

tide. *t*Bu-Ether-Schutzgruppen sind bei kurzen Glycosylierungszeiten ausreichend stabil. Bei längeren Reaktionszeiten können die *t*Bu-Gruppen, besonders die der *t*Bu-Ester, abgespalten werden (hier nicht gezeigt). Eine Modellverbindungs-bibliothek aus vier Octapeptiden mit je zwei unterschiedlichen Glycosylacceptor-Gruppen wurde unter Nutzung von temporären *t*Bu-Schutzfunktionen durch quantitative Glycosylierung hergestellt. Die peracetylierten Trichloracetimide von L-Fucose und D-Galactopyranose wurden dazu in zwei sequenziellen Glycosylierungen verwendet, um vier unterschiedliche, nach der Abspaltung vom Harz ungeschützte Glycopeptide zu erhalten.

Eingegangen am 6. März 1997 [Z10204]

**Stichworte:** Festphasensynthesen • Glycopeptide • Glycosylierungen • Verbindungsbibliotheken

- [1] S. Lavielle, N. C. Ling, R. C. Guillemin, *Carbohydr. Res.* **1981**, *89*, 221–228; H. Paulsen, G. Merz, U. Weichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1365–1367; H. Kunz, B. Dombo, *ibid.* **1988**, *100*, 732–734 bzw. **1988**, *27*, 711–713; M. Meldal, K. J. Jensen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 483–485;
- [2] S. Peters, T. Bielfeld, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1163–1171.
- [3] M. Meldal, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1994**, *4*, 710–718.
- [4] M. Meldal in *Neoglyconjugate: Preparation and Applications* (Hrsg.: Y. C. Lee, R. T. Lee), Academic Press, San Diego, **1994**, S. 145–198.
- [5] H. Paulsen, S. Peters, T. Bielfeld in *Glycoproteins: Chemical Synthesis of Glycopeptides* (Hrsg.: J. Montreuil, J. F. G. Vliegthart, H. Schachter), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 87–121.
- [6] H. Paulsen, A. Schleyer, N. Mathieux, M. Meldal, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 281–293.
- [7] O. Seitz, H. Kunz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 813–826.
- [8] L. Yan, L. C. M. Taylor, R. Goodnow, Jr., D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6953–6954.
- [9] M. Meldal in *Methods of Enzymology: Solid-Phase Peptide Synthesis* (Hrsg.: G. Fields), Academic Press, San Diego, **1997**, im Druck.
- [10] R. C. Sheppard, *Science Tools* **1986**, *33*, 9–16.
- [11] M. Meldal, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3077–3080.
- [12] M. Meldal, K. Bock, *Glycoconjugate J.* **1994**, *11*, 59–63.
- [13] M. Renil, M. Meldal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6185–6188.
- [14] H. Rink, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3787–3790.
- [15] C. P. Holmes, D. Jones, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2318–2319.
- [16] R. R. Schmidt, W. Kinzy, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *21*–123; S. Rio, J.-M. Beau, J.-C. Jacquinet, *Carbohydr. Res.* **1991**, *219*, 71–90.
- [17] T. M. Windholz, B. R. Jonston, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2555–2558.
- [18] H. Paulsen, B. Helpap, *Carbohydr. Res.* **1991**, *216*, 289–313.
- [19] E. Meinjohans, M. Meldal, H. Paulsen, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 405–415.
- [20] G. Barany, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7363–7365.
- [21] Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurden Bz-IS(Fuc)GIS(Gal)GIG-OMe und Bz-IS-(Gal)GIS(Fuc)GIG-OMe, die bei der HPLC zusammen eluiert werden, in gleichen Anteilen gebildet. Die Kombination der entsprechenden COSY- und NOESY-Spektren zeigte die NOE-Kreuzpeaks für Fuc<sup>H1</sup>/Gal<sup>H1</sup> und Ser<sup>Hβ</sup> bei δ = 4.0, 3.9, 3.8 und 3.7, woraus folgte, daß die Zuckereinheiten mit den Ser-Hydroxygruppen glycosidisch verknüpft sind.

