

# Bindung von Anionen: Selbstorganisation von Polypyrrolmakrocyclen\*\*

Jonathan L. Sessler\*, Andrei Andrievsky, Philip A. Gale und Vincent Lynch

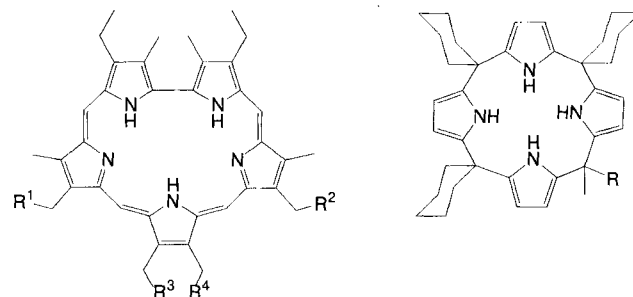
In memoriam Emanuel Gil-Av

Die Selbstorganisation zueinander komplementärer Teilstrukturen ist in der Natur weit verbreitet und ist beim Aufbau von biologischen „Überstrukturen“ wie den Nucleinsäuren (z.B. ihre Duplexe und Komplexe mit Peptiden), den aus mehreren Komponenten aufgebauten Enzymen, den Zellmembranen und den Virus-Capsiden<sup>[1]</sup> von entscheidender Bedeutung. Die für eine einfache Selbstorganisation benötigte Strukturinformation ist durch die Topographie und die Funktionalitäten an den Oberflächen der Bausteine vorprogrammiert. Diese Untereinheiten sind über mehrere schwache nichtkovalente Wechselwirkungen reversibel miteinander verknüpft. Dieser mit geringen Mitteln erreichte, aber sehr effiziente Zugang zu molekularen Architekturen ist für Chemiker auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie eine Herausforderung, Systeme mit Erkennungs-, Selbstorganisations-, Vervielfältigungs- und Transporteigenschaften zu entwickeln<sup>[2, 3]</sup>. Doch erst in den letzten Jahren wurden erste abiotische sich selbst organisierende, supramolekulare Aggregate beschrieben<sup>[2–15]</sup>. Interessanterweise wurden viele der entdeckten Strukturmodelle für den Aufbau von „Funktionsstrukturen“ eingesetzt; zu diesen gehören verflochtene Moleküle<sup>[4]</sup> (geeignet zum Schalten, als Informationsspeicher und zum Elektronentransfer), nichtkovalent aufgebaute Dimere (die kleine Moleküle einschließen<sup>[5]</sup> und binden können<sup>[6]</sup>), Moleküle mit sich selbst vervielfältigenden Eigenschaften<sup>[7]</sup>, nichtkovalent aufgebaute Dendrimere<sup>[8]</sup>, Helices, Stapel, Leitern und Netze<sup>[3a]</sup>, Nanoröhren bildende cyclische Peptide<sup>[9]</sup>, molekulare Reißverschlüsse<sup>[10]</sup>, supramolekulare Anordnungen basierend auf Oligonucleotiden<sup>[11]</sup>, Einzelschichten, Schichtstapel und Vesikel<sup>[12]</sup>, geordnete Festkörperstrukturen<sup>[3a–e, 13]</sup> sowie selbstorganisierte photoaktive Aggregate<sup>[14]</sup>. Nichtkovalente Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen sowie Metall-Ligand-,  $\pi$ - $\pi$  und hydrophobe Wechselwirkungen sind die Grundlage für diese supramolekularen Anordnungen. Dagegen gibt es nur wenige selbstorganisierte supramolekulare Systeme, die durch Anionenchelatisierung entstehen<sup>[15]</sup>. Darunter fallen chirale bicyclische Guanidiniumdimere und -tetramere, die sich in Form einer Doppelhelix um Sulfattemple anordnen<sup>[15a]</sup>, Kupfer(II)-Arginin-Komplexe, die mit aromatischen Dicarboxylaten chirale Doppelhelices bilden<sup>[15b]</sup>, sich selbst organisierende Diamidopyridiniumphosphate<sup>[15c]</sup> sowie dianionische und dikationische Einheiten, die sich zu unendlichen Stäben selbstorganisieren<sup>[15d]</sup>. In allen Fällen bestehen die entstandenen Komplexe aus mindestens zwei unterschiedlichen Komponenten, von denen eine ein Anion ist.

