin, *Science* **1996**, 271, 1095.

[5] a) D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 5; b) F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9265; c) Y.-L. Chang, M.-A. West, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *ibid.* **1993**, 115, 5991; d) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, 371, 591; e) S. V. Koltotchin, E. F. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2564.

[6] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479.

[7] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9025.

[8] a) C. Fouquey, J.-M. Lehn, A. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 254; b) S. J. Geib, C. Vincent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 119.

[9] J. D. Hartgerink, J. R. Granja, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 43, zit. Lit.

[10] a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1992**, 254, 1312; b) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Maminen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37.

[11] a) J. Yang, E. Fan, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5314, zit. Lit.; b) J. Yang, J.-L. Marendaz, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3665.

[12] a) R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1699; b) C. Valdés, U. P. Spitz, L. M. Toledo, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12733.

[13] Ein ähnliches System wurde beschrieben: N. Kimizuka, T. Kawasaki, K. Hiraishi, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6360.

[14] a) J. A. Zerkowski, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4298; b) J. A. Zerkowski, J. P. Mathias, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4305; c) J. P. Mathias, E. E. Simanek, J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4316; d) J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1992**, 114, 5473.

[15] Fehlt die Alkylkette, ist der Bicyclus in keinem gängigen Lösungsmittel ausreichend löslich.

[16] Verbindung **3** wurde in Form von Kristallen mit ähnlichem Habitus auch aus DMF und DMF/DMSO-Mischungen erhalten. Die Möglichkeit, daß diese sehr gut H-Brücken-bildende Lösungsmittel die Selbstorganisation beeinflussen könnten, wurde in Erwägung gezogen; experimentell wurde allerdings festgestellt, daß die H-Brücken zwischen den Nucleinsäurebasen stärker sind als die zwischen einer Base und einem Lösungsmittelmolekül: J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 461.

[17] Kristallstrukturanalyse von **3**: $C_{13.42}H_{14}N_2O_{2.71}S_{0.71}$ ($M_r = 311.34$), Kristallgröße $0.7 \times 0.4 \times 0.3$ mm; kubisch, Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ (Nr. 230), $a = 46.980(5)$ Å, $V = 103691(19)$ Å³, $Z = 96$, $\rho_{net} = 0.479$ g cm⁻³, $\lambda = 0.8700$ Å, $T = 293$ K, $F(000) = 15600$. Insgesamt wurden 72292 Reflexe gemessen (im Bereich $10-0.9$ Å, $0 \leq h \leq 27$, $4 \leq k \leq 50$, $0 \leq l \leq 35$, CCLRC-Daresbury-Laboratory-Synchrotron-Strahlungsquelle, Station 9.6, MAR-Abbildungsplatten-

detektor), davon 5725 unabhängige ($R_{int} = 0.057$). Es wurde keine Absorptions- oder Zerfallskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-86 gelöst. In die Verfeinerung gegen F^2 mit dem Programm SHELXS-93 wurden alle 5725 Reflexe einbezogen. Wasserstoffatome wurden an die berechneten Positionen der entsprechenden N-Atome und der ersten vier C-Atome der Alkylketten plaziert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und alle Wasserstoffatome mit einem Riding-Modell (C-H 0.97, N-H 0.86 Å) mit $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C, N)$ verfeinert. Die Verfeinerung von 247 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren lieferte $R_F = 0.1701$ ($R_i = 0.1523$ mit $I \geq 2\sigma(I)$) und $S = 1.723$. Dieses Ergebnis ist zwar zufriedenstellend, doch untersuchen wir derzeit die Verteilung der übrigen Lösungsmittelmoleküle. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-90“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

[18] Dies ist das erste Beispiel für eine vollkommen organische Verbindung, die in dieser Raumgruppe kristallisiert. Bei einer Recherche in der Cambridge Crystallographic Database wurden nur zwei weitere Verbindungen gefunden, die in der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ kristallisierten (F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Info. Comput. Sci.* **1991**, 31, 187).

[19] J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2810.

[20] Die tatsächliche Dichte der Kristalle ist größer als die von DMSO (1.1 g cm⁻³).

[21] A. Marsh, M. Silvestri, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 1527.

Ein neutraler, tripelhelicaler, gemischtvalenter μ_3 -Oxotrieisen-Komplex **

Rolf W. Saalfrank*, Stefan Trummer, Harald Krautscheid, Volker Schünemann, Alfred X. Trautwein, Stefan Hien, Christian Stadler und Jörg Daub

In memoriam Gerrit L'abbé

Programmierung und Selbstorganisation sind die Basis einer effektiven Strategie zum Aufbau supramolekularer Systeme^[1]. Im Mittelpunkt des Interesses stand bisher die Synthese von Helicaten^[2], Catenanen^[3], Knoten^[3] und Käfigen^[4] sowie von Koordinationspolymeren^[5]. Prinzipiell ist es jedoch möglich, durch geeignete Wahl des Liganden und Metallions zielgerichtet eine noch größere Vielfalt an Strukturen zu erzeugen^[4, 6].

Unser Interesse an mehrkernigen, supramolekularen Eisenkomplexen wurde im wesentlichen durch die Bedeutung μ_3 -Oxo-verbrückter Polyeisenaggregate als Modellverbindungen für Eisen-Oxo-Proteine, Oxidationskatalysatoren und Korrosionsinhibitoren geweckt^[7].

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. S. Trummer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +9131/85-6864

Dr. H. Krautscheid^[+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

Prof. Dr. A. X. Trautwein, Dr. V. Schünemann^[++]

Institut für Physik der Medizinischen Universität Lübeck

Prof. Dr. J. Daub, Dr. S. Hien, Dipl.-Chem. C. Stadler^[++]
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

[+++] Mößbauer-Spektrum

[+++] Elektrochemie

[**] Chelatkomplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. K.-P. Zeller, Universität Tübingen, danken wir für die Aufnahme von FAB-Massenspektren. Teile dieser Arbeit entstanden während einer Lehrstuhlvorlesung von R. W. S. an der Ludwig-Maximilians-Universität München. – 6. Mitteilung: R. W. Saalfrank, R. Harbig, J. Nachtrab, W. Bauer, K.-P. Zeller, D. Stalke, M. Teichert, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, Nr. 11.