## Selbstorganisation mehrerer Komponenten: bevorzugte Bildung eines rhomboiden [2 × 3]-Gitters aus einer Mischung von unterschiedlichen Liganden\*\*

Paul N. W. Baxter, Jean-Marie Lehn,\* Boris O. Kneisel und Dieter Fenske

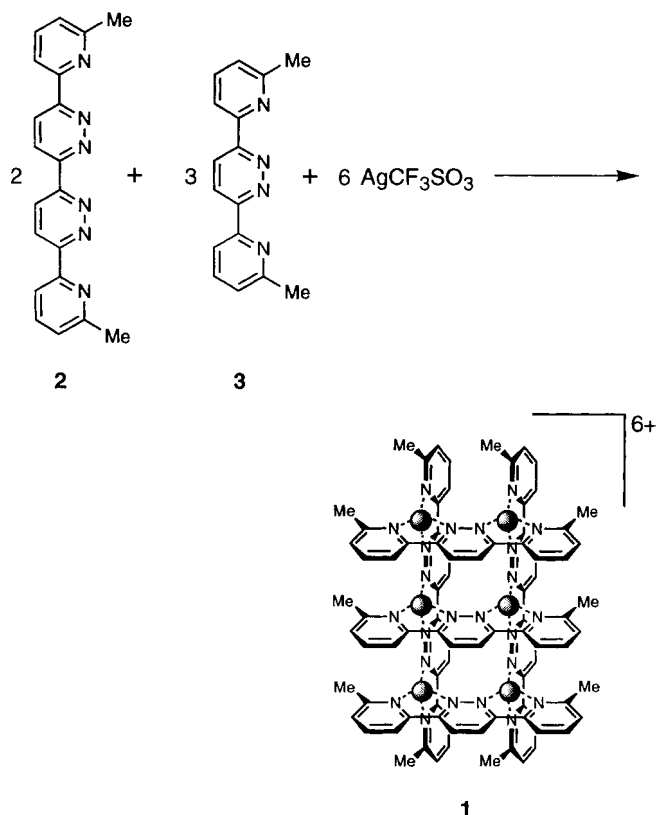
Selbstorganisationsprozesse sind eine besonders attraktive Methode zur Synthese nanometergroßer supramolekularer Aggregate, weil die gewünschte Komplexität der Strukturen dieser Spezies in einem Einstufenprozeß ausgehend von einer Mischung geeignet zugeschnittener molekularer Vorstufen erreicht werden kann.<sup>[1–4]</sup> Die Bildung mehratomiger, metallreicher Koordinationsnetze durch ionengesteuerte Selbstorganisation ist besonders interessant hinsichtlich der neuen optischen, magnetischen und Redox-eigenschaften, die die hergestellten anorganischen Architekturen möglicherweise aufweisen. Kürzlich beschriebene Beispiele dieser Verbindungsklasse schließen Helicate<sup>[3, 5]</sup>, Käfige<sup>[6]</sup>, Rotaxane<sup>[7]</sup> und molekulare Gitter<sup>[8, 9]</sup> ein. Die Bildung eines [3 × 3]-Gitters aus Silberionen<sup>[8]</sup> war ein erstes Indiz für die Zugänglichkeit von selbstorganisierten zweidimensionalen, quadratischen [n × n]-G-Anordnungen aus Metallionen (n = 3). Diese kann man als Ionenpunkte auffassen. Ausgehend von der Bildung [n × n]-symmetrischer Gitter sind ihre unsymmetrischen [m × n]-G-Verwandten eine besondere Herausforderung als Syntheseeziele, da sie den Zugang zu einer potentiell viel größeren Verbindungsklasse ermöglichen und somit eine größere Vielfalt an Eigenschaften und möglichen Anwendungen vermuten lassen.

Wir beschreiben hier die Bildung des ersten rhomboiden Gitters **1**, das sich spontan und bevorzugt durch Selbstorganisation bildet, wenn der tritope Ligand **2** und der ditope Ligand **3** mit AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> im stöchiometrischen Verhältnis von 2:3:6 in Nitromethan gemischt werden (Schema 1); die entsprechenden quadratischen Gitter wurden als Nebenprodukte in kleinen Mengen ebenfalls nachgewiesen (siehe Schema 2). Unser Strukturvor-schlag für das Reaktionsprodukt, **1**-(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, basiert auf einer Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>109</sup>Ag-NMR-Untersuchungen sowie einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Das Komplexkation **1** besteht aus einem zweidimensionalen, rhomboiden [2 × 3]-G-Koordinationsnetz aus sechs Silber(I)-Kationen und ist daher das erste Mitglied einer homologen Serie (nahezu) rechteckiger [m × n]-Gitter (m ≠ n). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[10]</sup> der Lösung, die man durch Auflösen von **2**, **3** und AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> im Molverhältnis 2:3:6 in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> erhält, lieferte das erste Indiz für die Struktur von **1**: Das Spektrum war einfach und zeigte keinerlei Signalüberlappungen. Der Ligand **2** befand sich nur in einer chemischen und magnetischen Umgebung, was sich in einem Satz von fünf Arensignalen im Verhältnis 2:2:2:2:2 äußerte, die den Protonen H3, H4 und H5 der äußeren Pyridinringe und den Protonen H4' und H5' der inneren Pyridazinringe zugeordnet wurden. Der Ligand **3** gab zwei Signalsätze im Verhältnis 2:1. Jeder Signalsatz wies vier Linien

[\*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. P. N. W. Baxter  
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel  
Université Louis Pasteur, CNRS URA 422  
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 3 88411020  
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr

B. O. Kneisel, Prof. D. Fenske  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

[\*\*] Wir danken Patrick Maltès für die Aufnahme der <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-ROESY-NMR- und der <sup>109</sup>Ag-NMR-Spektren.



