

Ein kettenförmiges Silber(I)-Koordinationspolymer mit nanometergroßen Röhren, die Anionen sowie Lösungsmittelmoleküle enthalten**

Maochun Hong,* Yingjun Zhao, Weiping Su,
Rong Cao,* Makoto Fujita, Zhongyuan Zhou und
Albert S. C. Chan*

Das Design supramolekularer Architekturen mit Hohlräumen im Innern und ihre Erforschung gewannen beträchtliches Interesse, da solche Systeme Ionen und Moleküle selektiv einschließen und spezifische chemische Umwandlungen katalysieren können.^[1–6] Der mögliche Einsatz derartiger Architekturen, wozu molekulare Käfige, zwei- und dreidimensionale synthetische Rezeptoren und ausgedehnte poröse Gerüste zählen, hängt vor allem von der Art und Größe der Hohlräume ab, und diese Parameter werden hauptsächlich durch Liganden und geeignete Metallionen gesteuert.^[3, 7, 8] So entstanden bei der Selbstorganisation eines zweifach zweizähnigen Brenzcatechinamids mit Metallionen M_2L_3 -Tripelhelicate oder M_4L_6 -Tetraeder, abhängig davon ob ohne oder mit Me_4N^+ -Ionen-Zusatz gearbeitet wurde.^[8] Robson et al. beschrieben die Selbstorganisation des dreifach zweizähnigen Liganden 2,4,6-Triazophenyl-1,3,5-trihydroxybenzol (H_3tapp) mit Kupfer(II)-Ionen, bei der eine sehr große Hülle aus $Cu_{12}L_8$ mit einem würfelförmigen Hohlraum entstand.^[9] Stang et al. machten sich die Selbstorganisation molekularer Einheiten zunutze, die zur Koordination an Übergangsmetallionen neigen, und konnten NMR- und MS-Daten erhalten, die für die Bildung kubooktaedrischer und dodekaedrischer Kationen aus drei- und zweizähnigen Untereinheiten sprechen.^[10]

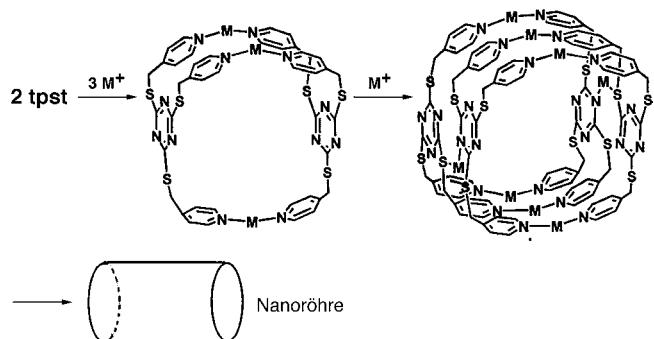
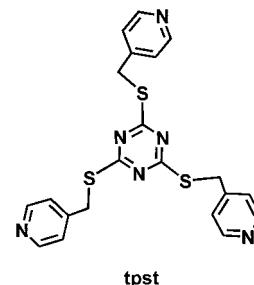
Eine Reihe zwei- und dreidimensional unendlicher Koordinationspolymere mit verschiedensten Hohlräumen für Gastmoleküle konnte bisher hergestellt werden.^[11] Zn/tpt- und Cu/tpt-Koordinationspolymere (tpt = 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin) mit zwei- und dreidimensional unendlichen Netzwerken entstanden bei der Selbstorganisation von tpt mit den Metallionen.^[12] Neulich beschrieben Goodgame et al. mit den $[Zn(dimto)_2]_n \cdot m DMF$ ($Hdimto = 4,6\text{-Di}(1\text{-imidazolyl})\text{-}1,3,5\text{-triazin-2-on}$), das sich aus Zinkbromid und 2,4,6-Tri(1-imidazolyl)-1,3,5-triazin (timt) bildet, eine neue Art metallorganischer Zeotyp mit großen Poren.^[13]

[*] Prof. M. C. Hong, Prof. R. Cao, Y. J. Zhao, Dr. W. P. Su
State Key Laboratory of Structural Chemistry
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002 (China)
Fax: (+86) 591-371-49-46
E-mail: hmc@ms.fjirsm.ac.cn

Prof. M. Fujita
Department of Applied Chemistry, School of Engineering
Nagoya University, Chikusaku, Nagoya 464-8603 (Japan)
Prof. A. S. C. Chan, Prof. Z. Y. Zhou
Open Laboratory of Chirotechnology
Department of Applied Biology and Chemical Technology
The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong (Hongkong)

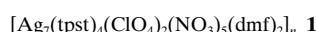
[**] Diese Arbeit wurde von der chinesischen National Nature Science Foundation gefördert. M.C.H. dankt der Croucher Foundation, Hongkong, für finanzielle Unterstützung.