Anionenbindungseigenschaften von aufgeweiteten Porphyrinen wie Sapphyrinen (z.B. **1**)<sup>[16]</sup> sollten wirkungsvoll für die Selbstorganisation neuartiger supramolekularer Anordnungen eingesetzt werden können. Insbesondere erwarteten wir, daß sich die zwitterionischen Sapphyrine **1a** und **1c**<sup>[16d]</sup> ohne weiteres selbst organisieren würden, da die anionischen Carboxylat-

gruppen derart an einer protonierten Sapphyrineinheit<sup>[17]</sup> gebunden sind, daß ein intramolekularer Ringschluß wegen der Länge des Spacers zwischen Carboxylat- und Sapphyrineinheit ausgeschlossen ist. Diese Annahme basiert auf unseren früheren Ergebnissen, nach denen protonierte Sapphyrine Carboxylationen durch Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Pyrrolwasserstoffatomen und dem komplexierten Carboxylatsauerstoffatom chelatisieren<sup>[16b, c]</sup>. Hier berichten wir darüber, daß dies tatsächlich in der Gasphase, in Lösung und im Festkörper der Fall ist. Inspiriert durch unsere jüngsten Ergebnisse über die Fähigkeit von Calix[4]pyrrolen (eine seit mehr als hundert Jahren bekannten Substanzklasse<sup>[18]</sup>), Anionen über Wasserstoffbrückenbindungen zu chelatisieren<sup>[19]</sup>, synthetisierten wir darüber hinaus ein Calix[4]pyrrol mit einer Carboxylatseitenkette und stellten fest, daß diese rein anionische Spezies sich ebenfalls selbst organisiert. Anders als zuvor beschriebene anionische Systeme, die zur Selbstorganisation in der Lage waren<sup>[15]</sup>, sind die hier beschriebenen Sapphyrin- und Calix[4]pyrrolcarboxylate selbstkomplementär, weshalb für die Selbstorganisation keine weitere Komponente benötigt wird.

Die Calix[4]pyrrolmonocarbonsäure **2a** wurde durch säurekatalysierte Kondensation von 4-Acetylbuttersäuremethylester und Cyclohexanon mit Pyrrol synthetisiert. Nach chromatographischer Reinigung wurde dabei zunächst der Monomethylester **2b** in 12 % Ausbeute erhalten, der zu **2a** hydrolysiert wurde (Natriumhydroxid in Ethanol/Wasser, Rückfluß). Diese Verbindung wurde direkt in das Tetrabutyl- oder Trimethylammoniumsalz überführt.



**1a:**  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ;  $R^3 = \text{H}$ ;  $R^4 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

**1b:**  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ;  $R^3 = \text{H}$ ;  $R^4 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

**1c:**  $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ;  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$

**1d:**  $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ;  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$

**2a:**  $R = (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$

**2b:**  $R = (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$

Erste Anzeichen für Selbstorganisation in der Gasphase lieferten niedrig und hoch aufgelöste Fast-Atom-Bombardment (FAB)-Massenspektren. Intensive Signale für die Dimere (aber keine für Tri- oder Tetramere) bei doppelter Molekülmasse wurden mit den Carboxylaten **1a**, **1c** und **2a** erhalten (Abb. 1; Tabelle 1). Dagegen wurden solche Peaks nicht mit den Methylestern **1b**, **1d** und **2b** erhalten. Dies deutet darauf hin, daß freie Carboxylatgruppen im Molekül für die Selbstorganisation von entscheidender Bedeutung sind, und schließt die Bildung von

[\*] Prof. J. L. Sessler, A. Andrievsky, Dr. P. A. Gale, V. Lynch  
Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)  
Telefax: Int. + 512/471-7550  
E-mail: sessler@mail.utexas.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (Grant AI 33577) und der National Science Foundation (Grant CHE 9122161) gefördert. P. A. G. dankt der Fulbright Commission für ein Postdoktorandenstipendium.

Tabelle 1. Molekulare Massen ausgewählter Homo- und Heterodimere.

Dimer	<b>1a</b> · <b>1a</b> [a]	<b>1c</b> · <b>1c</b> [a]	<b>2a</b> · <b>2a</b> [b]	<b>1a</b> · <b>1c</b> [a]	<b>1a</b> · <b>2a</b> [b]	<b>1c</b> · <b>2a</b> [a]
$M_{\text{gef.}}$	1260.7995	1376.7737	1239.8087	1318.7679	1249.7775	1308.7961
$M_{\text{ber.}}$	1260.7616	1376.7726	1239.8102	1318.7671	1249.7820	1308.7953

[a] Positiv-Ionen-FAB-MS [b] Negativ-Ionen-FAB-MS.

