

- [2] a) M. Bodanszky, *Principles of Peptide Synthesis*, Springer, Berlin, 1984; b) M. Bodanszky, *The Practice of Peptide Synthesis*, Springer, Berlin, 1984.
- [3] Beispiele für oligomere „nicht-Peptide“: K. Burgess, J. Ibarzo, D. S. Linthicum, D. H. Russell, H. Shin, A. Shitangkoon, R. Totani, A. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1556; b) J. A. W. Kruijzer, R. M. J. Liskamp *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6969; c) J. M. Ostresh, G. M. Husar, S. E. Blondelle, B. Dorner, P. A. Weber, R. A. Houghten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 11138; d) H. Kessler, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 543; e) R. N. Zuckermann, J. M. Kerr, S. B. H. Kent, W. H. Moos, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10646.
- [4] S. C. Berk, K. T. Chapman, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, *7*, 837.
- [5] Chemische Codierung: a) S. Brenner, R. Lerner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 5381; b) J. Kerr, S. Banvill, R. Zuckermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2529; c) M. Ohlmeyer, R. Swanson, L. Dillard, J. Reader, G. Asouline, R. Kobayashi, M. Wigler, W. Still, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 10922; d) Z.-J. Ni, D. Maclean, C. P. Holmes, M. M. Murphy, B. Ruhland, J. W. Jacobs, E. M. Gordon, M. A. Gallop, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1601.
- [6] B. J. Egner, S. Rana, H. Smith, N. Bouloc, J. G. Frey, W. S. Brocklesby, M. Bradley, *Chem. Commun.* **1997**, 735.
- [7] a) R. W. Armstrong, P. A. Tempest, J. F. Cargill, *Chimia* **1995**, *50*, 258; b) E. J. Moran, S. Sarshar, J. F. Cargill, M. M. Shahbaz, A. Lio, A. M. M. Mjalli, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10787; c) K. C. Nicolaou, X.-Y. Xiao, Z. Parandoosh, A. Senyei, M. P. Nova, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2289; d) X.-Y. Xiao, C. Zhao, H. Potash, M. P. Nova, *ibid.* **1997**, *109*, 799 bzw. **1997**, *36*, 780.
- [8] Bei Reaktionen, die in den in Lit.<sup>[11]</sup> beschriebenen Behältern durchgeführt wurden, lösten sich oberhalb von 50 °C vereinzelt die Deckel, so daß Trägermaterial austrat. Genaue Informationen sind beim Hersteller erhältlich.
- [9] H. Rink, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3787.
- [10] Es wurden ungefähr 70 mg Trägermaterial in den porösen Behälter von IRORI Quantum Microchemistry, 11025 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92307 (USA) gegeben. Andere poröse Behälter: R. A. Houghten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 5131. Das wiederholte Wiegen wurde dadurch erleichtert, daß 96-Lochfilterplatten zum Festhalten der leeren PCs benutzt wurden und das Trägermaterial manuell mit einem „Accofil Powderfiller“, erhältlich bei M & O Perry Industries, Inc., 591 No. Smith Avenue Corona, CA 91720 (USA), verteilt wurde. Die farbigen Glasperlen wurden in einem Textilgeschäft am Ort gekauft und werden umgangssprachlich als „seed beads“ bezeichnet. Heller gefärbte Glasperlen konnten leichter erkannt werden, wenn der Behälter Lösungsmittel enthielt. Die Deckel sind in sechs Farben bei VWR als Eppendorf-„Safe-Lock“-Mikrozentrifugengläser (0.5 mL) erhältlich und können ohne Werkzeug einfach mit der Hand aufgesetzt und abgenommen werden. Um zwölf verschiedene Deckelfarben zu erhalten, stellten wir einen weiteren Satz durch Anfärbung der Deckeloberfläche her.
- [11] Routinemäßig wurde ein Reaktionsgefäß mit Schraubdeckel und Glasfritte oder ein Glaszyylinder mit Schraubdeckel benutzt.
- [12] Die HPLC-Analyse erfolgte an einer Hewlett-Packard-ODS-Hypersil-Säule (5 µm, 4 × 125 mm) bei 220 nm. Eluiert wurde mit einem Lösungsmittelgemisch A/B (A = 0.1% TFA in Wasser, B = 0.1% TFA in Acetonitril), wobei der Anteil an A während 20 Minuten von 20 % auf 80 % erhöht wurde. Für alle Proben wurde ein Massenspektrum an einem Elektronenspray-Massenspektrometer von Hewlett-Packard mit positiver Ionisierung aufgenommen. Ausgewählte ES-MS-Daten: *m/z*: **A1** 374 [373], **B2** 348 [347], **C3** 396 [395], **D4** 510, 512 [510], **E7** 464 [463], **E9** 480 [479], **F7** 480 [479], **F10** 499 [498], **G5** 424 [424], **G11** 460 [459], **H10** 492 [491], **C12** 364 [363].