Schema 1. Selbstorganisation des rhomboiden  $[2 \times 3]$ -Gitter-Komplexes **1**; die Kugeln repräsentieren die  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen.

für die Protonen H3, H4 und H5 der Pyridinringe und die äquivalenten Protonen H4' und H5' des Pyridazinrings auf. Dieses Linienmuster stimmt mit dem Vorliegen von zwei äußeren und einem inneren Liganden **3** in **1** überein. Die Methylprotonen gaben drei Banden im Verhältnis 6:6:3, was ebenfalls für das Vorliegen von **2** in nur einer und von **3** in zwei unterschiedlichen Umgebungen im Verhältnis 2(**2**):2(**3**):1(**3**) sprach. Des weiteren war das Pyridazinsingulett von H4'/H5' des inneren Liganden **3** gegenüber den Pyridazinsingulett der H4'/H5'-Protonen der beiden äußeren Liganden **3** hochfeldverschoben. Diese Abschirmung entspricht der Erwartung für das Protonensignal eines Rings, der sich innerhalb von **1** befindet.

Im  $^{109}\text{Ag}$ -NMR-Spektrum treten zwei Signale im Verhältnis 2:1 auf, die den vier äußeren bzw. den beiden inneren  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen entsprechen.

Eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung<sup>[11]</sup> des Reaktionsprodukts bestätigte die Struktur  $\text{1} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$  (Abb. 1). Im Kristallgitter liegen neben  $[\text{Ag}_6(2)_2(3)_3]^{6+}$ -Komplekkationen sowohl nicht koordinierende Triflationen als auch Lösungsmittelmoleküle vor. Die sechs  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen in **1** sind in Form einer leicht rhomboid verzerrten, nahezu rechteckigen  $2 \times 3$ -Matrix angeordnet. Die mittleren Ebenen der Liganden **2** und **3** spannen einen Diederwinkel von ca.  $66^\circ$  auf; der Ag-Ag-Abstand beträgt im Mittel  $3.75 \text{ \AA}$ . Die  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen auf den Eckpositionen, Ag1, Ag3, Ag4 und Ag6, liegen angenähert alle in einer Ebene, die Ag-Ag-Abstände und die eingeschlossenen Winkel betragen Ag1-Ag4  $3.79$ , Ag1-Ag3  $7.63$ , Ag3-Ag6  $3.72$  und Ag4-Ag6  $7.45 \text{ \AA}$  bzw. Ag4-Ag1-Ag3  $65^\circ$  und Ag1-Ag4-Ag6  $115^\circ$ . Das Gitter aus den sechs  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen ist entlang der längeren Kante von **1** leicht gewölbt: Ag2 und Ag5 ragen um  $0.19$  bzw.  $0.25 \text{ \AA}$  aus der Ebene heraus, in der Ag1, Ag3, Ag4 und Ag6 liegen. Alle  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, der Winkel zwischen den Ligandenebenen N-Ag-N (Ligand **2**) und N-Ag-N