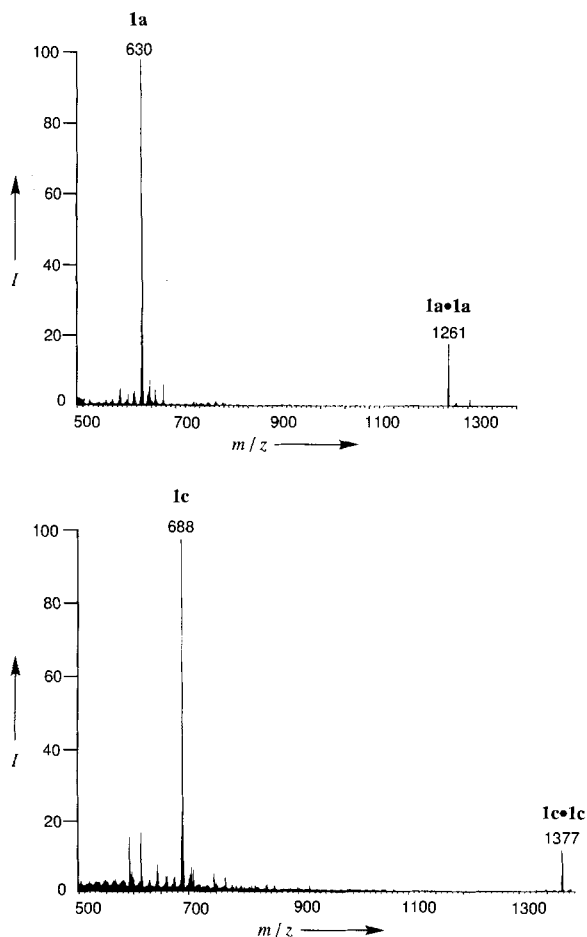


Abb. 1. FAB-Massenspektren von Sapphyrincarboxylaten.

Dimeren über van-der-Waals- oder hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Makrocyclen aus. Die vielseitige Anwendbarkeit der zwitterionischen und anionischen Selbstorganisation von Sapphyrin- und Calix[4]pyrrolcarboxylaten wird auch daran deutlich, daß in 1:1-Mischungen zweier Verbindungen (**1a**, **1c** und **2a**) alle möglichen supramolekularen Heterodimere FAB-massenspektrometrisch nachgewiesen werden können.

Zur weiteren Überprüfung des vorgeschlagenen Prozesses der Selbstorganisation wurden Experimente unter Zusatz von Fluoridionen durchgeführt. Da protonierte Sapphyrine eine bedeutend höhere Affinität zu Fluoridionen aufweisen als zu anderen Anionen<sup>[16e]</sup>, war zu erwarten, daß Fluoridionen die Bildung der Dimere in der Gasphase verhindern würden. Diese Vermutung stellte sich als richtig heraus: Wurde Tetrabutylammoniumfluorid den Sapphyrinmono- und/oder -dicarbonsäureproben zugesetzt, traten die den Dimeren zugeordneten Signale in den Massenspektren nicht mehr auf. Bei **2a** führte der Zusatz von Tetrabutylammoniumfluorid zu einem Rückgang der Intensität des Dimerionensignals, aber nicht zu einer vollständigen Signalunterdrückung. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Sapphyrincarboxylats **1c** wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **1c** in Dichlormethan/Methanol (3/1) erhalten<sup>[20]</sup>. Die Analyse ergab, daß der Makrocyclen im Festkörper ein supramolekulares Dimer bildet (Abb. 2a). Ein Carboxylat-„Haken“ des einen Moleküls **1c** wird vom Pyrrolkern des zweiten Makrocyclen chelatisiert. Gleichzeitig wird eine der beiden Carboxylatgruppen dieses zweiten Makrocyclen von der Sapphyrineinheit des ersten koordiniert. Je ein Trifluoracetat ist an die nichtchelatisier-

