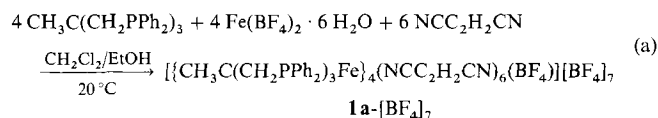


Supramolekulare Wirt-Gast-Verbindungen mit Tripod-Metall-Templaten als Eckbausteinen**

Susanne Mann, Gottfried Huttner*, Laszlo Zsolnai und Katja Heinze

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Tripod-Metall-Template TripodM^{n+} sind stabile Einheiten (Tripod = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$), die je nach Metall M und Ladung n mit einer Vielzahl von Donoren feste Bindungen eingehen^[1–7]. Die Koordinationschemie dieser Tripod-Metall-Template ist dabei durch das jeweilige Metall und dessen Ladung festgelegt: Tripod-Cobalt(II)-Template bilden nahezu ohne Ausnahme^[4] fünffach koordinierte Komplexe^[2], Tripod-Eisen(II)-Template ebenso nahezu ausnahmslos^[3, 5] sechsfach koordinierte von idealisiert oktaedrischem Bau^[4, 6, 7]. Diese strukturbestimmenden Eigenschaften sind an vielen einkernigen Komplexen nachgewiesen worden^[1–7], für den gezielten Aufbau supramolekularer Einheiten sind diese Komplexe allerdings noch nicht genutzt worden^[8]. Die Tatsache, daß das Tripod-Eisen(II)-Templat drei weitere Liganden relativ fest bindet und daß die resultierenden Bindungen jeweils im 90°-Winkel zueinander stehen, legt die Idee nahe, diese Template für den Aufbau dreidimensionaler Käfigverbindungen zu nutzen. Bei geeigneter Größe dieser Käfige könnten Gegenionen passender Symmetrie in das Gerüst des Wirtmoleküls eingebaut werden. Wir berichten hier über die Synthese tetraedrischer Wirt-Gast-Komplexe, die nach diesem Prinzip durch molekulare Selbstorganisation entstehen. Nach Gleichung (a) setzen sich sechs Fumarsäure-



dinitril-Liganden, vier Eisen(II)-Ionen, vier Tripod-Liganden und ein Tetrafluoroborat-Ion zu dem tetraedrischen Wirt-Gast-Komplex **1a** um.

Das BF₄[–]-Salz von **1a** ist durch eine vollständige Elementaranalyse sowie NMR-spektroskopisch und röntgenographisch^[9] charakterisiert worden. In Abbildung 1 ist die Struktur des Kations **1a** im Kristall dargestellt.

Das Kation weist C₂-Symmetrie auf (zweizählige Achse durch die Mitte der Kanten Fe1, Fe1A und Fe2, Fe2A und das zentrale BF₄[–]-Ion); die Symmetrie des aus den vier eckständigen Eisenzentren und der eingeschlossenen BF₄[–]-Einheit aufgebauten Kerns ist höher (Abb. 2). Die B-F-Bindungen des eingeschlossenen Anions weisen in Richtung der vier an den Tetraederecken befindlichen Eisenzentren. Die Übereinstimmung der Symmetrie des Gastmoleküls mit der Symmetrie des Grundgerüsts des Wirtmoleküls (Abb. 1, 2) könnte eine der Ursachen dafür sein, daß sich immerhin 15 zunächst isoliert in Lösung vorliegende Bestandteile im molekularen Wirt-Gast-Komplex **1a** organisieren. Die ¹⁹F-NMR-Spektren des Salzes **1a**·[BF₄]₇ lassen bei 25 °C wegen der Breite der Signale keine eindeutige Unterscheidung zwischen dem eingeschlossenen BF₄[–]-Ion und den sieben freien BF₄[–]-Ionen zu, bei –30 °C findet allerdings eine eindeutige Aufspaltung in zwei scharfe Signale (δ =