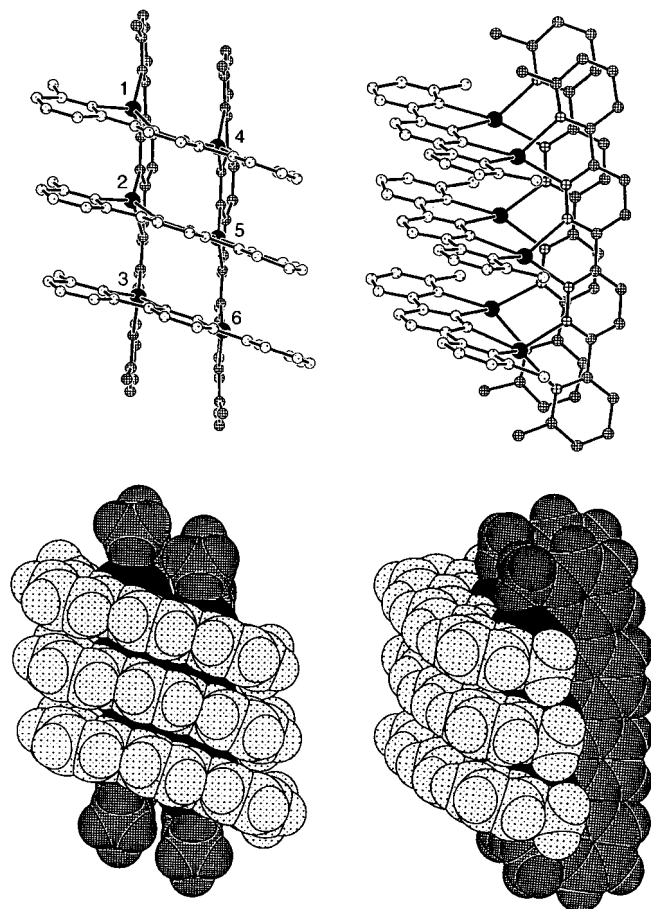


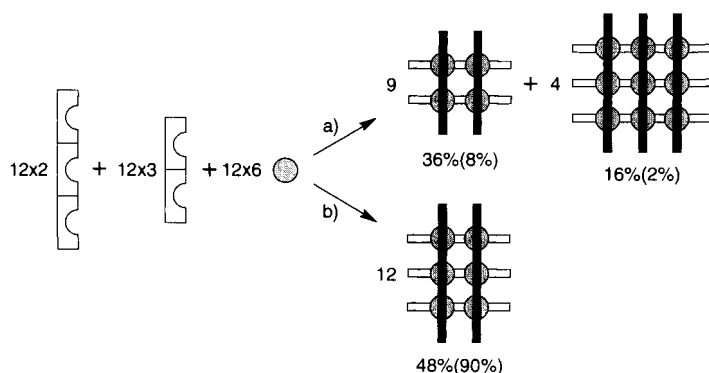
Abb. 1. Zwei Ansichten der Kristallstruktur des selbstorganisierten  $[2 \times 3]$ -Rhombus  $[\text{Ag}_6(2)_2(3)_3]^{6+}$  **1**: Kugel-Stab-Modell (oben), Kalottenmodell (unten).

(Ligand **3**) beträgt im Mittel  $71^\circ$ . Die vier  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen auf den Eckpositionen werden jeweils von zwei Pyridin- und zwei Pyridazin-Stickstoffatomen (mittlerer Abstand Ag-N  $2.30 \text{ \AA}$ ) und die beiden zentralen  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen jeweils von einem Pyridin- und drei Pyridazin-Stickstoffatomen (mittlerer Abstand Ag-N  $2.35 \text{ \AA}$ ) koordiniert. Diese Situation spiegelt sich im  $^{109}\text{Ag}$ -NMR-Spektrum von **1** wider: Das den  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen auf den Eckpositionen entsprechende Signal ist gegenüber dem Signal der  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen auf den Mittelpositionen um  $\Delta\delta = 59$  tieffeldverschoben. Der Befund ist im Einklang mit den chemischen Verschiebungen, über die wir bereits im Falle eines  $[3 \times 3]$ -Gitters aus neun  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen<sup>[8]</sup> berichteten.

Die mittlere Ebene durch die  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen trennt die fünf Ligandenmoleküle in **1**: auf der einen Seite befinden sich zwei Liganden vom Typ **2** und auf der anderen drei Liganden vom Typ **3**. Jeder Ligand bildet einen in sich leicht verdrehten Flügel, was unter anderem auf die Minimierung sterischer Wechselwirkungen innerhalb jedes Liganden zurückzuführen ist (der maximale Verdrehungswinkel zwischen zwei benachbarten Ringen beträgt  $12^\circ$ ). Der durchschnittliche Abstand zwischen den mittleren Ebenen der Liganden beträgt  $3.36 \text{ \AA}$ , der entsprechenden van-der-Waals-Abstand beträgt ca.  $3.4 \text{ \AA}$ . Die Außenabmessungen von **1** belaufen sich auf  $15.19 \times 11.07 \text{ \AA}$ , das Gitter gehört damit bereits zu den Nanostrukturen. Die kürzeste Distanz zwischen zwei benachbarten Komplekkationen im Kristallgitter beträgt  $16.4 \text{ \AA}$ .