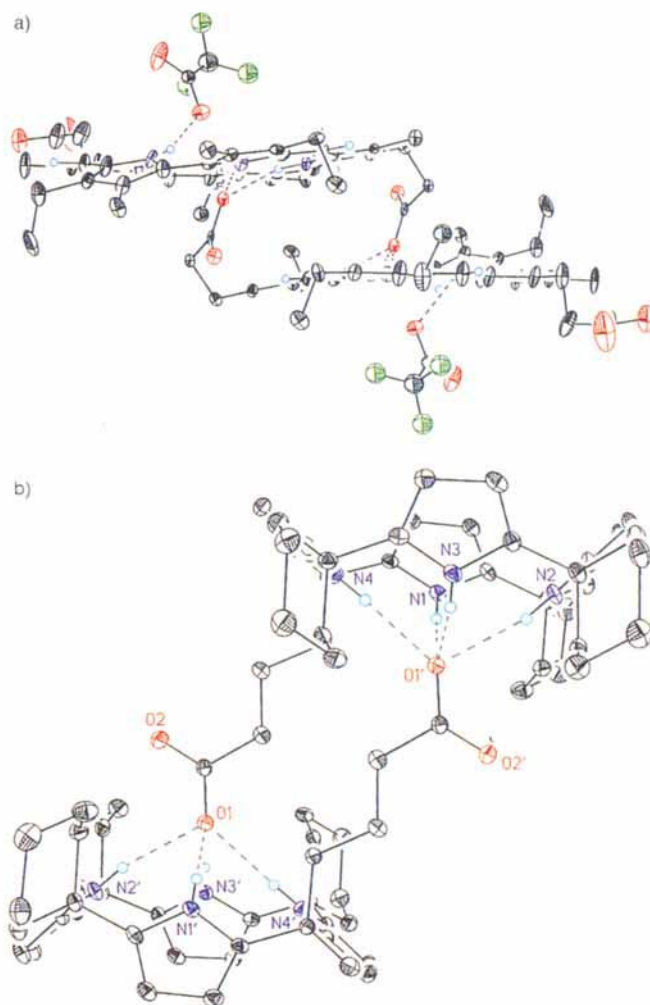


Abb. 2. Seitenansicht des supramolekularen Sapphyrindimers **1c**·**1c** (a) und des nichtkovalent aufgebauten Calix[4]pyrrol dimers **2a**·**2a** (b) im festen Zustand. Thermische Schwingungsellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Kohlenstoffatome sind schwarz, Wasserstoffatome hellblau, Stickstoffatome blau, Sauerstoffatome rot und Fluoratome grün gezeichnet.

ten Seiten des Dimers koordiniert und verhindert so die weitere Bindungsbildung an diesen Stellen. Wahrscheinlich als Konsequenz daraus ist die zweite Carbonsäuregruppe nicht an einen Sapphyrinerkern gebunden, sondern koordiniert ein Methanolmolekül. Die Makrocyclen des Dimers sind kristallographisch über ein Inversionszentrum bei  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  verknüpft, und der Abstand zwischen den gemittelten Ebenen der Stickstoffatome beträgt 3.39(1) Å.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Tetrabutylammoniumsalzes des Calix[4]pyrrolcarboxylats **2a** wurden durch langsame Verdampfung einer Lösung von **2a** in Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat im Überschuß erhalten<sup>[21]</sup>. Die Kristallstruktur bestätigte, daß sich dieses anionische Calix[4]pyrrol auch im Festkörper zu Dimeren selbstorganisiert. Analog zum Sapphyrin ist auch hier die Carboxylatgruppe über H-Brücken an das Pyrrolgerüst eines benachbarten Calix[4]pyrrols gebunden (Abb. 2b), und der Abstand zwischen den gemittelten Ebenen der Stickstoffatome beträgt 7.41(1) Å. Das Calix[4]pyrrol **2a** nimmt im Dimer eine cone-Konformation ein, wie sie auch bei Anionenkomplexen verwandter Systeme auftritt<sup>[19]</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Sapphyrinmonocarboxylats **1a** in [D<sub>4</sub>]Methanol oder [D]Chloroform sowie des Dicarboxylats

**1c** in  $[D_4]$ Methanol/ $[D]$ Chloroform (2/1)<sup>[22]</sup> zeigen stark verbreiterte Linien, was mit einer Selbstaggregation dieser Verbindungen im Einklang ist<sup>[23]</sup>. Bei Verdünnungsexperimenten im Konzentrationsbereich von 5 bis 50 mM in den genannten Lösungsmitteln ändern sich die Spektren nur geringfügig, was darauf hindeutet, dass in diesem Konzentrationsbereich selbst in diesen hochpolaren Lösungsmitteln die Aggregate gegenüber den Monomeren dominieren.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie der Aggregate wurden dampfdruckosmotrische Messungen in 1,2-Dichlormethan durchgeführt. Mit **1a** wurde nach dieser Methode für die in Lösung vorliegende Spezies eine mittlere molare Masse bestimmt ( $M = 1281 \text{ g mol}^{-1}$ ; ber.  $1261 \text{ g mol}^{-1}$ ), die der des Dimers entspricht. Dagegen bestätigten Messungen mit **1b** unter gleichen Bedingungen dessen monomeren Zustand in Lösung ( $M = 690 \text{ g mol}^{-1}$ ; ber.  $643 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Die Inhibierung der Sapphyrindimerisierung durch Fluorid wurde ebenfalls  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Dazu wurden Aliquote einer Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat (bis zu drei Äquivalente) den Stammlösungen der Sapphyrincarboxylate **1a** und **1c** zugesetzt und die Änderungen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verfolgt. Im allgemeinen waren die Signale nach dem Zusatz von Fluoridionen gut aufgelöst, und alle Sapphyrin-Protonensignale waren verschoben. Die Signale der Ethylenprotonen des Linkers zwischen dem Sapphyrinmakrocyclus und der Carboxylatgruppe waren besonders aussagekräftig: Der Zusatz von Fluoridionen führt hier zu einer Tieffeldverschiebung (**1a**:  $\delta = 1.67, 1.07$  für  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  bzw.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ )<sup>[24, 25]</sup>. Diese Signale werden am stärksten durch den Ringstrom des benachbarten, zweiten aromatischen Sapphyrinmakrocyclus beeinflusst und sind daher am aussagekräftigsten für das Aufbrechen des Dimers: In Lösung wie im Festkörper sind die Komponenten der Dimere wahrscheinlich zueinander versetzt und die Signale der Ethylenbrückenprotonen zu höherem Feld verschoben. Werden Fluoridionen in ausreichender Menge (in der Regel weniger als zwei Äquivalente) zugegeben, so setzen sich diese unter Verdrängung der Carboxylatgruppen in den Sapphyrinhohlraum. Dadurch wird das Dimer aufgebrochen, und die Ethylenprotonensignale treten bei „normalen“, bei tiefem Feld liegenden chemischen Verschiebungen auf (Abb. 3).

