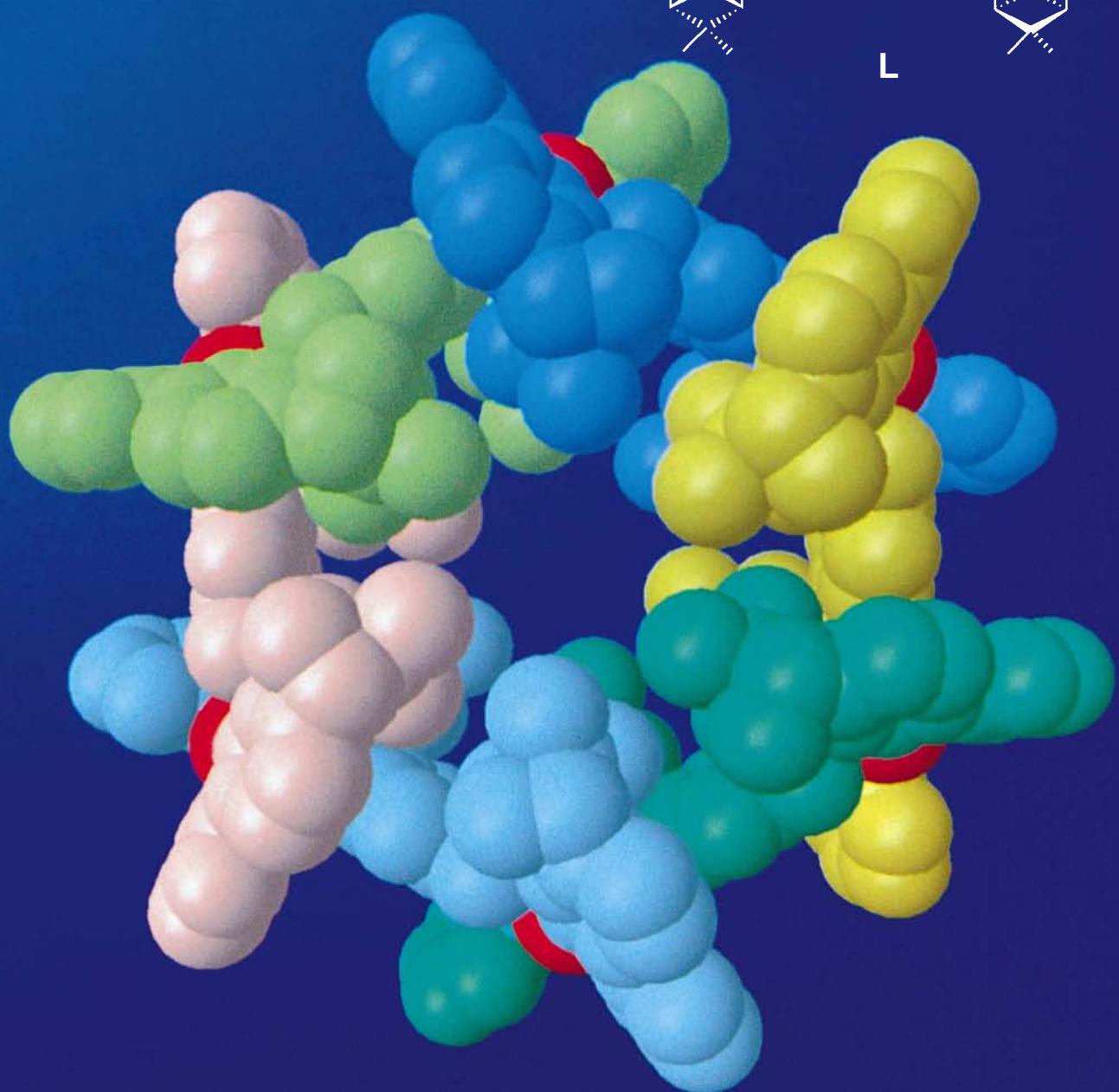
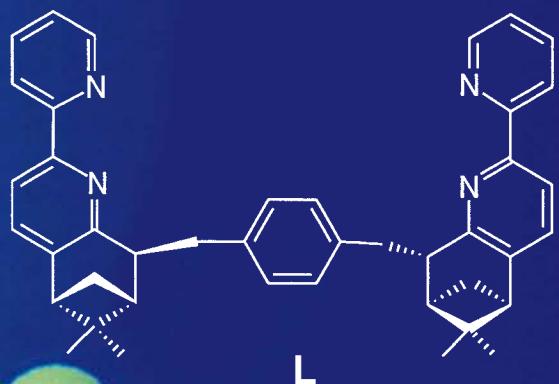


Chirale Derivate von Pyridin und Bipyridinen mit anellierten Pinen-Gruppen können für eine Reihe von Zwecken eingesetzt werden. Zum Beispiel werden Helicate mit prädeterminierter Chiralität gebildet: $[\text{Ag}_6\text{L}_6]^{6+}$.