Die spektroskopischen und kristallographischen Ergebnisse lassen somit alle eindeutig die Identifizierung des Produktes aus der Reaktion von **2**, **3** und  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  im Verhältnis 1:1.5:3

sowohl in Lösung als auch im Festkörper als das sechskernige, rhomboide  $[2 \times 3]$ -Gitteraggregat **1** zu. Das Komplexkation **1** bildet sich spontan durch Selbstorganisation aus elf Bestandteilen: fünf Komponenten zweier unterschiedlicher Liganden-spezies und sechs  $\text{Ag}^+$ -Ionen. Basierend auf den Instruktionen, die in den Ligandmolekülen und im Koordinationsalgorithmus der verbindenden Metallionen vorhanden sind, ist der Prozeß, bei dem aus einem Ligandengemisch ein fast rechteckiges Gitter entsteht, ein Schritt weiter in Richtung höherer Komplexität in bezug auf den Informationsgehalt, verglichen mit der Bildung symmetrischer  $[n \times n]$ -Gitter mit nur einer Sorte von Liganden. Die bevorzugte Bildung einer Spezies mit unterschiedlichen Liganden ist besonders hervorzuheben, da das System aus **2**, **3**, und  $\text{Ag}^+$  im Verhältnis 1:1.5:3 drei Produktverteilungen zu liefern vermag (Schema 2): 1) die statistische, 2) die unter



Schema 2. Mögliche Wege, nach denen das selbstorganisierende System aus **2**, **3** und  $\text{Ag}^+$  im Verhältnis 2:3:6 reagieren kann: a) Homo-Ligand-, b) Hetero-Ligand-Erkennung, jeweils mit den statistischen Erwartungswerten und den experimentell erhaltenen Ausbeuten (in Klammern).

Homo-Ligand-Erkennung resultierende, bei der nur Liganden gleichen Typs sich gegenseitig erkennen und so die symmetrischen  $[2 \times 2]$ - und  $[3 \times 3]$ -Gitter entstehen, und 3) die unter Hetero-Ligand-Erkennung auftretende, bei der durch selektive Assoziation der unterschiedlichen Liganden **1** gebildet wird.

Nach der Reaktion befindet sich  $\text{I}-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$  in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  mit einer Mischung, die laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 8%  $[\text{Ag}_6(\text{3})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$  und 2%  $[\text{Ag}_6(\text{2})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_9$  enthält, im Gleichgewicht (Schema 2). Dieses Verhältnis ist konzentrationsunabhängig. Bei Helicat-Mischungen tritt dagegen zu einem hohen Grad oder sogar ausschließlicher Homo-Ligand-Erkennung auf.<sup>[14, 15]</sup> Die Bevorzugung der Hetero- gegenüber der Homo-Ligand-Erkennung im Falle von **1** mag zum Teil in einer Vermeidung der Bildung des  $[3 \times 3]$ -G-Komplexes begründet liegen, da dieser mit der zentralen  $\text{Ag}(\text{Pyridazin})_4$ -Einheit die am wenigsten stabile  $\text{Ag}$ -Koordinationsstelle aufweist. Lösungsverhalten und thermodynamische Aspekte spielen allerdings ebenfalls eine wichtige Rolle. Ein tieferes Verständnis der Faktoren, die zur bevorzugten Bildung von Hetero- gegenüber Homo-Ligand-Komplexen führen, wird für das zukünftige Design von Metallion-Koordinationsnetzen mit zweizähliger Symmetrie von höchster Bedeutung sein.

Die erfolgreiche Herstellung von **1** öffnet das Tor zur metallionengesteuerten Selbstorganisation niedersymmetrischer  $[m \times n]$ -Ionengitter ( $m \geq 2$ ,  $n \geq 3$  und  $m \neq n$ ; mit  $m$ ,  $n$  = Zahl der Bindungsstellen). Da diese zweizählig symmetrischen Gitter der Definition nach Spezies mit unterschiedlichen Liganden sein müssen, bieten sie eine viel größere Variationsbreite möglicher Kombinationen der am Aufbau beteiligten Liganden im Vergleich zu ihren hochsymmetrischen  $[n \times n]$ -G-Verwandten; sie

könnten daher eine größere Zahl von Anwendungen z. B. als Komponenten zukünftiger Informationsspeicher oder in nanotechnologischen Prozessen finden. Zur Aufklärung und Nutzung der neuen physikochemischen Eigenschaften, die solche Systeme haben könnten, sind detaillierte Untersuchungen der elektronischen, magnetischen, Oberflächen- und Signalübertragungseigenschaften notwendig. Des weiteren ist an die Herstellung mehrkerniger Architekturen höherer Dimensionalität und die Einbettung in größere geordnete Überstrukturen zu denken.