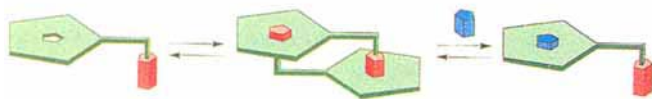


Abb. 3. Schematische Darstellung der Dimerisierung von **1a** und deren Inhibierung durch Fluoridionen. Grüne Blöcke: Sapphyrin **1a**; rote Blöcke: Carboxylatseitengruppen von **1a**; blauer Block: Fluoridion.

Leider war wegen der geringen Löslichkeit des Trimethylammoniumsalzes von **2a** in organischen Lösungsmitteln eine quantitative  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse dieses Systems nicht möglich. Ein ROESY-NMR-Spektrum einer Suspension dieses Salzes in  $[D_2]$ Dichlormethan lieferte allerdings Hinweise auf die Assoziation des Calix[4]pyrrolanions in Lösung. Beispielsweise treten zwei Signale zwischen  $\delta = 7.0$  und  $7.5$  auf. Dieses sind typische chemische Verschiebungen für NH-Protonen in anderen, nichtkomplexierten Calix[4]pyrrolen<sup>[19]</sup>, weshalb diese Signale den NH-Protonen des Calix[4]pyrrolmonomers zugeordnet werden. Zusätzlich wird ein stark verbreitertes Signal bei ca.  $\delta = 11$  beobachtet, das austauschenden NH-Protonen zugeordnet wird, die an die Carboxylateinheit eines komplementären

Calix[4]pyrrolpartners gebunden sind. Durch Zusatz von  $[D_4]$ Methanol verschwindet das Signal bei  $\delta = 11$ , wie man es für ein Aufbrechen der Calix[4]pyrrolaggregate erwartet. Aus diesen Experimenten kann daher geschlossen werden, daß wie im Falle der Sapphyrine **1a** und **1c** auch hier Bedingungen gefunden werden können, unter denen eine Dimerisierung ausgeschlossen werden kann.

Die Anionenkomplexierung kann also als Möglichkeit zur spontanen Selbstorganisation maßgeschneiderter supramolekularer Ensembles genutzt werden. Dies ist insofern von Bedeutung, als daß hierdurch ein weiterer Weg aufgezeigt wird, wie ein einfach zu beeinflussendes Erkennungsmuster (in diesem Fall die auf Sapphyrin oder Calix[4]pyrrol basierende Bindung von Anionen) genutzt werden kann, um Informationen für den selbstkontrollierten Aufbau höher geordneter Strukturen „einzuprogrammieren“, die einen deutlich höheren Grad an molekularer Komplexität aufweisen.

### Experimentelles

**2b**: 4-Acetylbuttersäuremethylester (0.80 g, 5.6 mmol), Cyclohexanon (0.55 g, 5.6 mmol) und Pyrrol (0.75 g, 11.2 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gelöst und die Mischung auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. In 5 min wurde Methansulfonsäure (0.5 mL) zugefropt; anschließend wurde die Mischung erst 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  und dann ca. 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Vorliegen von Di-, Tri- und Tetramer in der Rohmischung wurde FAB-massenspektrometrisch nachgewiesen. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) wurde **2b** als weißer, schaumiger Feststoff erhalten (211 mg, 0.33 mmol, 12% Ausbeute).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.07$  (br. m, 4H, NH), 5.88 (m, 8H, Pyrrol-CH), 3.63 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.22 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.93 (br., 14H, 6 $\text{CH}_2$ ), 1.93 (br., 14H, 6 $\text{CH}_2$ (Cyclohexyl) +  $\text{CH}_2$ (Haken)), 1.56–1.35 (br., 23H,  $\text{CH}_2$ (Haken) + 9 $\text{CH}_2$ (Cyclohexyl) +  $\text{CCH}_3$ ). Die Bezeichnung „Haken“ bezieht sich auf die Propionsäureseitenkette.  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.8, 137.2, 136.5, 136.3, 130.7, 103.6, 103.5, 103.2, 53.4, 51.4, 39.7, 39.5, 39.4, 38.5, 37.5, 37.2, 36.9, 36.8, 34.0, 26.1, 25.9, 22.8, 22.7, 19.9$ ; CI-MS:  $m/z$ : 635 ( $\text{MH}^+$ ); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2$ :  $m/z$ : 634.4247; gef.: 634.4236; Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2$ : C 77.56, H 8.57, N 8.82; gef.: C 77.41, H 8.50, N 8.84.

