

# Einschluss von $[(\text{H}_2\text{O})_2 \cap ([18]\text{Krone-6})]$ in einen scheibenförmigen, von sechs dimeren makrocyclischen Nickel(II)-Komplexen gebildeten Hohlraum\*\*

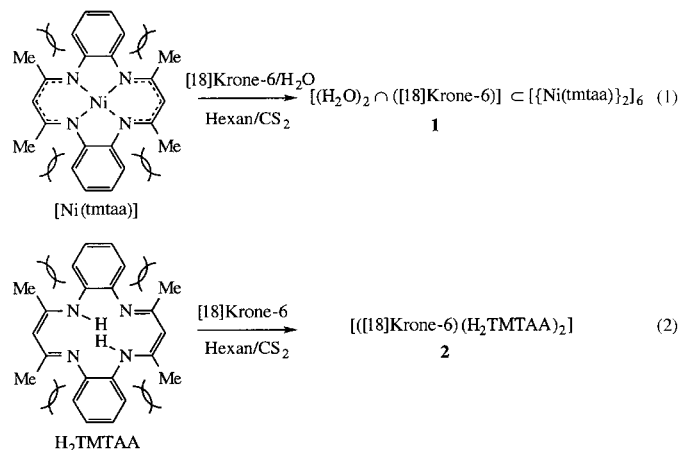
Colin L. Raston,\* Peter J. Nichols und Krisztian Baranyai

Der Nickel(II)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$  [siehe Gl. (1)] und sein Analogon mit je zwei Methylsubstituenten an den beiden Benzolringen,  $[\text{Ni}(\text{omtaa})]$ , sind nützliche Rezeptoren für eine Reihe von globulären Molekülen.<sup>[1–4]</sup> So ist ein 1:1-Komplex aus  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$  und  $\text{C}_{60}$  bekannt, in dem der nickelhaltige Makrocyclus als divergenter Rezeptor unendliche Zickzackketten bildet, zwischen denen die Fullerenmoleküle eingeschlossen sind.<sup>[1]</sup> Eine ähnliche Struktur weist auch der Komplex aus  $[\text{Ni}(\text{omtaa})]$  und  $\text{C}_{70}$  auf.<sup>[3]</sup> Einschlussverbindungen von  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$  mit kleineren globulären Molekülen wie 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboran(12), Tetraphosphortrisulfid, Tetraphosphortriselenid und *cyclo*-Octaschwefel sind ebenfalls beschrieben, wobei allerdings der Nickelkomplex zunächst dimerisiert und die Dimere als homotope Rezeptoren fungieren, so dass Komplexe mit einem Wirt:Gast-Verhältnis von 2:1 entstehen.<sup>[1, 2]</sup>  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$  bildet außerdem Solvatkomplexe mit Toluol; für die nichtsolvatisierte Form wurden mindestens drei verschiedene Strukturen nachgewiesen.<sup>[2, 5, 6]</sup>  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$  ist ein starres Molekül mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie, das aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen den Methylgruppen und den *ortho*-Wasserstoffatomen der Benzolringe sattelförmig verzerrt ist: Die beiden Benzolringe sind in die eine Richtung aus der äquatorialen  $\text{NiN}_4$ -Ebene herausgedreht, die Abschnitte mit den Methylgruppen in die andere. Durch Selbstorganisation können Dimere entstehen, in denen entweder die Benzolringe oder die Pentandiimin-Einheiten benachbart sind.<sup>[2]</sup> Die Komplementarität von Größe und Verformung der interagierenden Komponenten scheint ein sehr entscheidender Faktor für die Struktur der supramolekularen Gebilde zu sein.