## Selbstorganisation eines helicalen Koordinationspolymers aus *exo*-ditopen makrocyclischen 2,2'-Bipyridinderivaten und Silberionen\*\*

Christian Kaes, Mir Wais Hosseini,\*  
Clifton E. F. Rickard, Brian W. Skelton und  
Allan H. White

Da in der Chemie der Übergangsmetalle zahlreiche Oxidationsstufen, Koordinationsgeometrien sowie photochemische und magnetische Eigenschaften möglich sind, besteht am Entwurf und an der Herstellung von Koordinationspolymeren, die man als metallorganische Netzwerke betrachten kann, großes Interesse.<sup>[1]</sup> Unter den bekannten Koordinationspolymeren überwiegen die mit bis-monodentaten Liganden.<sup>[1, 2]</sup> Daneben wurden auch Koordinationspolymere mit bis-didentaten<sup>[3]</sup> und bis-tridentaten Liganden beschrieben.<sup>[4]</sup> Des Weiteren gibt es zwar zahlreiche diskrete mehrkernige Komplexe mit spiralförmigem Bau,<sup>[5]</sup> aber nur wenige endlose helicale Koordinationspolymere.<sup>[6]</sup>

Mit dem „Molekültektonik“-Ansatz (= Selbstorganisation von einander ergänzenden molekularen Bausteinen<sup>[7, 8]</sup>) gelang uns die Synthese von Verbindungen, die im festen Zustand als molekulare Netzwerke vorliegen. Diese Netzwerke basieren auf schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen konvexen Bindegliedern und konkaven Rezeptoren<sup>[9]</sup> oder auf einer Kombination aus elektrostatischen und Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[10]</sup> Als nächster Schritt lag das Nutzen koordinativer Bindungen nahe, um molekulare Netzwerke aus Metallionen und organischen Liganden zu erhalten. Wir berichten hier über den Entwurf, die Herstellung und die strukturelle Charakterisierung eines helicalen Koordinationspolymers, das aus dem Liganden **7** und Silberionen durch Selbstorganisation entsteht.

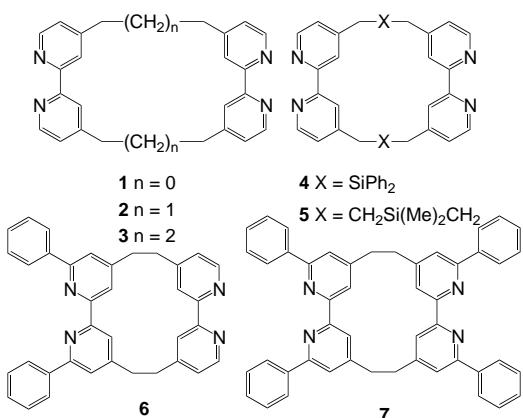
Die Gesamttopologie eines Koordinationspolymers kann einerseits über die Koordinationspräferenzen des Metallions und andererseits über die Struktur des Liganden gesteuert werden. Daher kann man sich bei Metallionen, die eine tetraedrische Koordinationsgeometrie einnehmen, und bis-didentaten Liganden, die die koordinierenden Atome an ihrer Außenseite tragen („Exoliganden“), vorstellen, daß entweder diskrete cyclische oder endlose lineare mehrkernige Verbindungen entstehen. In Abhängigkeit von den Strukturmerk-

