

– 100 °C vermessen. Mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan 4513 Reflexe gesammelt ($2.9^\circ < \theta < 27.5^\circ$). Nach Mittelung verblieben 3667 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Dabei zeigte sich, daß der Cp-Ring der $[\text{TASCpTAS}]^+$ -Einheit nahezu auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe liegt, also fehlgeordnet ist. Dieser Cp-Ring wurde daher als ideales Fünfeck verfeinert. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei $wR_2 = 0.1831$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 3667 Reflexe und 211 Variable ($R1 = 0.0642$ für 2945 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter. Die Lagen der Cp-H-Atome wurden der Differenz-Fourier-Karte entnommen und isotrop verfeinert, die Methyl-H-Atome wurden mit einem Reitermodell und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor behandelt. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von $+1037 \text{ e nm}^{-3}$ und -874 e nm^{-3} keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung wurde mit dem SHELXTL-Programmsystem [16] durchgeführt, die Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-93 [17] und die Zeichnungen wurden mit SCHAKAL [18] bzw. SHELXTL erstellt [19].

- [11] O. Mundt, G. Becker, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 496, 58.
 [12] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 21. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin.
 [13] R. D. Rogers, J. C. Atwood, M. D. Rausch, D. W. Macomber, W. P. Hart, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 79.
 [14] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 11. py = Pyridin.
 [15] M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1226.
 [16] Siemens SHELXTL-Plus: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1989**.
 [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
 [18] E. Keller, SCHAKAL-92, Universität Freiburg, **1992**.
 [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Ein molekulares Composite aus organischen und anorganischen Komponenten – ein Komplex aus β -Cyclodextrin und hydratisiertem Magnesiumchlorid

Ioannis Nicolis, Anthony W. Coleman, Pierrette Charpin und Colette de Rango*

Für die Biomineralisation sind zwei Struktur motive wichtig: die kristallinen Bereiche aus unlöslichen Erdalkalimetallsalzen und die bioorganische Matrix, die die Ausrichtung der kristallinen anorganischen Komponente bestimmt^[1]. Bei der Biomineralisation treten zwei Prozesse auf, und zwar die Kristallisation, die in das Innere von Vesikeln gerichtet ist^[2], sowie das Wachstum in Form einer säulenförmigen Matrix, wie es beim Collagen der Fall ist^[3].

S. J. Mann^[4] hat zunächst Cyclodextrine (CDs) als Modelle für Wirtsverbindungen für die nach innen gerichtete Biomineralisation in Erwägung gezogen, dann aber richtigerweise wieder verworfen. Da CDs häufig kolumnare (einem Fischgrätmuster ähnelnde) Teilstrukturen bilden, die über Hydratwasser miteinander in Verbindung stehen, ließ vermuten, daß sie als Modelle für die zweite Form der Biomineralisation dienen könnten^[5]. Da die üblicherweise in Biomineralien auftretenden Salze – Carbonate, Phosphate und Sulfate – recht schlecht löslich sind, setzen wir Chloride bei unseren Untersuchungen ein. Im ersten β -CD-Composite, das ein Salz eines zweiwertigen Kations, CaCl_2 , enthält, weicht die β -CD-Struktur vom Fischgrätmuster

ab^[6]; ein eindeutiges Strukturmotiv für die mineralische Komponente liegt jedoch nicht vor.

Wir berichten hier über die Kristallstruktur einer Verbindung der Zusammensetzung $\beta\text{-CD}$, $2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ und $3.5 \text{ H}_2\text{O}$ ^[7], einem $\beta\text{-CD}/\text{MgCl}_2$ -Composite, das eindeutig unterscheidbare, einander durchdringende, organische und anorganische Matrizes aufweist. Die Struktur ist so aufgebaut, daß sich schwer entscheiden läßt, ob nun die organische oder die anorganische Teilstruktur die Gesamtstruktur bestimmt.