Während das Komplexierungsverhalten des Liganden  $\text{TMTAA}^{2-}$  gegenüber vielen Metallen, Metalloiden und Nichtmetallen gut untersucht ist,<sup>[7]</sup> ist seine supramolekulare Chemie kaum erforscht,<sup>[1, 2]</sup> und die Steuerung der Bildung von organisierten Festkörperstrukturen ist problematisch. Wir stellen nun bemerkenswerte Ergebnisse zur Wirt-Gast-Chemie von  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$  vor: die Selbstorganisation dieser Rezeptormoleküle, bei der scheibenförmige Hohlräume entstehen, die jeweils von einem Molekül  $[18]\text{Krone-6}$  mit zwei über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen Wassermolekülen ausgefüllt sind, und eine Einschlussverbindung aus dem metallfreien, ebenfalls sattelförmigen  $\text{H}_2\text{TMTAA}$  und  $[18]\text{Krone-6}$ , deren supramolekulare Struktur erheblich von

der der  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]/\text{Kronenether}$ -Einschlussverbindung abweicht.

Die neuen Verbindungen **1** und **2** wurden durch langsames Einengen der Lösung eines Gemischs aus dem Makrocyclus,  $[18]\text{Krone-6}$  und Spuren von Wasser in  $\text{CS}_2/\text{Hexan}$  hergestellt [Gl. (1) und (2)]. Die Verbindung **1** wurde aus Reaktionslösungen isoliert, die Kronenether und Makrocyclus im



Verhältnis 1:1 und 1:12 enthielten. Dies weist auf eine ausgeprägte Kristallisationsneigung von **1** hin, obgleich nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Dagegen muss zur Herstellung von **2**  $[18]\text{Krone-6}$  im Überschuss eingesetzt werden. UV/Vis-Untersuchungen von Gemischen aus  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$  und  $[18]\text{Krone-6}$  in  $\text{CS}_2$  und Toluol deuten auf starke Wechselwirkungen in Lösung hin (Absorptionsänderungen traten bei Konzentrationen unterhalb des mmol-Bereichs auf), aber es war nicht möglich, die Komplexe zu identifizieren und festzustellen, ob Übermoleküle **1** vorlagen.

Die Kristalle von **1**<sup>[8]</sup> gehören zur Raumgruppe  $R\bar{3}(h)$ ; die Übermoleküle besetzen dabei die  $\bar{3}$ -Symmetriepositionen, wobei die asymmetrische Einheit, die zwei Moleküle  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ , ein Sechstel Molekül  $[18]\text{Krone-6}$  und ein Molekül Wasser umfasst, auf einer  $\bar{3}$ -Symmetrieachse liegt (Abbildung 1). In den Dimeren  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]_2$  sind die sattelförmigen Monomere durch ihre Benzolringe miteinander verflochten, und die Bereiche mit den Methylgruppen weisen nach außen; diese Anordnung resultiert teils aus der Krümmung der beiden Moleküle, teils aus  $\text{Ni}-\pi_{\text{Aren}}$ -Wechselwirkungen. Sechs dieser Dimere schließen als divergente Rezeptoren ein Kronenethermolekül ein, indem die eine Molekülseite mit den Methylgruppen zum Gastmolekül und die andere zu einem Dimer eines benachbarten Übermoleküls weist.<sup>[1, 2]</sup> Dadurch ragt ein Paar der Methylgruppen des einen Dimers in die konkave Höhlung in der Seite des anderen Dimers und umgekehrt. Auf diese Weise ist jedes Übermolekül **1** mit sechs weiteren verbunden, wie in Abbildung 2 für das zentrale Übermolekül skizzenhaft dargestellt ist. Die beiden Arten von Wechselwirkungen zwischen den  $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ -Komplexen („Verzahnen“ über die Benzolringe und über die Seiten mit den Methylgruppen) wurden bereits beschrieben.<sup>[2]</sup>

[\*] Prof. C. L. Raston, Dr. P. J. Nichols, K. Baranyai  
Department of Chemistry, Monash University  
Clayton, Melbourne, Victoria 3168 (Australien)  
Fax: (+61) 3-9905-4597  
E-mail: c.raston@sci.monash.edu.au

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council unterstützt.

