

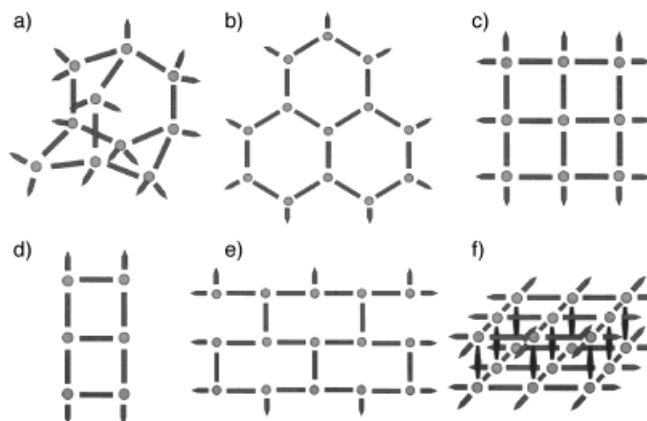
Von dissymmetrischen Molekülen zu chiralen Polymeren: ein neuer Impuls für die supramolekulare Synthese?

Michael J. Zaworotko*

Der Begriff „Kristall-Engineering“ wurde 1971 geprägt, und zwar im Zusammenhang mit der topochemischen Steuerung der Reaktionspfade und der Konfiguration der Produkte bei photochemischen Reaktionen organischer Verbindungen im Festkörper.^[1] Trotz der vielversprechenden Aussicht, Festkörperstrukturen beeinflussen und vorhersagen zu können,^[2] blühte das Kristall-Engineering erst im letzten Jahrzehnt auf.^[3,4] Dabei entwickelte sich das Interesse nicht so sehr aus dem Wunsch heraus, Kristallstrukturen vorherzusagen, sondern vielmehr aus der Erkenntnis, daß die supramolekulare Synthese neuer Klassen funktionaler Festkörper eine natürliche Konsequenz erfolgreichen Kristall-Engineerings ist.

Zwei Verbindungsklassen werden momentan beim Kristall-Engineering hauptsächlich erforscht: organische Netze, die durch gerichtete nichtkovalente Wechselwirkungen^[3] zusammengehalten werden, und Koordinationspolymere,^[4] die durch koordinative kovalente Bindungen zusammengehalten werden. Die beiden Bereiche haben sich bisher im wesentlichen unabhängig voneinander entwickelt. Ein kürzlich erschienener Beitrag in der *Angewandten Chemie* spricht aber dafür, daß sich das zukünftig ändern könnte:^[5] Ranford, Vittal und Wu beschreiben eine Synthesestrategie, die die komplizierte Steuerung des Aufbaus von Koordinationspolymeren ermöglichen könnte. Dabei wird über Wasserstoffbrückenbindungen ein Grundgerüst aufgebaut und dann durch Kondensation in ein kovalentes Polymer umgewandelt, dem dieselbe Struktur zugrundeliegt.^[5]

Koordinationspolymere sind vielversprechend für neue Klassen von mikroporösen^[6] und/oder magnetischen Materialien.^[7] Die zugrundeliegende Strategie ist recht einfach: die „Fortpflanzung“ einer Einheit bekannter Koordinationsgeometrie mit einem starren, linearen, bifunktionellen Spacer-Liganden. So entsteht eine Reihe von Bauelementen für Polymere mit offenen Gerüststrukturen (Schema 1); einige dieser Strukturelemente kommen nur selten in natürlichen Festkörpern vor, andere überhaupt nicht.^[8] Solche Verbindungen lassen sich auch durch Eintopfreaktionen herstellen, indem man einfach die Metalleinheit mit der entsprechenden



Schema 1. Schematische Darstellung einiger einfacher Netzstrukturen von Koordinationspolymeren. Metalleinheiten sind als Knotenpunkte, Liganden als Stäbchen dargestellt. a) Diamantgitter, b) Bienenwaben, c) quadratisches Gitter, d) leiterartig, e) ziegelartig, f) oktaedrisch.

Menge eines bifunktionellen Spacer-Liganden mischt. Die Liganden, die sich für den Aufbau solcher Strukturen eignen, unterscheiden sich deutlich in ihrer Länge und ihren chemischen Eigenschaften: Cyanide^[9a] gehören ebenso dazu wie Pyrazine^[9b] und längere Liganden wie 4,4'-Bipyridin und dessen Derivate.^[10]

Allerdings birgt dieser einfache Syntheseansatz zwei wesentliche Nachteile in sich: Probleme bezüglich gegenseitiger Durchdringung^[11] und supramolekularer Isomerie/Polymorphie^[12] konnten bisher nicht aus dem Wege geräumt werden, so daß die Zahl der Strukturen begrenzt ist.

