

Der Einfluss der Kettenlänge auf die Dimerisierung von Oligomeren wurde anhand der Beispiele **3a–d** (Schema 1) durch Cyclovoltammetrie und In-situ-EPR-UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie untersucht. Während **3a^{•+}** im Gleichgewicht mit dem σ -Dimer steht, wird für **3b^{•+}** nur eine sehr schwach ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung beobachtet. In **3c** und **3d** werden die Ladungen aufgrund der ausgedehnten π -Konjugation gut stabilisiert, sodass keine Dimerisierung stattfindet. Bei zunehmender Ausdehnung des π -Systems in der hier untersuchten homologen Reihe wird die Dimerisierung unterdrückt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Dimerisierung in leitfähigen organischen Polymeren kein allgemein notwendiger Mechanismus zur Stabilisierung von Radikationen sein muss.

Experimentelles

Synthese von **3d** ($n=6$): Eine Lösung von **1** (50 mg, 0.04 mmol) und **2** ($n=2$) (137 mg, 0.09 mmol) in Toluol (20 mL) wird unter Stickstoffspülung 48 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird reines DDO (20 g, 0.09 mmol) zugefügt und die erhaltene Lösung 30 min gerührt. Danach wird die Lösung über eine kurze Silicagelsäule filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird chromatographisch über Silicagel (Elutionsmittel Hexan/Toluol 5:1) getrennt. Man erhält **3d** ($n=6$) als intensiv violette Pulver (114 mg, 67%). ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.9, 1.4, 1.8, 2.7, 6.1, 6.6, 7.4 ppm; ¹³C-NMR: δ = 14.1, 19.7, 22.7, 24.5, 27.1, 29.4, 30.1, 31.9, 32.8, 35.7, 37.1, 37.4, 124–142 ppm (Aren-C); LD-MS: m/z 4250 [M^+].

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einer Platindrahtelektrode gemessen, wobei eine Ag/AgCl-Elektrode als Bezugs- und ein Platindraht als Gegenelektrode dienten. Die Messungen wurden in einer Handschuhbox (O₂- und H₂O-Gehalt < 1 ppm) mit einem PAR-270-System (Princeton Applied Research) durchgeführt. Als innerer Standard wurde das Fc/Fc⁺-Redoxsystem eingesetzt ($E_{1/2}(\text{Fc/Fc}^+) = 0.44$ V gegen Ag/AgCl). Die Scan-Geschwindigkeit betrug 200 mV s⁻¹.

Für sämtliche spektroelektrochemischen Untersuchungen wurde eine laminierte Platinnetzelektrode eingesetzt. Cyclovoltammogramme und EPR- sowie UV/Vis/NIR-Messungen wurden simultan aufgenommen.^[12] Die Messungen wurden in *o*-Dichlorbenzol (Aldrich, in Ar über CaH₂ zweimal destilliert) mit 0.1 M Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (TBABF₄; Fluka, bei 70 °C 24 h im Vakuum getrocknet) als Leitsalz durchgeführt. Die Scan-Geschwindigkeit betrug 10 mV s⁻¹. Als Pseudoreferenzlektrode wurde ein Silberdraht, als Gegenelektrode ein Platindraht eingesetzt. Die EPR-Spektren wurden mit einem X-Band-EPR-Spektrometer (300D, Bruker, Karlsruhe), die UV/Vis/NIR-Spektren mit einem Diodenarray-UV/Vis/NIR-Spektrometer (TIDAS, J&M, Aalen) aufgenommen. Für die elektrochemischen Messungen wurde ein PG-284-Potentiostat/Galvanostat (HEKA, Lambrecht) eingesetzt.

Eingegangen am 9. November 2001
Überarbeitete Fassung am 1. März 2002 [Z18195]

- [1] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574.
- [2] A. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581.
- [3] A. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- [4] *Electronic Materials: The Oligomeric Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [5] J. F. Penneau, L. L. Miller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 986.
- [6] P. Hübner, J. Heinze, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, *102*, 1506, zit. Lit.
- [7] A. Merz, J. Kronberger, L. Dunsch, A. Neudeck, A. Petr, L. Parkanyi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1442.
- [8] P. Tschuncky, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, G. Koßmehl, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *433*, 223.