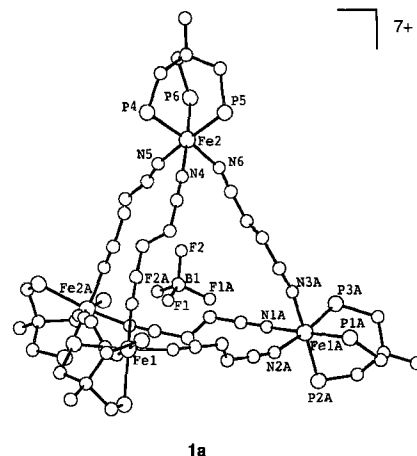


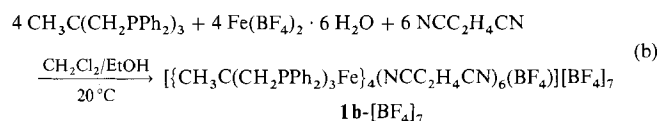
Abb. 1. Struktur des tetraedrischen Wirt-Gast-Komplexes **1a** im Kristall (der Übersicht halber sind die Phenylringe an den Phosphoratomen der vier Tripodliganden weggelassen worden, die mit A bezeichneten Atome wurden durch Symmetrieoperation erzeugt). Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–N 1.93–1.98, Fe–P 2.29–2.31, N–Fe–N 81.8–84.6, P–Fe–P 87.8–91.1, Fe1–F1 (Fe1A–F1A) 4.38, Fe2–F2 (Fe2A–F2A) 4.60, B1–F1 (B1–F1A) 1.47, B1–F2 (B1–F2A) 1.40.

– 202.5 und – 197.0) statt, deren Integralverhältnis erwartungsgemäß 1:7 beträgt.

Die spezifische und starre Form des Fumarsäuredinitril-Liganden ist nicht für die Bildung des vierkernigen Wirtmoleküls verantwortlich: Bernsteinsäuredinitril, das gesättigte Derivat von Fumarsäuredinitril, führt unter Reaktionsbedingungen, die denen zur Herstellung von **1a** analog sind, zum Wirt-Gast-Komplex **1b** [Gl. (b)]. Trotz der im Vergleich zu Fumarsäure-



Abb. 2. Schematisierte Darstellung des Eisen-Tetraeders mit eingeschlossenem BF₄[–]-Tetraeder der Verbindung **1a**.



dinitril wesentlich höheren Flexibilität des gesättigten Derivats wird ebenfalls eine rigide tetraedrische Anordnung der vier Eisenzentren mit einem eingeschlossenen BF₄[–]-Ion, dessen Lage der Symmetrie angepaßt ist, gebildet (Abb. 2). Spektroskopische und analytische Daten bestätigen die Zusammensetzung von **1b**. Das BF₄[–]-Salz von **1b** kristallisiert isotyp zum Salz von **1a**, die Struktur ist daher nur für **1a** abgebildet^[10] (Abb. 1).

Die hohe positive Ladung von **1a** und **1b** führt dazu, daß jeweils vier BF₄[–]-Ionen in der äußeren Koordinationssphäre an den Tetraedern assoziiert vorliegen (**1a**·[BF₄]₁₁⁺, Abb. 3). Diese Anionen besetzen Plätze über den Mittelpunkten der vier Dreiecksflächen jedes Tetraeders. Sie sind so orientiert, daß jeweils drei B-F-Bindungen auf die die jeweilige Dreiecksfläche bildenden Eisenzentren gerichtet sind.

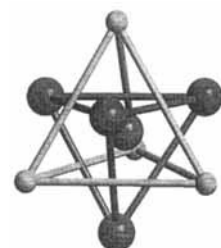


Abb. 3. Schematisierte Darstellung des Eisen-Tetraeders mit eingeschlossenem BF₄[–]-Ion und den vier, die Tetraederflächen überdachenden BF₄[–]-Ionen der Verbindung **1a** (**1b**) (hell: Eisen-Tetraeder; dunkel: zentrales BF₄[–]-Ion sowie die vier überdachenden BF₄[–]-Ionen).