Der von Ranford et al. beschriebene zweistufige Ansatz zum Netzaufbau hängt von der äußeren Sphäre eines Komplexes und seiner Fähigkeit zur Selbstorganisation ab. Der Komplex $[\{Zn(sala)(H_2O)_2\}_2] \cdot 2H_2O$ **1** existiert in Form diskreter Dimere (Abb. 1), die über komplementäre Wasserstoffbrückenbindungen selbstorganisiert sind ($H_2sala = N$ -(2-Hydroxybenzyl)-L-alanin). Dabei bestehen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem koordinativ gebundenen H_2O -Liganden sowie der NH -Einheit des *sala*-Liganden als Donoren und der Carboxylat-Gruppe des *sala*-Liganden eines Nachbarmoleküls als Acceptor.

Dieser supramolekulare Grundbaustein hält eine ungewöhnliche Struktur zusammen: helicale, H-verbrückte Ketten (Abb. 2a), die untereinander über den Grundbaustein quer-

[*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko

Department of Chemistry, University of Winnipeg
515 Portage Avenue, Winnipeg, R3B 2E9 (Kanada)
Fax: (+1) 204-783-7981
E-mail: Mike.Zaworotko@uwinnipeg.ca

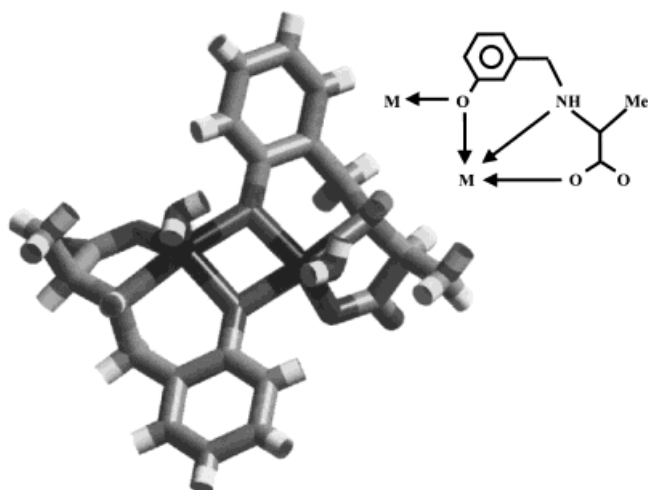


Abb. 1. Stabmodell von **1** und dessen monomere Einheit (rechts oben). Die H-Donorgruppen sind über der Molekülebene ausgerichtet, die Acceptorgruppen darunter.

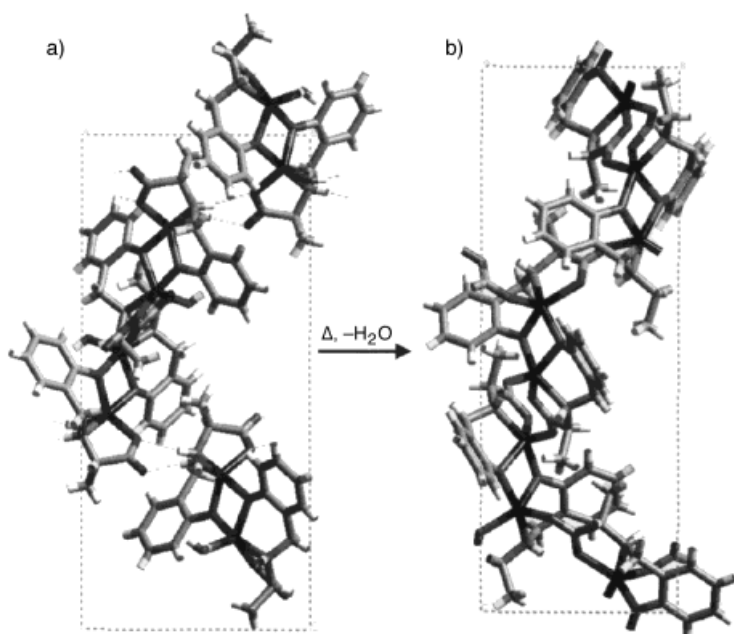


Abb. 2. Die helicale Kettenstruktur von **1** und **2** (Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse).