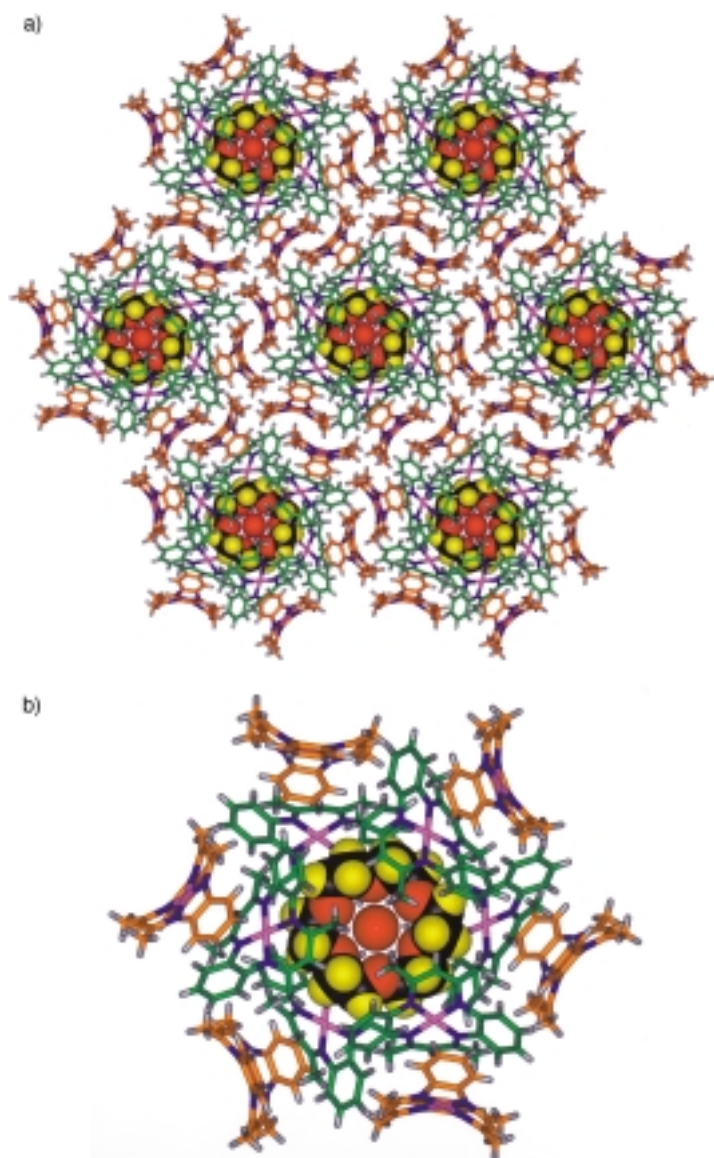


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall: a) Packung der Übermoleküle (siehe Abbildung 2), b) ein Übermolekül.

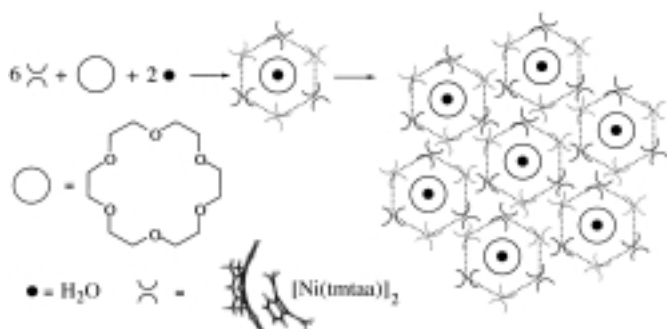


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung der Struktur von kristallinem **1**.

Die kürzesten Abstände zwischen Kronenether und [Ni(tmtaa)] sind die O-C<sub>Methyl</sub><sup>-</sup>, O-C<sub>Phenyl</sub><sup>-</sup> und O-N<sub>Imin</sub>-Abstände mit 3.99(1), 3.96(1) bzw. 3.92(1) Å sowie die C-C<sub>Methyl</sub><sup>-</sup>, C-C<sub>Phenyl</sub><sup>-</sup> und C-N<sub>Imin</sub>-Abstände mit 4.08(1), 3.83(1) bzw. 3.75(1) Å. Die zwei Wassermoleküle sind zu beiden Seiten des

Kronenethers positioniert, wobei ihre Sauerstoffatome 3.44(2) Å voneinander entfernt sind. Der kurze Abstand von 3.19(1) Å zwischen jedem O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-Atom und drei Kronenether-Sauerstoffatomen ist in Einklang mit Wasserstoffbrückenbindungen. Die Abstände zu den restlichen drei Kronenether-Sauerstoffatomen betragen 3.36(1) Å. Die Distanz zwischen den O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-Atomen und den C<sub>Methyl</sub>-Atomen von [Ni(tmtaa)] beträgt 3.29(1) Å (Abbildung 1 b).