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dr. L. Zsolnai, S. Mann, K. Heinze
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. +6221/545707

[**] Wir danken Prof. D. Sellmann und Dr. M. Moll für die ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Messungen.

Die jeweils kürzesten Fe-F-Abstände liegen für die überdachenden BF_4^- -Ionen zwischen 4.76 und 5.55 Å für **1a** und zwischen 4.68 und 5.57 Å für **1b**. Sie sind deutlich größer als die Fe-F-Abstände des im Tetraeder eingeschlossenen BF_4^- -Ions^[10] (Abb. 1). Die schwächere Koordination der äußeren BF_4^- -Ionen wird dadurch deutlich, daß sie im Unterschied zu dem im Tetraeder eingeschlossenen BF_4^- -Ion in Lösung rasch gegen die Gegenionen ausgetauscht werden. Entsprechend der vergleichsweise isometrischen Gestalt der Assoziat **1a**- $[\text{BF}_4]^{3+}$ und **1b**- $[\text{BF}_4]^{3+}$ läßt sich ihre Packung im Kristall in guter Näherung als kubisch flächenzentriert beschreiben^[11] (Abb. 4).



Abb. 4. Kalottendarstellung des Assoziats **1b** $[\text{BF}_4]^{3+}$ (hell: Wirt-Gast-Komplex **1b**, dunkel: die Tetraederflächen überdachende BF_4^- -Ionen).

Die verbleibenden drei BF_4^- -Ionen je Assoziat besetzen die Tetraeder- und Oktaederlücken dieser idealisiert dichtesten Packung. Dabei sind sie in den größeren Oktaederlücken auf zwei Positionen zu je 50 % verteilt. Laut NMR-Daten ist die im Kristall vorliegende Packung eine Folge der supramolekularen Organisation der Bausteine.

Die Tatsache, daß die tetraedrischen Wirt-Gast-Komplexe **1** trotz der unterschiedlichen Struktur der bifunktionellen Brückenliganden jeweils selektiv entstehen, läßt auf die Variationsbreite des vorgestellten Synthesekonzeptes schließen.

Die Tatsache, daß die tetraedrischen Wirt-Gast-Komplexe **1** trotz der unterschiedlichen Struktur der bifunktionellen Brückenliganden jeweils selektiv entstehen, läßt auf die Variationsbreite des vorgestellten Synthesekonzeptes schließen.

Experimentelles

Eine Lösung von 624 mg 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan **7** (1 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 wurde unter Rühren zu einer Lösung von 338 mg (1 mmol) $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ **12** in 10 mL EtOH getropft. Nach 20 min Rühren bei 20 °C wurden 117 mg (1.5 mmol) Fumarsäuredinitril (im Falle von **1a**) oder 120 mg (1.5 mmol) Bernsteinsäuredinitril (im Falle von **1b**) in fester Form auf einmal zugegeben, wobei zunächst keine Farbänderung eintrat. Nach 15 h Rühren bei 20 °C bildete sich eine leicht trübe – im Falle von **1a** tief orangefarbene, im Falle von **1b** rote – Lösung, die bis zur Trockene eingedampft wurde. Der Rückstand wurde dreimal mit je 20 mL Et_2O gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 10^{-2} mbar getrocknet. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Auflösen der mikrokristallinen Pulver in $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4/1) mit anschließender Gasphasendiffusion von Et_2O bei Raumtemperatur erhalten.