Wir haben die beiden mehrzähnigen Liganden 1,2-Bis[2-(2-pyrimidinyl)methylsulfanyl]benzol (bpsb) und 2,4,6-Tris[4-(4-pyridyl)methylsulfanyl]-1,3,5-triazin (tpst) entworfen und mit ihnen das zweidimensionale, lamellare Netzwerkpolymer $[Ag_2(bpsb)_3\text{-}(ClO_4)_2]_n$ bzw. den supramolekularen Metallocubus $[Ni_6(tpst)_8Cl_{12}]$ synthetisiert.^[14] Aufgrund der geometrischen Symmetrie- und Stereochemie-Bedingungen erwarteten wir Koordinationspolymere mit nanometergroßen Röhren verschiedener Länge. Da tpst ein exo-dreizähniger Ligand ist, können die N-Atome der drei Pyridinringe nur an drei verschiedene Metallatome binden (Schema 1). Setzt man



Schema 1. Die Reaktion von tpst mit Silber(I)-Salzen führt zu nanometergroßen $[Ag_3(tpst)_2]^{3+}$ -Ringen, die durch andere Silber(I)-Zentren verküpft werden und so eine nanometergroße Röhre bilden. M = Ag.

Metallionen mit linearer Koordinationsgeometrie wie Gold(I), Silber(I) und Kupfer(I) mit dem tpst-Liganden um, erhält man nanometergroße Röhren unterschiedlicher Länge. Hier beschreiben wir die Synthese und strukturelle Charakterisierung des einsträngigen, eindimensionalen Koordinationspolymers **1** mit nanometergroßen Röhren.



Die Reaktion von $AgNO_3$ mit tpst wurde mit einem Metall-Ligand-Verhältnis von 2:1 in DMF/MeOH ausgeführt, und anschließend wurde $AgClO_4$ in DMF zugegeben. Beim langsamen Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung bildeten sich für Röntgenbeugungsmessungen geeignete Einkristalle. Die Kristallstrukturanalyse des Komplexes^[15] ergab ein eindimensionales Kettenpolymer mit einer nanometergroßen Röhre, $[Ag_7(tpst)_4]$, als Grundeinheit. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, ist jeder Ligand über die N-Atome der drei Pyridinringe an drei Silber(I)-Zentren gebunden, und jedes Silber(I)-Ion ist wiederum durch einen Pyridinring eines weiteren tpst-Liganden koordiniert, wodurch ein nanometergroßer Ring, $[Ag_3(tpst)_2]$, entsteht. Je zwei solche Ringe sind über Ag-N- und Ag-S-Bindungen mit einem N- bzw. einem S-Atom des Trithiocyanursäure-Spacers verbunden und bilden so die nanometergroße Röhre mit den

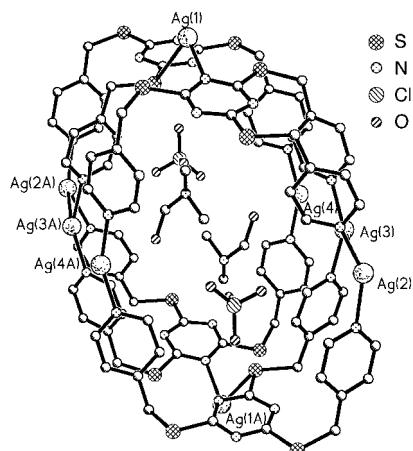


Abbildung 1. Ansicht der nanometergroßen Röhre in **1**.

