

Symmetriesteuertes rationales Design eines tetraedrischen supramolekularen Ti_4L_4 -Clusters**

Christian Brückner, Ryan E. Powers und
Kenneth N. Raymond*

Aus der Natur sind Beispiele für nichtkovalent verknüpfte, hochsymmetrische Molekülcluster bekannt, die sich spontan durch Selbstanordnung aus ihren Untereinheiten bilden. Beispiele sind das aus 24 Untereinheiten bestehende Apoferritin (Symmetriegruppe O) und die aus 60 Untereinheiten bestehende Proteinhülle des menschlichen Rhinovirus (Symmetriegruppe I). Während die Wechselwirkungen, die die Clustereinheiten zusammenhalten (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen) gut bekannt sind, ist es weniger klar, welche Einflüsse zur Bildung von Clustern definierter Stöchiometrie und hoher Symmetrie anstelle von Polymeren oder weniger regelmäßigen Clustern führen. Können von den natürlichen Strukturen allgemeine Bauprinzipien für die Synthese selbstorganisierter Verbindungen mit wohldefinierten Hohlräumen und Symmetrien abgeleitet werden?^[1] Wir haben bereits eine positive Antwort auf diese Frage gegeben, indem wir ein Modell für die symmetriesteuerte Bildung von Clustern vorgestellt haben, das sowohl die Bildung natürlich vorkommender hochsymmetrischer Cluster erklärt, als auch die rationale Basis für die Planung von synthetischen M_4L_6 -Clustern bildet.^[2a] Dieses Bauprinzip der „inkommensurablen Koordinationszahlen“ erklärt die Bildung der tetraedrischen M_4L_6 -Cluster durch Kombination eines Liganden zweizähliger Symmetrie (Tetraederkanten) mit einem oktaedrischen Metallzentrum dreizähliger Symmetrie (Tetraederecken).^[2]

Hier beschreiben wir ein alternatives Bauprinzip für die Konstruktion von tetraedrischen Clustern: Pseudooktaedrisch koordinierte Metallzentren (dreizählige Achse) bilden die Ecken und Liganden dreizähliger Symmetrie mit je drei zweizähligen Chelatgruppen die Flächen einer Tetraederverbindung der Formel M_4L_4 . Die geometrische Information, die in der Ligand-Metall-Wechselwirkung enthalten ist, ist in Abbildung 1a zu erkennen. Metallionen wie Ga^{III} und Ti^{IV} benötigen drei zweizählige Chelatliganden zur Absättigung ihrer Koordinationssphäre. Diese drei Liganden bedingen in trigonal-prismatischen und oktaedrischen Koordinationspolyedern eine dreizählige Symmetrieachse am Metallzentrum. Es ist üblich, die Geometrie dieser pseudooktaedrischen Komplexe durch den Torsionswinkel zu beschreiben,^[3] doch ist es hier sinnvoller, die Geometrie relativ zur Orientierung

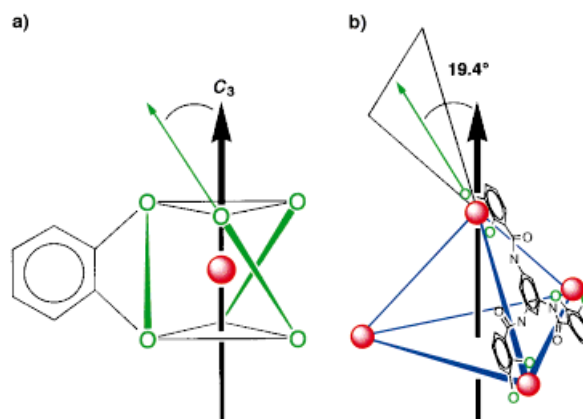


Abb. 1. a) Schematische Darstellung der durch drei zweizählige Liganden (Brenzcatechin-Dianion) gebildeten (pseudo)oktaedrischen Koordinationssphäre. b) Der Annäherungswinkel beträgt 19.4° im konkreten Fall eines M_4L_4 -Clusters, der durch Wechselwirkung des planaren Liganden **4** mit drei Metallzentren entsteht, die die Ecken des Tetraeders besetzen.

eines jeden zweizähligen Liganden zu betrachten. Wir definieren daher den Annäherungswinkel („approach angle“) als den Winkel zwischen der Verbindungsachse der beiden Donoratome eines Liganden und der dreizähligen Symmetrieachse des Pseudooktaeders. Ein Annäherungswinkel von 0° entspricht allgemein einem trigonalem Prisma, und ein Winkel von 35.3° ist typisch für „oktaedrische“ Trisbrenzcatechinatokomplexe.