Eine vom ästhetischen Standpunkt aus sehr attraktive Struktur, durch Selbstorganisation aus Ag^+ -Ionen und einem enantiomerenreinen Bipyridinliganden gebildet, wird auf den Folgeseiten beschrieben.

Vollständig stereospezifische Selbstorganisation eines circularen Helicates^{**}

Olimpia Mamula, Alex von Zelewsky* und Gérald Bernardinelli

Helicate, die durch Selbstorganisation unter Verwendung labil gebundener Metallzentren entstehen, sind in jüngerer Zeit für die Supramolekulare Chemie sehr interessant geworden.^[1, 2] Die inhärenten chiralen Helicate entstehen als Racemate, wenn achirale Liganden eingesetzt werden, und in mehreren Fällen konnten diese erfolgreich getrennt werden.^[3–6] Enantioselektive Synthesen chiraler supramolekularer Verbindungen sind eine besondere Herausforderung, und chirale helixbildende Liganden können asymmetrische Induktionen bedingen und so die Chiralität der resultierenden Helix bestimmen.^[7–15] Die bislang untersuchten Helicate von Koordinationsverbindungen waren meist acyclisch. In einigen Fällen wurden allerdings auch cyclische Helixanordnungen beschrieben.^[5, 16–20] Mit Ausnahme eines kürzlich beschriebenen dreikernigen Produkts^[19] wurden bisher immer Racemate erhalten.

Wir haben kürzlich über eine neuartige Gruppe von Pyridin- und Bipyridinliganden berichtet, die aus Terpenverbindungen einfach herstellbar sind, und bereits mehrere Dutzend Moleküle dieser Art synthetisiert.^[21] Sie können verwendet werden, um konfigurationsstabile Metallkomplexe herzustellen, deren Stereochemie am Metallzentrum vollständig vorbestimmt ist.^[22, 23] Hier berichten wir über Liganden dieser Art, die speziell für stereospezifische Selbstorganisationen konzipiert wurden.

Eine wichtige Eigenschaft der aus Pinen- und 2,2'-Bipyridin(bpy)-Einheiten bestehenden Verbindungen ist ihre Reaktivität an einem der Zentren der Pinen-Einheit. Der Ligand **L1**, aus (–)- α -Pinen hergestellt, wird regioselektiv an der Methylengruppe in α -Position zum Pyridinring durch Lithiumdiisopropylamid (LDA) deprotoniert (Abb. 1). Das erhaltene Carbanion reagiert dann stereoselektiv von der sterisch weniger gehinderten den Methylgruppen abgewandten Seite mit mehreren Alkylbromiden. So lassen sich zwei bpy-Einheiten bei Verwendung von α, α' -Dibrom-*para*-xylol zum Liganden **L2** verbrücken. Aus sterischen Gründen kann **L2** nicht wie **L4**^[23] als vierzähliger Ligand an ein Metallzentrum binden. **L2** wurde deshalb hinsichtlich der Verwendbarkeit für die Selbstorganisation vielkerniger Strukturen mit labil gebundenen Metallzentren untersucht.

Beim Umsetzen äquimolarer Mengen von AgPF_6 mit **L2** in Acetonitril entsteht spontan das sechskernige, circulare, einsträngige Helicat $[\text{Ag}_6(\mathbf{L2})_6]^{6+}$ **1** in Form des PF_6 -Salzes, wie

[*] Prof. Dr. A. von Zelewsky, O. Mamula
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Perolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)
Telefax: Int + 26/3009738
E-mail: alexander.vonzelewsky@unifr.ch

Dr. G. Bernardinelli
Laboratoire de Cristallographie Université de Genève
24, quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Dr. Gérard Hopfgartner für das Aufnehmen von Massenspektren.

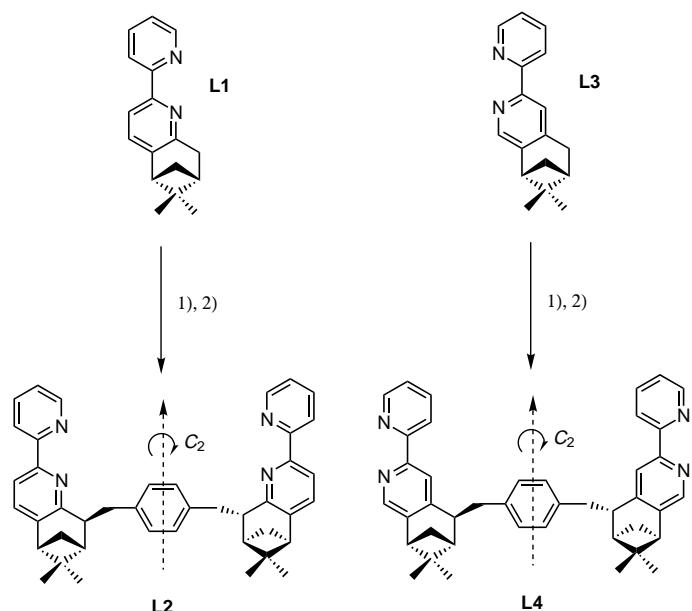


Abb. 1. Synthesen der chiralen Liganden **L2** und **L4**. 1) LDA, 2) α, α' -Dibrom-*para*-xylol. In die Formeln von **L2** und **L4** ist jeweils die zweizählige Achse eingezeichnet.

Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen des Produkts belegen. Sowohl NMR- als auch Circulardichroismus (CD)- sowie ES-Massenspektren von Lösungen von **1** deuten darauf hin, daß die Verbindung auch in Lösung hauptsächlich diese Struktur aufweist. Das detaillierte Lösungsverhalten muß aber durch weitere Experimente untersucht werden. Vorläufige Resultate, die bei Umsetzungen mit anderen Metallionen – etwa Cu^{+} -Ionen – erhalten wurden, weisen darauf hin, daß **L2** allgemein zur Herstellung von Helicaten verwendbar sein könnte.

CD-Spektren von Lösungen von **1** belegen eindeutig die Komplexbildung mit Ag^{+} -Ionen. Im Bereich der Absorption von $\pi-\pi^*$ -Übergängen (230–320 nm) ist freies **L2** in Lösung nahezu CD-inaktiv. Die CD-Bande ($\Delta\varepsilon_{314} = +16 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für ein Metallzentrum) im Spektrum des Ag-Komplexes kann einer Excitonkopplung zweier am selben Zentrum koordinierter bpy-Einheiten zugeordnet werden.^[24] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L2** enthält nur einen Satz von Protonensignalen, demnach ist **L2** in Lösung C_2 -symmetrisch. Das NMR-Spektrum von **1** enthält genausoviele Signale wie der freie Ligand (Abb. 2).

Zwei Hauptmerkmale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **1** sind:
a) Eine Verschiebung aller Signale der aromatischen Protonen gegenüber dem freien Liganden; besonders ausgeprägt ist die Hochfeldverschiebung des Signals der aromatischen Xylylenprotonen 20, 24 (1.45 ppm), das signifikant verbreitert ist. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Linienbreite deutlich ab, und bei -40°C spaltet das Signal in CD_3CN in zwei Signale auf. Dies deutet auf das Vorliegen von mindestens zwei Spezies in Lösung hin, welche sich in raschem Gleichgewicht befinden. b) Hingegen sind die Signale der Pinen-Methylgruppen (nicht abgebildet) weniger stark verschoben (ca. 0.5 ppm), bei Raumtemperatur allerdings auch schwach verbreitert.

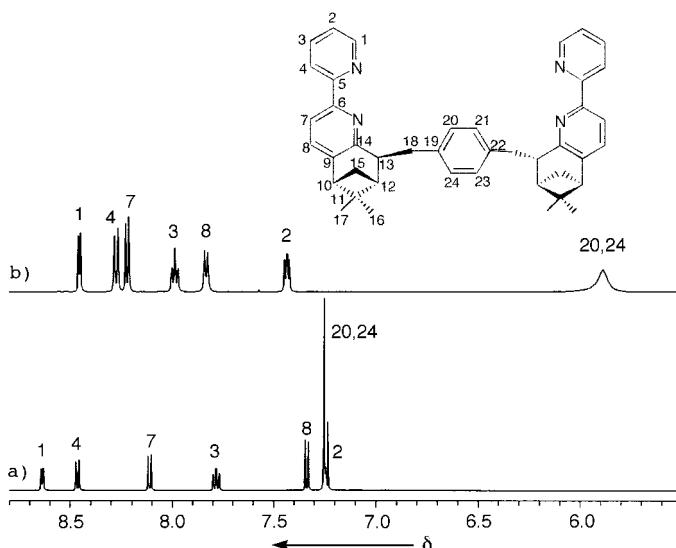


Abb. 2. Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, aromatische Protonen) a) von **L2** (aus Löslichkeitsgründen wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet, das Spektrum kann aber auch in Acetonitril aufgenommen werden und weist dieselben relativen Verschiebungen auf), b) des Ag^{I} -Komplexes **1** in Acetonitril. Die Signale wurden basierend auf den Ergebnissen von ^{13}C -NMR-, NOESY-, COSY- sowie HETCOR-Experimenten zugeordnet.