1a: Ausbeute: 92 %; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.5 - 7.3$ (br., 120 H, H_{Ar}), 7.1 (br., 12 H, CN-CH), 2.9 (br., 24 H, $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$), 1.95 (br., 12 H, $\text{CH}_3\text{-C}$); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 28.5$ (s); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 133.6$ (d, $^2J(\text{CP}_{\text{trans}}) = 10$ Hz, P-C_{para}), 133.2 (m, C_{ortho}), 131.9 (br., C_{para}), 130.1 (m, C_{meta}), 129.2 (m, C \equiv N), 122.8 (s, CH-C \equiv N), 37.3 ($\text{CH}_3\text{-C}$), 36.5 ($\text{CH}_3\text{-C}$), 31.0 (m, $\text{CH}_2\text{-P}$); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 0.25$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$ ($T = -30$ °C): $\delta = -202.5$ (s, 28 F, BF_4 -außen), -197.0 (s, 4 F, BF_4 -innen); MS (FAB): m/z (%) = 699 (100, TripodFeF), 547 (66, Tripod-Ph), 1416 (6, Tripod₂Fe₂F₃); IR (CsI): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2254$ (w, C \equiv N), 1437 (m), 1062 (s, br., B-F), 833 (w, P-C-Alkyl), 742 (m), 696 (m), 520 (m); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{188}\text{H}_{168}\text{P}_{12}\text{N}_{12}\text{Fe}_4\text{B}_8\text{F}_{32}$: C 58.12, H 4.36, P 9.57, N 4.33, B 2.23, F 15.65, Fe 5.75; gef.: C 56.38, H 4.34, P 6.37, N 4.04, B 4.05, F 16.4, Fe 6.25.

1b: Ausbeute: 85 %; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.5 - 7.4$ (m, 120 H, H_{Ar}), 3.5 (br., 24 H, CN-CH_2), 2.8 (br., 24 H, $\text{CH}_2\text{-PPh}_2$), 1.9 (br., 12 H, $\text{CH}_3\text{-C}$); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 30.9$ (s); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 134.1$ (dd, $^2J(\text{CP}) = 13.1$, $^3J(\text{CP}_{\text{trans}}) = 25.5$ Hz, P-C_{para}), 133.4 (m, C_{ortho}), 131.7 (br., C_{para}), 129.9 (m, C_{meta}), 36.9 (m, $\text{CH}_3\text{-C}$), 36.5 (m, $\text{CH}_3\text{-C}$), 31.6 (m, $\text{CH}_2\text{-P}$), 17.1 (s, $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$); $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 0.21$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$ ($T = -30$ °C): $\delta = -198.3$ (br.); $^{19}\text{F-NMR}$ ($T = -30$ °C): $\delta = -201.4$ (s, BF_4 -außen), -199.6 (s, BF_4 -innen); MS (FAB): m/z (%) = 699 (100, TripodFeF), 547 (54, Tripod-Ph), 1417 (15, Tripod₂Fe₂F₃); IR (CsI): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1484$ (m), 1436 (m), 1060 (s, br., B-F), 837 (m, P-C-Alkyl), 742 (m), 700 (m), 521 (m); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{188}\text{H}_{160}\text{P}_{12}\text{N}_{12}\text{Fe}_4\text{B}_8\text{F}_{32}$: C 57.94, H 4.66, P 9.54, N 4.31, B 2.22, F 15.6, Fe 5.73; gef.: C 56.67, H 4.75, P 7.27, N 5.04, B 2.12, F 16.7, Fe 4.91.

Eingegangen am 22. Juli 1996 [Z 9358]

