

Demnach wird die Gelfaser durch eine günstige Anordnung des Grundgerüsts zusammengehalten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen (oder hydrophobe Wechselwirkungen) stabilisiert wird. Dieses zufällige Zusammentreffen von Strukturmerkmalen erklärt die Fähigkeit von Acylcysteinen, bei bemerkenswert niedrigen Konzentrationen zu gelieren.

Abbildung 2 zeigt, wie zwei benachbarte Stränge durch kooperative Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxywasserstoffatomen und Amidsauerstoffatomen zusam-

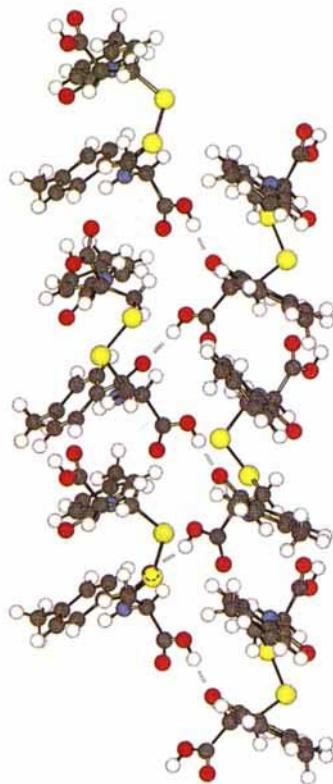


Abb. 2. Struktur zweier DTC-Stränge im Kristall, die durch kooperative Wasserstoffbrückenbindung zwischen Carboxywasserstoffatomen und Amid-CO-Gruppen (gestrichelte Linien) zusammengehalten werden. Die die Struktur stabilisierenden O/O-Abstände in Å (und O/H/O-Winkel in °) betragen 2.614 (172.4), 2.653 (159.0), 2.609 (157.6), 2.624 (172.4) und 2.614 (172.3).

mengehalten werden. Alle O/O-Abstände betragen etwa 2.6 Å. Die einzelnen Stränge fügen sich offenbar zu Multifilamentfasern zusammen, die – nach unserer Meinung – die Gelbildung von wäßrigen Lösungen hervorrufen<sup>[12]</sup>.

In Anbetracht der DNA-ähnlichen Struktur von DTC in Abbildung 1 stellt sich die Frage, ob Acylcystine, die anstelle der Toluoylgruppen Nucleinsäurebasen tragen, selbstreduzierende Eigenschaften haben<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 26. August 1994 [Z 7270]

**Stichworte:** Cystine · Gele · Selbstorganisation · Strukturaufklärung

- [1] Y. Osada, S. B. Ross-Murphy, *Sci. Am.* **1993**, Nr. 5, 82.
- [2] D. R. Eyre, *Science* **1980**, 207, 1315.
- [3] Y.-L. Yin, R. K. Prud'homme, F. Stanley in *Polyelectrolyte Gels* (Hrsg.: R. S. Harland, R. K. Prud'homme), American Chemical Society, Washington, **1992**, Kap. 6.
- [4] D. A. Gibbs, E. W. Merrill, K. A. Smith, E. A. Balazs, *Biopolymers* **1968**, 6, 777.
- [5] Y. Lin, B. Kachar, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5542.
- [6] K. Hanabusa, T. Miki, Y. Taguchi, T. Kogama, H. Shirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1382.
- [7] J.-H. Fuhrhop, S. Svenson, C. Boettcher, E. Rössler, H.-M. Vieth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4307.

- [8] G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Thériot, C. N. Moorefield, L. E. Rogers, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8458.
- [9] F. M. Menger, K. S. Venkatasubban, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3413.
- [10] C. G. L. Wolf, E. K. Rideal, *Biochem. J.* **1922**, 16, 548.
- [11] B. Panippan, *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 670.
- [12] Zu selbstorganisierten Fasern, die aus völlig anderen Verbindungen zusammengesetzt sind, vgl. J.-H. Fuhrhop, W. Helffrich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565; F. Giulieri, M.-P. Krafft, J. G. Riess, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1515; F. M. Menger, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5987.
- [13] Einkristall-Strukturdaten für  $C_{22}H_{24}N_2O_6S_2$ : monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $a = 11.853(2)$ ,  $b = 10.965(3)$ ,  $c = 17.641(4)$  Å,  $\beta = 95.45(2)^\circ$ ,  $V = 2282.5(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Von 3946 gemessenen Reflexen waren 3366 symmetrieeunabhängig, davon 2957 mit  $I > 4 \sigma(I)$ ;  $R = 0.0646$ . Die Bestimmung der Gitterparameter und die Messung der Intensitäten erfolgte mit einem Siemens-P4RA-Diffraktometer ( $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 2.472$ ,  $2\theta_{\max} = 109.0^\circ$ ). Die empirische Absorptionskorrektur und die Strukturlösung wurde mit SHELXS-86, die Strukturverfeinerung mit SHELXTL IRIS durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1 EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

