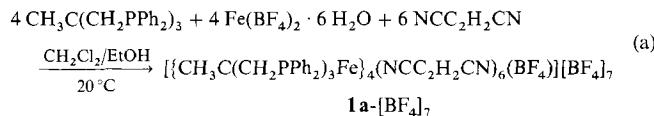


## Supramolekulare Wirt-Gast-Verbindungen mit Tripod-Metall-Templaten als Eckbausteinen \*\*

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

*Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet*

Tripod-Metall-Template Tripod  $M^n+$  sind stabile Einheiten (Tripod =  $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$ ), die je nach Metall M und Ladung n mit einer Vielzahl von Donoren feste Bindungen eingehen<sup>[1–7]</sup>. Die Koordinationschemie dieser Tripod-Metall-Templates ist dabei durch das jeweilige Metall und dessen Ladung festgelegt: Tripod-Cobalt(II)-Template bilden nahezu ohne Ausnahme<sup>[4]</sup> fünfzählig koordinierte Komplexe<sup>[2]</sup>, Tripod-Eisen(II)-Template ebenso nahezu ausnahmslos<sup>[3, 5]</sup> sechszählig koordinierte von idealisiert oktaedrischem Bau<sup>[4, 6, 7]</sup>. Diese strukturbestimmenden Eigenschaften sind an vielen einkernigen Komplexen nachgewiesen worden<sup>[1–7]</sup>, für den gezielten Aufbau supramolekularer Einheiten sind diese Komplexe allerdings noch nicht genutzt worden<sup>[8]</sup>. Die Tatsache, daß das Tripod-Eisen(II)-Template drei weitere Liganden relativ fest bindet und daß die resultierenden Bindungen jeweils im 90°-Winkel zueinander stehen, legt die Idee nahe, diese Templates 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  $BF_4^-$ -Salz von **1a** ist durch eine vollständige Elementaranalyse sowie NMR-spektroskopisch und röntgenographisch<sup>[9]</sup> charakterisiert worden. In Abbildung 1 ist die Struktur des Kations **1a** im Kristall dargestellt.

Das Kation weist  $C_2$ -Symmetrie auf (zweizählige Achse durch die Mitte der Kanten Fe1, Fe1A und Fe2, Fe2A und das zentrale  $BF_4^-$ -Ion); die Symmetrie des aus den vier eckständigen Eisenzentren und der eingeschlossenen  $BF_4^-$ -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 Grundgerüstes 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 <sup>19</sup>F-NMR-Spektren des Salzes **1a-[BF<sub>4</sub>]<sub>7</sub>** lassen bei 25 °C wegen der Breite der Signale keine eindeutige Unterscheidung zwischen dem eingeschlossenen  $BF_4^-$ -Ion und den sieben freien  $BF_4^-$ -Ionen zu, bei –30 °C findet allerdings eine eindeutige Aufspaltung in zwei scharfe Signale ( $\delta$  =

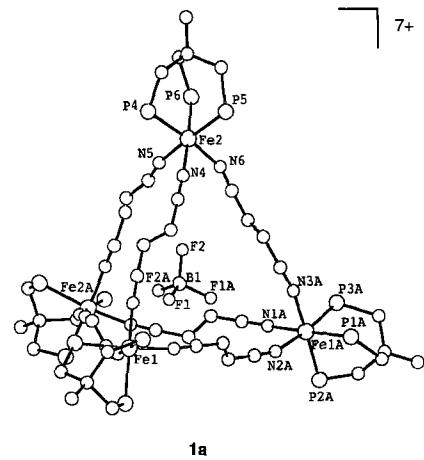


Abb. 1. Struktur des tetraedrischen Wirt-Gast-Komplexes **1a** im Kristall (der Übersicht halber sind die Phenylringe an den Phosphoratomen der vier Tripodliganden weggelassen worden, die mit A bezeichneten Atome wurden durch Symmetrieroberation erzeugt). Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: 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-

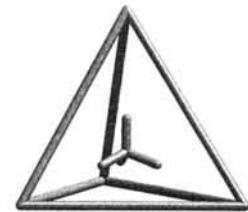
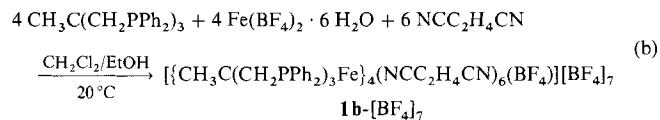