Die Mg^{2+} -Ionen sind oktaedrisch von Wassermolekülen umgeben und bilden $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplekkationen, wie sie üblicherweise in den Strukturen hydratisierter Magnesiumsalze vorkommen^[8]. Diese $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen sind regelmäßig angeordnet und treten mit der organischen Matrix, $\beta\text{-CD}$, auf zwei Arten in Wechselwirkung. Von den beiden unabhängigen Kationen bildet das Mg1-Atom (siehe Abb. 4) intermolekulare Brücken, wobei die O-Atome der Aqualiganden bis zu sechs $\beta\text{-CD}$ -Einheiten binden. Dagegen wechselwirkt Mg2 über Wasserstoffbrückenbindungen seiner Aqualiganden fast ausschließlich mit den mineralischen Elementen in der zweiten Koordinationssphäre; man kann es als teilweise eingeschlossen ansehen. Die Chlorid-Ionen sind auf zwei Arten koordiniert: Eines der beiden, Cl4 (siehe Abb. 4), ist das erste freie Anion, das in einer Festkörperstruktur in $\beta\text{-CD}$ eingeschlossen ist.

Die ineinandergreifenden Teilstrukturen aus $\beta\text{-CD}$ s und mineralischen Elementen bilden eine einzigartige organisch-anorganische Anordnung (Abb. 1 links). Sie besteht aus zwei unter-

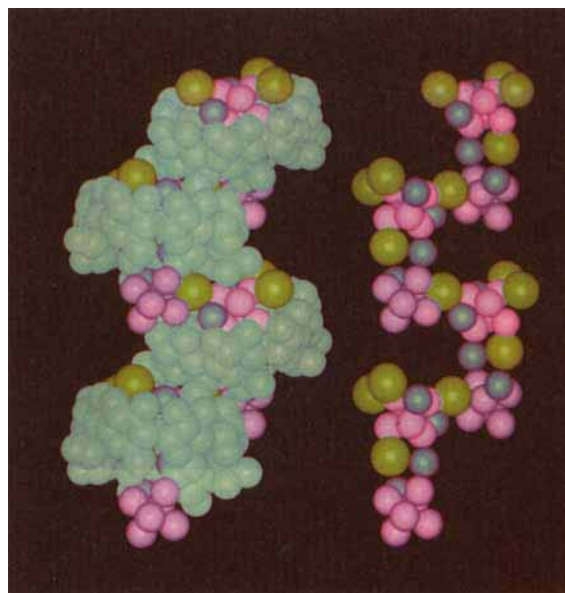


Abb. 1. Kalottenmodell eines Ausschnitts aus der Struktur des Composites parallel zur ab -Ebene (a horizontal). Links: Gezeigt sind die unendlichen, sich durchdringenden Netzwerke aus $\beta\text{-CD}$ -Monomeren und anorganischer Matrix. Rechts sieht man die unendliche Kette der anorganischen Komponente, aus Gründen der Übersichtlichkeit von ihrer $\beta\text{-CD}$ -Umgebung getrennt (Aqualiganden an Mg1 dunkelviolett, an Mg2 violett, Cl grün, Kristallwasser dunkelblau).

schiedlichen Netzwerken, die miteinander verwoben sind: einer neuartigen, kettenähnlichen Anordnung von $\beta\text{-CD}$ -Monomeren, die untereinander über Wasserstoffbrücken verbunden sind, und einer unendlichen anorganischen Matrix, die die Hohlräume zwischen den $\beta\text{-CD}$ s auffüllt (Abb. 1 rechts).

Die $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen sind sehr regelmäßig angeordnet; ein Teilbereich der Elementarzelle läßt sich als pseudo-flächenzentriertes orthorhombisches Gitter (Abb. 2) beschreiben, bei

*] Dr. C. de Rango, Dr. I. Nicolis, Dr. A. W. Coleman, Dr. P. Charpin
 UPR180 CNRS, Centre Pharmaceutique
 Université Paris Sud
 F-92296 Châtenay Malabry (Frankreich)
 Telefax: Int. +/4683-1303