## Synthese der ersten isomeren [2]Catenate durch Selbstorganisation an zwei unterschiedlichen Metall-Ionen\*\*

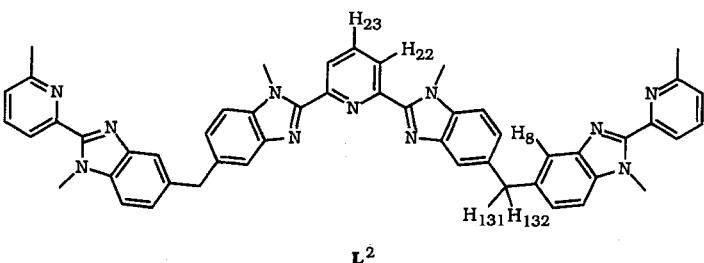
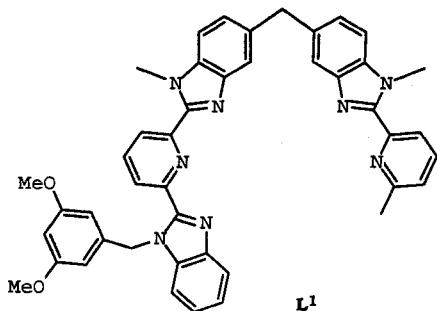
Claude Piguet\*, Gérald Bernardinelli, Alan F. Williams und Bernard Bocquet

Der gezielte Aufbau von Molekülstrukturen und -topologien ist ein Hauptanliegen der supramolekularen Chemie<sup>[1]</sup>, und die Selbstorganisation von maßgeschneiderten Liganden und Metall-Ionen ist vielfältig angewendet worden, um organisierte dreidimensionale Strukturen herzustellen<sup>[2–4]</sup>. Durch Komplexbildung oligo(mehrzähliger) Liganden an zwei oder mehreren Metall-Ionen sind doppelhelicale<sup>[2–5]</sup>, tripelhelicale<sup>[4, 6, 7]</sup>, toroidale<sup>[8]</sup> und zylinderförmige<sup>[9]</sup> homopolymeric nucleare Strukturen aufgebaut worden. Die vor kurzem entwickelten Segmentliganden, die sich aus verschiedenen, über geeignete Spacer<sup>[10]</sup> miteinander verknüpften Ligandeneinheiten zusammensetzen, eröffnen einen Zugang zu vorprogrammierten, heteropolymeric nuclearen Komplexen, in denen jedes Metall-Ion eine seinen stereochemischen „Vorlieben“ entsprechende Koordinationsstelle besetzt<sup>[11, 12]</sup>. So konnte kürzlich gezeigt werden, daß der Ligand  $L^1$ , der zwei- und dreizähnige Ligandeneinheiten enthält (Schema 1), mit einem Gemisch aus  $\text{Fe}^{II}$ - und  $\text{Ag}^{I}$ -Ionen zu dem selbstorganisierten heterodinuclearen, doppelhelicalen Komplex  $[\text{FeAg}(L^1)_2]^{3+}$  reagiert, in dem das  $\text{Fe}^{II}$ -Zentrum durch zwei dreizähnige Ligandeneinheiten pseudoooktaedrisch und das  $\text{Ag}^{I}$ -Ion pseudotetraedrisch durch die verbleibenden zweizähnigen Ligandeneinheiten koordiniert ist<sup>[11]</sup>.