- [9] a) Y. Yu, E. Gunic, B. Zinger, L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1013; b) Y. Harima, H. Tang, L. Zhu, K. Yamashita, J. Ohsita, A. Kunai, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *472*, 157; c) H. Nakanishi, N. Sumi, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, K. Komaguchi, M. Shiotani, N. Ohta, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 413.
- [10] A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 363.
- [11] J. A. E. van Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 638.
- [12] a) A. Neudeck, A. Petr, L. Dunsch, *Synth. Met.* **1999**, *107*, 143; b) P. Rapt, L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 287.
- [13] B. Schlicke, J. Frahn, A. D. Schlüter, *Synth. Met.* **1996**, *83*, 173.
- [14] W. D. Neudroff, N. Schulte, D. Lentz, A. D. Schlüter, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3115.
- [15] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1991**, *48*, 379; siehe auch: P. Bäuerle, Vortrag auf dem 10th International Symposium on Novel Aromatic Compounds 2001, San Diego, **2001**.
- [16] R. Biehl, K. Hinricks, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga, K. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4278.
- [17] a) E. F. Fabrizio, A. Payne, N. E. Westlund, A. J. Bard, P. P. Magnus, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1961; b) J. D. Debad, J. C. Morris, V. Lynch, P. Magnus, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2374; c) J. D. Debad, J. C. Morris, P. Magnus, A. J. Bard, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 530.
- [18] F. Gerson, J. H. Hammons in *Nonbenzenoid Aromatics* (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**, S. 81.
- [19] J. A. E. H. van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Comil, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509.

Synthese und stereoselektive Selbstorganisation von zwei- und dreisträngigen Helicaten**

Arne Lützen,* Marko Hapke, Jens Griep-Raming, Detlev Haase und Wolfgang Saak

Das Gebiet der supramolekularen Aggregate, die durch Selbstorganisation von Metallkoordinationsverbindungen gebildet werden, hat sich im letzten Jahrzehnt enorm entwickelt.^[1–3] Es wurden auch chirale Liganden-Einheiten eingesetzt,^[2f,g, 4–11] von denen allerdings nur einige wenige über zusätzliche nach innen gerichtete funktionelle Gruppen verfügen.^[10a,c, 11] Aus diesem Grund war es unser Ziel, einen zweiarmigen chelatisierenden Liganden zu entwerfen und zu

[*] Dr. A. Lützen, Dipl.-Chem. M. Hapke, Dr. J. Griep-Raming, Dipl.-Ing. D. Haase, Dipl.-Chem. W. Saak
Universität Oldenburg
Fachbereich Chemie
Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3329
E-mail: arne.luetzen@uni-oldenburg.de

[**] Wir danken Prof. Dr. P. Köll für die exzellenten Arbeitsbedingungen und Prof. Dr. J. O. Metzger für die Möglichkeit, die ESI-MS-Experimente durchzuführen. Für die finanzielle Unterstützung sind wir der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie zu Dank verpflichtet. M.H. dankt dem Land Niedersachsen für ein Graduiertenstipendium.

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

synthetisieren, der durch ein chirales zentrales Fragment mit zusätzlichen funktionellen Gruppen zusammengehalten wird.

Beim Synthesedesign nutzen wir generell zunächst Kraftfeld- oder semiempirische Rechenmethoden, um die Realisierbarkeit unserer anvisierten Metall-Ligand-Komplexe zu untersuchen, bevor wir mit der Synthese selbst beginnen.^[12] Dieser Strategie folgend haben wir den Liganden **1** entworfen, der durch die Koordination geeigneter Metallionen die in Abbildung 1 dargestellten zweikernigen Komplexe bilden sollte. Die Synthese erfolgte gemäß Schema 1. 5-Ethynyl-2,2'-bipyridin **4** wurde ausgehend von 2-Brompyridin **2** durch Umsetzung mit 2-Chlor-5-trimethylsilylethynylpyridin^[13] unter modifizierten Negishi-Kreuzkupplungsbedingungen^[14] und anschließende Abspaltung der Silylgruppe mittels Kaliumfluorid in 81 % Gesamtausbeute hergestellt.^[15]