Das Übermolekül **1** (Abbildung 1 b) besteht aus 15 Einzelmolekülen, die teils durch Wasserstoffbrückenbindungen, teils durch  $\pi$ -Elektronenwechselwirkungen, teils durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Der Einschluss von [(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ∩ ([18]Krone-6)] durch sechs Dimere könnte ein formgesteuerter Prozess sein; allerdings haben wir auch in Abwesenheit von Kronenether Kristalle mit den gleichen Elementarzellparametern erhalten, in denen die Dimere [Ni(tmtaa)]<sub>2</sub> einen Hohlraum gleicher Form und Größe bilden wie in **1**, der in diesem Fall mit einem stark fehlgeordneten CS<sub>2</sub>-Molekül besetzt ist ((CS<sub>2</sub>) ∩ ([Ni(tmtaa)]<sub>2</sub>))<sub>6</sub>.<sup>[9]</sup>

Die Kristalle von **2**<sup>[8]</sup> gehören zur Raumgruppe *P* $\bar{1}$ ; ein Molekül H<sub>2</sub>TMTAA und ein halbes Molekül [18]Krone-6 repräsentieren die asymmetrische Einheit. Die Dimere (H<sub>2</sub>TMTAA)<sub>2</sub> bilden Schichten, wobei die Me<sub>2</sub>CH-Einheiten nicht optimal passend überlappen<sup>[2]</sup> (Abstände: C<sub>Methyl</sub>-C<sub>Methyl</sub> 3.904(3), C<sub>Methyl</sub>-C<sub>Imin</sub> 3.381(3), C<sub>Methyl</sub>-C<sub>Methin</sub> 3.466(3) Å). Zwischen diesen Schichten befinden sich Schichten aus einzelnen [18]Krone-6-Molekülen (Abbildung 3). Die Pentandiimin-Einheiten der (H<sub>2</sub>TMTAA)<sub>2</sub>-Dimere sind mit einem Abstand von ca. 4.0 Å coplanar ausgerichtet, so dass

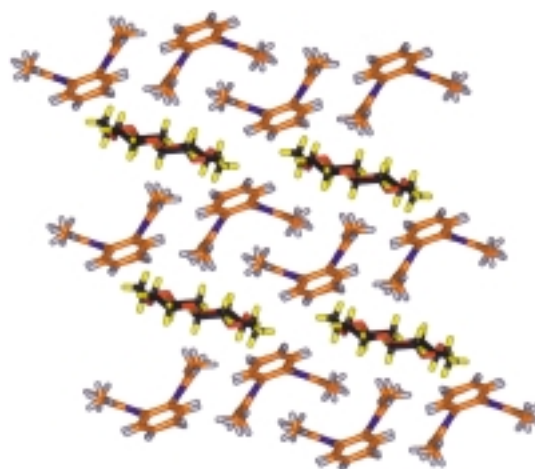


Abbildung 3. Packung von [18]Krone-6 und (H<sub>2</sub>TMTAA)<sub>2</sub> in **2**.

deren Phenyleneinheiten zu den ober- und unterhalb verlaufenden Kronenetherschichten weisen. Die Abstände zwischen den Kronenether- und den H<sub>2</sub>TMTAA-Molekülen betragen: O-C<sub>Phenyl</sub> 3.360(3) Å, O-C<sub>Methyl</sub> 3.509(3) Å, C<sub>[18]Krone-6</sub>-C<sub>Phenyl</sub> 3.554(4) Å, C<sub>[18]Krone-6</sub>-C<sub>Methin</sub> 3.683(3) Å, C<sub>[18]Krone-6</sub>-C<sub>Methyl</sub> 4.092(3) Å und C<sub>[18]Krone-6</sub>-N 3.739(3) Å.

