

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**

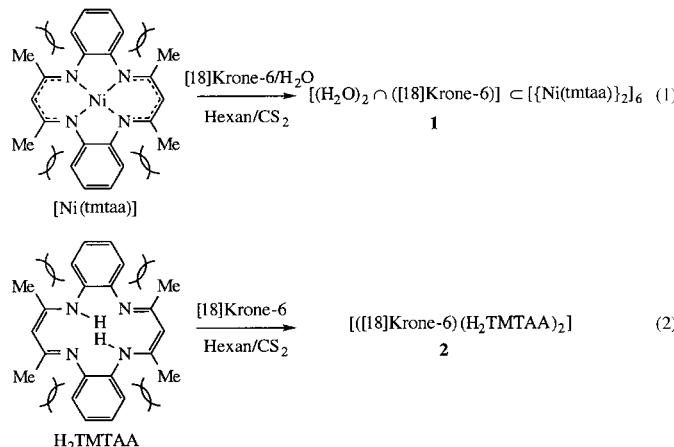
Colin L. Raston,* Peter J. Nichols und Krisztian Baranyai

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.^[1-4] So ist ein 1:1-Komplex aus $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ und C_{60} bekannt, in dem der nikkelhaltige Makrocyclus als divergenter Rezeptor unendliche Zickzackketten bildet, zwischen denen die Fullerenmoleküle eingeschlossen sind.^[1] Eine ähnliche Struktur weist auch der Komplex aus $[\text{Ni}(\text{omtaa})]$ und C_{70} auf.^[3] 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.^[1, 2] $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ bildet außerdem Solvatkomplexe mit Toluol; für die nichtsolvatisierte Form wurden mindestens drei verschiedene Strukturen nachgewiesen.^[2, 5, 6] $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ ist ein starres Molekül mit 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 NiN_4 -Ebene herausgedreht, die Abschnitte mit den Methylgruppen in die andere. Durch Selbstorganisation können Dimere entstehen, in denen entweder die Benzolringe oder die Penta-diimin-Einheiten benachbart sind.^[2] 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 TMTAA^{2-} gegenüber vielen Metallen, Metalloiden und Nichtmetallen gut untersucht ist,^[7] ist seine supramolekulare Chemie kaum erforscht,^[1, 2] 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 H_2TMTAA und $[18]\text{Krone}-6$, deren supramolekulare Struktur erheblich von

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

Die neuen Verbindungen **1** und **2** wurden durch langsames Einengen der Lösung eines Gemisches aus dem Makrocyclus, $[18]\text{Krone}-6$ und Spuren von Wasser in CS_2/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 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**^[8] 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 $\bar{3}$ -Symmetriearchse 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.^[1, 2] 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.^[2]

[*] 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.