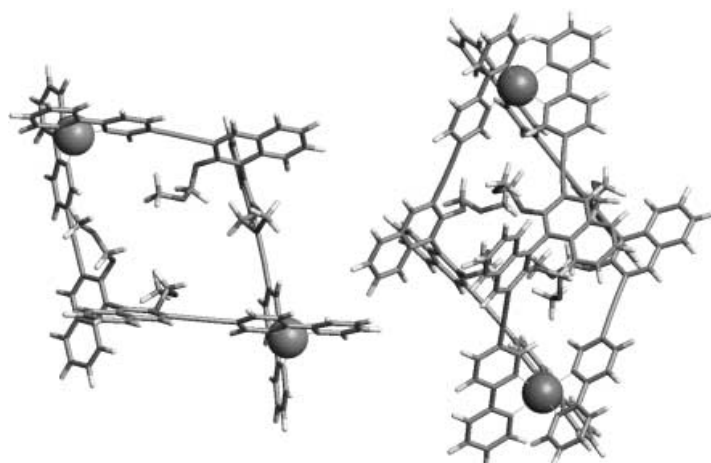
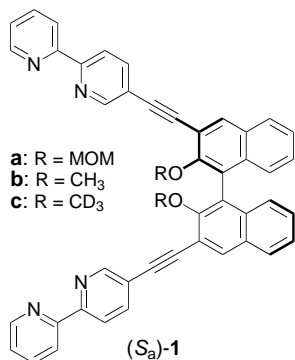
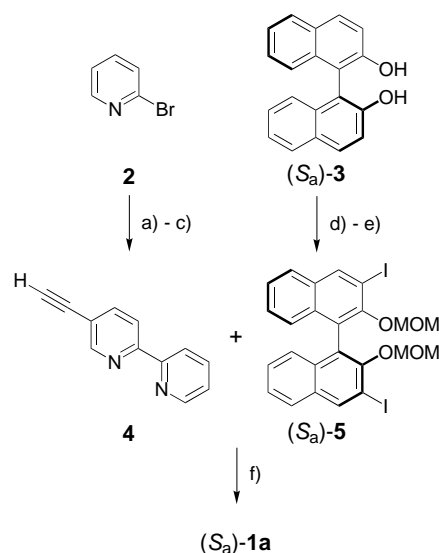


Abbildung 1. Energieminimierte Strukturen (PM3-TM-Rechnungen) der Komplexe [Cu₂((S_a)-**1a**)₂]²⁺ (links) und [Zn₂((S_a)-**1a**)₃]⁴⁺ (rechts); nur jeweils einer der drei möglichen stereoisomeren Komplexe ist gezeigt.

Enantiomerenreines (S_a)- und (R_a)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL) **3** wurde durch Clathratbildung von racemischem BINOL mit *N*-Benzylcinchonidiniumchlorid gewonnen.^[16] Nach Schützen der Hydroxyfunktionen als Methoxymethyl(MOM)-Ether lieferte die anschließende doppelte Iodierung in den *ortho*-Positionen die diiodierten BINOL-Derivate **5**.^[17] Eine abschließende Sonogashira-Kupplung der Bausteine **4** und **5** mit Et₃N, CuI, [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃ und dppf ergab dann **1a** in der guten Ausbeute von 78%.^[18]

Die Zugabe von frisch hergestelltem und sorgfältig getrocknetem [Cu(CH₃CN)₄]BF₄, [Ag(CH₃CN)₂]BF₄ oder Zn(BF₄)₂ sowie kommerziell erhältlichem, hydratisiertem Zn(ClO₄)₂·6H₂O oder FeSO₄·7H₂O zu Lösungen von (S_a)-**1a** oder (R_a)-**1a** in Dichlormethan/Acetonitril ergab fast umgehende Farb-



Schema 1. Synthese von (S_a)-**1a**. a) *t*BuLi, THF, −78 °C, dann ZnCl₂, −78 °C → RT, 2 h; b) 2-Chlor-5-trimethylsilylethynylpyridin, [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃, *t*Bu₃P, THF, 83 %; c) KF, MeOH, 97 %; d) NaH, DMF, MOMCl, 80 %; e) *n*BuLi, TMEDA, RT, 6.5 h, I₂, −78 °C, 65 %; f) Et₃N, CuI, [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃, dppf, 50 °C, 78 %. dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone; TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin; dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen.

änderungen von nahezu farblos zu intensiv rotbraun im Falle des Kupfer(II)- und des Eisen(II)-Salzes bzw. zu leicht gelb im Fall des Silber(II)- und des Zink(II)-Salzes – deutliche Hinweise auf die Bildung von Metallkomplexen. Dies wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Experimente in deuterierten Lösungsmitteln bestätigt, bei denen wir signifikante Signalverschiebungen in den Spektren beobachteten.^[19]

Besonders im Falle des Silber- und des Zinkkomplexes, die in Abbildung 2 gezeigt sind, waren die Signale sehr scharf und deuten daher eher auf die Bildung der gewünschten diskreten zweikernigen Metallkomplexe hin als auf die Bildung von undefinierten oligomeren Spezies. Darüber hinaus zeigen die Spektren, dass die Zink- und Eisenkomplexe, wie erwartet, eine andere Struktur aufweisen als die einander sehr ähnlichen Silber- und Kupferkomplexe. Dies spiegelt den Wechsel von einer tetraedrischen Koordination des Metallions durch zwei Liganden, wie sie im letztgenannten Fall auftritt, zu einer oktaedrischen Koordination der Zink- und Eisenionen durch drei Liganden wider.