[\*] Prof. Dr. M. W. Hosseini, C. Kaes  
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (URA CNRS)  
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel  
4, Rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Fax: (+33) 88-416-266  
E-mail: hosseini@chimie.u-strasbg.fr

Prof. Dr. C. E. F. Rickard  
Department of Chemistry, University of Auckland  
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)

Dr. B. W. Skelton, Prof. Dr. A. H. White  
Department of Chemistry, University of Western Australia  
Nedlands, WA 6907 (Australien)

[\*\*] Molecular Tectonics, 7. Mitteilung. Wir danken A. De Cian für hilfreiche Diskussionen sowie dem CNRS und dem Institut Universitaire de France (IUF) für die finanzielle Unterstützung. C. K. dankt dem luxemburgischen Erziehungsministerium für ein Stipendium. – 6. Mitteilung: Lit.<sup>[9b]</sup>.



malen des Liganden könnte eine der beiden Möglichkeiten bevorzugt sein. Tatsächlich sind mit bis-didentaten Exoliganden, die eine planare Konformation einnehmen, nur eindimensionale, lineare Koordinationspolymere denkbar (Abb. 1a). Dagegen können mit nichtplanaren bis-didentaten

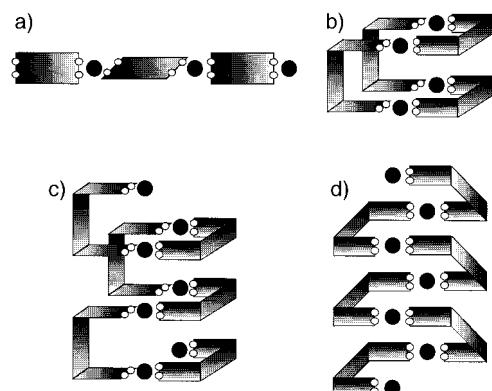


Abb. 1. Schematische Darstellung verschiedener Arten von Anordnungen, die man durch Selbstorganisation aus *exo*-ditopen Liganden und tetraedrisch koordinierten Metallionen erhalten kann: a) lineares, c) „treppenartiges“, d) helicales Koordinationspolymer und b) diskrete, vierkernige Verbindung.

Exoliganden, die eine „dachförmige“ Konformation einnehmen, außer diskreten cyclischen, mehrkernigen Verbindungen wie dem vierkernigen, in Abbildung 1b dargestellten Komplex endlose, eindimensionale Ketten des „treppenartigen“ Typs (Abb. 1c) oder einsträngige, helicale Verbindungen (Abb. 1d) gebildet werden. Durch den Einbau sterischer Hinderung sollte man die bevorzugte Bildung einer der möglichen Strukturen erzwingen können.

Um die konformative Beweglichkeit einzuschränken und die Position der Metallzentren sowie ihre Entfernung voneinander zu steuern, kann man Exoliganden mit einer makrocyclischen Gerüststruktur einsetzen.<sup>[11-14]</sup> Wir stellten die Exoliganden **1**–**7** her, Verbindungen, in denen zwei 2,2'-Bipyridin-Einheiten in 4- und 4'-Stellung über verschiedene Spacer verknüpft sind.<sup>[14]</sup> Als Metallion wählten wir  $\text{Ag}^+$ , da es mit 2,2'-Bipyridin kinetisch labile Komplexe bildet und eine tetraedrische Koordinationsgeometrie einnehmen kann.

Dann versuchten wir, aus  $\text{Ag}^+$  und dem *exo*-ditopen Bis(chelatliganden) **7** durch Selbstorganisation ein eindimensionales Koordinationspolymer herzustellen (Abb. 2).

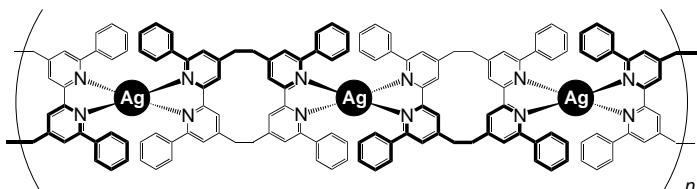


Abb. 2. Das endlose Koordinationspolymer, das durch Selbstorganisation aus dem *exo*-ditopen Liganden **7** und Silberionen erhalten wurde.