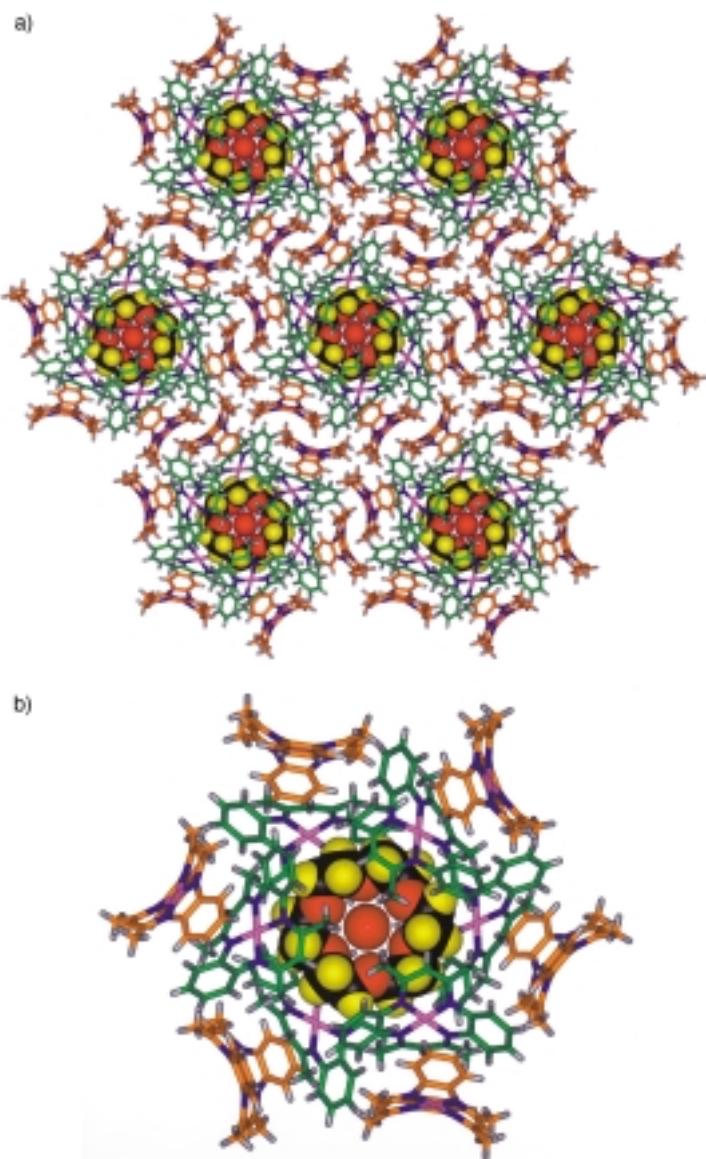


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall: a) Packung der Übermoleküle (siehe Abbildung 2), b) ein Übermolekül.

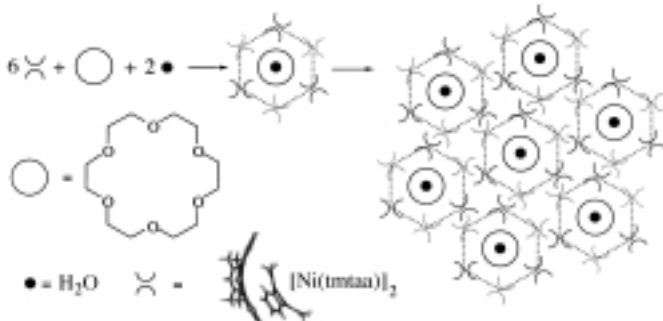


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung der Struktur von kristallinem **1**.

Die kürzesten Abstände zwischen Kronenether und $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ sind die $\text{O}-\text{C}_{\text{Methyl}}^-$, $\text{O}-\text{C}_{\text{Phenyl}}^-$ und $\text{O}-\text{N}_{\text{Imin}}^-$ -Abstände mit $3.99(1)$, $3.96(1)$ bzw. $3.92(1)$ Å sowie die $\text{C}-\text{C}_{\text{Methyl}}^-$, $\text{C}-\text{C}_{\text{Phenyl}}^-$ und $\text{C}-\text{N}_{\text{Imin}}^-$ -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 $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -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 $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Atomen und den C_{Methyl} -Atomen von $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ beträgt $3.29(1)$ Å (Abbildung 1 b).

Das Übermolekül **1** (Abbildung 1 b) besteht aus 15 Einzelmolekülen, die teils durch Wasserstoffbrückenbindungen, teils durch π -Elektronenwechselwirkungen, teils durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Der Einschluss von $[(\text{H}_2\text{O})_2 \cap ([18]\text{Krone-6})]$ 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 $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]_2$ einen Hohlraum gleicher Form und Größe bilden wie in **1**, der in diesem Fall mit einem stark fehlgeordneten CS_2 -Molekül besetzt ist ($(\text{CS}_2) \subset [\{\text{Ni}(\text{tmtaa})\}_2]_6$).^[9]

Die Kristalle von **2**^[8] gehören zur Raumgruppe $P\bar{1}$; ein Molekül H_2TMTAA und ein halbes Molekül [18]Krone-6 repräsentieren die asymmetrische Einheit. Die Dimere $(\text{H}_2\text{TMTAA})_2$ bilden Schichten, wobei die Me_2CH -Einheiten nicht optimal passend überlappen^[2] (Abstände: $\text{C}_{\text{Methyl}}-\text{C}_{\text{Methyl}}$ $3.904(3)$, $\text{C}_{\text{Methyl}}-\text{C}_{\text{Imin}}$ $3.381(3)$, $\text{C}_{\text{Methyl}}-\text{C}_{\text{Methin}}$ $3.466(3)$ Å). Zwischen diesen Schichten befinden sich Schichten aus einzelnen [18]Krone-6-Molekülen (Abbildung 3). Die Penta diimin-Einheiten der $(\text{H}_2\text{TMTAA})_2$ -Dimere sind mit einem Abstand von ca. 4.0 Å coplanar ausgerichtet, so dass

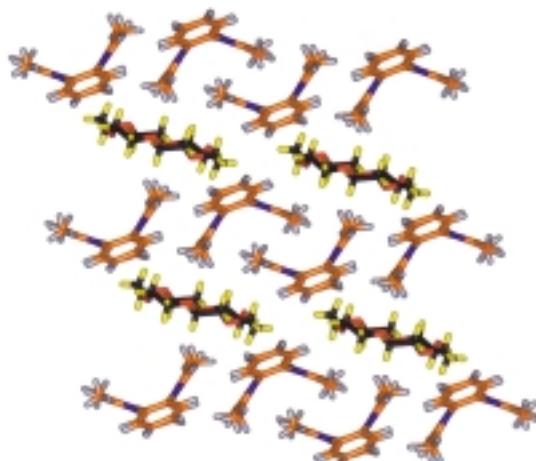


Abbildung 3. Packung von [18]Krone-6 und $(\text{H}_2\text{TMTAA})_2$ in **2**.