Unter diesen geometrischen Gegebenheiten reduziert sich das Problem des Designs eines auf Metallkomplexen basierenden Clusters auf das Design eines n -fach symmetrischen Liganden, der seine „Chelatvektoren“ in der für einen Cluster von gegebener Geometrie erwarteten Weise ausrichten kann. Hierbei muß beachtet werden, daß die Koordinationssphäre des Metallions vollständig abgesättigt wird, d. h., das Ligandengerüst muß die passende Zahl von Donoratomen aufweisen und die bevorzugte Koordinationsgeometrie ermöglichen, die durch die räumliche Anordnung vorgegeben wird – ausgedrückt durch den Annäherungswinkel. Hinzu kommt die Bedingung, daß der multifunktionelle Ligand nicht in der Lage sein darf, mit mehreren Chelatgruppen an dasselbe Metallzentrum zu binden, da dies sonst zur Bildung von Komplexen niedrigerer Stöchiometrie führen würde.

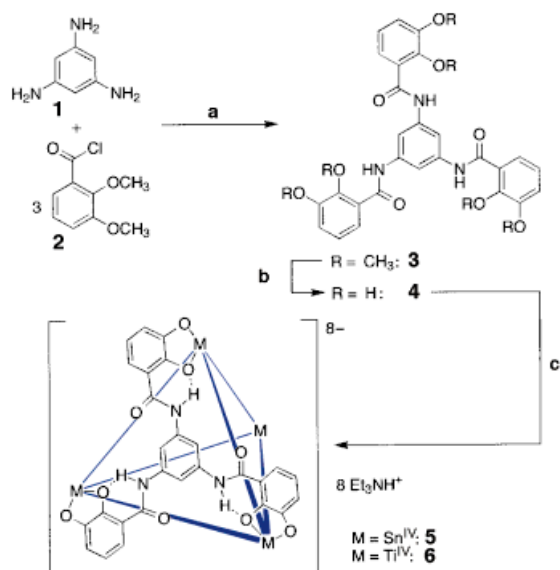
Abbildung 1b zeigt schematisch einen tetraedrischen M_4L_4 -Cluster, in dem die Seiten von einem planaren, C_3 -symmetrischen Liganden und die Ecken von pseudooktaedrisch koordinierten Metallionen gebildet werden. Der Winkel zwischen einer dreizähligen Achse und einer flankierenden Seite in einem Tetraeder beträgt 19.4° und entspricht im Falle eines planaren Liganden, der in der gezeigten Weise koordiniert, dem Annäherungswinkel. Experimentell bestimmte Annäherungswinkel für Ti^{IV} -Trisbrenzcatechinatokomplexe betragen ca. 23° .^[5] Der dreizählige Ligand muß also nur geringfügig von der vollständigen Planarität abweichen, um einen geeigneten Annäherungswinkel für Ti^{IV} bereitzustellen.

Auf dieser Grundlage wurde der dreizählig symmetrische Ligand **4** entwickelt. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Amidwasserstoffatom und den koordinierenden *o*-Hydroxysauerstoffatomen stellt eine coplanare Anordnung der Chelatfunktionen mit dem Phenylgrundgerüst sicher.^[6]

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, Dr. C. Brückner, Dr. R. E. Powers
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-486-5283
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu

[**] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NSF; Förder-Nr. CHE-9709621) sowie durch Austauschstipendien der NSF und der NATO (Nr. NSF INT-9603212 und NATO SRG951516) unterstützt. Wir danken Dr. Fred J. Hollander für seine Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse. – 4. Mitteilung: M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5179.

und führt zur Bildung eines starren Ligandensystems, in dem die Chelatgruppen hinsichtlich der Bildung eines tetraedrischen Clusters ideal ausgerichtet sein sollten. Die Synthese von **4** wurde nach einem Standardverfahren durchgeführt (Schema 1). 1,3,5-Triaminobenzol **1**, erhältlich durch



Schema 1. Synthese der tetraedrischen Cluster. a) $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. b) 1. $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 2. MeOH. c) 1 Äquiv. $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ oder SnCl_4 , Et_3N .