Der Röntgenstrukturanalyse von Kristallen von **1**·(PF_6)₆ zufolge, die durch langsames Diffundieren von Diethylether in eine Acetonitrillösung aus **L2** und AgPF_6 erhalten wurden, liegt ein circuläres, sechskerniges, einsträngiges Helicat vor (Abb. 3). Dies ist das erste Beispiel einer großen circulären, helicalen Struktur, deren absolute Konfiguration vollständig vorausbestimmt ist. Sie kann als chiraler Makrocyclus mit einer Ringgröße von 78 Atomen betrachtet werden, wobei jeweils ein zweifach zweizählig koordinierender Ligand eine Brücke zwischen zwei Ag-Zentren bildet ($\text{Ag} \cdots \text{Ag} = 9.961(2) \text{ \AA}$). Die sechs strukturbildenden $\text{Ag}(\text{L2})$ -Einheiten stehen über eine sechszählige Drehachse miteinander in Beziehung (Abb. 4). Die Ag-Zentren sind tetraedrisch durch vier nahezu äquidistante (2.31 Å) Stickstoffdonorzentren von zwei verschiedenen Liganden umgeben. Die Bißwinkel der Chelatringe betragen 72.0(4)° und 72.7(5)°, und der Dieder-

winkel zwischen den beiden N-Ag-N-Richtungen an einem Ag-Zentrum ist 66.8(2)°. Die zwei Pyridinringe einer Bipyridineinheit sind um 18.0(6)° und 22.5(5)° verdrillt. Alle chiralen Zentren der Liganden sind an den Pinen-Einheiten lokalisiert. Sie zeigen zum Zentrum der circulären Struktur und bilden zwei unterscheidbare Schichten, die den chiralen Hohlraum umgeben.^[25] Die Xylylenbrücken sind alle nahezu parallel zur C_6 -Achse angeordnet (Abweichung 1.5°), und sie bilden ein hexagonales Gerüst. Der Abstand zwischen gegenüberliegenden Xylyleneinheiten beträgt ca. 18.1 Å. Die terminalen Pyridinringe bilden die äußere Schale des circulären Komplexes. Sowohl der absolute Strukturparameter (siehe *Experimentelles*) als auch die Beziehung der Chiralität der Zentren an den Liganden zur Chiralität der Helix ermöglichen die eindeutige Festlegung des Drehsinns als *P*. Die gleiche absolute Konfiguration liegt in Helicates aus dem Ligand **L4** und bevorzugt oktaedrisch koordinierten Metallzentren vor^[26] und auch in einem einkernigen Ru^{II} -Komplex.^[27] Mit kommerziell erhältlichem (+)- α -Pinen entsteht das andere Enantiomer von **L1**, und das *M*-Helicat wird analog wie das *P*-Helicat hergestellt. Untersuchungen zur molekularen Erkennung mit Systemen, die beide Enantiomere enthalten, sind im Gang. Der Außendurchmesser der hexagonalen Struktur beträgt ca. 3 nm, und der Hohlraum hat einen Durchmesser von 0.84 nm. Die Dicke einer hexagonalen Scheibe ist ca. 1.4 nm.

Im Gegensatz zu anderen circulären helicalen Systemen^[5, 17, 20] baut sich diese Struktur nur aus den Metallionen und den Liganden auf, und es ist kein zentraler Baustein – etwa ein Anion – nötig, der als Templat für die Erzeugung der circulären Struktur dienen müßte. Die vorliegenden Resultate belegen, daß durch sorgfältiges Planen der Ligandenstruktur relativ große hochorganisierte Systeme durch Selbstorganisation erzeugt werden können, was eine notwendige Voraussetzung für die Herstellung von Molekülverbänden mit wohldefinierten Funktionalitäten ist.

Die einfache Ligandsynthese und die spontane Bildung dieses circulären Helicates, das das erste Beispiel einer neuen Klasse von Strukturen ist, die sich durch Selbstorganisation bilden, machen deutlich, daß derartige Verbindungen von großem Interesse für Untersuchungen von bislang wenig verstandenen Vorgängen in der Supramolekularen Chemie

