

- [11] D. Schubert, J. A. van den Broek, B. Sell, H. Durchschlag, W. Mächtle, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, im Druck.
  - [12] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Co}(\text{2B})_4(\text{SbF}_6)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3.5\text{CH}_3\text{CN}$ : monoklin, Raumgruppe  $P2/c$ ,  $a = 18.205(9)$  Å,  $b = 20.566(7)$  Å,  $c = 37.126(5)$  Å,  $\beta = 97.65(2)^\circ$ ,  $V = 13776(9)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ . Weitere Einzelheiten zur Datensammlung und Verfeinerung sowie eine genauere Strukturanalyse wird an anderer Stelle[13] veröffentlicht werden. Die Kristallstruktur des  $\text{PF}_6^-$ -Salzes **1b** konnte wegen der Fehlordnung des kationischen Teils der Struktur nicht vollständig gelöst werden.
  - [13] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
  - [14] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69.
  - [15] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 227.
  - [16] Die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  der Oxidation bei + 0.66 V beträgt 110 mV; sie kann eher der unmittelbaren Nähe zweier Ein-Elektronen-Oxidationswellen zugeschrieben werden als der Irreversibilität; B. R. Serr, K. A. Andersen, C. M. Elliott, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4499.
  - [17] a) A. Guadalupe, D. A. Usifer, K. T. Potts, H. C. Hurrell, A.-E. Mogstad, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3462; b) K. T. Potts, M. Keshavarz-K., F. S. Tham, H. D. Abruna, C. R. Arana, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4436.
  - [18] O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3390.
  - [19] G. S. Hanan, Dissertation, Université Louis Pasteur, Strasbourg, **1995**; D. Bassani, P. N. W. Baxter, J. Rojo, F. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, unveröffentlichte Ergebnisse.

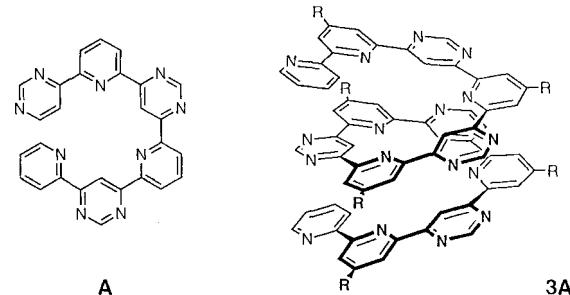
# Gezielte Selbstorganisation eines achiralen polyheterocyclischen Stranges zu einer Helix\*\*

Dario M. Bassani, Jean-Marie Lehn,\* Gerhard Baum  
und Dieter Fenske

Zur Herstellung helicaler chemischer Einheiten müssen sowohl die Strukturen als auch die Konformationen der Reaktanten spezifische Merkmale aufweisen. Die Helicität der molekularen Ketten von Proteinen und Nucleinsäuren sowie der supramolekularen Stränge von selbstorganisierten, H-Brücken gebundenen Polymeren<sup>[1]</sup> wird durch asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome des Rückgrats bedingt. Viele organische Moleküle sind helical.<sup>[2]</sup> Die Helicität von selbstorganisierten Metallkomplexen, Helicates, beruht auf dem Design der Liganden und der Wahl des koordinierten Metallions.<sup>[1]</sup>