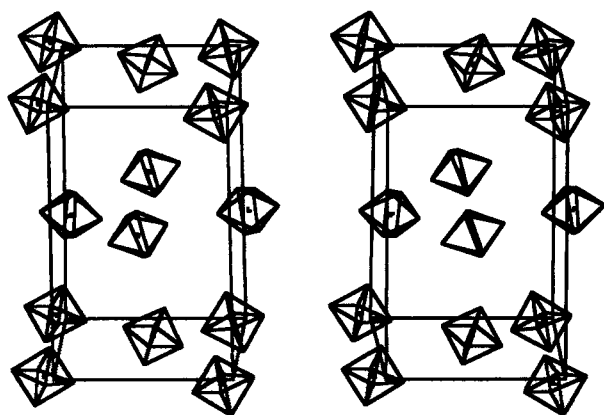


Abb. 2. Stereodarstellung der Mg^{2+} -Oktaeder (c horizontal, b vertikal) in einem Teil der Elementarzelle (a , b , $c/2$); $\text{Mg}1$ hat die Koordinaten $z = 0$ oder $1/2$ und $\text{Mg}2$ $z = 1/4$ oder $3/4$. In einer idealen Anordnung würden zwölf Nachbarn das Kation umgeben; von den acht nächsten wären vier 9.88 \AA entfernt, die übrigen vier 10.98 \AA . Wegen geringfügiger Verzerrungen befindet sich ein Nachbar jeder Gruppe näher am Kation (8.75 \AA und 9.85 \AA im Vergleich zu 10.35 \AA und 11.40 \AA).

dem alle Oktaeder etwas ($<0.9 \text{ \AA}$) aus den Idealpositionen gerückt sind. Die anorganische Komponente ist größtenteils in Schichten senkrecht zur b -Achse angeordnet (Abb. 3). Innerhalb dieser anorganischen Schichten verbrücken $\text{Cl}3$ -Anionen $\text{Mg}1$ - und $\text{Mg}2$ -Oktaeder zu einem Cluster. Das Anion $\text{Cl}4$, das

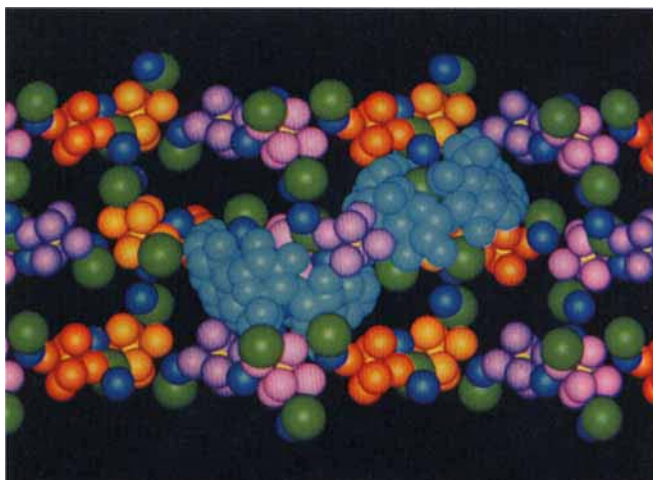


Abb. 3. Ein Blick entlang der a -Achse zeigt die Anordnung der anorganischen Schichten parallel zur ac -Ebene ($y = 0$ oder $1/2$), das Chlorid-Ion $\text{Cl}4$ zwischen den Schichten bei $y = 1/4$ oder $3/4$ und die β -CD-Monomere zwischen den benachbarten anorganischen Schichten. Die anorganischen Ketten verlaufen parallel zur vertikalen b -Achse (Mg^{2+} , gelb, kaum sichtbar) bei $0 < z < 1/2$ (Aqualiganden von Mg^{2+} , violett) und $1/2 < z < 1$ (Aqualiganden von Mg^{2+} , orange). Der Übersichtlichkeit halber ist nur ein β -CD-Monomer entlang der antiparallelen, ineinandergreifenden, organisch-anorganischen Ketten in jeder Elementarzelle dargestellt.

zwischen den anorganischen Schichten lokalisiert ist, verbindet dagegen zwei symmetrieverwandte Cluster aus benachbarten Schichten über das Wassermolekül $\text{W}14$ (Kristallwasser) zu unendlichen Ketten von Mg -Kationen $\text{Mg}1 - \text{Mg}2 - \text{Mg}1' - \text{Mg}2'$. Die mineralischen Einheiten sind entlang dieser Ketten verankert (Abb. 4) und bilden wegen der zweizähligen Schraubenachse parallel zur b -Achse unendliche, kettenähnliche Strukturmodule aus anorganischen Einheiten (siehe Abb. 1 rechts). Zwei solcher antiparallel ausgerichteter, anorganischer Ketten, die über die Symmetrie miteinander in Beziehung stehen, sind entlang der c -Achse angeordnet (Abb. 3).