**2a**: Der Methylester **2b** (211 mg, 0.33 mmol) wurde in Ethanol (20 mL) unter Rückfluß erhitzt. Wäßrige Natronlauge (20 mL, 2.0 M) wurde zugesetzt und die Mischung 4 h unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wurde abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Ansäuern mit Perchlorsäure (70%) wurde das Produkt mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser (100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **2a** als weißer, schaumiger Feststoff erhalten (187 mg, 0.30 mmol, 91% Ausbeute).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.02$  (br. m, 4H, NH), 5.89 (m, 8H, Pyrrol-CH), 2.26 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.91 (br. m, 14H, 6 $\text{CH}_2$ (Cyclohexyl) +  $\text{CH}_2$ (Haken), 1.44 (br. m, 24H, 9 $\text{CH}_2$ (Cyclohexyl) +  $\text{CH}_2$ (Haken) +  $\text{CCH}_3$  +  $0.5 \text{ H}_2\text{O}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 179.4, 137.3, 136.6, 136.2, 103.7, 103.6, 103.5, 103.2, 53.4, 39.7, 39.4, 39.3, 38.5, 37.4, 37.2, 36.9, 36.8, 33.8, 26.0, 25.9, 22.7, 22.6, 19.5$ ; FAB-MS:  $m/z$ : 620 ( $\text{MH}^+$ ); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2$ :  $m/z$ : 620.4090; gef.: 620.4073; Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2$ : C 77.38, H 8.44, N 9.02; gef.: C 76.78, H 8.42, N 8.92. Das Tetrabutylammoniumsalz von **2a** wurde in quantitativer Ausbeute aus einer Lösung von **2a** in Diethylether durch Zusatz von Tetrabutylammoniumhydroxid (2 Äquiv.) ausgefällt. Es wurde mit Ether und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{87}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C 76.40, H 10.19, N 7.96; gef.: C 76.58, H 10.04, N 7.95.

Das Trimethylammoniumsalz von **2a** wurde durch Einleiten von gasförmigem Trimethylamin in eine Methanol-Lösung von **2a** bei  $-10^\circ\text{C}$  erhalten. Das Salz fiel quantitativ aus und wurde im Vakuum getrocknet. Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot 1/3(\text{H}_2\text{O})$ : C 75.18, H 9.18, N 10.19; gef.: C 75.00, H 8.97, N 10.10.

Eingegangen am 17. Juni 1996 [Z 9234]

**Stichworte:** Anionenkomplexierung · Calixarene · Sapphyrine · Selbstorganisation

- [1] Zur Selbstorganisation in biologischen Systemen: a) D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1995; b) C. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland, New York, 1991; c) A. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, 2. Aufl., Freeman, New York, 1985.
- [2] a) Eine ausgezeichnete Sammlung von Übersichtsartikeln über selbstorganisierende Systeme: Lit. [2b], Vol. 9 (*Templating, Self-assembly, and Self-organization*); b) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vögtle), Elsevier, Exeter, 1996.