Der Ligand 1,1'-Dimethyl-2,2'-bis(6-methylpyridin-2-yl)-5,5'-(pyridin-2,6-diylibis[(1-methyl-1*H*-benzimidazol-2,5-diylibenzylen)]bis[1*H*-benzimidazol]  $L^2$ <sup>[10]</sup>, eine logische Erweiterung des Liganden  $L^1$ , reagiert in Acetonitril mit  $\text{Fe}^{II}$ - und

[\*] Dr. C. Piguet, Dr. A. F. Williams, B. Bocquet  
Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée  
Université de Genève  
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)  
Telefax: Int. + 22/702-6069

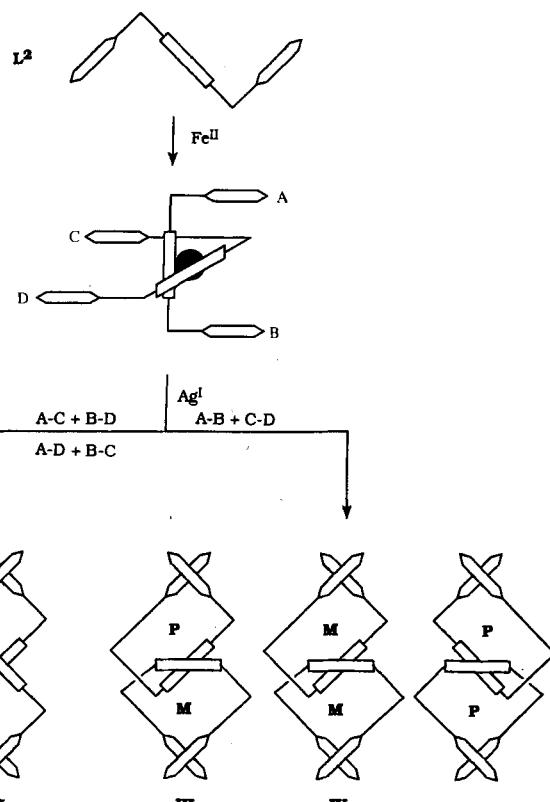
Dr. G. Bernardinelli  
Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Université de Genève  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Schweizer Nationalstiftung gefördert.



Schema 1. Struktur der Segmentliganden **L<sup>1</sup>** und **L<sup>2</sup>**.

$\text{Ag}^+$ -Ionen ähnlich wie **L<sup>1</sup>**: durch Selbstorganisation bildet sich der heterotrinucleare Komplex  $[\text{FeAg}_2(\text{L}^2)_2]^{4+}$ , in dem das  $\text{Fe}^{II}$ -Zentrum durch zwei dreizähnige Ligandeneinheiten pseudooktaedrisch und jedes  $\text{Ag}^+$ -Ion pseudotetraedrisch durch zwei zweizähnige Ligandeneinheiten koordiniert ist<sup>[11]</sup>. In Abhängigkeit davon, welche der zweizähnigen Ligandeneinheiten an die  $\text{Ag}^+$ -Ionen binden, könnten mehr als ein metallorganischer Makrocyclus<sup>[13]</sup> entstehen, wodurch Topologieisomere resultieren würden<sup>[14]</sup>. Sind die  $\text{Ag}^+$ -Ionen an zweizähnige Ligandeneinheiten von unterschiedlichen Strängen koordiniert ( $\text{A}-\text{D} + \text{B}-\text{C}$  oder  $\text{A}-\text{C} + \text{B}-\text{D}$ ; Schema 2), so sind doppelhelicale (**I**) oder Seite-an-Seite-Strukturen (**II**) zu erwarten; sind die  $\text{Ag}^+$ -Zentren an die beiden zweizähnigen Ligandeneinheiten desselben Strangs ( $\text{A}-\text{B} + \text{C}-\text{D}$ ) gebunden, so würde dies zu den [2]Catenaten **III** und **IV** führen. In den Strukturen **III** und **IV** ist jeder metallorganische Makrocyclus für sich helical und weist entweder P- oder M-Helicität auf<sup>[15]</sup>. Daraus resultieren zwei Isomere, die heterochirale,  $S_4$ -symmetrische *meso*-Form **III** und die homochiralen,  $D_2$ -symmetrischen Formen **IV**, die ein Enantiomerenpaar bilden (Schema 2).