Die Fähigkeit von [Ni(tmtaa)] und H<sub>2</sub>TMTAA, neuartige Einschlussverbindungen zu bilden, lässt erwarten, dass weitere binäre/ternäre Systeme zugänglich sind. Wir konnten nachweisen, dass sich die makrocyclischen Dimere in **1** derart anordnen, dass sie den Kronenether mit den assoziierten

Wassermolekülen umhüllen. Größere Kronenether mit mehr Ringgliedern könnten ebenfalls eingelagert werden, wenn sich die Dimere durch Rotation näher an der äquatorialen Ebene des Übermoleküls ausrichten. Auch [Ni(omtaa)] scheint für den Aufbau supramolekularer Strukturen mit vielleicht sogar voraussagbaren Eigenschaften geeignet zu sein. Interessante Eigenschaften dürften Verbindungen aufweisen, bei denen die Metallzentren durch paramagnetische Zentren ersetzt sind.

### Experimentelles

[Ni(tmtaa)] und H<sub>2</sub>TMTAA wurden nach bekannten Methoden hergestellt.<sup>[10]</sup> Die übrigen Reagentien und Lösungsmittel wurden gekauft.

**1:** Lösungen von [18]Krone-6 in CS<sub>2</sub> (5 mg in 20 mL) und von [Ni(tmtaa)] in CS<sub>2</sub> (102 mg in 20 mL) wurden gemischt. Die Mischung wurde mit einer Schicht Hexan (gleiches Volumen) bedeckt. Beim langsamen Verdunsten schieden sich Kristalle ab, die gesammelt und mit wenig Hexan gewaschen wurden. Schmp. 242–248 °C. C,H,N-Analyse: gef. (ber.): C 64.55 (64.82), H 5.76 (5.68), N 13.15 (13.11).

**2:** Lösungen von [18]Krone-6 in CS<sub>2</sub> (13 mg in 20 mL) und von H<sub>2</sub>TMTAA in CS<sub>2</sub> (34 mg in 20 mL) wurden gemischt. Die Mischung wurde mit einer Schicht Hexan (gleiches Volumen) bedeckt. Beim langsamen Verdunsten schieden sich Kristalle von H<sub>2</sub>TMTAA ab, die gesammelt und mit Hexan gewaschen wurden. Aus dem Filtrat und der Hexan-Waschlösung kristallisierte **2** in geringer Menge. Die Reinigung des Produkts bereitete Schwierigkeiten.

Eingegangen am 12. November 1999 [Z14263]

- [1] P. C. Andrews, J. L. Atwood, L. J. Barbour, P. J. Nichols, C. L. Raston, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1384.
- [2] P. C. Andrews, P. D. Croucher, J. L. Atwood, L. J. Barbour, P. J. Nichols, N. O. Smith, B. W. Skelton, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2927.
- [3] P. D. Croucher, J. M. E. Marshall, P. J. Nichols, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1999**, 193.
- [4] P. D. Croucher, P. J. Nichols, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 279.
- [5] Y. Wang, S.-M. Peng, Y.-L. Lee, M.-C. Chuang, C.-P. Tang, C.-J. Wang, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **1982**, *29*, 217.
- [6] R. L. Paul, S. F. Gheller, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, L. M. Rendina, M. Sterns, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4143.
- [7] Z. Wang, N. Hu, K. Sakata, M. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1695, zit. Lit.
- [8] Kristallstrukturanalysen von **1** und **2**: Enraf-Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer. *T* = 123 K, Kristall unter Öl befestigt. **1**: Ni<sub>12</sub>C<sub>276</sub>H<sub>292</sub>N<sub>48</sub>O<sub>8</sub>, *M* = 5114.06, trigonal, Raumgruppe *R*<sup>3</sup>(*h*) (Nr. 148), *a* = 41.573(6), *c* = 11.646(2) Å, *V* = 17432.8(1) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.461 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 10.22 cm<sup>-1</sup> (keine Korrektur), *Z* = 3, MoK $\alpha$ -Strahlung, 11302 unabhängige Reflexe (*R*<sub>int</sub> = 0.098),  $2\theta_{\text{max}}$  = 60° (5051 beobachtet, *I* > 3 $\sigma$ (*I*), *R* = 0.064, *R*<sub>w</sub> = 0.060). Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle, die über drei Positionen fehlgeordnet sind, wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt. **2**: C<sub>56</sub>H<sub>72</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, *M* = 953.2, Raumgruppe *P*<sup>1</sup> (Nr. 2), *a* = 11.2248(4), *b* = 11.3120(4), *c* = 11.9329(3) Å,  $\alpha$  = 63.367(2),  $\beta$  = 71.013(2),  $\gamma$  = 72.862(2)°, *V* = 1260.7(5) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.255 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 0.82 cm<sup>-1</sup> (keine Korrektur), *Z* = 1, MoK $\alpha$ -Strahlung, 7007 unabhängige Reflexe (*R*<sub>int</sub> = 0.043),  $2\theta_{\text{max}}$  = 60° (4661 beobachtet, *I* > 3 $\sigma$ (*I*), *R* = 0.063, *R*<sub>w</sub> = 0.067). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-136349 and CCDC-136348“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Synthese von (CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Ni(tmtaa)]<sub>2</sub>: Lösungen von [Ni(tmtaa)] in CS<sub>2</sub> (50 mg in 20 mL) und von Anthracen in CS<sub>2</sub> (18 mg in 20 mL)