Bei der rund zwölfstündigen Umsetzung von **7** mit 1.2 Äquiv.  $\text{AgPF}_6$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $25^\circ\text{C}$  entstand eine farblose, klare Lösung. Der durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Feststoff wurde erneut in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst; aus dieser Lösung wurden durch langsames Eindiffundieren eines Toluol/Hexan(1/1)-Gemisches morphologisch einheitliche Einkristalle erhalten. Es zeigte sich später, daß die gleiche Art von Kristallen auch ohne den Evakuierungsschritt gezüchtet werden konnte.

Die Struktur des Koordinationspolymers im festen Zustand wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[15]</sup> bestimmt, die ergab, daß die kationische Komponente ein einsträngiges, helicale Netzwerk ist, in dem abwechselnd Silberionen und Ligandenmoleküle als Brücken fungieren. (Abb. 3). Die

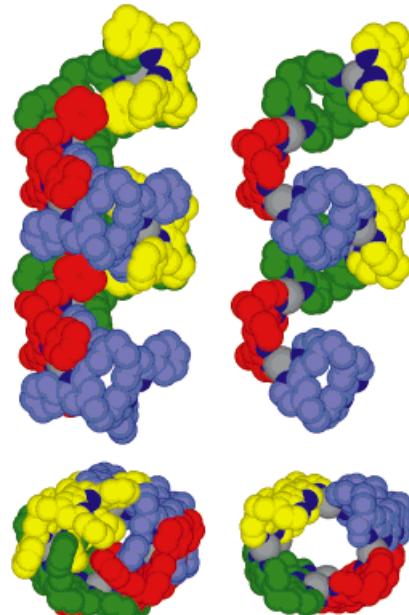


Abb. 3. Struktur des einsträngigen, helicalen Koordinationspolymers, das durch Selbstorganisation aus **7** und Silberionen (graue Kugeln) erhalten wurde, im Kristall. Projektion des kationischen Teils entlang (links oben) und senkrecht zur Polymerachse (links unten). Zur besseren Übersicht sind rechts die gleichen Projektionen ohne die Benzolringe in 6- und 6'-Position gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Anionen und  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Moleküle nicht dargestellt. Für die Liganden wurden unterschiedliche Farben gewählt, um die Identitätsperiode der Helix deutlicher zu machen.

Helix erstreckt sich entlang der kristallographischen *a*-Achse, und zu ihrer nichtkristallographischen Achse stehen zwei zweizählig kristallographische Achsen senkrecht. Die Identitätsperiode der Helix besteht aus vier Silberionen und vier Ligandenmolekülen. Ihr Inneres ist nicht leer, sondern von Phenylgruppen besetzt (Abb. 3). Die Kristallzwischenräume sind in unterschiedlichem Maß von CH<sub>3</sub>CN-Molekülen und PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen ausgefüllt.

Die beobachtete spiralförmige Struktur leitet sich aus der Primärstruktur von **7** ab, das im Komplex eine „dachförmige“ Konformation einnimmt. Da **7** jedoch nicht selbst chiral ist, erhielten wir – wie erwartet – ein racemisches Gemisch aus dem rechts- und dem linksseitig gewundenen Koordinationspolymer. Das endlose Netzwerk kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *C*2/c. Die von **7** eingenommene dachförmige Konformation ist schon früher im festen Zustand bei dem mit dem analogen Liganden **1** gebildeten *exo*-zweikernigen Ru<sup>II</sup>-Komplex beobachtet worden.<sup>[14b]</sup> Sie ist eine Folge der Kürze der Ethylenbrücken, die die beiden 2,2'-Bipyridin-Einheiten an den 4- und 4'-Positionen verbinden. Tatsächlich wurde durch Röntgenstrukturanalysen der mit den Liganden **3**<sup>[14d]</sup> und **5**<sup>[14e]</sup> gebildeten *exo*-zweikernigen Ru<sup>II</sup>-Komplexe gezeigt, daß die längeren Spacer zu einer planaren Konformation der Liganden führen. Auch in dem dreikernigen Ru<sup>II</sup>-Cu<sup>I</sup>-Ru<sup>II</sup>-Komplex, der zwei Makrocyclen **6** als Liganden enthält, nehmen beide Liganden eine dachförmige Konformation ein.<sup>[14f]</sup>