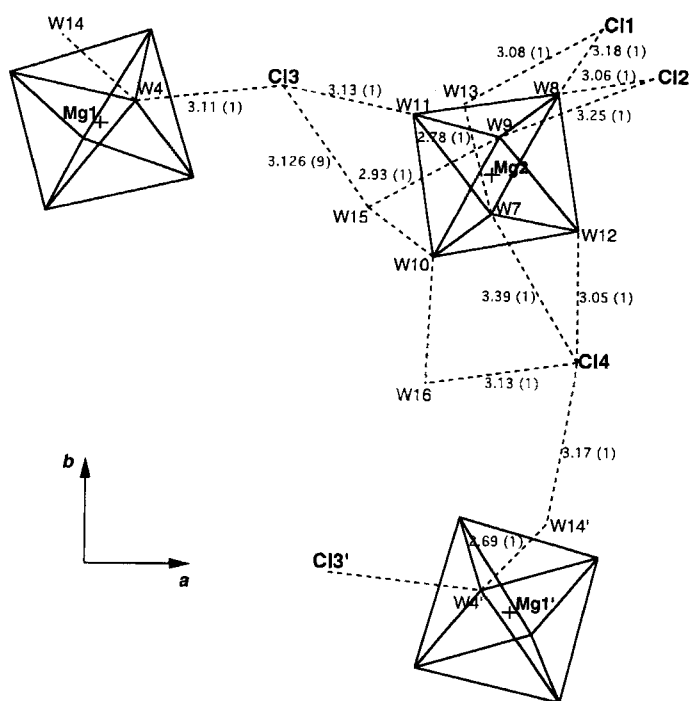


Abb. 4. Ein Schema des anorganischen Strukturmotivs macht die kurzen Abstände zwischen den Elementen deutlich. Es zeigt $\text{Cl}3$ im Cluster aus den $\text{Mg}1$ - und den $\text{Mg}2$ -Oktaedern (Abstand $\text{Mg}1 \cdots \text{Mg}2$ 8.75 \AA) und das Zwischenschicht- $\text{Cl}4$ zwischen den Clustern von benachbarten Schichten (Abstände $\text{Mg}2 \cdots \text{Mg}1'$ 9.85 \AA).

Die beiden unabhängigen Mg -Kationen haben eine recht unterschiedliche zweite Koordinationssphäre. Das $\text{Mg}1$ -Ion, das sich in den Freiräumen zwischen den CD-Molekülen befindet, hat überwiegend CD-Hydroxygruppen als zweite Nachbarn: Außer dem Aqualiganden $\text{W}4$, der über Wasserstoffbrücken mit $\text{Cl}3$ und $\text{W}14$ verknüpft ist, sind die fünf anderen O-Atome der Aqualiganden direkt über Wasserstoffbrücken an je zwei Hydroxygruppen gebunden (zehn Wechselwirkungen), so daß gleichzeitig sechs β -CD-Monomere vernetzt werden. Diese Wasserstoffbrückenbindungen tragen zum Zusammenhalt der dreidimensionalen Struktur bei. Die Umgebung der $\text{Mg}2$ -Zentren ist von besonderem Interesse, denn diese sind ungefähr auf der Ebene der sekundären O2/O3-Hydroxygruppen positioniert und beziehen über die Hydratationssphäre in der zweiten Koordinationssphäre die vier Anionen, drei Kristallwassermoleküle und nur drei O-Atome von zwei unterschiedlichen β -CD-Monomeren mit ein. Drei Aqualiganden der $\text{Mg}2$ -Oktaeder befinden sich in einem β -CD-Hohlraum. Dieser partielle Einschluß des Komplexkations wird durch Wechselwirkungen über die Anionen stabilisiert: Außer $\text{Cl}3$ bildet jedes Chlorid-Ion Brücken zu den an $\text{Mg}2$ koordinierten Aqualiganden und den sekundären Hydroxygruppen des Wirt- β -CD, die im Abstand von Wasserstoffbrückenbindungen liegen.