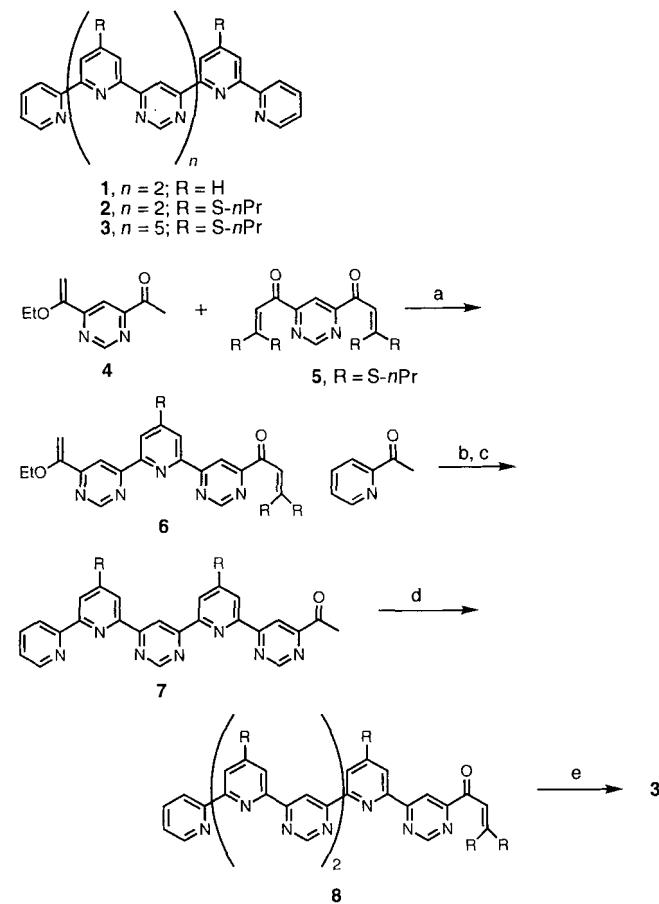
Für die Bildung von Helices aus molekularen oder supramolekularen Strängen sind daher Informationen zur Struktur und zur Konformation erforderlich, die in den Komponenten durch geeignetes Design kodiert werden müssen. Dies ist bei einem kürzlich beschriebenen Strukturmotiv der Fall, das zur Bildung einer helicalen Struktur aus einem achiralen linearen Molekül führt.<sup>[3]</sup> Das Strukturmotiv basiert auf der Bevorzugung der *transoiden* Konformation von 2,2'-Bipyridin.<sup>[4]</sup> Es beruht auf drei grundlegenden Merkmalen: 1) einer Sequenz aus alternierenden Pyridin- und Pyrimidineinheiten, 2) der Verknüpfung

dieser Einheiten an bestimmten Positionen und 3) der *transoiden* Konformation der Einfachbindungen zwischen den Einheiten. Eine Kombination all dieser Merkmale liegt in A vor, das aus sechs alternierenden Pyridin- und Pyrimidineinheiten besteht. Die ähnlich aufgebaute Verbindung **1** (Schema 1,  $n = 2$ ) nimmt



in Lösung und im Feststoff eine Helixstruktur an.<sup>[3]</sup> Wir berichten hier über die Synthese und die Strukturaufklärung der Verbindung **3**, die aus 13 Pyridin- und Pyrimidineinheiten besteht und bevorzugt die Helixkonformation **3A** einnimmt, was die Allgemeingültigkeit des oben erläuterten Prinzips unterstreicht.

Die Verbindung **3** wurde durch Kombination von zinnvermittelten Kreuzkupplungen und Potts-Synthese von 2,6-disubstituierten Pyridinen erhalten (Schema 1).<sup>[5]</sup> Die Verbindung **4** wurde in drei Stufen aus 4,6-Dichlorpyrimidin und  $\alpha$ -Ethoxyvinyltributylzinn<sup>[6]</sup> hergestellt. Die Herstellung anderer sym-



Schema 1. a) 1. *t*BuOK, DMSO, RT; 2. NH<sub>4</sub>OAc (44%); b) 1. *t*BuOK, **6**, THF, RT; 2. NH<sub>4</sub>OAc (53%); c) HCl<sub>aq</sub> (70%); d) 1. *t*BuOK, **5**, THF, RT; 2. NH<sub>4</sub>OAc (46%); e) 1. *t*BuOK, **7**, THF (Rückfluss); 2. NH<sub>4</sub>OAc (47%).