- [3] Übersichtsartikel: a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2229–2260; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1154–1196; d) F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1991; e) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 37–44; f) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* 1991, 15, 153–180; g) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* 1990, 102, 261–272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 245–255; h) C. A. Hunter, *ibid.* 1995, 107, 1181–1183 bzw. 1995, 34, 1079–1081.
- [4] Übersichtsartikel: a) D. A. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2725–2828; b) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage in *Lit.* [2a], S. 43–84.
- [5] a) R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *Science* 1996, 271, 487–489, zit. Lit.; b) R. S. Meissner, J. Rebek, Jr., J. de Mendoza, *Science* 1995, 270, 1485–1488; c) B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* 1996, 108, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1326–1329; d) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- [6] a) C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2313–2316; b) M. S. Goodman, A. D. Hamilton, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 8447–8455.
- [7] a) E. A. Wintner, B. Tsao, J. Rebek, Jr., *J. Org. Chem.* 1995, 60, 7997–8001, zit. Lit.; b) D. N. Reinholdt, D. M. Rudkevich, F. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 6880–6889, zit. Lit.; c) D. Sievers, G. von Kiedrowski, *Nature* 1994, 369, 221–224, zit. Lit.; d) D. H. Lee, J. R. Granja, J. A. Martinez, K. Severin, M. R. Ghadiri, *Nature* 1996, 382, 525–528.
- [8] S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* 1996, 271, 1095–1098.
- [9] a) J. D. Hartgerink, J. R. Granja, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 43–50; b) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buchler, *Nature* 1994, 369, 301–304.
- [10] A. P. Bisson, F. J. Carver, C. A. Hunter, J. P. Waltho, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10292–10293.
- [11] a) C. Giovannangeli, J.-S. Sun, C. Hélène in *Lit.* [2b], Vol. 4, S. 177–192; b) Y. Ohya, H. Noro, M. Komatsu, T. Ouchi, *Chem. Lett.* 1996, 447–448.
- [12] a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, 1991; b) J. Lahiri, G. D. Fate, S. B. Ungashe, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2347–2358; c) F. Arias, L. A. Godínez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *ibid.* 1996, 118, 6086–6087.
- [13] a) J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2383–2420; b) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 397–407; c) Sonderausgabe „Molecular Engineering and Structure Design“, *Isr. J. Chem.* 1985, 25; d) siehe auch *Lit.* [2b], Vol. 6 (*Solid-state Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering*) und Vol. 7 (*Solid-state Supramolecular Chemistry: Two- and Three-dimensional Inorganic Networks*).
- [14] a) H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikawa, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* 1996, 108, 810–812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 772–774; b) J. L. Sessler, B. Wang, S. L. Springs, C. T. Brown in *Lit.* [2b], Vol. 4, S. 311–336; c) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1991.
- [15] Zur Selbstorganisation durch Anionenchelatierung siehe: a) J. Sánchez-Quezada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, I. Dalcol, E. Giralt, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 277–278; b) N. Ohata, H. Masuda, O. Yamauchi, *Angew. Chem.* 1996, 108, 570–572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 531–532; c) S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vicent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1283–1285; d) M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *ibid.* 1994, 2135–2136.
- [16] a) J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* 1991, 161, 177–273; b) V. Král, A. Andrievsky, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2953–2954; c) V. Král, S. L. Springs, J. L. Sessler, *ibid.* 1995, 117, 8881–8882; d) V. Král, J. L. Sessler, H. Furuta, *ibid.* 1992, 114, 8704–8705; e) M. Shionoya, H. Furuta, V. Lynch, A. Harriman, J. L. Sessler, *ibid.* 1992, 114, 5714–5722.
- [17] Wegen seiner Größe und Basizität liegt der Pentapyrrolkern des Sapphyrins bei pH = 7 einfach protoniert vor [16].
- [18] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1886, 19, 2184–2185.
- [19] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Král, V. Lynch *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 5140–5141.
- [20] a) Kristallographische Daten für  $(C_{40}H_{50}N_5O_4^+)(CF_3CO_2^-) \cdot CH_3OH$ : dunkelgrüne Nadeln, triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.635(2)$ ,  $b = 12.514(3)$ ,  $c = 16.307(4)$  Å,  $\alpha = 82.88(2)^\circ$ ,  $\beta = 77.98(2)^\circ$ ,  $\gamma = 85.54(2)^\circ$ ,  $V = 2103.3(9)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.32$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 884$ . Insgesamt 6565 beobachtete Reflexe, 5490 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.152$ ), Siemens-P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Die Struktur wurde gegen  $F^2$  verfeinert,  $R_w = 0.250$  mit  $R = 0.131$  (1567 Reflexe mit  $F_o > 4[\sigma(F_o)]$ ), Güte der Anpassung 1.192 für 523 verfeinerte Parameter. Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände [Å], Winkel [°]): N1–H1N $\cdots$ O1a: N–O 2.827(13), H–O 1.959(13), N–H $\cdots$ O 161.7(12); N2–H2N $\cdots$ O1a: N–O 2.901(14), H–O 2.235(14), N–H $\cdots$ O 130.5(12); N3–H3N $\cdots$ O42 (verknüpft über 1–x, 1–y, –z): N $\cdots$ O 2.763(13), H–O 1.944(13), N–H $\cdots$ O 150.5(12); N4–H4N $\cdots$ O42 (verknüpft über 1–x, 1–y, –z): N–O2.816(13), H–O 1.945(13), N–H $\cdots$ O 160.4(12), N5–H5N $\cdots$ O42 (verknüpft über 1–x, 1–y, –z): N–O 2.810(14), H–O 1.957(14), N–H $\cdots$ O 157.7(11). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-112“ 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@chemcrs.cam.ac.uk).
- [21] Kristallographische Daten für  $(C_{40}H_{51}N_5O_5^+)(C_{16}H_{36}N^+) \cdot 2CH_2Cl_2$ : farblose Nadeln aus  $CH_2Cl_2$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 12.682(2)$ ,  $b = 13.127(2)$ ,  $c = 17.871(2)$  Å,  $\alpha = 99.913(9)^\circ$ ,  $\beta = 90.527(9)^\circ$ ,  $\gamma = 98.49(1)^\circ$ ,  $V = 2896.7(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.18$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(100) = 1116$ . Insgesamt 11364 beobachtete Reflexe, 10078 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.044$ ), Siemens-P4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Die Struktur wurde gegen  $F^2$  verfeinert,  $R_w = 0.220$  mit  $R = 0.084$ , Güte der Anpassung 1.031 für 661 verfeinerte Parameter. Geometrien der Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände [Å], Winkel [°]): N1–H1N $\cdots$ O1 (verknüpft über 1–x, 1–y, 1–z): N–O 2.975(5), H–O 2.19(4), N–H $\cdots$ O 162(4); N2–H2N $\cdots$ O1: N–O 2.980(5), H–O 2.18(5), N–H $\cdots$ O 167(4); N3–H3N $\cdots$ O1: N–O 2.950(5), H–O 2.14(4), N–H $\cdots$ O 163(4); N4–H4N $\cdots$ O1: N–O 2.916(5), H–O 2.09(4), N–H $\cdots$ O 176(4) [20b].
- [22] Die Sapphyrindisäure **1c** ist weder in reinem Chloroform (oder Dichlormethan) noch in reinem Methanol, aber in Mischungen aus diesen beiden Lösungsmitteln löslich.
- [23] Die Signale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Sapphyrinmethylester **1b** und **1d** sind in diesen Lösungsmitteln gut aufgelöst.
- [24] Die Ethylenbrückenprotonensignale der Sapphyrindisäure **1c** wurden so stark verbreitert, daß die ursprünglichen chemischen Verschiebungen nicht genau bestimmt werden konnten.
- [25] Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Ethylenbrücke im Methyl-ester **1b** blieben unter Meßbedingungen, die denen der Fluoridtitration entsprachen, nahezu unverändert.