Bei der Kristallisation von  $[\text{FeAg}_2(\text{L}^2)_2](\text{PF}_6)_4$  entstehen dunkelviolette Kristalle mit zwei Morphologien, hexagonale Prismen **A** und große Täfelchen **B**, die beide für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignet waren. Die Struktur von **A** im Kristall entspricht der Zusammensetzung  $[\text{FeAg}_2(\text{L}^2)_2](\text{PF}_6)_4(\text{CH}_3\text{OH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})$  und setzt sich aus dem Kation  $[\text{FeAg}_2(\text{L}^2)_2]^{4+}$ , vier nicht koordinierten  $\text{PF}_6^-$ -Ionen und Lösungsmittelmolekülen zusammen. Die Positionen der Anionen und Lösungsmittelmoleküle sind leicht fehlgeordnet (siehe *Experimentelles*), weisen aber darüber hinaus keine ungewöhnlichen Strukturmerkmale auf. Das Kation  $[\text{FeAg}_2(\text{L}^2)_2]^{4+}$  nimmt die [2]Catenat- und nicht die Helixstruktur ein. Es liegt auf einer kristallographischen  $C_2$ -Achse, die durch die drei Metall-Ionen verläuft. Das  $\text{Fe}^{II}$ -Ion wird durch die beiden dreizähnigen Ligandeneinheiten der beiden Ligandenstränge koordiniert, während jedes der  $\text{Ag}^+$ -Ionen pseudotetraedrisch durch zwei zweizähnige Ligandeneinheiten desselben Liganden gebunden ist. Auf diese Weise entstehen zwei helicale, ineinander verschlungene, metallorganische Makrocyclen unterschiedlicher Helicität



Schema 2. Selbstorganisation heterotrinuclearer, supramolekularer Komplexe von **L<sup>2</sup>** mit  $\text{Fe}^{II}$ - und  $\text{Ag}^+$ -Ionen. ◻ entspricht den zweizähnigen, □ den dreizähnigen Ligandeneinheiten. **I** ist eine helicale,  $D_2$ -symmetrische Struktur, **II** eine  $D_2$ -symmetrische Seite-an-Seite-Struktur, **III** ein  $S_4$ -symmetrisches (P,M)-[2]Catenat sowie **IV** die  $D_2$ -symmetrischen (M,M)- bzw. (P,P)-[2]Catenatstrukturen.

(Abb. 1 und 2) entsprechend der *meso*-(P,M)-Struktur **III**. Abbildung 1 zeigt ein ORTEP-Stereobild<sup>[16]</sup> des  $[\text{FeAg}_2(\text{L}^2)_2]^{4+}$ -Kations senkrecht zur  $C_2$ -Achse, und in Abbildung 2 (links) sieht man ein Computerbild<sup>[17]</sup> des Catenats, in dem die beiden Makrocyclen in unterschiedlichen Farben dargestellt sind. Die Intermetallabstände ( $\text{Ag}-\text{Fe}$  8.156(3), 8.082(3) Å) sind nur

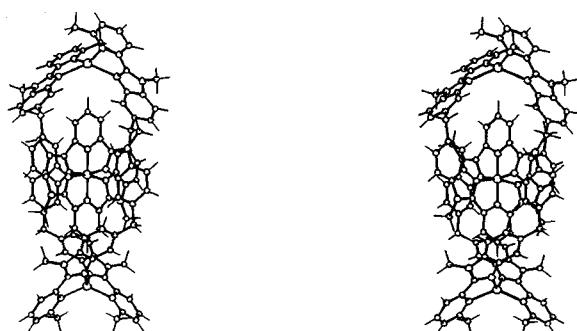


Abb. 1. ORTEP-Stereobild [16] senkrecht zur  $C_2$ -Achse des heterochiralen (P,M)-[2]Catenats  $[\text{FeAg}_2(\text{L}^2)_2]^{4+}$ .

geringfügig kürzer als die in tripelhelicalen Komplexen, die Liganden mit denselben Diphenylmethan-Spacern enthalten (8.876(3) Å für einen bis(dreizähnigen) Liganden<sup>[16]</sup> und 8.427(4) Å für einen bis(zweizähnigen) Liganden<sup>[18]</sup>). Dies läßt vermuten, daß die Spacer in **L<sup>2</sup>** keiner größeren Spannung unterworfen sind. Die meridional koordinierten dreizähnigen Ligandeneinheiten sind in etwa planar (siehe Tabelle 2) und wegen

der pseudooktaedrischen Koordination am Fe<sup>II</sup>-Zentrum senkrecht zueinander angeordnet (der Diederwinkel zwischen den Hauptebenen der aromatischen dreizähnigen Ligandeneinheiten beträgt 92.1(1) $^\circ$ ). Die Fe-N(py)-Bindungen sind geringfügig kürzer als die Fe-N(bzim)-Bindungen (py = Pyridin, bzim = Benzimidazol). Ihre Längen weichen nicht auffallend vom Mittelwert (1.918 Å) ab und ähneln denen in [Fe(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Ionen (L<sup>3</sup> = 2,6-Bis(1H-benzimidazol-2'-yl)pyridin)<sup>[19]</sup>.