Zusätzlich offenbaren die Spektren, die für die Komplexe beider Enantiomere, (R_a)-**1a** und (S_a)-**1a**, identisch sind, aber auch, dass die C₂-Symmetrie des Liganden in den Bis- und Tris(bipyridin)-Komplexen in allen Fällen erhalten geblieben ist. Folglich kann die Bildung von zweikernigen Spezies mit unterschiedlich konfigurierten Metallzentren definitiv ausgeschlossen werden; in diesem Fall hätten die Spektren komplizierter sein müssen, da der Ligand seine Symmetrie verlieren würde.^[20] Allein anhand der Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren kann so die Zahl der möglicherweise in Lösung vorhandenen Diastereomere auf die beiden D₂-symmetrischen Stereoisomere mit entweder *Λ,Λ*- oder *Δ,Δ*-konfigurierten Metallzentren eingengt werden. Im Grunde legen die Spektren sogar den Schluss nahe, dass nur ein

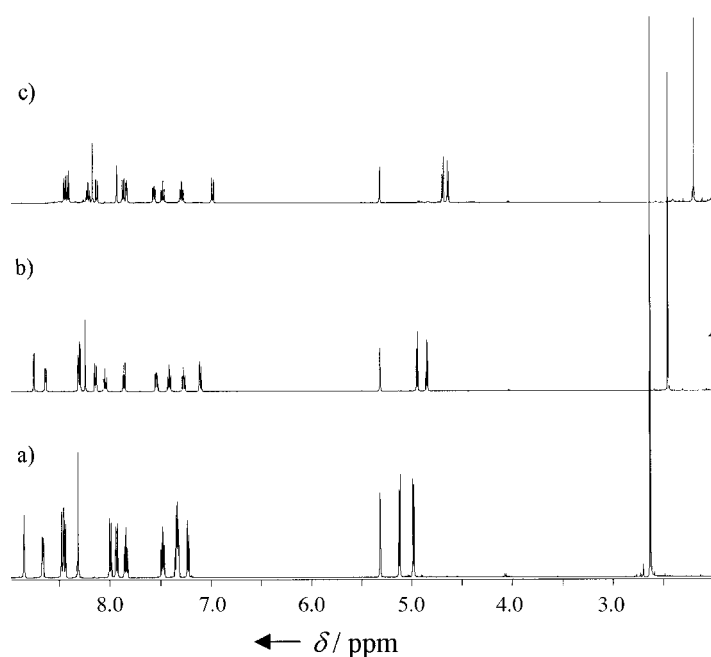


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektren (500.1 MHz, 300 K, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$) von a) $(S_a)\text{-1a}$, b) $(S_a)\text{-1a}$ + 1 Äquiv. $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ und c) 3 Äquiv. $(S_a)\text{-1a}$ + 2 Äquiv. $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.

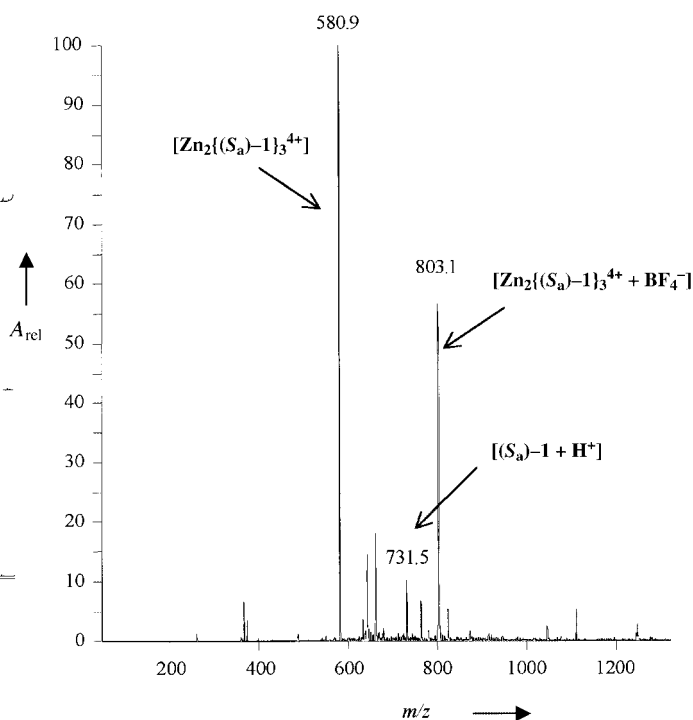


Abbildung 3. Positiv-Ionen-ESI-MS von $[\text{Zn}_2\{(S_a)\text{-1a}\}_3]^{4+} \cdot 4 \text{BF}_4^-$.

einziges Diastereomer vorhanden ist, da es unwahrscheinlich ist, dass alle Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne beider Diastereomere isochron sind.