Reduktion von 3,5-Dinitroanilin,^[7] wurde mit 2,3-Dimethoxybenzoylchlorid **2**^[8] umgesetzt. Durch Etherspaltung mit BBr_3 wurden die Methylschutzgruppen vom Zwischenprodukt **3** abgespalten, wodurch der Ligand **4** erhalten wurde (Ausbeute > 80 % über alle Stufen).

Nach der Reaktion von **4** mit Al^{III} , Fe^{III} oder Ga^{III} unter basischen Bedingungen wurden Verbindungen der Zusammensetzung M_4L_4 erhalten. Diese ließen sich ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch eindeutig als die erwarteten tetraedrischen Cluster identifizieren.^[9] Allerdings verhinderte anscheinend die hohe Ladung dieser Clusteranionen (zwölfach negativ) die Bildung von Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse. Die Ladung der Anionen kann durch die Verwendung von Metallionen in höheren Oxidationsstufen verringert werden; pseudooktaedrische Trisbrenzcatechinatokomplexe von Ti^{IV} und Sn^{IV} sind bekannt.^[5, 10] Mit diesen Kationen wurden die Cluster **5** und **6** erhalten, aber nur von der Titanverbindung konnten gute Einkristalle gezüchtet werden.

Eine Lösung von $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ in Methanol wurde mit einer Lösung von **4** in Methanol/ Et_3N versetzt. Nach 12 h wurde ein gelartiger, orangefarbener Niederschlag erhalten. Dieser bestand dem ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C) zufolge aus einer Mischung (polymerer) Komponenten. Nach mehrstündigem Erhitzen der Probe auf 120 °C wurde ein einfacheres Spektrum erhalten. Diese Umwandlung der unter kinetischer Kontrolle gebildeten Produkte, der Oligo- und Polymere, in das thermodynamisch stabilere Produkt, den Tetraeder, ließ sich auch im präparativen Maßstab durchführen durch 12 h Erhitzen des Niederschlags in DMF unter Rückfluß. Man erhielt eine Lösung, aus der durch Eindiffun-

dieren von Methanol orangefarbene Kristalle von **6** gezüchtet werden konnten.

Die Elektrospray(ES)-Massenspektrometrie ist eine nützliche Methode für die Charakterisierung von supramolekularen Clustern in Lösung.^[11] Im vorliegenden Fall lieferten die deutlich aufgelösten ES-Massenspektren (Kationendetektion) Beweise für die Existenz des Komplexes **6** in CH_3CN -Lösung, und es gab keine Hinweise auf die Existenz von Oligomeren anderer Zusammensetzung als Ti_4L_4 . Das einfache ^1H -NMR-Spektrum von **6** weist auf seine hohe Symmetrie hin. Alle Signale sind gegenüber denen des nichtkomplexierten Liganden nur wenig und in einer für die Bildung eines Metallkomplexes charakteristischen Weise verschoben.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse lieferte den Beweis für die angenommene Tetraederstruktur;^[12] ein Kalottenmodell des Clusters ist in Abbildung 2 dargestellt. Der

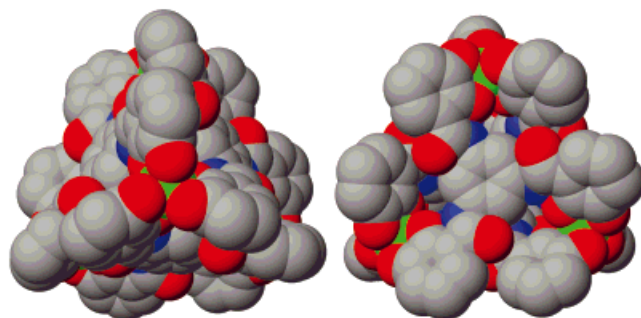


Abb. 2. Kalottenmodell der Struktur von **6** im Kristall. Gegenkationen und Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht dargestellt.