Die durchschnittlichen Chelatwinkel (72.5°) der an die Ag<sup>I</sup>-Ionen koordinierten zweizähnigen Ligandeneinheiten sind klein, so daß die Koordinationspolyeder der Ag<sup>I</sup>-Zentren am besten als in Richtung D<sub>2d</sub>-Symmetrie verzerrte Tetraeder zu beschreiben sind<sup>[20]</sup>. Ein Abflachen der Struktur entlang der C<sub>2</sub>-Achse führt zu weiteren Verzerrungen, wie die großen N(py)-Ag-N(py)- und N(bzim)-Ag-N(bzim)-Winkel (Tabelle 1) sowie

Tabelle 1. Strukturdaten des meso-(P,M)-[2]Catenats [FeAg<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> III.

	Mittelwert	Minimum	Maximum
<i>Bindungslänge [Å]:</i>			
Fe-N(py)	1.89(1)	1.88(1)	1.90(1)
Fe-N(bzim)	1.932(6)	1.928(6)	1.935(8)
Ag-N(py)	2.287(8)	2.281(8)	2.293(9)
Ag-N(bzim)	2.337(7)	2.331(9)	2.342(7)
<i>Chelatwinkel [°]:</i>			
N(bzim)-Fe-N(py)	81.3(3)	81.3(3)	81.4(4)
N(bzim)-Ag-N(py)	72.1(3)	71.7(3)	72.5(3)
<i>Interligandwinkel [°]:</i>			
N(py)-Fe-N(py)	180	180	180
N(bzim)-Fe-N(py)	98.7(2)	98.6(2)	98.7(2)
N(py)-Ag-N(py)	139(3)	135.3(3)	143.8(3)
N(bzim)-Ag-N(bzim)	133.7(4)	133.3(3)	134.1(3)
N(py)-Ag-N(bzim)	125(1)	126.7(3)	124.1(3)

die Diederwinkel der gekreuzten Ebenen, die durch die beiden koordinierenden Stickstoffatome und das Ag<sup>I</sup>-Zentrum definiert sind, (81.3(3) $^\circ$  für Ligandenstrang a, 74.6(3) $^\circ$  für Strang b, idealer Tetraeder: 90°) beispielhaft zeigen. In Analogie zu den Fe-N-Bindungen sind die Ag-N(py)-Bindungen etwas kürzer als die Ag-N(bzim)-Bindungen, aber der Mittelwert (2.311 Å) ähnelt der Ag-N-Bindungslänge des pseudotetraedrischen Komplexes [Ag(tmbp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> sehr (2.321 Å; tmbp = 4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyridin)<sup>[21]</sup>. Die für die Bildung des metallorganischen Makrocyclus erforderliche Verdüllung des Liganden wird durch Rotation um die C<sub>arom</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>arom</sub>-Bindungen des Spacers erreicht, wodurch die mit den Methylenbrücken verbundenen aromatischen Benzimidazol-Ebenen nahezu senkrecht zueinander angeordnet werden (80.6(2) und 86.0(2) $^\circ$  für Ligandenstrang a bzw. b; Tabelle 2).

Die Strukturdaten der großen Täfelchen **B** ergeben ebenfalls das Kation [FeAg<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> und vier nichtkoordinierte PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen.

Tabelle 2. Ausgewählte Winkel zwischen den Ebenen aromatischer Ringe des Liganden L<sup>2</sup>.

Ring 1 [a]	Ring 2	Winkel Strang a	Strang b
pAg	bAg	18.0(3)	8.1(3)
bAg	bFe	80.6(2)	86.0(2)
bFe	pFe	8.2(3)	5.2(3)

[a] Die an die Fe- oder Ag-Zentren gebundenen Pyridin- und Benzimidazolringe werden mit p bzw. b abgekürzt. Als bAg wird somit der an das Ag-Zentrum koordinierte Benzimidazolring bezeichnet.

nen, doch wegen der lakunären Besetzung der anionischen Gitterplätze sind die Positionen deutlich fehlgeordnet und die Verfeinerung der Daten nur bis R = 0.14 möglich (siehe *Experimentelles*). Die Auflösung genügte jedoch um nachzuweisen, daß das Kation [FeAg<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> in **B** in der homochiralen [2]Catenat-Struktur IV mit zwei ineinander verschlungenen metallorganischen Makrocyclen derselben Helicität, d.h. als racemisches Gemisch von (M,M)- und (P,P)-Enantiomeren, vorliegt. In Abbildung 2 sind die Computerbilder<sup>[17]</sup> der Strukturen der beiden Kristallmorphologien **A** (**III**, links) und **B** (**IV**, rechts) des [FeAg<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>-Ions gezeigt, in denen die diastereomere Beziehung der beiden Strukturformen deutlich zu erkennen ist.