Im eindimensionalen Netzwerk aus Ag<sup>I</sup> und **7** konnten drei kristallographisch nichtäquivalente Silberatome (Ag1, Ag2, Ag3) und zwei sich geringfügig unterscheidende dachförmige Konformere des Liganden (L1 und L2) identifiziert werden (Abb. 4), wobei sich Ag2 und Ag3 auf den zweizähligen

bei Ag3 von 73.6 bis 153.9° reichen. Bei allen drei Silberatomen liegen die Ag-N-Abstände zwischen 2.30 und 2.47 Å (Standardabweichung: 0.8 bzw. 0.2) sowie die Bißwinkel der Liganden zwischen 73.5(9) und 74.4(6)°, und die Diederwinkel zwischen den beiden N<sub>2</sub>Ag-Ebenen sind 70(1), 65.2(7) bzw. 68(1)°.

Aus Kalottenmodellen ließ sich schließen, daß die Bildung der spiralförmigen Struktur mit **7** wahrscheinlich eine Folge der Phenylgruppen in den 6- und 6'-Positionen ist. In der Tat sollte bei sterisch anspruchsvollen Substituenten in diesen Positionen sowohl in diskreten cyclischen mehrkernigen Verbindungen wie dem vierkernigen Komplex in Abbildung 1b als auch in endlosen „treppenartigen“ Netzwerken (Abb. 1c) eine starke sterische Hinderung zwischen aufeinanderfolgenden Ligandenmolekülen auftreten. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei Electrospray-Massenspektrometrie-Untersuchungen an dem mit **7** gebildeten Cu<sup>I</sup>-Koordinationspolymer kein dem cyclischen vierkernigen Komplex entsprechender Peak nachgewiesen werden konnte.

Wir haben hier die Synthese eines einsträngigen, spiraligen Koordinationspolymers als racemisches Gemisch von links- und rechtsdrehenden Helices durch Selbstorganisation aus einem *exo*-ditopen Liganden und Silber vorgestellt. Die Struktur des endlosen Netzwerkes wurde durch eine Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Derzeit versuchen wir, mit derselben Ligand-Metall-Kombination mit Hilfe chiraler Anionen optisch reine links- oder rechtsdrehende Helices herzustellen. Darüber hinaus versuchen wir, lineare Koordinationspolymere (Abb. 1a) mit Liganden wie **3** und **5** sowie Silber und Kupfer als Metallen zu synthetisieren.

Eingegangen am 25. August,  
veränderte Fassung am 24. November 1997 [Z10855]

**Stichwörter:** Helicale Strukturen · Koordinationspolymere · N-Liganden · Selbstorganisation · Silber

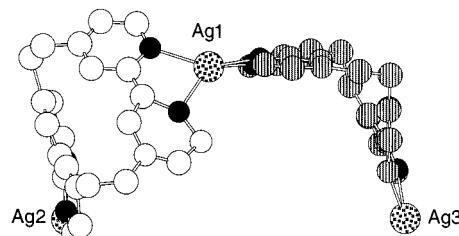


Abb. 4. Ein Ausschnitt der Struktur, der die kristallographisch nichtäquivalenten Liganden und Silberionen zeigt: Konformer L1 (links), L2 (rechts). Zur Definition siehe Text. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

kristallographischen Achsen befinden. L1 und L2 unterscheiden sich in den Konformationen der Ethylenbrücken (Diederwinkel CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C für L1: 40.0 und 68.5°; für L2: -67.7 und -70.0°). In Einklang damit treten zwei verschiedene Ag-Ag-Abstände auf: 8.8 Å (Ag1-Ag2) und 9.8 Å (Ag1-Ag3). Sowohl bei L1 als auch bei L2 sind die Pyridinringe innerhalb einer Bipyridin-Einheit nicht coplanar; der mittlere Verdrillungswinkel beträgt bei L1 20.5 und bei L2 21.4°.