Die Zusammensetzungen der Komplexe konnten mittels ESI-Massenspektrometrie aufgeklärt werden, wobei wir lediglich Signale mit dem erwarteten Isotopenmuster erhielten, die von den gewünschten zweikernigen Komplexen oder deren Fragmentierungsprodukten herrührten, wie in Abbildung 3 für das Beispiel des Zinkkomplexes gezeigt ist.^[21]

Da die Analyse der NMR-Spektren auch darauf hindeutet, dass bei den Kupfer(i)- und Eisen(ii)-Komplexen ein auf der NMR-Zeitskala schneller Ligandenaustausch auftritt, während dies bei den Silber(i)- und Zink(ii)-Komplexen nicht der Fall ist, führten wir weitere ESI-MS-Experimente durch, um das Ligandenaustauschverhalten zu untersuchen. Dazu stellten wir zunächst die racemischen Bis(bipyridine) **1b** und **1c** her, bei denen die MOM-Gruppen von **1a** durch Methyl- (**1b**) oder deuterierte Methylgruppen (**1c**) substituiert sind. Durch Mischen der vorgefertigten Komplexe von **1b** und **1c** konnten wir unsere Annahme tatsächlich bestätigen, da wir einen durch das Auftreten des gemischten $[\text{Cu}_2(\text{1b})(\text{1c})]^{2+}$ -Komplexes nachgewiesenen, nahezu sofortigen Austausch im Falle des Kupfer(i)-Komplexes, aber keinen Ligandenaustausch im Falle des Silber(i)- und des Zink(ii)-Komplexes beobachten konnten.^[22]

Unglücklicherweise erlaubten uns CD-spektroskopische Messungen keine definitive Bestimmung der Konfiguration der neu gebildeten chiralen Metallzentren, da der hierfür wichtigste Bereich der Spektren^[4, 5] von ca. 320–350 nm von Signalen des BINOL-Teils von **1a** oder von dessen Komplexen dominiert wird. Auch sel-1D-NOESY-NMR-Experimente halfen nicht, die Konfiguration aufzuklären, vermutlich weil die Molekülmassen der Metallkomplexe in einem Be-

reich liegen, für den ohnehin keine NOE-Kontakte beobachtet werden können. Aus diesem Grund führten wir sel-1D-ROESY-NMR-Experimente mit dem $[\text{Ag}_2\{(S_a)\text{-1a}\}_2]^{2+}$ - und dem $[\text{Zn}_2\{(S_a)\text{-1a}\}_3]^{4+}$ -Komplex durch. Diese ergaben erste Hinweise darauf, dass die stereogenen Metallionenzentren in diesen Fällen Δ -konfiguriert sind, da ROE-Kontakte zwischen den Bipyridin- und BINOL-Fragmenten des Liganden beobachtet werden konnten, die uns die relative Orientierung dieser beiden Fragmente und damit die Konfiguration der neu gebildeten tetraedrischen bzw. oktaedrischen Metallkoordinationsverbindungen offenbarten.^[22]

Weil ROESY-Experimente jedoch generell anfälliger für das Auftreten missverständlicher Artefakte wie COSY- und TOCSY-Signale sind und die ROE-Signale – wie auf Grund des relativ großen minimalen Abstands zwischen den beiden Fragmenten von günstigstenfalls ca. 4.5 Å erwartet – nur sehr klein waren, wollten wir diese Zuordnung weiter untermauern. Dies gelang uns schließlich, nachdem wir Kristalle von $[\text{Zn}_2\{(S_a)\text{-1a}\}_3](\text{BF}_4)_4$ aus einem THF/*n*-Hexan/Acetonitril-Gemisch erhalten hatten und eine Röntgenstrukturanalyse^[23] durchführen konnten (Abbildung 4). Diese ergab eindeutig, dass sich der diskrete zweikernige Komplex gebildet hat und eine Struktur einnimmt, in der die beiden oktaedrisch koordinierten Metallzentren Δ -konfiguriert sind, sodass sich ein insgesamt D_3 -symmetrisches *P*-konfiguriertes dreisträngiges Helicat ergibt.

All diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die Konfiguration der neu gebildeten stereogenen Metallzentren vollständig von der Konfiguration der BINOL-Einheit kontrolliert wird. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, dass wir bei der NMR-Untersuchung von Metallkomplexen von racemischem **1a** lediglich Spektren erhielten, die praktisch identisch mit denen der Komplexe aus den reinen

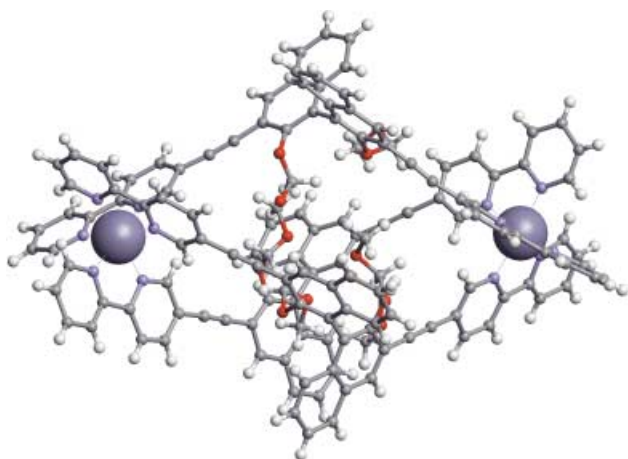


Abbildung 4. Struktur von (Δ,Δ) - $[\text{Zn}_2((S_a)\text{-1a})_3]^{4+}$ im Kristall (Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt).

Enantiomeren von **1a** waren. Das weist darauf hin, dass jeder Ligand lediglich homoleptische, diastereomerenreine Komplexe bildet.^[22] Diese haben wohldefinierte chirale Hohlräume mit internen Funktionalitäten, deren Nutzbarkeit für die molekulare Erkennung wir derzeit untersuchen.

Experimentelles

1a: Schmp. 213 °C; $(S_a)\text{-1a}$: $[\alpha]_D^{20} = +333^\circ$ ($c = 1.01$, THF); $(R_a)\text{-1a}$: $[\alpha]_D^{20} = -327^\circ$ ($c = 0.99$, THF); ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten finden sich in den Hintergrundinformationen. MS (CI, Isobutan): $m/z = 731.9$ (100 %). UV/Vis: λ_{max} (ϵ) = 242 nm (65 500), 332 nm (79 000). C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$: C 78.89, H 4.69, N 7.67; gef.: C 78.83, H 4.68, N 7.46 ($(S_a)\text{-1a}$); C 78.23, H 4.65, N 7.66 ($(R_a)\text{-1a}$).

(Δ,Δ) - $[\text{Ag}_2((S_a)\text{-1a})_2](\text{BF}_4)_2$: Schmp. 160–163 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +269^\circ$ ($c = 0.9$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 3/1); ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten finden sich in den Hintergrundinformationen. MS (ESI): m/z (%) = 839.4 ($[\text{Ag}_2(\text{1a})_2]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{1a})]^+$, 1:2-Verhältnis, 100), 731.5 ($[\text{1a}+\text{H}]^+$, 35), 1764.3 ($[\text{Ag}_2(\text{1a})_2]^{2+} + \text{BF}_4^-$, 3); C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_8\text{O}_8\text{Ag}_2$: C 62.29, H 3.70, N 6.05; gef.: C 62.04, H 3.96, N 6.06.

(Δ,Δ) - $[\text{Zn}_2((S_a)\text{-1a})_3](\text{BF}_4)_4$: Schmp. >300 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -1373^\circ$ ($c = 0.70$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 3:1); ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten finden sich in den Hintergrundinformationen. MS (ESI): m/z (%) = 580.9 ($[\text{Zn}_2(\text{1a})_3]^{4+}$, 100), 803.1 ($[\text{Zn}_2(\text{1a})_3]^{4+} + \text{BF}_4^-$, 55), 731.5 ($[\text{1a}+\text{H}]^+$, 10); C,H,N-Analyse (mit dem Perchloratkomplex $[\text{Zn}_2((S_a)\text{-1a})_3](\text{ClO}_4)_4$ durchgeführt): ber. für $\text{C}_{144}\text{H}_{102}\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{O}_{28}\text{Zn}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 61.92, H 3.97, N 6.02; gef.: C 61.87, H 3.88, N 6.04.

Eingegangen am 28. Januar 2002 [Z18603]