wurden gemischt. Die Mischung wurde mit einer Schicht Hexan (gleiches Volumen) bedeckt. Kristalle wurden durch langsames Verdunsten erhalten. Schmp. 241–245 °C. C,H,N-Analyse: gef. (ber.): C 64.98 (65.09), H 5.47 (5.44), N 13.68 (13.75). Kristalldaten: Ni<sub>12</sub>C<sub>265</sub>H<sub>264</sub>N<sub>48</sub>S<sub>2</sub>, *M* = 4889.84, *R*<sup>3</sup>(*h*) (Nr. 148), *a* = 41.5300(17), *c* = 11.6099(17) Å, *V* = 17341.3(0.8) Å<sup>3</sup>, Enraf-Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, *T* = 123 K, Kristall unter Öl befestigt.

- [10] V. L. Goedken, M. C. Weiss, *Inorganic Syntheses* **1980**, *XX*, 115.

## Globuläre Amphiphile: membranbildende Hexaaddukte von C<sub>60</sub>\*\*

Michael Brettreich, Stephan Burghardt, Christoph Böttcher, Thomas Bayerl, Sybille Bayerl und Andreas Hirsch\*

Die meisten biologischen Membranlipide sind doppelkettige Phospho- oder Glycolipide mit 16–22 C-Atomen pro Kette, die einfach oder mehrfach ungesättigt sein können. Sie übernehmen vielfältige Aufgaben in biologischen Systemen. An der Schnittstelle zwischen Biologie und Materialwissenschaften kommt der Entwicklung von künstlichen Nanostrukturen als Mimetika von natürlichen Systemen oder als Prototypen von neuartigen, funktionalen Aggregaten eine wichtige Rolle zu. Wir berichten hier über die Synthese, die Membran- und die Vesikelbildung einer neuen Klasse von künstlichen Lipiden. Diese sind globulär gebaut, wobei als geometriestimmender Baustein das sphärische C<sub>60</sub> verwendet wird und fünf Paare von Dodecylketten sowie ein Paar von Polyamid-Dendronen über Methylenbrücken in einem oktaedrischen [1:5]-Additionsmuster<sup>[1]</sup> an C<sub>60</sub> gebunden sind.<sup>[2]</sup>

Für die Synthese des globulären Amphiphils **1** (siehe Schema 2) wurde zunächst der Alkohol **2**<sup>[3]</sup> mit Malonsäure-

[\*] Prof. Dr. A. Hirsch, Dipl.-Chem. M. Brettreich, S. Burghardt  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-8526864  
E-mail: hirsch@organik.uni-erlangen.de

Dr. C. Böttcher  
Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie  
Institut für Chemie der Freien Universität Berlin  
14195 Berlin (Deutschland)

Prof. Dr. T. Bayerl, Dr. S. Bayerl  
Physikalisches Institut EP-5 der Universität Würzburg  
97074 Würzburg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. K. Fischer und Prof. Dr. M. Schmidt vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz für die Lichtstreuungsmessungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.