[\*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. D. M. Bassani  
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel  
Université Louis Pasteur, CNRS URA422  
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88411020  
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr

G. Baum, Prof. Dr. D. Fenske  
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

[\*\*] Wir danken P. Maltzé für die Durchführung der ROESY- und COSY-NMR-Experimente. D. M. B. dankt für Unterstützung aus dem TMR-Programm der Europäischen Union.

metrischer und unsymmetrischer Verbindungen vom Typ **2** mit Pyridin-Pyrimidin-Sequenzen ist mit unterschiedlichen Kombinationen aus **4**, **5** und **6** möglich.<sup>[17]</sup>

Die Verwendung von  $\alpha$ -Oxoketendithioacetalen bei der Herstellung von **3** ist gegenüber anderen Synthesen substituierter Pyridine vorteilhafter, da eine der Alkylsulfanylgruppen nach dem Ringschluß noch vorhanden ist. So liegen in **3** sechs Propylsulfanylseitenketten vor, die zu dessen Löslichkeit in organischen Solventien wie Chloroform beitragen. Die Substituenten in den 4-Positionen der Pyridinringe sollten die Bildung der Helix nicht behindern, da sie zum Helixäußersten weisen.

Die Struktur von **3** in Lösung läßt sich aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ableiten. Die in Abbildung 1 gezeigten Zuordnungen wurden anhand der Ergebnisse von COSY- und ROESY-NMR-Experimenten getroffen. Die Signale einiger Protonen der dreifach substituierten Pyridinringe ( $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_9$ ,  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_{13}$  und  $\text{H}_{14}$ ) konnten allerdings nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Die starken Hochfeldverschiebungen der Signale von  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_3$  an den terminalen Pyridinringen weisen auf die signifikante Abschirmung durch naheliegende Heterocyclen hin. Zwischen  $\text{H}_4$  und  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_8$  und  $\text{H}_{12}$  sowie  $\text{H}_{12}$  und  $\text{H}_{16}$  gibt es dem ROESY-NMR-Spektrum zufolge starke NOE-Wechselwirkungen. Dies stimmt mit einer helicalen Konformation überein, in der die C5-Zentren der Pyrimidinringe ins Innere der Helix und die Propylsulfanylseitenketten nach außen weisen. Der Hohlraum ist alternierend von Pyridin-Stickstoffatomen und Pyrimidin-CH-Gruppen gesäumt. In dieser Struktur befinden sich  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_3$  oberhalb des zentralen Pyridinrings, was die bedeutende Hochfeldverschiebung der NMR-Signale erklären könnte. Ebenso entspricht dies einer all-transoiden Konformation der Einfachbindungen zwischen den heterocyclischen Untereinheiten. Es wird daher angenommen, daß **3** in Lösung in der helicalen Konformation **3A** vorliegt, die zwei Windungen aufweist.

Ein weiterer Beleg für die Helixstruktur von **3** kann dem Fluoreszenzspektrum entnommen werden (Abb. 2): Die Überlappung der Pyridinringe führt zu einigen ungewöhnlichen elektronischen Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Resten. Die Anregung verdünnter Lösungen von **2** in Dichlormethan bei 280 nm führt zu einer Fluoreszenz der Pyridineinheiten

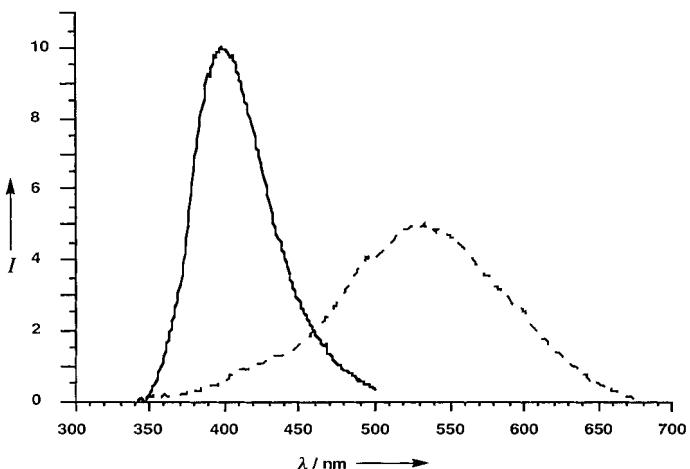


Abb. 2. Fluoreszenzemissionsspektren von in Dichlormethan gelöstem **2** (durchgehende Linie) und **3** (gestrichelte Linie) nach Anregung bei 280 nm.  $I =$  relative Intensität ( $c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ).