### Experimentelles

Bei Zugabe von Nitromethan (3 mL) zu einer Mischung von **2** ( $0.026 \text{ g}$ ,  $7.64 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ), **3** ( $0.030 \text{ g}$ ,  $1.14 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ) und  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  ( $0.059 \text{ g}$ ,  $2.30 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ) und anschließender kurzer Behandlung der Mischung mit Ultraschall lösten sich alle suspendierten Bestandteile unter Bildung einer gelben Lösung auf. Die Reaktionsmischung wurde 36 h bei Raumtemperatur gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum vollständig eingengt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in Benzol (8 mL) aufgenommen und die entstehende Suspension durch kurze Ultraschallung homogenisiert. Die ungelösten Bestandteile wurden durch Vakuumfiltration abgetrennt, und der Filterkuchen wurde durch Nachwaschen mit Benzol gereinigt und an der Luft getrocknet. Der Trocknungsprozeß wurde im Vakuum bei  $2 \times 10^{-6} \text{ torr}$  (70 °C) vervollständigt, wobei man  $0.114 \text{ g}$  (99%) eines gelben Pulvers erhielt, das entweder aus reinem  $\text{I}-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$  oder aus einem Gemisch besteht, das außerdem die quadratischen Gitterkomplexe enthält; anschließendes Umkristallisieren aus Nitromethan/Benzol lieferte das reine Produkt quantitativ [10–11].

$\text{I}-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ :  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 500 MHz, 25 °C),  $\delta = 9.116$  (d,  $J(5',4') = 9.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}5'$  (**2**)),  $9.051$  (d,  $J(4',5') = 9.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}4'$  (**2**)),  $8.744$  (s,  $\text{H}4'$  (äußeres **3**)),  $8.545$  (s,  $\text{H}4'$  (inneres **3**)),  $8.234$  (d,  $J(3,4) = 8.2 \text{ Hz}$ , **H3** (**2**)),  $8.091$  (d,  $J(3,4) = 8.0 \text{ Hz}$ , **H3** (inneres **3**)),  $7.947$  (t,  $J(3,4,5) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}4$  (**2**)),  $7.884$  (t,  $J(3,4,5) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}4$  (äußeres **3**)),  $7.786$  (d,  $J(3,4) = 8.0 \text{ Hz}$ , **H3** (inneres **3**)),  $7.661$  (t,  $J(3,4,5) = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}4$  (inneres **3**)),  $7.408$  (d,  $J(5,4) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}5$  (**2**)),  $7.323$  (d,  $J(5,4) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}5$  (äußeres **3**)),  $7.181$  (d,  $J(5,4) = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}5$  (inneres **3**)),  $2.343$  (s,  $\text{CH}_3$  (inneres **3**)),  $2.228$  (s,  $\text{CH}_3$  (**2**)),  $2.214$  (s,  $\text{CH}_3$  (äußeres **3**)). Alle zugeordneten Protonen repräsentieren jeweils ein symmetrieabhängiges Paar zweier Protonen in einem Ligandenmolekül.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta = 165.05$ ,  $164.86$ ,  $164.68$ ,  $161.95$ ,  $160.23$ ,  $159.13$ ,  $157.55$ ,  $151.11$ ,  $150.90$ ,  $149.67$ ,  $146.76$ ,  $146.05$ ,  $146.01$ ,  $136.21$ ,  $136.15$ ,  $135.08$ ,  $134.93$ ,  $133.83$ ,  $133.74$ ,  $133.35$ ,  $127.66$ ,  $127.15$ ,  $127.01$ ;  $32.24$ ,  $31.38$ ,  $31.23$  ( $\text{CH}_3$ );  $128.44$ ,  $124.19$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ );  $^{109}\text{Ag-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 18.625 MHz, 25 °C):  $\delta = 572.63$  (Ag, Eckposition),  $513.12$  (Ag, Mittelposition); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{94}\text{H}_{74}\text{Ag}_6\text{F}_{18}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_6$ : C 37.52, H 2.48, N 11.17, gef.: C 37.35, H 2.61, N 11.32.

Eingegangen am 10. März 1997 [Z10219]