Stichworte: Eisenverbindungen · Käfigverbindungen · Supramolekulare Chemie · Templatsynthesen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] H. A. Mayer, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1239; M. Di Vaira, M. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330; M. Di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Sacconi, P. Stopponi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2230; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, P. Zanello, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 185.
- [2] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757; C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2513; A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 929; S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, L. Zsolnai, R. Kremer, *ibid.* **1991**, *103*, 325 bzw. **1991**, *30*, 303.
- [3] C. A. Ghilardi, F. Laschi, S. Midollini, A. Orlandini, G. Scapacci, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, *4*, 531.
- [4] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1643.
- [5] V. Körner, A. Asam, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1183.
- [6] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *48*, 1707.
- [7] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 149.
- [8] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Mütter, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621; R. W. Saalfrank, *ibid.* **1995**, *107*, 1085 bzw. **1995**, *34*, 993; B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457; M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649; P. Baxter, J. M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69; K. Worm, F. P. Schmidtchen, A. Schier, A. Schäfer, M. Hesse, *ibid.* **1994**, *106*, 360 bzw. **1994**, *33*, 327; F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 8; A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328; X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1991**, *103*, 1519 bzw. **1991**, *30*, 1507; M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6294; T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084.
- [9] **1a**- $[\text{BF}_4]^-$: $0.20 \times 0.30 \times 0.30$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe *Ab*a2; $Z = 4$; $a = 2766$ (1), $b = 3007$ (1), $c = 2908$ (2) pm; $V = 24190 \times 10^6$ pm³; $\rho_{\text{ber}} = 1.127$ g cm⁻³; Meßbereich $2.7 \leq 2\theta \leq 54.0^\circ$; 13481 gemessene Reflexe, davon 13481 unabhängig; 5583 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.138$, $R_w = 0.434$, Restelektrendichte 1.23×10^{-6} e pm⁻³; **1b**- $[\text{BF}_4]^-$: $0.30 \times 0.30 \times 0.30$ mm; orthorhombisch; Raumgruppe *Ab*a2; $Z = 4$; $a = 2743.2$ (6), $b = 2975$ (2), $c = 2866.9$ (8) pm; $V = 23396 \times 10^6$ pm³; $\rho_{\text{ber}} = 1.215$ g cm⁻³; Meßbereich $4.1 \leq 2\theta \leq 47.0^\circ$; 8751 gemessene Reflexe, davon 8751 unabhängig; 6932 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.094$; $R_w = 0.278$; Restelektrendichte 1.21×10^{-6} e pm⁻³. Für **1a** und **1b**: Siemens (Nicolet Syntex)-R3m/V-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$, Graphit-Monochromator, Lorentz- und Polarisationsfaktor; experimentelle Absorptionskorrektur; ψ -Scan; Direkte Methoden; SHELXL93 [1], SHELXS-86 [2] (G. M. Sheldrick, Universität Cambridge, 1976); Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405687 (**1a**) und CSD-405686 (**1b**) angefordert werden.
- [10] Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **1b** (vgl. Abb. 1): Fe-N 1.91–1.97, Fe-P 2.25–2.29, N-Fe-N 81.7–85.2, P-Fe-P 88.4–91.0, Fe1-F1 (Fe1-F1A) 4.27, Fe2-F2 (Fe2A-F2A) 4.66, B1-F1 (B1-F1A) 1.39, B1-F2 (B1-F2A) 1.40.
- [11] Eine idealisiert orthorhombisch flächenzentrierte Einheitszelle entsteht durch die Translation entlang der z-Achse um ca. $1/4$ c.
- [12] H. Funk, F. Binder, *Z. Anorg. Chem.* **1926**, *166*, 327.

Ca²⁺-Ionen als Cofaktoren für ein neuartiges RNA-spaltendes Desoxyribozym**

Dirk Faulhammer und Michael Famulok*

Struktur und Reaktivität von Ribozymen und Proteinen hängen von den Wechselwirkungen zwischen ihren Einzelbausteinen ab, ihre Sequenz ist also letztendlich Grundlage für Sekun-

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Famulok, Dipl.-Chem. D. Faulhammer
Institut für Biochemie der Universität
Feodor-Lynen-Straße 25, D-81377 München
Telefax: Int. + 89/74017-448
E-mail: Famulok@lmb.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Europäischen Union (Projekt-Nr. Biot-CT93-0345) gefördert. Wir danken E.-L. Winnacker für seine Unterstützung und P. Burgstaller sowie H. Büning für hilfreiche Diskussionen.