Jedes Silberion ist an zwei Bipyridin-Einheiten verschiedener Ligandenmoleküle gebunden, wobei eine tetraedrische AgN<sub>4</sub>-Koordinationssphäre resultiert mit NAgN-Winkeln, die bei Ag1 von 73.5 bis 139.5°, bei Ag2 von 74.4 bis 149.7° und

- [1] R. Robson, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: D. D. Macnicol, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 733.
- [2] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 972, zit. Lit.
- [3] U. Velten, M. Rehahn, *Chem. Commun.* **1996**, 2639; S. Decurtins, R. Pellaux, A. Hauser, M. E. von Arx, *Magnetism: A Supramolecular Function*, Vol. C484 (Hrsg.: O. Kahn), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 487 ff.
- [4] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3467; M. Ferigo, P. Bonhôte, W. Marty, H. Stoeckli-Evans, *ibid.* **1994**, 1549.
- [5] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; E. C. Constable, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**; C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4112.
- [6] O. J. Gelling, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 917; Y. Dai, T. J. Katz, D. A. Nichols, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2109; B. Wu, W.-J. Zhang, S.-Y. Yu, X.-T. Wu, *Chem. Commun.* **1997**, 1795.
- [7] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- [8] X. Delaigue, E. Graf, F. Hajek, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, *Crystallography of Supramolecular Compounds*, Vol. C480 (Hrsg.: G. Tsoucaris, J. L. Atwood, J. Lipkowski), Kluwer, Dordrecht, **1996**.

- S. 159; G. Brand, M. W. Hosseini, O. Félix, P. Schaeffer, R. Ruppert, *Magnetism: A Supramolecular Function*, Vol. C484 (Hrsg.: O. Kahn), Kluwer, Dordrecht, 1996, S. 129.
- [9] a) F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1401; b) F. Hajek, M. W. Hosseini, E. Graf, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1760, zit. Lit.
- [10] O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 102; *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1755, 1933.
- [11] O. Kocijan, R. J. Mortimer, P. D. Beer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5069; P. D. Beer, F. Szemes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2245; M. Schmittel, A. Ganz, *ibid.* **1997**, 999.
- [12] a) X. Delaigue, J. McB. Harrowfield, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, N. Kyritsakas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1579; b) X. Delaigue, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *ibid.* **1995**, 609; c) X. Delaigue, M. W. Hosseini, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8112.
- [13] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4503; C. Drexler, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *ibid.* **1997**, 38, 2993.
- [14] a) C. Kaes, M. W. Hosseini, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7233; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1445; c) C. Kaes, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4389; d) *ibid.* **1997**, 38, 3901; e) *Chem. Commun.* **1997**, 2229; f) C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, A. H. White, B. W. Skelton, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Geeignete Kristalle wurden aus einer Acetonitril-Toluol-Hexan-Mischung erhalten. Die Reflexe wurde mit einem Flächendetektor vermessen. Kristallabmessungen:  $0.12 \times 0.10 \times 0.05$  mm (in Kapillare montiert).  $C_{48}H_{36}AgF_4N_4P \cdot 11/4CH_3CN$ ,  $M = 1034.6$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 17.7806(8)$ ,  $b = 34.529(2)$ ,  $c = 38.715(2)$  Å,  $\beta = 91.915(5)$ °,  $V = 23756$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 8456$ . Bei 295 K wurden 27682 Reflexe aufgenommen ( $R_{\text{int.}} = 0.10$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52.6$ °), monochromatische Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.7107$  cm<sup>-1</sup>), davon waren 19624 unabhängig und wurden für Absorption korrigiert. Endgültiger konventioneller  $R$ -Wert = 0.11,  $R_w$  (statistisch gewichtet) = 0.11 für 5092 als beobachtet eingestufte Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ).  $T_{\min}/T_{\max} = 0.35/0.86$  („SADABS“), Xtal3.4-Programmsystem. Die Benzol- und Pyridinringe wurden bei der Verfeinerung als starr angenommen, die Geometrien der Anionen und der Lösungsmittelmoleküle mit isotropen Temperaturfaktoren „idealisiert“. Der Ring 24n wurde als zwischen zwei Positionen mit gleicher Besetzungszahl fehlgeordnet modelliert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100747“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Ligandenselbsterkennung bei der Selbstanordnung eines $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2+}$ -Komplexes: die Rolle der Chiralität\*\*