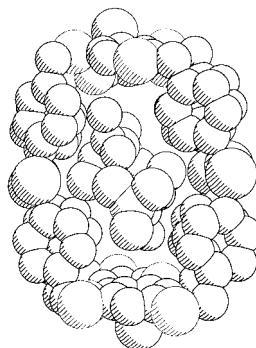


Abbildung 2. Kalottenmodell der nanometergroßen Röhre in **1**.

Abmessungen $1.34 \times 0.96 \times 0.89$ nm, in der sich zwei DMF-Moleküle und zwei Perchlorat-Ionen befinden. Abbildung 2 zeigt ein Kalottenmodell hier von. Die Röhreneinheiten sind über gemeinsame Ag(1) durch Ag-N- und Ag-S-Bindungen zu einer unendlich langen Kette verbunden (Abbildung 3). Solch eine einsträngige Polymerkette mit offenen, nanometergroßen Röhren unterscheidet sich wesentlich von den üblichen Polymerkettenstrukturen.^[1] Unseres

Wissens ist das Kettenstrukturmotiv in **1** einzigartig in der supramolekularen Koordinationschemie. Uns ist nur ein Beispiel für einen größeren koordinativen Käfig mit offenem Gerüst bekannt: das oben erwähnte dreidimensional unendliche Koordinationspolymer mit der Zusammensetzung $[Zn(dimto)]_n \cdot m DMF$.^[13] Jedes der fünf NO_3^- -Ionen in **1** befindet sich in der Nähe eines der Silber(I)-Zentren und ist in die Polymerkette eingebettet. Die Ag-O-Abstände liegen im Bereich von 2.65–3.10 Å.

Alle tpst-Einheiten in **1** fungieren als vierzählige Liganden, unterscheiden sich jedoch im Koordinationsmodus: Im

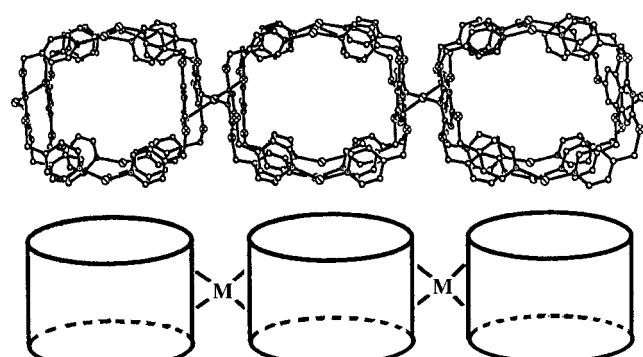


Abbildung 3. Ansicht der eindimensionalen Polymerkette in **1** entlang der *b*-Achse.

einen Fall werden die koordinativen Bindungen zu vier Silberatomen von den N-Atomen der drei Pyridinringe und einem Thioether-S-Atom gebildet, im anderen Fall ebenfalls von den N-Atomen der drei Pyridinringe, aber dazu von einem N-Atom des Triazinrings. Die Silberzentren wiederum werden auf zwei Arten koordiniert: Im einen Fall liegen AgN_2 -Einheiten mit der normalen linearen Koordination vor, im anderen leicht verzerrte quadratisch-planare AgS_2N_2 -Einheiten, die man bei Silber(I)-Verbindungen nur selten findet.

Weitere Studien, z.B. über Röhren aus mehr als zwei $[Ag_3(tpst)_2]$ -Ringen, zur Eignung des Polymers für Lösungsmittel- und Anionenaustausch und zur Selbstorganisation der Liganden mit anderen Metallionen, werden an anderer Stelle beschrieben werden.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von tpst (1.5 mmol), erhalten durch Erhitzen einer Lösung von 4-Picolylchloridhydrochlorid (4.5 mmol), Natriumtrithiocyanurat (1.5 mmol) und NaOMe (4.5 mmol) in MeOH (25 mL) auf 50°C, wurde eine Lösung von $AgNO_3$ (3.0 mmol) in DMF (15 mL) gegeben. Nach zweistündigem Rühren der Reaktionsmischung wurde eine Lösung von $AgClO_4$ (1.0 mmol) in DMF (10 mL) zugetropft, und nach weiterem zweistündigem Rühren erhielt man eine farblose Lösung, die filtriert wurde. In diese Lösung ließ man Diethylether eindiffundieren, worauf eine große Menge farbloser Nadeln von **1** mit zwei Molekülen Wasser pro Formeleinheit anfiel (0.76 g, 61%). C,H,N-Analyse (%): ber. für $C_{90}H_{90}N_{31}O_{27}Ag_5S_{12}Cl_2$: C 33.3, H 2.80, N 13.3; gef.: C 33.0, H 2.72, N 13.1; IR (KBr-Pressling): \bar{v} = 3450 (m), 2929 (w), 2906 (w), 1676 (s), 1616 (s), 1479 (s), 1429 (m), 1261 (s), 1090 (s), 1028 (s), 802 (s), 704 (m), 621 (m), 584 (w), 494 cm⁻¹ (m).