Die organischen und anorganischen Teilstrukturen treten über Cl -Anionen in Wechselwirkung, die Wasserstoffbrückenbindungen sowohl mit Wassermolekülen als auch mit Hydroxygruppen der CDs eingehen: $\text{Cl}1$ und $\text{Cl}2$ bilden Brücken zu zwei oder drei β -CD-Monomere, die beiden übrigen, $\text{Cl}3$ und $\text{Cl}4$, haben nur eine CD-Hydroxygruppe im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen. Das Chlorid-Ion $\text{Cl}3$ verbindet die $\text{Mg}1$ - und $\text{Mg}2$ -Oktaeder zu einem Cluster über die Wassermoleküle $\text{W}4$ und $\text{W}11$ ($\text{Mg} \cdots \text{Cl}$ -Abstände 4.22 bzw. 4.26 \AA). Ganz unerwartet befindet sich das Anion $\text{Cl}4$, das zwischen den Schichten lokalisiert ist, als Teil der anorganischen Kette, die

sich durch die β -CDs zieht, auf einer echten Einschlußposition im Hohlraum des Cyclodextrins.

Die Packung der β -CD-Moleküle bildet ebenfalls eine neue Form von zwei „antiparallelen“, über die Kristallsymmetrie in Beziehung stehenden, helicalen Ketten aus Monomeren in Kopf-Schwanz-Anordnung. Die β -CD-Monomere sind zwischen zwei benachbarte anorganische Schichten eingebettet (Abb. 3), wobei sich die anorganische Struktur durch die intramolekularen CD-Hohlräume windet (Abb. 5).

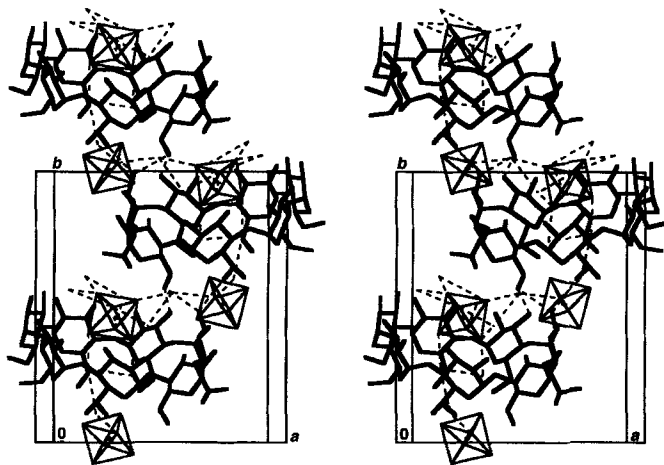


Abb. 5. Die Stereodarstellung entlang der c -Achse zeigt die Kopf-Schwanz-Kette von β -CD-Monomeren, durch deren Hohlräume sich die Kette der anorganischen Komponente zieht.

Die Grundstruktur besteht also aus zwei getrennten, miteinander verzahnten, unendlichen, helicalen Ketten, die parallel zur b -Achse verlaufen. Eine Kette besteht aus β -CD-Monomeren, die andere entspricht der anorganischen Komponente (Abb. 1 links). Die Gesamtstruktur besteht aus zwei dieser „organisch-anorganischen Ketten“ in antiparalleler Anordnung, die alternierend entlang der c -Achse angeordnet sind (Abb. 3).

Die Struktur läßt sich aus zwei Blickwinkeln beschreiben: entweder als eine neuartige Anordnung von β -CD-Monomeren, in die ein anorganisches Strukturmotiv eingefügt ist, oder als eine zwischenraumauffüllende Anordnung von β -CD innerhalb eines anorganischen Gitters.

Eingegangen am 14. Oktober 1994,
veränderte Fassung am 2. August 1995 [Z 7402]

Stichworte: Composite · Cyclodextrine · Strukturaufklärung · Wasserstoffbrücken

- [1] J. J. R. Frausko da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon, Oxford, 1991.
- [2] A. Veis, B. Sabsay, C. B. Win, *ACS Symp. Ser.* **1990**, 444, Kap. 1.
- [3] G. C. Ford, P. M. Harris, D. W. Rice, J. M. A. Smith, A. Treffy, J. L. White, *Philos. Trans. R. Soc. London B* **1984**, 304, 551.
- [4] S. J. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1–9.
- [5] W. Saenger in *Hydrogen Bonding in Biological Structures* (Hrsg.: G. A. Jeffrey, W. Saenger), Springer, Berlin, Kap. 18, S. 309–350; K. Harata, *Inclusion Comp.*, **1991**, 5, 311–344; P. Charpin, I. Nicolis, F. Villain, C. de Rango, A. W. Coleman, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1829–1833; K. Geßler, T. Steiner, G. Koellner, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1993**, 249, 327–344.
- [6] I. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin, C. de Rango, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, im Druck.