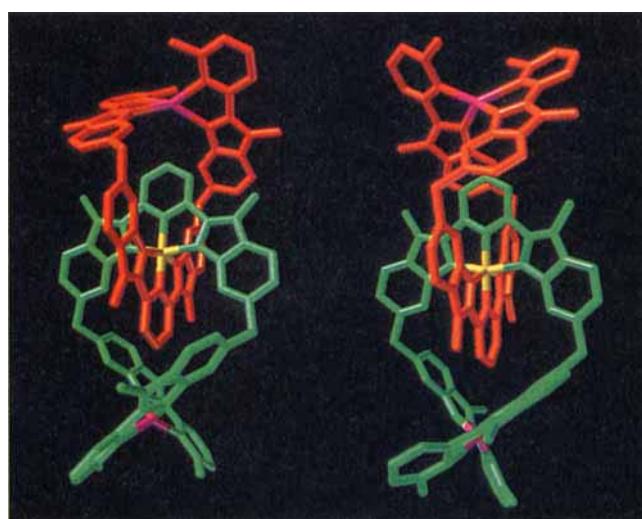


Abb. 2. VISP-Bilder [17] der beiden Formen von [FeAg<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>. Die beiden Ligandenstränge der einzelnen Komplexe sind rot oder grün dargestellt. Auf der linken Seite ist die heterochirale (P,M)-meso-Form **III** und auf der rechten Seite das (M,M)-Enantiomer der homochiralen Form **IV** abgebildet. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß **A** und **B** in Acetonitril<sup>[11]</sup> dieselben Spektren ergeben. Durch detaillierte NOE-Messungen konnte eine nahezu senkrechte Ausrichtung der über die Methylenbrücke verbundenen Benzimidazolringe<sup>[11]</sup> nachgewiesen werden. Diese Beobachtung schließt die Bildung eines Seite-an-Seite-Komplexes **II** aus, ermöglicht jedoch nicht das Unterscheiden zwischen dem Helicat **I** und den Catenaten **III** und **IV** in Lösung. Die markanten NOE-Effekte zwischen H<sub>23</sub> und H<sub>8</sub> sowie H<sub>22</sub> und H<sub>8</sub> (siehe Schema 1) sind jedoch nur mit Wechselwirkungen zwischen den Ligandensträngen zu erklären (H<sub>23a</sub>-H<sub>8b</sub> 3.02–3.04 Å und H<sub>22a</sub>-H<sub>8b</sub> 4.09–4.21 Å für die Struktur im Kristall **III**) und liefern somit einen Nachweis für die [2]Catenatstruktur von [FeAg(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> in Acetonitril. Bei Raumtemperatur zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einen schnellen Austausch bezüglich der NMR-Zeitskala, was zu einer gemittelten D<sub>2d</sub>-symmetrischen Struktur für [FeAg<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup><sup>[11]</sup> führt und auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen **III** und **IV** hindeutet. Dies ist die Folge einer schnellen Umwandlung der P- und M-helicalen Enantiomere der einzelnen Makrocyclen bezüglich der NMR-Zeitskala ((M,M)↔(M,P)↔(P,P)). Kühlte man die Probe auf 240 K, so verlangsamen sich die Umwandlungsprozesse, und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt das für die diastereotopen Protonen H<sub>131</sub> und H<sub>132</sub> erwartete AB-Spinsystem auf, das mit den Catenatstrukturen **III** und **IV** in Einklang ist<sup>[5]</sup>.

Die quantitative Umsetzung des Segmentliganden  $\mathbf{L}^2$  mit  $\text{Fe}^{II}$ - und  $\text{Ag}^I$ -Ionen in Acetonitril führt also zum ersten heteronuclearen, metallorganischen [2]Catenat  $[\text{FeAg}_2(\mathbf{L}^2)_2]^{4+}$ . Aufgrund der Helixstruktur der Makrocyclen sind im Kristall sowohl die chiralen Formen **IV** (P,P und M,M) als auch die achirale *meso*-Form **III** (M,P) nachzuweisen, während in Lösung eine schnelle Umwandlung beobachtet wird. Nach unserem Kenntnisstand ist dies das erste Beispiel für die Selbstorganisation eines heterotrinuclearen, supramolekularen Komplexes. Dieser neue Ansatz eröffnet vielversprechende Möglichkeiten in Hinblick auf die effiziente Synthese heteropolynuclearer Komplexe mit vorhersagbarer Topologie und physikalischen Eigenschaften.