ten bei ca. 400 nm. Die Anregung von **3** unter ähnlichen Bedingungen führt zu einer breiten, strukturlosen Bande bei 540 nm und einer nur schwachen Pyridinfluoreszenzbande. Die Bande bei größeren Wellenlängen wird Emissionen von intramolekularen Pyridindimeren in angeregten Zuständen (Excimeren) zugeschrieben; diese Dimere entstehen durch die selbstorganisierte Stapelung der Pyridinreste in der Helix. Das Fehlen einer Excimer-Fluoreszenz bei **2** trotz der Überlappung der terminalen Pyridinreste könnte an einer ungünstigeren Geometrie oder an der größeren Mobilität dieser Einheiten liegen, da **2** nur eine Helixwindung aufweist. Die Fluoreszenzemission bei 550 nm wurde auch bei Polypyridinpolymeren festgestellt und mit dem Vorliegen von Excimeren begründet.<sup>[18]</sup>

Die Struktur von **3** im Kristall ist in Abbildung 3 gezeigt. Im Feststoff liegt zweifelsfrei eine Helixstruktur vor.<sup>[19]</sup> Die Elementarzelle ist zentrosymmetrisch und enthält vier Moleküle **3** (zwei Enantiomerenpaare) und acht Moleküle Acetonitril. Im Kristall sind die Moleküle entlang einer zentralen Achse übereinander gestapelt, so daß lange Kanäle entstehen, was für das Design von Ionenkanälen interessant sein könnte. Jedes Molekül weist eine zweizählige Drehachse auf, die durch C2 und C5 des zentralen Pyrimidinrings geht. Die Torsionswinkel zwischen den Pyridin- und den Pyrimidineinheiten liegen zwischen 8.0 und 14.0°, wohingegen die beiden terminalen Pyridinringe nur um 3.5° gegeneinander verdreht sind. Die Struktur hat einen inneren Hohlraum mit einem Durchmesser von 2.6 Å, die Ganghöhe der Helix beträgt 3.75 Å.

Zur Stabilisierung der Helixkonformation von **3A** könnten zusätzlich zur Bevorzugung der transoiden Konformation der Einfachbindungen auch günstige Stapelwechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen beitragen.<sup>[41]</sup> Die Bevorzugung der transoiden Konformation kann mit der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Stickstoffdipolen und der sterischen Abstoßung zwischen den CH-Gruppen in der cisoiden Konformation erklärt

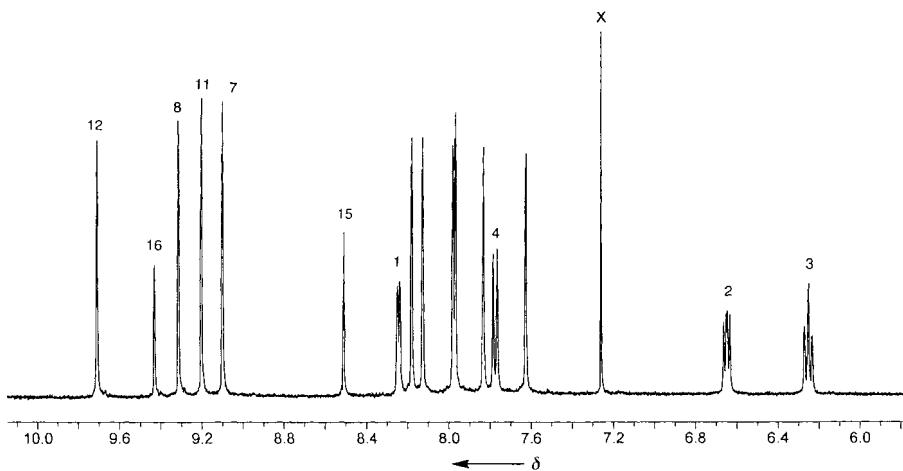
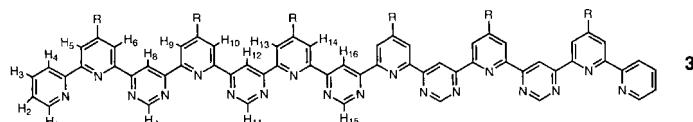


Abb. 1. Ausschnitt aus dem 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{CDCl}_3$ . Die Signalzuordnung ist der gezeigten Struktur zu entnehmen und wurde entsprechend den Ergebnissen der COSY- und ROESY-NMR-Experimente vorgenommen.