Abb. 2. Schematische Darstellung des Eisen-Tetraeders mit eingeschlossenem  $BF_4^-$ -Tetraeder der Verbindung **1a**.



dinitril wesentlich höheren Flexibilität des gesättigten Derivats wird ebenfalls eine rigide tetraedrische Anordnung der vier Eisenzentren mit einem eingeschlossenen  $BF_4^-$ -Ion, dessen Lage der Symmetrie angepaßt ist, gebildet (Abb. 2). Spektroskopische und analytische Daten bestätigen die Zusammensetzung von **1b**. Das  $BF_4^-$ -Salz von **1b** kristallisiert isotyp zum Salz von **1a**, die Struktur ist daher nur für **1a** abgebildet<sup>[10]</sup> (Abb. 1).

Die hohe positive Ladung von **1a** und **1b** führt dazu, daß jeweils vier  $BF_4^-$ -Ionen in der äußeren Koordinationssphäre an den Tetraedern assoziiert vorliegen (**1a-[BF<sub>4</sub>]<sub>4</sub>**, 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.

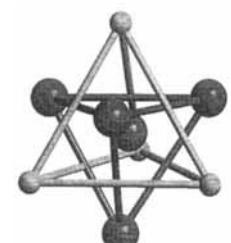


Abb. 3. Schematische Darstellung des Eisen-Tetraeders mit eingeschlossenem  $BF_4^-$ -Ion und den vier, die Tetraederflächen überdachenden  $BF_4^-$ -Ionen der Verbindung **1a** (**1b**) (hell: Eisen-Tetraeder; dunkel: zentrales  $BF_4^-$ -Ion sowie die vier überdachenden  $BF_4^-$ -Ionen).

[\*] 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 <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Messungen.

Die jeweils kürzesten Fe-F-Abstände liegen für die überdachenden  $\text{BF}_4^-$ -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  $\text{BF}_4^-$ -Ions<sup>[10]</sup> (Abb. 1). Die schwächere Koordination der äußeren  $\text{BF}_4^-$ -Ionen wird dadurch deutlich, daß sie im Unterschied zu dem im Tetraeder eingeschlossenen  $\text{BF}_4^-$ -Ion in Lösung rasch gegen die Gegenionen ausgetauscht werden. Entsprechend der vergleichsweise isometrischen Gestalt der Assoziate **1a**-[ $\text{BF}_4$ ]<sup>3+</sup> und **1b**-[ $\text{BF}_4$ ]<sup>3+</sup> lässt sich ihre Packung im Kristall in guter Näherung als kubisch flächenzentriert beschreiben<sup>[11]</sup> (Abb. 4).



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

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.

## Experimentelles

Eine Lösung von 624 mg 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan [7] (1 mmol) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{EtOH}$  getropft. Nach 20 min Röhren bei 20 °C wurden 117 mg (1.5 mmol) Fumarsäuredinitril (im Falle von **1a**) oder 120 mg (1.5 mmol) Bernsteinäuredinitril (im Falle von **1b**) in fester Form auf einmal zugegeben, wobei zunächst keine Farbänderung eintrat. Nach 15 h Röhren bei 20 °C bildete sich eine leicht trübe – im Falle von **1a** tief orangefarbene, im Falle von **1b** rote – Lösung, die bis zur Trockene eingeeignet wurde. Der Rückstand wurde dreimal mit je 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  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  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur erhalten.