Cluster befindet sich auf einer kristallographisch dreizähligen Achse, hat aber eine Molekülsymmetrie der Punktgruppe T . Alle Metallzentren weisen also die gleiche Chiralität auf (all- Δ oder all- Λ); die Verbindung kristallisiert als Racemat. Die acht Triethylammonium-Gegenkationen sind fehlgeordnet, aber durchweg über Wasserstoffbrückenbindungen an die phenolischen oder die Carbonylsauerstoffatome assoziiert. Es gibt keinerlei Hinweise auf ein eingeschlossenes Gastmolekül im Hohlraum des Tetraeders, wie es bei einigen größeren M_4L_6 -Clustern der Fall ist.^[13] Trotz der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den amidischen Wasserstoffatomen und den phenolischen Sauerstoffatomen ist beim Liganden die Abweichung von der Planarität größer als erwartet. Wir erklären diesen Effekt mit der Neigung, die Größe des leeren Hohlraumes zu minimieren. Dies mag auch der Grund dafür sein, daß der Annäherungswinkel mit 28° größer als erwartet ist. Die Verzerrung ist in Abbildung 3 zu erkennen.

Ein unserem System verwandter M_4L_4 -Tetraeder wurde 1995 beschrieben.^[14] Obwohl die Bildung dieses Clusters zufällig war, verdeutlicht seine Struktur durchaus die hier dargelegten Bauprinzipien. Wir haben hier gezeigt, wie die dreizählige Achse eines durch drei zweizählige Chelatliganden pseudooktaedrisch koordinierten Metallzentrums mit einem starren Ligandensystem dreizähliger Symmetrie verknüpft werden kann, um die Bildung eines Tetraeders der Zusammensetzung M_4L_4 zu forcieren. Der hier beschriebene Cluster ist ein weiteres Beispiel dafür, wie die Anwendung der Prinzipien der symmetriegesteuerten Clusterbildung zum

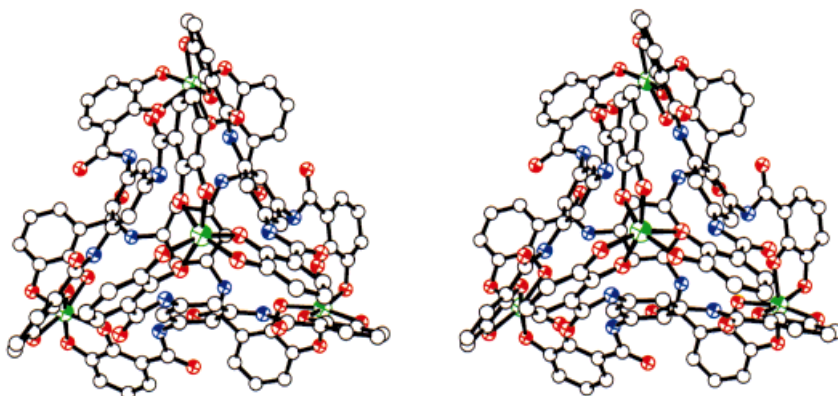


Abb. 3. Stereodarstellung der Struktur von **6**; Blickrichtung entlang der kristallographischen C_3 -Achse. Gegenkationen und Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht dargestellt.

rationalen Design von hochsymmetrischen dreidimensionalen Clustern führt.

Experimentelles

3 und **4**: Das Zwischenprodukt **3** wurde aus frisch hergestelltem **2** und **1** synthetisiert; **4** wurde im 0.1-m-Maßstab in über 80 % Ausbeute über alle Stufen durch Entschützen von **3** mit BBr_3 nach Literaturangaben erhalten.^[7,8] Für **3** und **4** wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

4: 1H -NMR (300 MHz, $[D_6]DMSO$, 25 °C, TMS): δ = 11.50 (br. s, 1 H; OH), 10.44 (s, 1 H; NH), 9.30 (s, 1 H; OH), 7.99 (s, 1 H; $CHC(NH)$), 7.42 (d, 1 H, 3J = 7.8 Hz; $CHC(C=O)$), 6.99 (d, 1 H, 3J = 7.8 Hz; $CHC(OH)$), 6.71 (t, 1 H, 3J = 7.8 Hz; $CHCHCH$); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[D_6]DMSO$, 25 °C, TMS): δ = 167.7 (C=O), 148.2, 146.3, 138.7, 119.3, 118.8, 118.6, 117.4, 110.2.