Eingegangen am 24. Januar 2000 [Z 14589]

- [1] a) R. W. Saalfrank, B. Demleitner in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry, Perspectives in Supramolecular Chemistry, Vol. 5* (Hrsg.: J.-P. Sauvage), WILEY-VCH, Weinheim, 1999, S. 1–51; b) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484; c) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425.
- [2] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.
- [3] B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2801–2804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2656–2659.
- [4] a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518; b) R.-D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 137–139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 168–172; c) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 46–471; d) M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2192–2196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2082–2085.
- [5] a) T. Shimizu, M. Kogiso, M. Masuda, *Nature* **1996**, *383*, 487–488; b) S. L. James, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 2323–2324; c) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1323–1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1258–1261.
- [6] a) M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7457–7458; b) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647.
- [7] M. R. Ghadiri, J. R. Grana, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324–327.
- [8] M. Scherer, D. L. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1690–1694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1588–1592.

- [9] B. F. Abrahams, S. J. Egan, R. J. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3535–3536.
- [10] B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkotter, P. S. Stang, *Nature* **1999**, *398*, 796–799.
- [11] Beispiele für Koordinationspolymere mit Hohlräumen: a) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–793; b) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600–11601; c) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706; d) T. J. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1044–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 972–973; e) I. M. Müller, T. Röttgers, W. S. Sheldrick, *Chem. Commun.* **1998**, 823–824.
- [12] a) S. R. Batten, B. F. J. Hoskins, R. J. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5385–5386; b) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1990**, 1677–1678; c) B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1794–1796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1690–1692.
- [13] D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 217–219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 153–156.
- [14] a) M. C. Hong, W. P. Su, R. Cao, M. Fujita, J. X. Lu, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 427–431; b) M. C. Hong, Y. J. Zhao, W. P. Su, R. Cao, M. Fujita, Z. Y. Zhou, A. S. C. Chan, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Kristallstrukturanalyse: Die Intensitätsdaten wurden mit einem Bruker-CCD-Diffraktometer bei Raumtemperatur aufgenommen, Graphit-Monochromator, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Berechnungen wurden an einem HP-Computer mit der Version 5.10 des SHELXTL-PL-Pakets ausgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methoden verfeinert. Kristallstrukturdaten für **1** mit zwei Wassermolekülen pro Formeleinheit: farblose Nadel, $0.24 \times 0.18 \times 0.16 \text{ mm}$, $C_{90}H_{90}N_{31}O_{27}Ag_5S_{12}Cl_2$, $M_r = 3248.64$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 28.1019(20)$, $b = 16.8556(11)$, $c = 27.9278(21) \text{ \AA}$, $\beta = 117.9154(15)^\circ$, $V = 11\,689.3(25) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.846 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; $F(000) = 6472$; $\mu(\text{Mo}_K) = 1.493 \text{ mm}^{-1}$; 38967 Reflexe wurden aufgenommen, davon wurden 7252 mit $|F_o| \geq 2.0\sigma(|F_o|)$ als beobachtet eingestuft; $R_1 = 0.057$; $wR_2 = 0.184$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurde als „supplementary publication no. CCDC-139799“ 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).