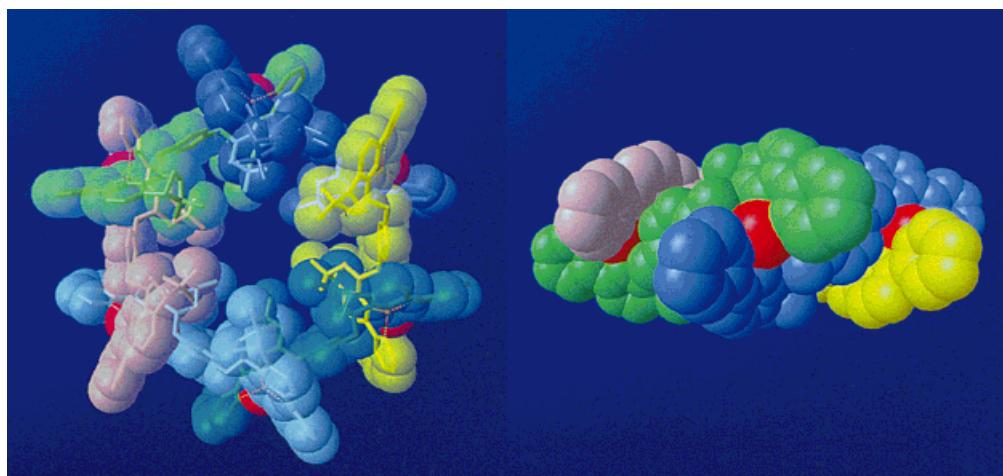
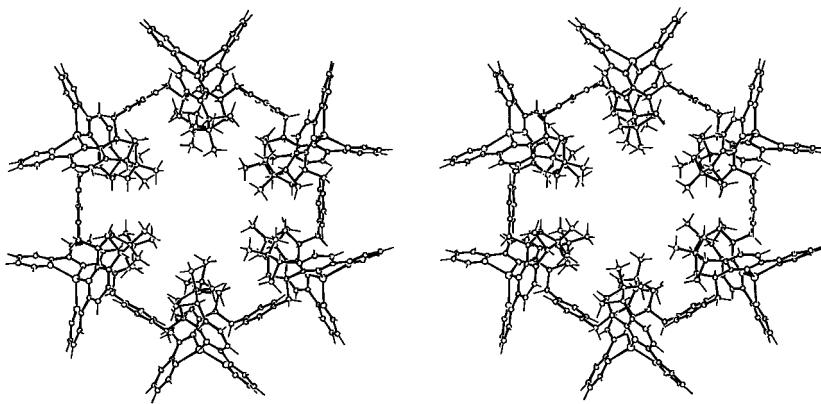


Abb. 3. Raumerfüllende Ansichten der Struktur von **1** im Kristall. Links: Aufsicht (zusätzlich eingezeichnet ist ein Stabmodell der Struktur). Rechts: Seitenansicht. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Diese computergenerierten Darstellungen wurden unter Verwendung der Strukturdaten angefertigt.

Abb. 4. Stereoansicht des $[Ag_6(L2)_6]^{6+}$ -Ions entlang der sechszähligen Achse.

sind. Der chirale Hohlraum von $[Ag_6(L2)_6]^{6+}$ bietet eine interessante Voraussetzung für die Untersuchung von stereospezifischen, nichtkovalenten Wechselwirkungen, molekulare Erkennung und möglicherweise für die Untersuchung stereoselektiver katalytischer Prozesse.

Experimentelles

L1 wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.^[21] **L2** wurde aus **L1** nach dem für **L4** beschriebenen Verfahren^[23] erhalten.

62.1 mg (0.1 mmol) **L2** · H_2O gelöst in 10 mL Acetonitril/Chloroform (5/1) wurde rasch unter Argon zu einer Lösung von 25.3 mg (0.1 mmol) $AgPF_6$ (Fluka) gegeben. Die resultierende farblose Lösung wurde einige Minuten gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das erhaltene weiße Pulver im Vakuum getrocknet und analysiert. Der Komplex kann auch nach Reaktion des Liganden mit Silberacetat in Methanol und Fällung mit NH_4PF_6 erhalten werden.