## Eine nicht selbstdurchdrungene molekulare Leiter mit hydrophoben Hohlräumen\*\*

Pierre Losier und Michael J. Zaworotko\*

Das Kristall-Engineering von supramolekularen Feststoffen, die von kovalenten Bindungen<sup>[1, 2]</sup> oder Wasserstoffbrücken<sup>[3]</sup> zusammengehalten werden, ist ein schnell expandierendes Gebiet, das das zur rationalen Entwicklung neuer Klassen funktionaler Feststoffe nötige Potential aufweist. Es gilt allgemein als anerkannt, daß der Aufbau von Koordinationspolymeren verläßlich vorausgesagt werden kann, weil Metallzentren, deren Koordinationsgeometrien bekannt sind, mit starren, als Abstandshalter wirkenden organischen Liganden verschiedenster Art zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen zusammengesetzt werden können. Vor kurzem wurde über Diamant-artige<sup>[4]</sup>, Honigwabennetze<sup>[5]</sup>, Gitter<sup>[1, 2, 6]</sup>, Leiter<sup>[7]</sup>, Mauerwerk<sup>[7]</sup> und Oktaeder-Strukturen<sup>[8]</sup> berichtet, die tetraedrisch, trigonal oder oktaedrisch koordinierte, als Template wirkende Metallzentren enthalten (z. B. Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, Ag<sup>I</sup>, Cu<sup>I</sup>, siehe Schema 1). Leider wird das Volumen der auf diese Weise hergestellten Hohlräume fast immer dann durch wechselseitiges Durchdringen oder Selbstdurchdringen verringert, wenn es größer als 50 % des Kristallvolumens ist<sup>[1, 4–7]</sup>. Wir berichten hier über die nach unserem Wissen erste Verbindung<sup>[7]</sup>, [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](4,4'-bpy)<sub>1.5</sub>, **1**, die eine offene, unendlich ausgedehnte, nicht selbstdurchdrungene Leiterstruktur aufweist, in der kleine, organische Gastmoleküle enthalten sind, obwohl die Hohlräume in **1** für Selbsteinschluß groß genug sind<sup>[6]</sup>.

[\*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko, Dr. P. Losier  
Department of Chemistry, Saint Mary's University  
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)  
Telefax: Int. + 902/4968106  
E-mail: mike.zaworotko@stmarys.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada) und von der Environmental Science and Technology Alliance of Canada unterstützt.