[7] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten MgCl_2/β -CD-Lösung gewonnen; kristallographische Daten: Formel $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$, $2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $3.5(\text{H}_2\text{O})$; $P2_12_12_1$, $a = 15.947(3)$, $b = 8.610(1)$, $c = 23.361(6)$ Å, $V = 6933(2)$ Å³; $Z = 4$; $R_F = 0.052$ für 6458 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Eine vollständige Beschreibung der Struktur wird an anderer Stelle erscheinen.

[8] P. A. Agron, W. R. Busing, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 8–10; K. Waizumi, H. Masuda, H. Ohtaki, K. A. Burkov, Y. Scripkin, *ibid.* **1991**, 47, 251–254; X. Solans, M. Font-Altaba, M. Aguilo, J. Solans, V. Domenech, *ibid.* **1983**, 39, 1488–1490.

Kinetische Selektion bei der templatgesteuerten Selbstorganisation von [2]Catenanen**

David B. Amabilino, Peter R. Ashton,
Lluïsa Pérez-García und J. Fraser Stoddart*

Da natürliche Systeme die Selbstorganisation^[1,2] chemischer Komponenten während ihres Wachstums und ihrer Regenerierung selektiv einsetzen, könnte es für präparativ arbeitende Chemiker eine interessante Herausforderung sein, vollkommen unnatürliche Komponenten zu schaffen, die die faszinierenden, bei der Konstruktion biologischer Systeme ablaufenden Selektionsprozesse nachahmen. Die Arbeitsgruppen um Lehn^[3,4] und Whitesides^[5] haben bereits über Verbindungen berichtet, die sich nach dem Prinzip der strengen Selbstorganisation^[1] unter thermodynamischer Kontrolle selbst organisieren. Wir haben kürzlich über die Selbstorganisation einer großen Zahl von Catenanen berichtet^[6], die aus zwei bis fünf Ringen bestehen. Diese vollkommen synthetischen Verbindungen bestehen aus makrocyclischen Polyethern mit elektronenreichen aromatischen Einheiten, die als Template^[7] bei der Bildung von tetrakationischen Cyclophanen mit elektronenarmen aromatischen Einheiten^[8] fungieren. Der Selbstorganisationsmechanismus verläuft dabei periodisch, d. h. eine kovalente Bindung wird geknüpft, und die molekulare Erkennung – das „Einfädeln“ der noch geöffneten Cyclophankette in das „Nadelöhr“ des Polyethers – schließt sich an, bevor die Bildung der zweiten kovalenten Bindung zum Ringschluß führt.

Wir beschreiben hier eine Serie konkurrierender Selbstorganisationsprozesse, in denen die Vorläufer der [2]Catenane eine gewisse Auswahlmöglichkeit bezüglich der Komponenten haben, die sie letztlich einschließen wollen. Als makrocyclische Polyether setzten wir 1,5-Dinaphtho-[38]Krone-10 (**DN38C10**)^[9] und Bis-*para*-phenylen-[34]Krone-10 (**BPP34C10**)^[10] ein und prüften sie hinsichtlich ihrer Wirkung als Template für die Catenanbildung mit den Komponenten der tetrakationischen Cyclophane^[11–14] **A**, **B**, **C** und **D**. Diese enthalten zweifach positiv geladene 4,4'-Bipyridin- und/oder Bis(4-pyridyl)ethylen-Einheiten, die entweder durch *meta*- oder durch *para*-Xylyl-Spacer verbunden sind^[15].

Die Experimente zur konkurrierenden Bildung der Catenane wurden alle unter gleichen Bedingungen mit äquimolaren Mengen an **BPP34C10**, **DN38C10** und den Komponenten von **A**, **B**, **C** oder **D** durchgeführt (siehe *Experimentelles*). Die Mischung der [2]Catenane wurde anschließend quantitativ von

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. B. Amabilino, Dr. L. Pérez-García, P. R. Ashton School of Chemistry, University of Birmingham Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien) Telefax: Int. +121/4143531

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerio de Educación y Ciencia (Spanien) in Form eines Fleming-Postdoktoranden-Stipendiums für L. P.-G. und durch den Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC, Großbritannien) unterstützt.