L2: 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 8.65 (ddd, 2H, H(1), $^3J_{1,2}$ = 4.8 Hz, $^4J_{1,3}$ = 1.8 Hz, $^3J_{1,4}$ = 0.9 Hz), 8.46 (ddd, 2H, H(4), $^3J_{4,3}$ = 8.0 Hz, $^4J_{4,2}$ = 1.1 Hz, $^5J_{4,1}$ = 0.9 Hz), 8.12 (d, 2H, H(7), $^3J_{7,8}$ = 7.7 Hz), 7.79 (ddd, 2H, H(3), $^3J_{3,4}$ = 8 Hz, $^3J_{3,2}$ = 7.5 Hz, $^4J_{3,1}$ = 1.8 Hz), 7.34 (d, 2H, H(8), $^3J_{8,7}$ = 7.7 Hz), 7.26 (s, 4H, H(20,24)), 7.25 (m, 2H, H(2)), 3.82 (dd, 2H, H(18b), $^2J_{18b,18a}$ = 13.7 Hz, $^3J_{18b,13}$ = 3.8 Hz), 3.42 (ddd, 2H, H(13), $^3J_{13,18b}$ = 3.8 Hz, $^3J_{13,18a}$ = 11.0 Hz, $^3J_{13,12}$ = 3 Hz), 2.80 (dd, 2H, H(10), $^3J_{10,15b}$ = 5.5 Hz, $^4J_{10,12}$ = 5.5 Hz), 2.73 (dd, 2H, H(18a), $^2J_{18a,18b}$ = 13.7 Hz, $^3J_{18a,13}$ = 11 Hz), 2.58 (ddd, 2H, H(15b), $^3J_{15b,10}$ = 5.5 Hz, $^3J_{15b,12}$ = 5.5 Hz, $^2J_{15b,15a}$ = 9.8 Hz), 2.16 (ddd, 2H, H(12), $^3J_{12,15b}$ = 5.5 Hz, $^4J_{12,10}$ = 5.5 Hz, $^3J_{12,13}$ = 3 Hz), 1.43 (d, 2H, H(15a), $^2J_{15a,15b}$ = 9.8 Hz), 1.36 (s, 6H, H(17)), 0.63 (s, 6H, H(16)). ^{13}C -NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 158.79 (q), 156.89 (q), 153.29 (q), 149.05 (C(1)), 142.34 (q), 138.65 (q), 136.76 (C(13)), 133.73 (C(8)), 129.26 (C(20), C(21), C(23), C(24)), 123.10 (C(2)), 120.86 (C(4)), 118.00 (C(7)), 47.00 (C(10)), 46.26 (C(13)), 42.79 (C(12)), 41.25 (q, C(11)), 38.48 (C(18)), 28.40 (C(15)), 26.37 (C(17)), 20.97 (C(16)). $[\alpha]_D$ (25 °C, 13.6 mg in 10 mL CH_2Cl_2) = -132. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ_{max}): 230 nm (2.4 $\times 10^4$), 249 nm (2 $\times 10^4$), 256 nm (2.1 $\times 10^4$), 296 nm (3.9 $\times 10^4$), 314 nm (2.9 $\times 10^4$, sh). Elementaranalyse ber. für $C_{42}H_{42}N_4 \cdot H_2O$: C 81.26, H 7.14, N 9.02%; gef.: C 81.26, H 7.02, N 9.03%. Dünnschichtchromatographie: Kieselgel, Hexan/Ethylacetat/Triethylamin 2/1/0.1. R_f = 0.39.

1 · $(PF_6)_6$: 1H -NMR (CD_3CN , 500 MHz, 25 °C): δ = 8.44 (d, 2H, H(1), $^3J_{1,2}$ = 5.1 Hz), 8.27 (d, 2H, H(4), $^3J_{4,3}$ = 8.2 Hz), 8.21 (d, 2H, H(7), $^3J_{7,8}$ = 8.0 Hz), 7.98 (dd, 2H, H(3), $^3J_{3,4}$ = 8.2 Hz, $^3J_{3,2}$ = 7.0 Hz), 7.83 (d, 2H, H(8), $^3J_{8,7}$ = 8.0 Hz), 7.43 (dd, 2H, H(2), $^3J_{2,1}$ = 5.1 Hz, $^3J_{2,3}$ = 7.0 Hz), 5.89 (s, 4H, H(20, 24)), 3.73 (d, 2H, H(18b), $^3J_{18b,18a}$ = 11.4 Hz), 3.01 (dd, 2H, H(10), $^3J_{10,15b}$ = 5.6 Hz, $^3J_{10,12}$ = 5.6 Hz), 2.82 (d, 2H, H(13), $^3J_{13,18b}$ = 11.4 Hz), 2.55 (ddd, 2H, H(15b), $^2J_{15b,15a}$ = 10.1 Hz, $^3J_{15b,12}$ = 5.6 Hz, $^3J_{15b,10}$ = 5.6 Hz), 2.41 (dd, 2H, H(18a), $^2J_{18a,18b}$ = 11.4 Hz, $^3J_{18a,13}$ = 11.4 Hz), 1.57 (d, 2H, H(15a), $^2J_{15a,15b}$ = 10.1 Hz), 1.39 (s, br., 2H, H(12)), 1.17 (s, 6H, H(17)), 0.08 (s, 6H, H(16)). ^{13}C -NMR (CD_3CN , 125.75 MHz, 25 °C): δ = 159.95 (q), 153.23 (q), 151.35 (C(1)), 151.14 (q), 146.19 (q), 140.23 (C(3)), 137.57 (q), 137.43 (C(8)),