6: Eine frische präparierte Lösung von 107 mg $Ti(OiBu)_4$ (0.31 mmol) in MeOH (20 mL) wurde zu einer Lösung von **4** (165 mg, 1 Äquiv.) in 21 mL MeOH/ Et_3N (20/1) gegeben. Die resultierende orangefarbene Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstandene orangefarbene, gelartige Niederschlag wurde abzentrifugiert, in DMF (20 mL) suspendiert und unter Stickstoff 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die resultierende homogene Lösung wurde über Celite filtriert und entweder am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt (190 mg feinkristalliner Rückstand), oder man ließ MeOH bei Raumtemperatur über mehrere Wochen in die Lösung eindiffundieren. Diese Methode lieferte ca. 80 mg (37 % Ausbeute, erste Fraktion) orangefarbene, kubische Kristalle von analytischer Reinheit und von Kristallstrukturqualitätsanforderungen. 1H -NMR (300 MHz, $[D_6]DMSO$, 25 °C, TMS): δ = 11.43 (s, 1 H; NH), 8.20 (br. s, 1 H; NH), 7.12 (d, 1 H, 3J = 6.5 Hz; $CHC(C=O)$), 6.84 (s, 1 H; $CHC(NH)$), 6.45 (t, 1 H, 3J = 7.8 Hz; $CHCHCH$), 6.21 (d, 1 H, 3J = 7.8; $CHC(OH)$); ^{13}C -NMR (125 MHz, $[D_6]DMSO$, 25 °C, TMS): δ = 158.8 (C=O), 140.3, 138.7, 137.5, 118.5, 116.8, 115.4, 114.5, 112.9, 43.3, 8.3; ES-MS (Kationendetektion, 100 % CH_3CN): Signale mit Isotopenverteilungsmustern, die auf vielfach geladene Ionen schließen ließen, konnten zugeordnet werden, z. B. (Na^+ ist omnipräsent; $\diamond \equiv [Ti_4L_4]^{8-}$): 581 ($\diamond + 9 Na^+ + 4 Et_3NH^+$)⁵⁺, 620 ($\diamond + 4 H^+ + 8 Na^+$)⁴⁺, 681 ($\diamond + 10 Na^+ + 2 Et_3NH^+$)³⁺, 1162 ($\diamond + 9 H^+ + Na^+$)²⁺, 1173 ($\diamond + 8 H^+ + 2 Na^+$)²⁺, 1184 ($\diamond + 7 H^+ + 3 Na^+$)²⁺, 1195 ($\diamond + 6 H^+ + 4 Na^+$)²⁺, 1206 ($\diamond + 5 H^+ + 5 Na^+$)²⁺, 1217 ($\diamond + 4 H^+ + 6 Na^+$)²⁺, 1228 ($\diamond + 3 H^+ + 7 Na^+$)²⁺, 2302 ($\diamond + 9 H^+$)⁺, 2324 ($\diamond + 8 H^+ + Na^+$)⁺, 2346 ($\diamond + 7 H^+ + 2 Na^+$)⁺, 2368 ($\diamond + 6 H^+ + 3 Na^+$)⁺, 2390 ($\diamond + 5 H^+ + 4 Na^+$)⁺, 2421 ($\diamond + 4 H^+ + 5 Na^+$)⁺.

Eingegangen am 20. Januar 1998 [Z11383]

Stichwörter: Cluster • Käfigverbindungen • O-Liganden • Selbstorganisation • Titan

[1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.

[2] a) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1084. Weitere Tetraeder-

verbindungen, deren Bildung nach diesem Prinzip erklärt werden kann: b) R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H. Hummel, *ibid.* **1990**, 102, 292 bzw. **1990**, 29, 311; c) R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *ibid.* **1993**, 105, 1223 bzw. **1993**, 32, 1179; d) R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Mütther, A. X. Trautwein, *ibid.* **1994**, 106, 1697 bzw. **1994**, 33, 1621; e) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *ibid.* **1998**, 110, 977 bzw. **1998**, 37, 932; f) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *ibid.* **1998**, 110, 1940 bzw. **1998**, 37, No. 13/14 (nachfolgender Beitrag).