Von Glucose zu Cyclooctan-Carboglucose: eine neue Klasse von Kohlenhydratmimetika

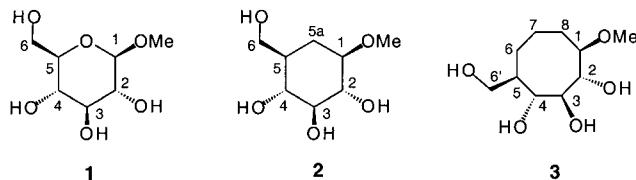
Wei Wang, Yongmin Zhang, Matthieu Sollogoub und Pierre Sinay*

Synthetische Kohlenhydrate sind als potentielle Therapeutika von zunehmend großer Bedeutung.^[1] Eine mögliche In-vivo-Hydrolyse derartiger Wirkstoffe durch Glycosidasen hat die Suche nach nicht hydrolysierbaren Oligosaccharidmimetika angeregt. Eine Möglichkeit bietet der Austausch des

[*] Prof. P. Sinay, Dr. W. Wang, Dr. Y. Zhang, Dr. M. Sollogoub
Ecole Normale Supérieure
Département de Chimie, UMR 8642
24 rue Lhomond, 75231 Paris, Cedex 05 (Frankreich)
Fax: (+33) 1-44323397
E-mail: pierre.sinay@ens.fr

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

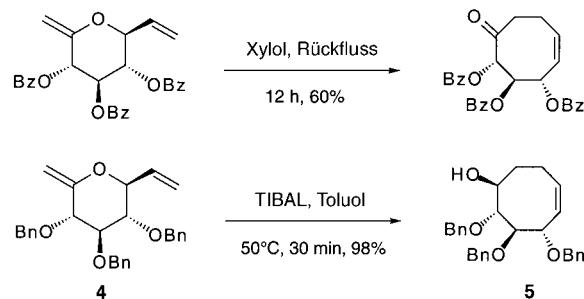
endocyclischen Sauerstoffatoms von Aldohexopyranosiden durch eine Methylengruppe. Die resultierenden 5a-Carba-zucker sind hydrolysesabil. Die chemische Synthese von 5a-Carbaaldohexopyranosiden ist weitgehend entwickelt.^[2] Eine interessante Alternative besteht in der Verwendung eines Cyclooctanrings als Gerüst für die OH-Gruppen des Kohlenhydrats. Der Ersatz des endocyclischen Sauerstoffatoms in Methyl- β -D-glucopyranosid **1** durch eine Methylengruppe führt so zum Cyclohexan-Kohlenhydratmimetikum **2** und der Austausch gegen drei Methylengruppen zum neuartigen Cyclooctan-Kohlenhydratmimetikum **3** (Schema 1).



Schema 1. Methyl- β -D-glucopyranosid **1** sowie die Cyclohexan- und Cyclooctan-Analoga **2** bzw. **3**.

Hintergrund dieses Konzeptes ist der, dass die unterschiedlichen (Gleichgewichts-) Konformere von Cyclooctanderivaten^[3] neue interessante Hydroxygruppen-Anordnungen bieten könnten, die sich von denen, die durch die klassische Pseudorotation^[4] bei pyranoiden Ringsystemen möglich sind, unterscheiden. Der Einbau dieser neuartigen carbocyclischen Zuckermimetika in Oligosaccharide ist von besonderem Interesse hinsichtlich möglicher biologischer Wirkungen (z.B. Glycosidase-Inhibierung); derartige Anwendungen sollten von der leichten Zugänglichkeit nichtklassischer Konformere profitieren.

Die thermisch oder durch Triisobutylaluminium (TIBAL) ausgelöste Claisen-Umlagerung von 2-Methylen-6-vinyltetrahydropyran, die unter Einschub einer C₂-Einheit Cyclooctanderivate liefert, wurde in eleganter Weise von Paquette et al.^[5] für die Synthese von Naturstoffen mit achtgliedrigen Ringen entwickelt. Kürzlich wurde diese Methode in Form einer thermischen^[6] und einer Al^{III}-katalysierten Reaktion^[7] auch auf Kohlenhydrate angewendet (Schema 2).



Schema 2. Thermische oder TIBAL-katalysierte Claisen-Umlagerung ungesättigter Monosacchariderivate. Bn = PhCH₂; Bz = PhCO.

Wie in Schema 3 gezeigt, wurde das Cyclooctanollderivat **6**, das Enantiomer des Cyclooctanols **5**, problemlos durch eine TIBAL-katalysierte sigmatrope Umlagerung des Glucosederivats **12** in 96 % Ausbeute erhalten, das seinerseits ausgehend von Methyl- α -D-glucopyranosid über eine achtstufige Synthesesequenz leicht zugänglich war.