deren Phenyleneinheiten zu den ober- und unterhalb verlaufenden Kronenetherschichten weisen. Die Abstände zwischen den Kronenether- und den H_2TMTAA -Molekülen betragen: $\text{O}-\text{C}_{\text{Phenyl}}$ $3.360(3)$ Å, $\text{O}-\text{C}_{\text{Methyl}}$ $3.509(3)$ Å, $\text{C}_{[18]\text{Krone-6}}-\text{C}_{\text{Phenyl}}$ $3.554(4)$ Å, $\text{C}_{[18]\text{Krone-6}}-\text{C}_{\text{Methin}}$ $3.683(3)$ Å, $\text{C}_{[18]\text{Krone-6}}-\text{C}_{\text{Methyl}}$ $4.092(3)$ Å und $\text{C}_{[18]\text{Krone-6}}-\text{N}$ $3.739(3)$ Å.

Die Fähigkeit von $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ und H_2TMTAA , 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 H₂TMTAA wurden nach bekannten Methoden hergestellt.^[10] Die übrigen Reagentien und Lösungsmittel wurden gekauft.

1: Lösungen von [18]Krone-6 in CS₂ (5 mg in 20 mL) und von [Ni(tmtaa)] in CS₂ (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 64.98 (65.09), H 5.47 (5.44), N 13.68 (13.75). Kristalldaten: Ni₁₂C₂₆₅H₂₆₄N₄₈S₂, $M = 4889.84$, $R\bar{3}(h)$ (Nr. 148), $a = 41.5300(17)$ Å, $c = 11.6099(17)$ Å, $V = 17341.3(0.8)$ Å³, Enraf-Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, $T = 123$ K, Kristall unter Öl befestigt.

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

2: Lösungen von [18]Krone-6 in CS₂ (13 mg in 20 mL) und von H₂TMTAA in CS₂ (34 mg in 20 mL) wurden gemischt. Die Mischung wurde mit einer Schicht Hexan (gleiches Volumen) bedeckt. Beim langsamen Verdunsten schieden sich Kristalle von H₂TMTAA 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:** Ni₁₂C₂₇₆H₂₉₂N₄₈O₈, $M = 5114.06$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}(h)$ (Nr. 148), $a = 41.573(6)$ Å, $c = 11.646(2)$ Å, $V = 17432.8(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.461$ g cm⁻³, $\mu = 10.22$ cm⁻¹ (keine Korrektur), $Z = 3$, Mo_{Kα}-Strahlung, 11302 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.098$), $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ (5051 beobachtet, $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.064$, $Rw = 0.060$). Die Wassermoleküle, die über drei Positionen fehlgeordnet sind, wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt. **2:** C₅₆H₇₂N₈O₆, $M = 953.2$, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 11.2248(4)$, $b = 11.3120(4)$, $c = 11.9329(3)$ Å, $\alpha = 63.367(2)$, $\beta = 71.013(2)$, $\gamma = 72.862(2)^\circ$, $V = 1260.7(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.255$ g cm⁻³, $\mu = 0.82$ cm⁻¹ (keine Korrektur), $Z = 1$, Mo_{Kα}-Strahlung, 7007 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.043$), $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ (4661 beobachtet, $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.063$, $Rw = 0.067$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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 (CS₂)_n·[Ni(tmtaa)₂]: Lösungen von [Ni(tmtaa)] in CS₂ (50 mg in 20 mL) und von Anthracen in CS₂ (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: Ni₁₂C₂₆₅H₂₆₄N₄₈S₂, $M = 4889.84$, $R\bar{3}(h)$ (Nr. 148), $a = 41.5300(17)$ Å, $c = 11.6099(17)$ Å, $V = 17341.3(0.8)$ Å³, 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 C₆₀**

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

Die meisten biologischen Membranlipide sind doppelketige 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 geometriebestimmender Baustein das sphärische C₆₀ verwendet wird und fünf Paare von Dodecylketten sowie ein Paar von Polyamid-Dendronen über Methylenbrücken in einem oktaedrischen [1:5]-Additions muster^[1] an C₆₀ gebunden sind.^[2]

Für die Synthese des globulären Amphiphils **1** (siehe Schema 2) wurde zunächst der Alkohol **2**^[3] 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.