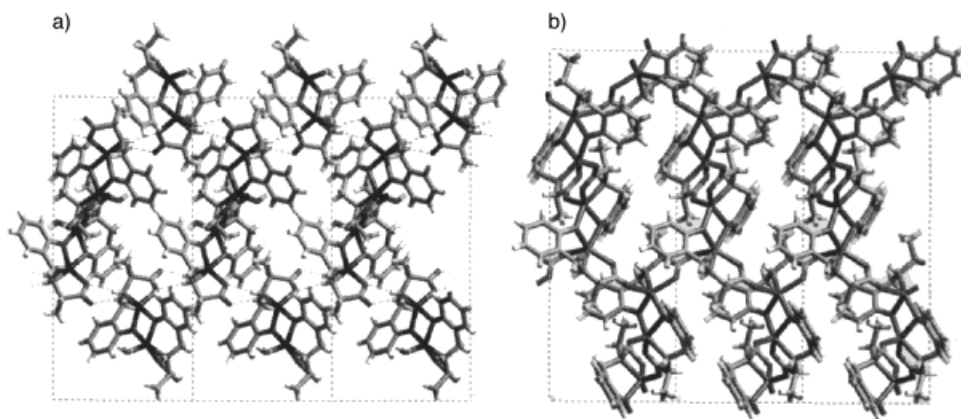


Abb. 3. Strukturen von **1** und **2** (Aufsicht auf die kristallographische *ac*-Ebene). Gast-Wassermoleküle liegen in den Kanälen von **1**.

vernetzt sind (Abb. 3 a). Interessanterweise sind auch Solvat-Wassermoleküle über H-Brücken in helicalen Kanälen gebunden, die ihrerseits parallel zueinander angeordnet sind. Die Struktur von **1** bietet offensichtlich günstige Voraussetzungen für die Freisetzung der koordinativ gebundenen Wassermoleküle unter Erhaltung der Gesamtstruktur. Tatsächlich erleichtern die Nähe der Aqua-Liganden zu nicht koordinierenden Carboxylat-Gruppen und die helicalen Kanäle sogar den Verlust *aller* Wassermoleküle, wobei die Verbindung $[[Zn(sala)]_n]$ **2** gebildet wird, ein dreidimensionales Koordinationspolymer, dessen Struktur der von **1** sehr ähnelt (Abb. 2 b und 3 b) und bei dem eine kovalente Bindung zwischen dem Zn-Zentrum und einem Carboxylat-Sauerstoffatom besteht.

Der Stellenwert der Umwandlung von **1** in **2** ergibt sich weniger aus der Neuartigkeit ihrer Strukturen als vielmehr aus der Tragweite dieser Umwandlung über die Koordinationschemie und die Chemie poröser Feststoffe hinaus. Im Grunde stehen die Verbindungen für ein neues Syntheseprinzip: supramolekulare Synthese über die direkte Umwandlung nichtkovalent aufgebauter Netze in kovalent verknüpfte Polymere. Das Potential für den zielgerichteten Aufbau zwei- und dreidimensionaler organischer Polymere wurde bereits von Ermer^[13] erörtert, und Komplexierungen in zweiter oder äußerer Sphäre erfreuen sich eines zunehmenden Interesses.^[14] Fassen wir die bemerkenswerten Merkmale der neuen Arbeit zusammen:

- 1) Ein zweistufiger Ansatz zum Aufbau von Koordinationspolymeren wird beschrieben, der auf der Beeinflussung von Wechselwirkungen zwischen diskreten Komplexen in der äußeren Sphäre beruht.
- 2) Der Ansatz umgeht die üblicherweise auftretenden Probleme der supramolekularen Isomerie und der gegenseitigen Durchdringung.
- 3) Chirale poröse Feststoffe werden beschrieben.
- 4) Die Tragweite der neuen Arbeit reicht über die Grenzen der Koordinationschemie und der Chemie poröser Feststoffe hinaus, da dieselbe Strategie auch mit organischen und metallorganischen Verbindungen funktionieren sollte und auf andere makroskopische Eigenschaften anwendbar sein sollte, vor allem Polarität und Magnetismus.

Es ist bemerkenswert, daß Schmidts grundlegende Arbeit, in der er das Konzept des Kristall-Engineerings definierte, auch nach fast drei Jahrzehnten noch hochaktuell ist.^[1] Dieser

besondere Zweig des Kristall-Engineerings, die supramolekulare Synthese neuer Festkörper, scheint nun die ersten Früchte zu tragen.