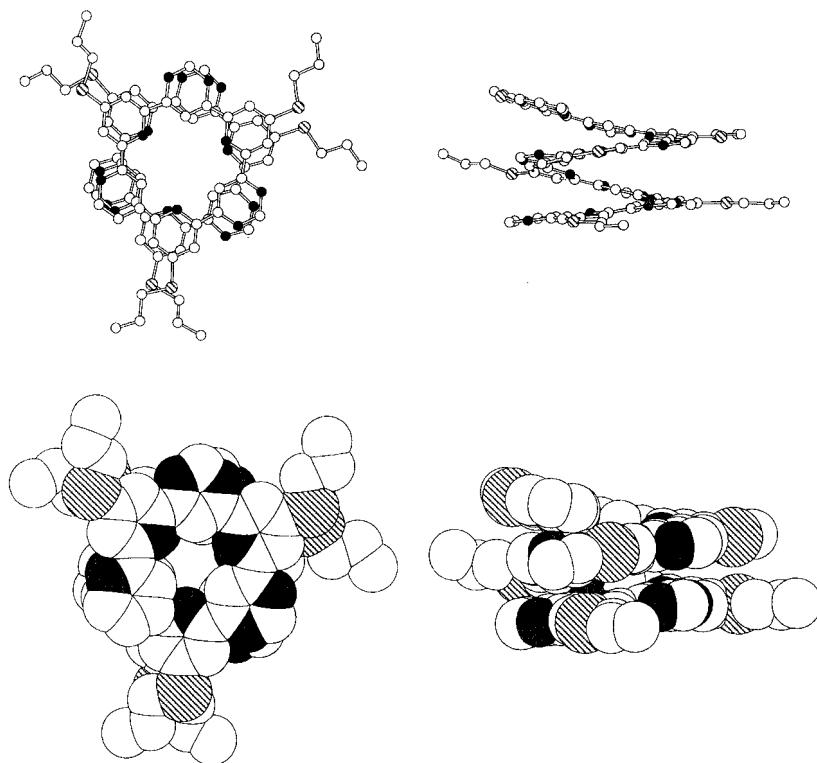


Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung (oben) und Kalottenmodell (unten) der Struktur von 3 im Kristall. Links: Blick entlang der Helixachse; rechts: Ansicht von der Seite. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

werden. Die helicale Struktur von *m*-Deciphenyl im Feststoff<sup>[10]</sup> ist vermutlich ebenso auf günstige Stapelwechselwirkungen zurückzuführen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen die Allgemeingültigkeit des Prinzips der Helixbildung bei Ketten aus alternierenden Pyridin- und Pyrimidin-Heterocyclen. Die spontane Bildung einer helicalen Überstruktur ist ein molekularer Selbstorganisationsprozeß, der von den im polyheterocyclischen Strang kodierten Informationen über Struktur und Konformation gesteuert wird und über intramolekulare nichtbindende Wechselwirkungen verläuft, so wie die supramolekulare Selbstorganisation auf intermolekularer Erkennung und nichtkovalenten Wechselwirkungen beruht.<sup>[11]</sup> Durch Kombination von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen sollte es daher möglich sein, Selbstorganisationsprozesse unter Bildung komplexer chemischer Gebilde sowohl auf molekularer als auch auf supramolekularer Ebene auszulösen.