[3] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1996.

[4] K. N. Raymond, D. L. Caulder, R. E. Powers, T. Beissel, M. Meyer, B. Kersting, *Proc. 40th Robert A. Welch Found. Chem. Res.* **1996**, 40, 115.

[5] Entsprechend Torsionswinkeln von ca. 40°. a) B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1009; b) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2134; c) M. Albrecht, H. Röttle, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1264.

[6] a) T. J. McMurry, M. W. Hosseini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7196; b) T. M. Garrett, P. W. Miller, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 128.

[7] T. Yamaoka, H. Hosoya, S. Nagakura, *Tetrahedron* **1968**, 24, 6203.

[8] F. L. Weitzl, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2289.

[9] R. E. Powers, Dissertation, University of California, Berkeley, CA (USA), 1997.

[10] a) R. R. Holmes, S. Shafieezad, V. Chandrasekhar, A. C. Sau, J. M. Holmes, R. O. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1168; b) C. Lambert, J. C. Machell, D. M. P. Mingos, T. L. Stolberg, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 775.

[11] a) A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1395, zit. Lit.; b) A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, P. N. W. Baxter, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2307, zit. Lit.

[12] Kristallstrukturanalyse von $(C_{15}H_{18}N_{20}O_{36}Ti_4)$: Ein orangefarbenes Plättchen ($0.3 \times 0.22 \times 0.07$ mm) wurde durch Diffusion von MeOH in eine DMF-Lösung von **6** erhalten. Datensammlung auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem CCD-Flächendetektor. $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71069$ nm.^[15] Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167), $a = 22.6143(5)$, $c = 106.038(2)$ Å, $V = 46963$ Å³, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.32$ g cm⁻³; Drehkristallaufnahmen ($\Delta\omega = 0.3^\circ$), 30 s Belichtungszeit, $T = -103(2)$ °C, 49921 Reflexe, 6019 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.090$). Datenreduktion mit dem Programm SAINT^[16] ($2 < 2\theta < 41.6^\circ$); empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS^[17] ($T_{\text{max}} = 0.74$, $T_{\text{min}} = 0.56$). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92) und nachfolgender Fourier-Differenzsynthese.^[18] 1381 Strukturfaktoren ($I > 3.00 \sigma(I)$), 271 Variablen, Reflex:Variablen-Verhältnis = 5.1, verfeinert gegen $|F|$, $R = 0.109$, $R_w = 0.120$, $R_{\text{ges.}} = 0.191$, min./max. Restelektronendichte = $-0.40/0.51$ e Å⁻³, GOF = 4.21. Die Sauerstoff- und Titanatome wurden anisotrop, alle weiteren Nichtwasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen fixiert und nicht verfeinert. Die Triethylammoniumionen sind in bezug auf ihre Position und die Konformation der Ethylgruppen stark fehlgeordnet. Sie konnten aber in Wasserstoffbrückenbindungen entsprechenden Abständen zu den Brenzcatechinasauerstoffatomen oder den Amidsauerstoffatomen lokalisiert werden; 8/3 der Triethylammoniumionen in der asymmetrischen Einheit sind ungleichmäßig über alle vier möglichen Brenzcatechinasauerstoffatome und vier Amidsauerstoffatome verteilt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101007“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] a) Lit. [2d]; b) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808; Lit. [2 f].
- [14] A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, P. Thornton, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1443.
- [15] SMART Area Detector Software Package, V4.050, Siemens Industrial; Automation, Inc., Madison, WI (USA), **1995**.
- [16] SAINT, Siemens Area Detector Integration Program, V4.024, Siemens Industrial; Automation, Inc., Madison, WI (USA), **1995**.
- [17] G. M. Sheldrick, SADABS, Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Vorabkopie.
- [18] teXsan, Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, **1992**.