Stichwörter: Koordinationspolymere • Kristall-Engineering
• Topochemie • Wasserstoffbrücken

- [1] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647–679.
 [2] J. S. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201.
 [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311–2327.
 [4] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, American Chemical Society, Washington, DC, **1992**, Kap. 19.
 [5] J. D. Ranford, J. J. Vittal, D. Wu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1159–1162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1114–1116.
 [6] a) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, 374, 792–795; b) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11600–11601; O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706; c) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127–2129; d) P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737–2738; e) S. W. Keller, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 295–297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 247–248.
 [7] a) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, 261, 447–449; b) J. A. Real, E. Andres, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varet, *ibid.* **1995**, 268, 265–267.
 [8] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1984**.
 [9] a) T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, Bd. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 29; b) R. Robson in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 733–755.
 [10] a) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152; b) M. A. Witherby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2327–2329.
 [11] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677–1678.
 [12] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1044–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 972–973.
 [13] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747–3754.
 [14] J. E. Kickham, S. J. Loeb, S. L. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7031–7032.

Induzierte chemische Abwehr bei Pflanzen**

Frank Schröder*

Strategien zur chemischen Abwehr bei Pflanzen bilden eines der faszinierendsten Gebiete der Naturstoffchemie. Eine kaum überschaubare Mannigfaltigkeit von Sekundärmetaboliten aus Pflanzen ist heute bekannt, von denen viele eine Rolle bei Schutz- oder Verteidigungsstrategien gegen Viren, Pilze, Bakterien und Schadinsekten spielen, wobei die biochemischen und ökologischen Funktionen dieser Verbindungen im einzelnen häufig unbekannt sind.^[1] Darüber hinaus wurden in mehreren Pflanzenarten Proteine mit Abwehrfunktionen identifiziert, z. B. Proteinase-Inhibitoren.^[2]

Seit relativ kurzer Zeit ist bekannt, daß Pflanzen nicht nur ein großes Arsenal verschiedenartiger Schutz- und Verteidigungssubstanzen produzieren, sondern auch über komplizierte Systeme von Regulationsmechanismen verfügen, die in Analogie zur Immunantwort bei Tieren die Abwehrreaktionen aktiv steuern. So können Pflanzen die Biosynthese von Defensivsubstanzen, die im Normalzustand nicht oder nur in sehr geringer Menge produziert werden, als Reaktion auf eine mikrobielle Infektion oder auf Insektenbefall „anschalten“

oder wesentlich erhöhen.^[3] Diese durch Befall induzierbaren Abwehrreaktionen können sich lokal auf den Ort der Infektion bzw. des Insektenfraßes beschränken. Sehr oft sind die Reaktionen allerdings systemisch, d. h., sie erstrecken sich auch auf zunächst nicht befallene Teile der Pflanze.

Besonders wenn die Pflanze systemisch reagiert, ist zur induzierten Biosynthese von Defensivsubstanzen ein effektives Signaltransduktionssystem notwendig, das eine schnelle Antwort auf mikrobielle Infektionen oder Insektenbefall ermöglicht. Zwar unterscheiden sich die Signaltransduktionswege verschiedener Pflanzenarten, doch deuten die bislang untersuchten Beispiele für Abwehrreaktionen auf ein weitgehend gemeinsames Schema für die Signaltransduktion hin (Schema 1). Die primären Elicitoren, die das Signalsystem der Pflanze aktivieren, gehören in Abhängigkeit von der Art des abzuwehrenden Pathogens verschiedenen Substanzklassen an. Es kann sich um Oligosaccharid-Fragmente aus den Zellwänden von Pflanzen oder pathogenen Pilzen,^[4] um kleine Proteine wie die von Pilzen sekretierten „Elicidine“,^[5] um Enzyme wie β -Glucosidasen aus dem Speichelsekret von Insekten,^[6] aber auch um Sekundärmetaboliten aus dem Stoffwechsel der Pflanze oder des Pathogens handeln.

Trotz der Verschiedenartigkeit der primären Elicitoren und der induzierten Abwehrreaktionen scheinen die Verteidigungsmechanismen vieler Pflanzenarten auf wenigstens einer gemeinsamen Gruppe von Signalüberträgern zu beruhen. Wie für eine große Zahl von Pflanzenarten aus verschiedenen

[*] Dr. F. Schröder
Department of Chemistry, Baker Laboratory
Cornell University, Ithaca, 14853 NY (USA)
Fax: (+1) 607-255-3407
E-mail: fs31@cornell.edu

[**] Ich danke Thomas Eisner, Jerrold Meinwald und Athula B. Attygalle (Ithaca) sowie Wittko Francke (Hamburg) für hilfreiche Diskussionen und Unterstützung.