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 139–190; b) A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1995**, S. 177–201; c) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**, S. 463–571.
- [2] Übersichtsartikel über Helicate: a) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013–10059; b) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062; c) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281–287; d) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200; e) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; f) A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 811–825; g) U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312–333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 302–322; h) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3485–3489; i) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497.
- [3] Übersichtsartikel über andere supramolekulare Aggregate, die durch Selbstorganisation von Metallkoordinationsverbindungen entstehen: a) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1471–1482; b) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425; c) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289–299; d) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; e) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483–3537; f) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509–518; g) B. D. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2098; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043.
- [4] Einige kürzlich erschienene Arbeiten der Gruppe um von Zelewsky, die nicht durch Lit. [2f] oder [2g] abgedeckt sind: a) O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3129–3133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2945–2948; b) O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, G. Bernardinelli, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3575–3585; c) O. Mamula, F. J. Monlien, A. Porquet, G. Hopfgartner, A. E. Merbach, A. von Zelewsky, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 533–539; d) T. Bark, M. Dügge, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2924–2927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2848–2851.
- [5] a) E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489–490; b) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, T. Kulke, *Chem. Commun.* **1997**, 2043–2044; c) E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 633–646; d) E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 1091–1102; e) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Commun.* **1998**, 2659–2660; f) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1862–1873; g) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem. Commun.* **1999**, 195–196; h) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 945–959.
- [6] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843–1852.
- [7] G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4486–4492.
- [8] A. L. Airey, G. F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1588–1597.
- [9] a) C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1830–1833; b) R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, F. Cozzi, C. R. Woods, J. S. Siegel, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 173–180.
- [10] a) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996–998; b) M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 973–977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 928–932; c) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977–981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 932–935.
- [11] E. J. Corey, C. L. Cywin, M. C. Noe, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 69–72.
- [12] Molecular-Modeling-Studien wurden mit dem PC-Programmpaket Spartan Pro von Wavefunction durchgeführt.
- [13] 2-Chlor-5-trimethylsilylthiopyridin wurde hergestellt nach: P. N. W. Baxter, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1257–1272.
- [14] A. Lützen, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.*, im Druck.
- [15] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491–1500.
- [16] Q.-S. Hu, D. Vitharana, L. Pu, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2123–2126.
- [17] Doppelt funktionalisierte BINOL-Komponenten wurden bereits von Diederich und Mitarbeitern beschrieben: A. Bähr, A. S. Droz, M. Püntner, U. Neidlein, S. Anderson, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1931–1963.
- [18] Der Gebrauch anderer Phosphanliganden in der Sonogashira-Kupplung ergab lediglich unbefriedigende Ausbeuten.
- [19] NMR-Experimente wurden mit einem Avance-500-Spektrometer von Bruker bei 300 K durchgeführt. Zuordnungen wurden anhand von ^1H -, ^{13}C -, H,H-COSY-, HMQC- und HMBC-Experimenten vorgenommen (17 mm Startkonzentration von **1a**).
- [20] Dieses Diastereomer kann am besten als eine Art *meso*-Form angesehen werden. Allerdings ist dies nicht ganz korrekt, da der Komplex auf Grund der axialen Chiralität des BINOLs immer noch

- chiral ist. Tatsächlich ist dieser Komplex sogar weniger symmetrisch (C_2) als die anderen zwei D_2 -symmetrischen, helicalen Diastereomere.
- [21] ESI-MS-Spektren von 5×10^{-4} mM Lösungen von **1a**, **1b** und **1c** in Dichlormethan/Acetonitril wurden mit einem LCQ-Gerät von Thermo-Finnigan aufgenommen.
- [22] Siehe Hintergrundinformationen für weitere Details.
- [23] Kristallstrukturanalyse von (Δ, Δ) - $[\text{Zn}_2\{(\text{S}_\text{a})\text{-1a}\}_3](\text{BF}_4)_4 \cdot 2.5 \text{ THF} \cdot 5 \text{ CH}_3\text{CN}$: STOE-IPDS-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung), $T = 193 \text{ K}$. Kristallabmessungen $0.25 \times 0.24 \times 0.17 \text{ mm}^3$, $\text{C}_{164}\text{H}_{137}\text{B}_4\text{F}_{16}\text{N}_{17}\text{O}_{14.5}\text{Zn}_2$; $M_r = 3055.89$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 28.3103(10)$, $b = 33.0824(15)$, $c = 35.7949(14) \text{ \AA}$, $V = 33525(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.211 \text{ mg cm}^{-3}$, $F(000) = 12640$, $\theta_{\text{max}} = 22.47^\circ$, $-30 < h < 30$; $-35 < k < 35$; $-38 < l < 38$, 180 110 gemessene Reflexe, 43 248 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.2759$). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in berechneten Lagen eingegeben. 11 548 Reflexe $I > 2\sigma(I)$ und 1776 verfeinerte Parameter, $\text{GOF}(F^2) = 0.786$, endgültige R -Werte: $R_1 = 0.1067$, $wR_2 = 0.2483$, Flack-Parameter $x = 0.01(2)$, max./min. Restelektronendichte $0.980 / -0.539 \text{ e \AA}^{-3}$. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-97^[24]) gelöst und gegen F^2 verfeinert. CCDC-178150 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXS-98, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.