Eingegangen am 3. März 1997 [Z 10192]

**Stichworte:** Helicale Strukturen · Heterocyclen · Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, Kap. 9.
- [2] K. F. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 127, 1; R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 649.
- [3] G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Krytsakas, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 765.
- [4] Die planare *transoide* Form ist Rechnungen zufolge ca. 25 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als die *cisoid* (nichtplanare) Form: S. T. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10 269.
- [5] K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3027.
- [6] A. J. Majeed, Ø. Antones, T. Benneche, K. Undenheim, *Tetrahedron* **1989**, 45, 993.

[7] Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen sowie die massenspektrometrischen Daten der Verbindungen sind im Einklang mit den gezeigten Strukturen. Einzelheiten zu den Synthesen von 2 und 3 werden an anderer Stelle beschrieben werden.

- [8] T. Yamamoto, T. Maruyama, T. Ikeda, M. Sisido, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1306.

[9] Kristallstrukturanalyse von 3:  $C_{78}H_{72}N_{18}S_6 \cdot 4CH_3CN$ : Diffraktometer und Datensammlung: STOE-IPDS (200 K), graphitmonochromatisierte  $MoK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 33.748(8)$ ,  $b = 16.836(9)$ ,  $c = 14.665(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 106.52(2)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 7988(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.234 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3400$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.345 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$ ,  $-26 \leq h \leq 41$ ,  $-20 \leq k \leq 17$ ,  $-16 \leq l \leq 15$ . 6498 gemessene Reflexe, davon 4391 unabhängige ( $R(\text{int}) = 0.0836$ ), von denen 3799 zur Anpassung von 413 Parametern mit vier Beschränkungen verwendet wurde. Die Struktur wurde gegen  $F^2$  (Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode) verfeinert.  $GOF (F^2 = S) = 1.065$ ,  $R1 = 0.1480 (0.2324 \text{ (alle Daten)})$ ,  $wR2 = 0.3860 (0.4611 \text{ (alle Daten)})$ , max./min. Restelektronendichte +0.896/-0.399 e $\text{\AA}^{-3}$ . Die Atome jedes Rings (außer des zentralen Pyrimidinrings) wurden in der Anordnung regelmäßiger Sechsecke in die Berechnung einbezogen. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100440“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [10] D. J. Williams, A. M. Colquhoun, C. A. O'Mahoney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1643.

## Analyse der Bindungsverhältnisse von $[Ni_5(\mu_5-S)(\mu_2-SR)_5]^-$ , einem fünfkernigen Sulfidcluster\*\*

Fu-Wah Cheung und Zhenyang Lin \*

Im vergangenen Jahrzehnt konnten große Fortschritte bei der Synthese von Metallchalkogenidclustern erzielt werden.<sup>[1–6]</sup> Diese Cluster können als Modellverbindungen für die aktiven Zentren in bestimmten Metallproteinen und Metallsulfidkatalysatoren dienen.<sup>[7]</sup> Darüber hinaus sind diese Übergangsmetallcluster auch wegen der vielen bemerkenswerten Strukturtypen und Bindungsarten von Interesse. Chalkogenatome können in Metallchalkogenidclustern terminale und verbrückende Positionen ( $\mu_n$ ,  $n = 2–6$ ) einnehmen. Die Vielfalt der Koordinationsarten von Chalkogenidliganden wirft Fragen auf, besonders wenn man untersucht, ob die Chalkogenidliganden Teil des Polyedergerüsts sind oder nicht. Mit anderen Worten: Die elektronischen Strukturen dieser Cluster sind sehr schwer zu beschreiben. Wie Dance und Fisher in ihrem Übersichtsartikel<sup>[1]</sup> bemerkten, liegt in der Vielfalt der Zusammensetzungen und Strukturen der Metallchalkogenidcluster eine echte Herausforderung für die bindungstheoretische Beschreibung der beobachteten Geometrien.

[\*] Dr. Z. Lin, F.-W. Cheung  
Department of Chemistry  
The Hong Kong University of Science and Technology  
Clear Water Bay, Kowloon (Hong Kong)  
Telefax: Int. +2358-1594  
E-mail: CHZLIN@USTHK.UST.HK

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Research Grants Council of Hong Kong unterstützt. Wir danken Dr. Virginia Anne Unkefer für eine kritische Durchsicht des Manuskripts.