**Stichworte:** Koordination · Mehrkernkomplexe · N-Liganden · Selbstorganisation · Silber

- [1] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153.
- [2] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9.
- [4] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154.
- [5] E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10013; K. T. Potts, M. Keshavarz-K., F. S. Tham, H. D. Abruña, C. Arana, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4436, zit. Lit.
- [6] a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69; b) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1649.
- [7] H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715.
- [8] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284.
- [9] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 733.
- [10] Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale wurde auf der Basis von  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -ROESY-Messungen zugeordnet. Die Spektren des Rohprodukts und des umkristallisierten Materials waren identisch, was für ein Gleichgewicht zwischen den möglichen Gitteraggregaten spricht. Außerdem lieferte eine Mischung der zuvor getrennt synthetisierten, quadratischen  $[2 \times 2]$ - bzw.  $[3 \times 3]$ -Gitter im richtigen Verhältnis nach Einstellung des Gleichgewichts das gleiche NMR-Spektrum. Die Tatsache, daß die NMR-Spektren eine höhere Symmetrie aufweisen, als die Kristallstruktur nahelegt, könnte an einem raschen Austauschprozeß zwischen den rhomboiden Enantiomeren begründet liegen, wie frühere Untersuchungen bereits ergaben[8].
- [11] Kristallstrukturdaten von  $\{2[\text{Ag}_6(\text{2})_3(\text{3})_3] \cdot 12(\text{O}_3\text{SCF}_3) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_3\text{CNO}_2 \cdot 1\text{C}_6\text{H}_{14}\}$ : rote Kristalle (gewachsen durch Benzoldiffusion in eine Nitrome-

thanolösung); Kristallabmessungen  $0.1 \times 0.1 \times 0.2$  mm; Diffraktometer und Datensammlung: STOE-IPDS ( $-80^\circ\text{C}$ ), Graphitmonochromator,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 29.961(6)$ ,  $b = 21.534(4)$ ,  $c = 38.827(8)$  Å,  $\beta = 92.21(3)^\circ$ ,  $V = 25032(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 1.128$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 13092$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.753$  Mg m<sup>-3</sup>,  $M_r = 6604.99$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-92)[12]. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome, bis auf einige sehr stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle (SHELXL-93)[13]. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch idealisiert positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Wegen starker Fehlerrundungen wurde bei der Lösungsmittelstruktur auf die Berechnung der Wasserstoffpositionen verzichtet. 107065 gemessene Reflexe, 38400 unabhängig,  $R(\text{int}) = 0.0659$ , 38368 zur Verfeinerung von 3795 Parametern benutzt. Die Triflat-Ionen und die Lösungsmittelmoleküle weisen z. T. mehrfache Lagefehlerrundungen auf, die erfolgreich als Splitlagen aufgelöst werden konnten, dabei wurden geometrische Restraints (Planarität, chemisch äquivalente 1,2-/1,3-Abstände, Minimalabstände), sowie ADP-Restraints (Bindungsrigidität, Ähnlichkeit und Isotropie) verwendet.  $\text{O}_5\text{SCF}_3$ -Ionen: Bindungslängenannäherung für S-O (1.42 Å), S-C (1.82 Å) und C-F (1.32 Å). Bei fehlgeordneten Triflationen wurden die Auslenkungsparameter der Fluor- und Sauerstoffatome der zugehörigen Splitlage jeweils für sich über Constraints gleichgesetzt. Nitromethan: Bindungslängenannäherung für N-C- und N-O-Abstände (1.55 bzw. 1.20 Å); Benzol: Verfeinerung als variable metrische Gruppen;  $n$ -Hexan: Bindungslängenannäherung für C-C-Abstände (1.54 Å). Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert. Gewichtungsschema:  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0939 P)^2 + 172.5727 P$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ,  $R1 = 0.0732$  ( $F > 4\sigma$ ) und  $wR2 = 0.2146$  (alle Daten),  $\text{GOF}$  ( $F^2 = S$ ) = 1.106, max./min. ResteElektronendichte + 2.34/-1.25 e Å<sup>-3</sup>, ( $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ),  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4]^{1/2}$ ,  $\text{GOF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{1/2}$ , mit  $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100391“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

[12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

[13] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, **1993**, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen.

[14] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394; D. P. Funeriu, Y.-B. He, H.-J. Bister, J.-M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 673.

[15] Zu Heterostrang-Helicaten mit fünffach koordinierten Cu<sup>II</sup>-Ionen siehe B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 1397.

## Neue Kupfertellurid-Cluster durch photoinduzierte Tellurolat-Tellurid-Umwandlung\*\*

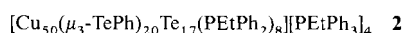
John F. Corrigan und Dieter Fenske\*

Das rege Interesse an Metallselenolat- und Metalltellurolat-Komplexen<sup>[1]</sup> ist zum Teil auf ihre potentielle Nutzbarkeit als Einkomponenten-Vorstufen (single-source precursor) für halbleitende binäre oder ternäre Phasen zurückzuführen.<sup>[2]</sup> Homoleptische Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{ER})_2]$  ( $\text{M}$  = Metall,  $\text{E}$  = Chalkogen) lassen sich unter  $\text{ER}_2$ -Eliminierung zersetzen, was zur Bildung des entsprechenden binären Festkörpers „ME“ führt.<sup>[3a]</sup> Studien hierzu wurden unter Verwendung von Chalkogenolatkomplexen von Metallen aus Gruppe 12 durchgeführt.<sup>[3]</sup> In jüngster Zeit konzentrieren sich die Untersuchungen zudem auf analoge Lanthanoidkomplexe,<sup>[4]</sup> Komplexe der frühen Übergangsmetalle<sup>[5]</sup> und Hauptgruppenmetallkomplexe.<sup>[6]</sup>