129.29 (C(20), C(21), C(23), C(24)), 126.33 (C(2)), 123.50 (C(4)), 122.31 (C(7)), 50.36 (C(13)), 47.15 (C(10)), 42.99 (C(12)), 41.42 (q, C(11)), 38.20 (C(18)), 27.95 (C(15)), 26.44 (C(17)), 21.65 (C(16)). UV/Vis (CH_3CN , $c = 1.27 \times 10^{-5} M$ [AgL] $^+ L^{-1}$): λ_{max} (ϵ_{max}): 249 nm (1.7 $\times 10^4$), 254 nm (2.16 $\times 10^4$), 294 nm (3.73 $\times 10^4$), 304 nm (2.82 $\times 10^4$). Elementaranalyse ber. für $Ag_6C_{252}H_{252}N_{24}P_6F_{36}$: C 58.96, H 4.95, N 6.55%; gef. C 59.25, H 5.48, N 6.28%. Kristallstrukturanalyse von $[Ag(C_{42}H_{42}N_4)_6](PF_6)_6$ (CH_3CN) $_6$ ($C_4H_{10}O$) $_3$ (H_2O) $_{1.5}$: $M_r = 5630$; $\mu = 4.052 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2901$, $\rho_{bef} = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$, hexagonal, $P6$, $Z = 1$, $a = 26.521(3)$, $c = 12.236(2) \text{ \AA}$, $V = 7453(2) \text{ \AA}^3$, hexagonale farbloses Prisma 0.26 \times 0.26 \times 0.75 mm 3 ; $T = 200 \text{ K}$; Stoe-Stadi4-Diffraktometer; $Cu_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 29-Bereich = 2–100°; $0 < h < 22$; $0 < k < 22$; $0 < l < 12$ und alle Friedel-Äquivalente; 5424 gemessene Reflexe, 5109 unabhängige Reflexe, von denen 4688 als beobachtet eingestuft wurden ($|F_o| > 4\sigma(F_o)$); analytische Absorptionskorrekturen^[28] ($A^* \text{ min/max} = 2.295/3.215$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden^[29] gelöst. Alle anderen Berechnungen wurden unter Verwendung des XTAL^[30] und des ORTEP-Programmpakets^[31] durchgeführt. Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F , absoluter Strukturparameter^[32] $x = 0.00(1)$, $S = 1.73$, $R = 0.046$, $\omega R = 0.063$ ($\omega = 1/\sigma^2(F_o) + 0.002(F_o^2)$) für 536 Variable und 4688 Reflexe. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen eingeführt. Diethylether- und Wassermoleküle sind ungeordnet und wurden isotrop mit Besetzungsparametern von 0.5 verfeinert. Die Wassermoleküle sind auf der sechszähligen Achse angeordnet, mit einem Molekül im Zentrum des Ag_6 -Komplexes. Die molekulare Packung zeigt kompakte Schichten von Kationen mit eingelagerten Acetonitrilmolekülen welche durch Schichten getrennt sind, die die Anionen, die Diethyether- und die verbleibenden Wassermoleküle enthalten. Diese Anordnung erklärt die extrem leichte Spaltbarkeit der Kristalle entlang der (110)-Ebenen. Entsprechend sind die meisten Kristalle stark fehlgeordnet oder gespalten, was zu schlechten Beugungseigenschaften führt.^[33]

lysische Absorptionskorrekturen^[28] ($A^* \text{ min/max} = 2.295/3.215$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden^[29] gelöst. Alle anderen Berechnungen wurden unter Verwendung des XTAL^[30] und des ORTEP-Programmpakets^[31] durchgeführt. Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F , absoluter Strukturparameter^[32] $x = 0.00(1)$, $S = 1.73$, $R = 0.046$, $\omega R = 0.063$ ($\omega = 1/\sigma^2(F_o) + 0.002(F_o^2)$) für 536 Variable und 4688 Reflexe. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen eingeführt. Diethylether- und Wassermoleküle sind ungeordnet und wurden isotrop mit Besetzungsparametern von 0.5 verfeinert. Die Wassermoleküle sind auf der sechszähligen Achse angeordnet, mit einem Molekül im Zentrum des Ag_6 -Komplexes. Die molekulare Packung zeigt kompakte Schichten von Kationen mit eingelagerten Acetonitrilmolekülen welche durch Schichten getrennt sind, die die Anionen, die Diethyether- und die verbleibenden Wassermoleküle enthalten. Diese Anordnung erklärt die extrem leichte Spaltbarkeit der Kristalle entlang der (110)-Ebenen. Entsprechend sind die meisten Kristalle stark fehlgeordnet oder gespalten, was zu schlechten Beugungseigenschaften führt.^[33]

Eingegangen am 8. September 1997 [Z 10897]

Stichwörter: Bipyridinliganden · Chiralität · Helicate · Silber · Supramolekulare Chemie

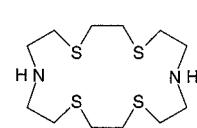
- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995, Kap. 9.
- [2] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005.
- [3] L. J. Charbonnière, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargerson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1419.
- [4] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1643.
- [5] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1838.
- [6] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 703.
- [7] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1843.
- [8] J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5880.
- [9] E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489.
- [10] M. Albrecht, *Synlett* **1996**, 565.
- [11] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 996.
- [12] T. Suzuki, H. Kotsuki, K. Isobe, N. Moriya, Y. Nakagawa, M. Ochi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 530.
- [13] C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1830.
- [14] A. L. Airey, G. F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 695.