M. Athar Masood, Eric J. Enemark und T. Daniel P. Stack\*

In neuerer Zeit hat der Aufbau diskreter Molekülverbände aus kleineren Molekülen großes Interesse hervorgerufen, weil diese Verbände interessante chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften aufweisen können.<sup>[1]</sup> Durch Metall-vermittelte Selbstanordnung nichtgebundener Liganden konnten quantitativ Helices,<sup>[2-8]</sup> Gitter,<sup>[9]</sup> Knoten,<sup>[10, 11]</sup> Zylinder,<sup>[12]</sup> platonische Körper<sup>[13, 14]</sup> und circulare Helicate<sup>[15]</sup> unter Verwendung labil gebundener Metallionen hergestellt werden – beeindruckende Resultate von Moleküldesign und molekularer Organisation.<sup>[3, 16-19]</sup> Viele Arten supramolekulärer Komplexe sind intrinsisch chiral, auch wenn die zum Aufbau verwendeten Liganden achiral sind. Mit achiralen Liganden können unter Gleichgewichtsbedingungen Racemate der Komplexe entstehen, etwa Mischungen links- und rechtsgängiger Helices. Liganden, die ein geeignetes Design aufweisen, mehrere Metallzentren binden können und enantiomerenrein vorliegen, können vorzugsweise in „chiralitätsdeterminierten Selbstanordnungen“<sup>[1]</sup> stereospezifisch (Chiralität am Metallzentrum) zu einem einzigen homochiralen Isomer<sup>[20]</sup> reagieren. Derartige Helices sind in Lösung quantitativ mit labil gebundenen Metallionen synthetisiert worden,<sup>[4, 6, 21]</sup> und Komplexe dieser Art sind wegen der enantiomerenreinen Reaktanten homochiral.

Komplexer und auch interessanter wird die Situation, wenn eine Ligandenmischung verwendet wird. In derartigen Systemen können mehrere Komplexe entstehen. Damit Liganden unter Gleichgewichtsbedingungen spezifische Struktur motive bilden können, müssen sie selektiv erkannt werden. Die konzeptionell einfachste Art von Selektivität ist eine Selbsterkennung, bei der eine einzige Ligandenart einer Mischung aus Liganden in jeweils eine Komplexart eingebaut wird. Eine Ligandenselbsterkennung, die mit einem Ligandengemisch durchgeführt wurde, in dem die Liganden unterschiedlich viele Chelatgruppen aufwiesen, ist beschrieben worden.<sup>[22]</sup> Auch gibt es Verbindungen, bei denen die Unterschiede der Abstände zwischen den chelatisierenden Gruppen von Liganden genutzt wurden.<sup>[23]</sup> Hier berichten wir über ein neuartiges System, bei dem die Ligandenselbsterkennung ausschließlich auf der Chiralität beruht, so daß bei der Reaktion eines Racemats des Liganden mit Metallionen nur homochirale Komplexe entstehen.

Beim Design der hier verwendeten Liganden L<sup>6R</sup> (Abb. 1) achteten wir auf drei Merkmale, die für die Untersuchung nötig waren: eine starre Konformation, der Ausschluß vier-

[\*] Prof. Dr. T. D. P. Stack, Dr. M. A. Masood, E. J. Enemark  
Department of Chemistry, Stanford University  
Stanford, CA 94305-5080 (USA)  
Fax: (+1) 650-7253-0259  
E-mail: Stack@Leland.Stanford.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-50730) und von der Shell-Foundation unterstützt.