### Experimentelles

Der Ligand  $\mathbf{L}^2$  [10] und der Komplex  $[\text{FeAg}_2(\mathbf{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [11] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Kristalle des Komplexes  $[\text{FeAg}_2(\mathbf{L}^2)_2](\text{PF}_6)_4 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})$  wurden durch Dampfdiffusion von Methanol in eine konzentrierte Lösung von  $[\text{FeAg}_2(\mathbf{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Acetonitril, die einen großen Überschuss an  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  enthielt, zugänglich. Ein dunkelvioletter, hexagonales Prisma **A** ( $0.15 \times 0.20 \times 0.26$  mm) wurde mit Perfluorpolyetheröl RS 3000 auf einer Quarzfaser fixiert.

Kristalldaten des [2]Catenats **III**:  $\text{FeAg}_2\text{C}_{104,5}\text{H}_{108}\text{N}_{22}\text{O}_{3,5}\text{P}_4\text{F}_{24}$ ,  $M = 2570.0$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 25.934(5)$ ,  $b = 22.787(3)$ ,  $c = 19.659(5)$  Å,  $\beta = 107.79(1)$ °,  $V = 11062(4)$  Å<sup>3</sup> (durch Verfeinerung von 24 Reflexen nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate  $35^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.54$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 5212$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 5.287$  mm<sup>-1</sup>. Datensammlung und -verarbeitung: Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ - $2\theta$ -Scanmodus, Scanbreite =  $1.2 + 0.15 \tan\theta$ , Scangeschwindigkeit =  $0.092^\circ$  s<sup>-1</sup>,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung;  $T = 200$  K; 5866 gemessene Reflexe ( $4 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ,  $-25 < h < 25$ ,  $0 < k < 22$ ,  $0 < l < 19$ ), 5660 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$  für äquivalente Reflexe = 0.043) von denen 4174 beobachtet wurden ( $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ ). Strukturlösung und Verfeinerung: Die Meßdaten wurden auf Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte [22] korrigiert ( $A^*\text{min} = 2.037$ ,  $A^*\text{max} = 3.168$ ). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden unter Verwendung von MULTAN 87 [23] gelöst; für alle anderen Berechnungen wurden das XTAL-System [24] und ORTEP-II-Programme [16] genutzt. Verfeinerungen (gegen  $F$ ) wurden mit voller Matrix durchgeführt, Zahl der Variablen = 776. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Austauschparametern verfeinert (89 Atome), mit Ausnahme eines leicht fehlgeordneten Methanolmoleküls, das durch isotrope Austauschparameter verfeinert wurde. Das Kation  $[\text{FeAg}_2(\mathbf{L}^2)_2]^{4+}$  liegt auf einer  $C_2$ -Achse mit Fe, Ag1, Ag2, N6a, N6b, C23a, C23b, H23a und H23b auf der speziellen Lage 4e. Zwei Hexafluorophosphat-Anionen werden auf den speziellen Lagen 4b und 4c gefunden (das  $\text{PF}_6^-$ -Ion auf der 4c-Lage ist geringfügig fehlgeordnet und wird mit zehn Atomlagen für die Fluoratome verfeinert) und ein  $\text{PF}_6^-$ -Ion ist auf einer allgemeinen Lage. Endgültiger Faktor  $R = R_w = 0.061$  ( $\omega = 1$ ) für 776 Variablen und 4160 Reflexe. Die Shift/error-Verhältnis im letzten Cyclus betrug 0.003, das Maximum 0.14. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen eingesetzt und in  $F_c$ -Rechnungen eingebracht. Die endgültige Differenz-Fourier-Synthese ergab ein Maximum von +0.83 und ein Minimum von -0.74 e Å<sup>-3</sup>.

Die Struktur der Täfelchen **B** im Kristall zeigt eine signifikante Fehlordnung und die vielen Lösungsversuche führten zu einem endgültigen  $R$ -Faktor von 0.14. Bei diesem Auflösungsniveau werden keine Lösungsmittelmoleküle beobachtet. Vier  $\text{PF}_6^-$ -Ionen befinden sich auf allgemeinen Lagen, wobei eines der Anionen eine Besetzung von 0.5 zeigt. Das fünfte Hexafluorophosphat-Anion ist auf der speziellen Lage 2c. Diese statistische, lückenlose Besetzung der anionischen Gitterstellen führt zu einer Fehlordnung in der Struktur, mit der das geringe Verhältnis von beobachteten Reflexen zur Zahl der Variablen erklärt werden kann.