- [15] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 732.
- [16] G. Hopfgartner, C. Piguet, J. D. Henion, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, *5*, 748.
- [17] P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361.
- [18] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323.
- [19] C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1287.
- [20] M. A. Houghton, A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2725.
- [21] P. Hayoz, A. von Zelewsky, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5165; N. C. Fletcher, F. R. Keene, H. Viebrock, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1113; M. Gianini, A. von Zelewsky, *Synthesis* **1996**, *6*, 702; M. Gianini, A. Forster, P. Haag, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4889.
- [22] P. Hayoz, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5111.
- [23] H. Muerner, P. Belser, A. von Zelewsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7989.
- [24] N. C. Fletcher, F. R. Keene, M. Ziegler, H. Stoeckli-Evans, H. Viebrock, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1192.
- [25] Diese Anordnung ist ein molekulares Analogon zu einer Francis-Turbine (<http://www.asc-corp.com/francis.html>).
- [26] H. Muerner, A. von Zelewsky, G. Hopfgartner, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, im Druck.
- [27] H. Muerner, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3931.
- [28] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1035.
- [29] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, Universitäten von York, Großbritannien, und Louvain-la-Neuve, Belgien, **1987**.
- [30] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 User's Manual*, Universitäten von Western Australia und Maryland, **1992**.
- [31] C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, **1976**.
- [32] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 500.
- [33] Störungen des Gleichgewichtes zwischen Kristall und Mutterlauge führen sehr leicht zur Spaltung der Kristalle, welche in der Folge wie vorgeschnittene Salami zerfallen.

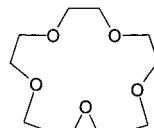
Templatororganisation von Polyiodid-Netzwerken an komplexierten Metallkationen: Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([\text{18}]\text{anN}_2\text{S}_4)]_{1.5}\text{I}_5(\text{I}_3)_2$ und $[\text{K}([\text{15}]\text{anO}_5)_2]\text{I}_9^{}$**

Alexander J. Blake, Robert O. Gould, Wan-Sheung Li, Vito Lippolis, Simon Parsons, Christian Radek und Martin Schröder*

Kristall-Engineering ist in den letzten Jahren ein Gebiet mit zunehmenden Forschungsaktivitäten geworden.^[1-4] Bisher galt das Interesse überwiegend dem Aufbau dreidimensionaler Verbände und Netzwerke aus organischen Molekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.^[1-3] Strategien für das Design anorganischer Netzwerke sind wesentlich weniger weit entwickelt.^[4-8] Jüngst wurden kationische dreidimensionale Netzwerke vorgestellt, die aus linearen Brückenliganden bestehen, an die tetraedrisch koordinierende Metallionen wie Cu^+ und Ag^+ gebunden sind.^[5, 6, 9] Dagegen sind anionische, nicht auf Zeolithen basierende anorganische supramolekulare Verbände sehr selten, die wenigen bekannten Beispiele sind Iod-reiche Verbindungen.^[10, 11] Wir gingen der Frage nach, ob von Makrocyclen komplexierte Metallkationen als Template für die Synthese ausgedehnter Polyiodid-Gerüste geeignet sind und ob man so die Bildung möglicher dreidimensionaler Architekturen steuern kann.^[12] Hier berichten wir über zwei anorganische Polyiodid-Matrizes, die um das über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene kationische Polymer $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([\text{18}]\text{anN}_2\text{S}_4)]^{2+}$ oder den Sandwich-Kronenetherkomplex $[\text{K}([\text{15}]\text{anO}_5)_2]^{+}$ angeordnet sind.



[18]anN₂S₄



[15]anO₅

Die Umsetzung des zweikernigen Komplexes $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([\text{18}]\text{anN}_2\text{S}_4)](\text{PF}_6)_2^{[13]}$ mit $n\text{Bu}_4\text{NI}$ und I_2 im Molverhältnis 1:2:4 in Acetonitril lieferte nach mehrtägiger, langsamer Verdampfung des Lösungsmittels schwarze Prismen in 90% Ausbeute. Zur Strukturaufklärung wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.^[14] Die asymmetrische Elementarzelle enthält ein I_5^- - und zwei I_3^- -Ionen sowie

[*] Prof. Dr. M. Schröder, Dr. A. J. Blake, Dr. W.-S. Li, V. Lippolis
Department of Chemistry, The University of Nottingham
University Park, Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)
Telefax: Int. +115/9513563
E-mail: M. Schröder@nottingham.ac.uk

Dr. R. O. Gould, Dr. S. Parsons, Dr. C. Radek
Department of Chemistry, The University of Edinburgh (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (UK) gefördert. $[\text{18}]\text{anN}_2\text{S}_4$ = 1,4,10,13-Tetrathia-7,16-diazacyclooctadecan, $[\text{15}]\text{anO}_5$ = 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan (= [15]Krone-5).