Orbitalwechselwirkungen in starken und schwachen Wasserstoffbrücken sind essentiell für die DNA-Replikation**

Célia Fonseca Guerra und F. Matthias Bickelhaupt*

Professor Friedrich Bickelhaupt zum 70. Geburtstag gewidmet

Nicht Watson-Crick-Wasserstoffbrücken, sondern hauptsächlich sterische Effekte, d.h. die Form der DNA-Basen, sind für die hohe Präzision bei DNA-Replikationen verantwortlich. Zu diesem Schluss kamen Kool et al.^[1] nach der Durchführung einer Reihe eleganter Experimente. Sie zeigten unter anderem, dass 2,4-Difluortoluol (F), ein Isoster von Thymin (T), in einem Templatstrang die DNA-Polymerase-katalysierte Insertion von Desoxyadenosintriphosphat (dATP) kodiert und Adenin (A) die Insertion des Desoxynucleosidtriphosphats von 2,4-Difluortoluol (dFTP). Die Insertionen erfolgen trotz der üblicherweise angenommenen Apolarität von F und dessen fehlender Möglichkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden.

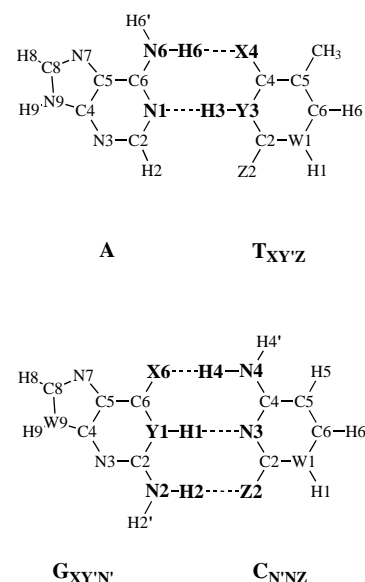
[*] Dr. F. M. Bickelhaupt, Dr. C. Fonseca Guerra
Abteilung Theoretische Chemie
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31) 20-444-7629
E-mail: bickel@chem.vu.nl

[**] Wir danken der Stiftung Nationale Computerfaciliteiten (NCF) der Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) für finanzielle Unterstützung. C.F.G. dankt der National Research School Combination-Catalysis (NRSCC) für ein Stipendium.

Die obige Schlussfolgerung hat zu einer kontroversen Diskussion mit experimentellen^[1, 2] und theoretischen^[3] Argumenten für und wider das Standardmodell geführt,^[4] in dem Watson-Crick-Wasserstoffbrücken bei der DNA-Replikation eine Schlüsselrolle spielen. Insbesondere Evans und Seddon^[3a] wiesen darauf hin, dass 2,4-Difluortoluol nach Ab-initio-Rechnungen nicht apolar ist und daher als Wasserstoff-Donor und -Acceptor fungieren kann. Sie folgerten, dass Kools Experimente das Standardmodell bestätigen.

Hier tragen wir Argumente für ein drittes Modell vor, in dem sowohl sterische Effekte als auch Wasserstoffbrücken essentiell sind und beide zum Erreichen einer hohen Präzision bei der DNA-Replikation zusammenwirken. Wichtige Punkte werden hierbei sein, dass die Nettobindungsstärke nicht zur Charakterisierung einer Wasserstoffbrücke ausreicht und dass das Verstehen und Vorhersagen ihrer Rolle sowie ihres Verhaltens die Kenntnis der unterschiedlichen Komponenten ihres Bindungsmechanismus voraussetzt. Insbesondere scheinen kovalente Kräfte (d.h. Ladungstransfer oder Donor-Acceptor-Orbitalwechselwirkungen) nicht nur einen entscheidenden Beitrag zur Stabilität von natürlichen Basenpaaren zu liefern,^[5a, b] sondern auch zur Stabilität von Paaren wie AF, die durch schwache Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden.

Unsere Resultate beruhen auf einer gründlichen Analyse von AT- und GC-Watson-Crick-Paaren (G = Guanin, C = Cytosin) sowie deren Mimetika, bei denen C=O- und N-H-Bindungen durch C-F und C-H ersetzt wurden (siehe Schema 1). Hierzu wurden Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen auf dem BP86/TZ2P-Niveau mit dem ADF-Programm durchgeführt.^[6] Wir weisen darauf hin, dass die Kohn-Sham-DFT trotz ihres Unabhängiges-Teilchen- oder Molekülorbital(MO)-Modell-Charakters prinzipiell exakte und in der Praxis mit den zur Verfügung stehenden Funktionalen ziemlich genaue Energiewerte ergibt, die die



Schema 1. Modellsysteme dieser Arbeit: AT- und GC-Watson-Crick-Basenpaare und deren Mimetika, in denen C=O- und N-H-Bindungen in T, G und C durch C-F- und C-H-Bindungen ersetzt wurden. A = Adenin, T = Thymin, G = Guanin, C = Cytosin; X, Z = Sauerstoff, Fluor, Wasserstoff; W, Y = Stickstoff, Kohlenstoff.