Kristalldaten des [2]Catenats **IV**:  $\text{FeAg}_2\text{C}_{102}\text{H}_{86}\text{N}_{22}\text{P}_4\text{F}_{24}$ ,  $M = 2471.4$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 13.1022(8)$ ,  $b = 31.370(3)$ ,  $c = 30.579(5)$  Å,  $\beta = 95.976(5)$ °,  $V = 12500(2)$  Å<sup>3</sup> (durch Verfeinerung von 21 Reflexen nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ( $33^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$ )),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 4.68$  mm<sup>-1</sup>. Violette Täfelchen (0.07 × 0.30 × 0.36 mm), fixiert auf einer Quarzfaser mit Perfluorpolyetheröl RS 3000. Datensammlung und -verarbeitung: Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ - $2\theta$ -Scanmodus,  $\omega$ -Scanbreite =  $1.2 + 0.15 \tan\theta$ , Scangeschwindigkeit =  $0.092^\circ$  s<sup>-1</sup>,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung;  $T = 200$  K; 13071 gemessene Reflexe ( $4 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ,  $-12 < h < 12$ ,  $0 < k < 31$ ,  $0 < l < 30$ ), 12778 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}}$  für äquivalente Reflexe = 0.14), von denen 6500 beobachtet wurden ( $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ ). Strukturlösung und Verfeinerung: Die Daten wurden auf Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert [22] ( $A^*\text{min} = 1.412$ ,  $A^*\text{max} = 4.610$ ). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden unter Verwendung von MULTAN 87 [23] gelöst; für alle anderen Berechnungen wurden das XTAL-System [24] und ORTEP II-Programme [16] verwendet. Verfeinerungen (gegen  $F$ ) wurden mit zwei Blockmatrizen durchgeführt, maximale Anzahl an Variablen = 1431. Endgültiger Faktor  $R = R_w = 0.14$  ( $\omega = 1$ ) für 1431 Variablen und 6469 beteiligte Reflexe. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchun-

gen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 17. September 1994 [Z 7324]

**Stichworte:** Catenate · Eisenverbindungen · Helices · Silberverbindungen · Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1991.
- [2] J.-M. Lehn in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VCH, Weinheim, 1992, S. 447–462.
- [3] E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013–10059.
- [4] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattroppani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440–7451.
- [5] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095–1097; K. T. Potts, M. Keshavarz-K, F. S. Tham, H. D. Abruna, C. Arana, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4422–4435; S. Rüttimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230–4237.
- [6] C. Piguet, J. C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8197–8206.
- [7] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764–767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703–706.
- [8] S. Rüttimann, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 432–434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 392–394; G. Hopfgartner, C. Piguet, J. D. Henion, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **1994**, *5*, 748–756.
- [9] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72.
- [10] C. Piguet, B. Bocquet, G. Hopfgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 931–942.
- [11] C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9092–9102.
- [12] E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1486–1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1465–1467.
- [13] G. J. Gruter, F. J. J. Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12179–12180.
- [14] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319–327; N. van Gulick, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 619–625.
- [15] Die Helix wird so betrachtet, daß sie sich vom Auge des Betrachters zu einem weiter entfernten Punkt windet. Die Schraubungsrichtung wird entsprechend den Uhrzeigern als rechts (P)- oder linksgängig (M) bezeichnet. K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *127*, 1–79. Bei **III** und **IV** sind die Helixachsen der Makrocyclen senkrecht zur Ag-Fe-Ag-Achse angeordnet.
- [16] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1976.
- [17] E. de Castro, S. Edelstein, VISP 1.0 Users Guide, University of Geneva, 1992.
- [18] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490–1492.
- [19] S. Rüttimann, C. M. Moreau, A. F. Williams, G. Bernardinelli, A. W. Addison, *Polyhedron* **1992**, *11*, 635–646.
- [20] J. F. Dobson, B. E. Green, P. C. Healy, C. H. L. Kennard, C. Pakwatchai, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 649–659.
- [21] K. V. Goodwin, D. R. McMillin, W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2033–2036.
- [22] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1035–1041.
- [23] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, D. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 87, Universities of York (England), Louvain-La-Neuve (Belgium), 1987.
- [24] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, XTAL 3.2 User's Manual, Universities of Western Australia, Maryland, 1992.