**1a:** Ausbeute: 92%; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.5 - 7.3$  (br., 120 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.1 (br., 12 H, CN-CH), 2.9 (br., 24 H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 1.95 (br., 12 H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 28.5$  (s); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 133.6$  (d,  $^2J(\text{CP},_{\text{trans}}) = 10$  Hz, P-C<sub>ipso</sub>), 133.2 (m, C<sub>ortho</sub>), 131.9 (br., C<sub>para</sub>), 130.1 (m, C<sub>meta</sub>), 129.2 (m, C≡N), 122.8 (s, CH-C≡N), 37.3 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 36.5 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 31.0 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 0.25$  (s); <sup>19</sup>F-NMR ( $T = -30$  °C):  $\delta = -202.5$  (s, 28 F,  $\text{BF}_4$ -außen),  $-197.0$  (s, 4 F,  $\text{BF}_4$ -innen); MS (FAB):  $m/z$  (%) = 699 (100, TripodFeF), 547 (66, Tripod-Ph), 1416 (6, Tripod<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-2); IR (CsI):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2254 (w, C≡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%; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.5 - 7.4$  (m, 120 H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.5 (br., 24 H, CN-CH<sub>2</sub>), 2.8 (br., 24 H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 1.9 (br., 12 H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = 30.9$  (s); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 134.1$  (dd,  $^2J(\text{CP}) = 13.1$ ,  $^3J(\text{CP},_{\text{trans}}) = 25.5$  Hz, P-C<sub>ipso</sub>), 133.4 (m, C<sub>ortho</sub>), 131.7 (br., C<sub>para</sub>), 129.9 (m, C<sub>meta</sub>), 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,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ ); <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 0.21$  (s); <sup>19</sup>F-NMR ( $T = 23$  °C):  $\delta = -198.3$  (br.); <sup>19</sup>F-NMR ( $T = -30$  °C):  $\delta = -201.4$  (s,  $\text{BF}_4$ -außen),  $-199.6$  (s,  $\text{BF}_4$ -innen); MS (FAB):  $m/z$  (%) = 699 (100, TripodFeF), 547 (54, Tripod-Ph), 1417 (15, Tripod<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-1); IR (CsI):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1484 (m), 1436 (m), 1060 (s, br., B-F), 837 (m, P-C-Alkyl), 742 (m), 700 (m), 521 (m); Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{188}\text{H}_{168}\text{P}_{12}\text{N}_{12}\text{Fe}_4\text{B}_8\text{F}_{12}$ : 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 · Templatssynthesen · 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. Stoppioni, *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**, *49*, 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. Müther, 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. Schmidtschen, A. Schier, A. Schäfer, M. Hesse, *ibid.* **1994**, *106*, 360 bzw. **1994**, *33*, 327; F. P. Schmidtschen, *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**-[ $\text{BF}_4$ ]<sub>2</sub>: 0.20 × 0.30 × 0.30 mm; orthorhomatisch, Raumgruppe *Aba2*;  $Z = 4$ ;  $a = 2766(1)$ ,  $b = 3007(1)$ ,  $c = 2908(2)$  pm;  $V = 24190 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}} = 1.127 \text{ g cm}^{-3}$ ; Meßbereich  $2.7 \leq 2.0 \leq 54.0^\circ$ ; 13481 gemessene Reflexe, davon 13481 unabhängig; 5583 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ );  $R = 0.138$ ,  $R_w = 0.434$ , Restelektronendichte  $1.23 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ ; **1b**-[ $\text{BF}_4$ ]<sub>2</sub>: 0.30 × 0.30 × 0.30 mm; orthorhomatisch; Raumgruppe *Aba2*;  $Z = 4$ ;  $a = 2743.2(6)$ ,  $b = 2975(2)$ ,  $c = 2866.9(8)$  pm;  $V = 23396 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}} = 1.215 \text{ g cm}^{-3}$ ; Meßbereich  $4.1 \leq 2.0 \leq 47.0^\circ$ ; 8751 gemessene Reflexe, davon 8751 unabhängig; 6932 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ );  $R = 0.094$ ;  $R_w = 0.278$ ; Restelektronendichte  $1.21 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ . Für **1a** und **1b**: Siemens (Nicolet Syntex)-R3m/V-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>, Graphit-Monochromator, Lorentz- und Polarisationsfaktor; experimentelle Absorptionskorrektur;  $\psi$ -Scan; Direkte Methoden: SHELLXL93 [1], SHELLXS-86 [2] (G. M. Sheldrick, Universität Cambridge, 1976); Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405687 (**1a**) und CSD-405686 (**1b**) angefordert werden.
- [10] Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **1b** (vgl. Abb. 1): Fe-N 1.91–197, Fe-P 2.25–2.29, N-Fe-N 81.7–85.2, P-Fe-P 88.4–91.0, Fe1-F1 (Fe1A-F1A) 4.27, Fe2-F2 (Fe2A-F2A) 4.66, B1-F1 (B1-F1A) 1.39, B1-F2 (B1-F2A) 1.40.
- [11] Eine idealisiert orthorhomatisch 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.

## Ca<sup>2+</sup>-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@imb.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.