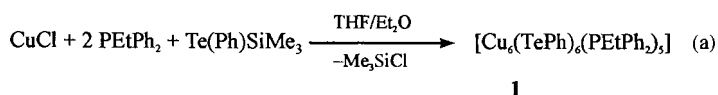
[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. J. F. Corrigan  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/661921  
E-mail: john@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Europäischen Gemeinschaft (HCM-Programm) unterstützt. J. F. C. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Trotz des Anstiegs der Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet sind Strukturuntersuchungen, die detaillierten Aufschluß über den Ablauf des Molekül  $\rightarrow$  Festkörper-Übergangs geben, selten. Arnold et al. beschrieben die durch Lewis-Base induzierte Umwandlung von Selenolaten und Tellurolaten der frühen Übergangsmetalle zu selenid- bzw. telluridhaltigen Molekülen als den ersten Schritt der Bildung ausgedehnter Festkörper aus molekularen Edukten.<sup>[5]</sup> Piers et al. berichteten ausführlich über die reversible Eliminierung von Dialkyltelluran aus Decamethylscandocentellurolat, was zur Entstehung des dimeren Telluridkomplexes  $[(\text{Cp}^*\text{Sc}_2)_2(\mu\text{-Te})]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) führt.<sup>[7]</sup> Wir beginnen nun, dieses Reaktionsverhalten für die Synthese großer Metalltellurid-Clusterkomplexe zu nutzen. Hier berichten wir über die  $\text{TePh}_2$ -Eliminierung aus dem phosphanstabilisierten Kupfer(I)-tellurolat-Komplex **1** und die damit einhergehende Kondensation zum gemischten Tellurid/Tellurolat-Cluster **2**.



Unter Zugabe von Phosphan im Überschuß läßt sich  $\text{CuCl}$  leicht in Diethylether lösen. Gibt man zu einer solchen Lösung von  $\text{CuCl}:\text{PEtPh}_2$  (1:2) in THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  das Silyl-haltige Tellurolat  $\text{Te}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ , so entsteht eine gelbe, homogene Lösung. Nach Übersichten mit  $n$ -Heptan erhält man gelbe Kristalle von **1** [Gl. (a)] in hohen Ausbeuten (80–88 %).<sup>[8]</sup> In der Mole-



külstruktur von **1**<sup>[9]</sup> (Abb. 1) ist eine nichtbindende, oktaedrische Anordnung von Tellurolatliganden ( $\text{Te} \cdots \text{Te}$ : 4.035(1)–4.576(1) Å) zu erkennen. Mit Ausnahme von  $\text{Te}_3$ , das zwei Kupfer-Tellur-Bindungen bildet, verbrückt jeder der Liganden drei Kupferatome. Die  $\mu\text{-TePh-Cu}$ -Abstände (im Durchschnitt 2.560(1) Å) sind deutlich kleiner als die  $\text{Te-Cu}$ -Distanzen bei den  $\mu_3$ -verbrückenden Liganden (2.577(1)–2.700(1), im Durchschnitt 2.652(4) Å). Vier der Kupferatome haben eine tetraedri-

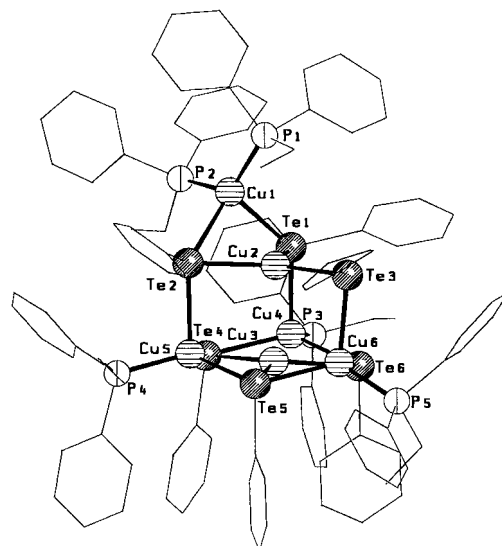


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen und Winkel werden im Text diskutiert. Te-Atome werden als dunkle Kugeln und Cu-Atome mit horizontaler Schraffur dargestellt.