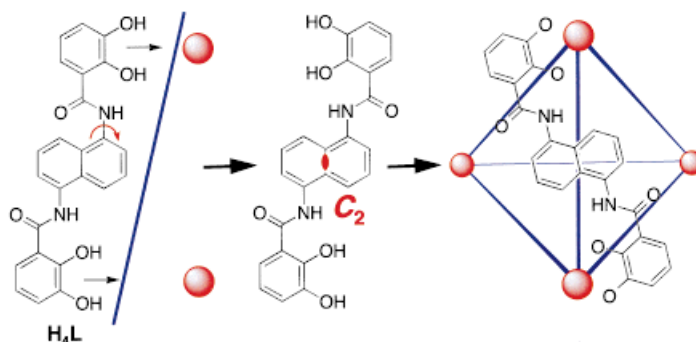
Selbstorganisation eines supramolekularen tetraedrischen M_4L_6 -Clusters**

Dana L. Caulder, Ryan E. Powers, Tatjana N. Parac und Kenneth N. Raymond*

Wir haben kürzlich die Prinzipien für das Design natürlich vorkommender Cluster von hoher Symmetrie beschrieben, z. B. des Ferritins und des menschlichen Rhinovirus, beruhend auf dem Prinzip der „inkommensurablen Koordinationszahlen“.^[1a, b] Wir konnten zeigen, daß dieses Prinzip unter Nutzung von Metall-Ligand-Wechselwirkungen auch eine systematische Methode für das Design und die Synthese synthetischer Analoga dieser natürlichen Cluster ist.^[1, 2] Hier stellen wir ein Beispiel für ein solches rationales Design eines supramolekularen, tetraedrischen M_4L_6 -Clusters vor, der sich durch dynamische Austauschprozesse seiner im Innern eingeschlossenen Gastionen auszeichnet.^[3] Faßt man die hochsymmetrischen Cluster als gekappte Polyeder auf, so müssen die Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten mit den Winkeln zwischen den Polyederebenen in Einklang gebracht werden, um die Bildung eines hochsymmetrischen Clusters zu ermöglichen. Die Synthese eines M_4L_6 -Clusters von tetraedrischer Symmetrie setzt voraus, daß die zwei- und dreizähligen Achsen designbedingt in eindeutiger Weise fixiert werden können.^[4] Die Wechselwirkung zwischen einem C_2 -symmetrischen, zweifach zweizähligen Liganden und einem oktaedrisch koordinierten Metallzentrum kann zur Bildung eines M_2L_3 -Helicats (Punktgruppe D_3) führen, wenn der Winkel zwischen der zwei- und der dreizähligen Achse ca. 90° beträgt.^[1c-e, 5] Aus Entropiegründen wird sich ein Komplex

mit der niedrigsten Molekülmasse bilden, wann immer die Möglichkeit dazu besteht.^[1c] Daher muß ein maßgeschneiderter Ligand, mit dem ein M_4L_6 -Tetraeder gebildet werden soll, starr sein und die geometrischen Anforderungen für einen Tetraeder genau erfüllen.

Diese Selektivität wird beim Liganden H_4L durch Verwendung eines Naphthalin-Spacers erreicht, der eine versetzte Anordnung der beiden Brenzcatechin-Bindungseinheiten verursacht, wenn sich der Ligand in der für Helicate erforderlichen Konformation anordnet. Dies verhindert die Bildung eines M_2L_3 -Helicats, die Bildung eines M_4L_6 -Tetraeders wird dagegen erzwungen (Schema 1). Computersimu-



Schema 1. Bei Verwendung eines Naphthalin-Spacers wie im Liganden H_4L wird die Helicatbildung unterdrückt.

lationen^[6] für den M_4L_6 -Tetraeder ergaben, daß eine T -Symmetrie zu erwarten ist, d. h., alle Metallzentren eines Tetraeders sollten die gleiche Chiralität aufweisen (all- Δ oder all- Λ), und der Cluster sollte einen großen Hohlraum haben. Bei diesem Clusterdesign entsprechen die Ebenen der Liganden den zweizählig symmetrischen Seiten eines gekappten Tetraeders. Somit ist auch der Winkel zwischen der dreizähligen Achse (die durch das Metallzentrum geht) und den benachbarten Flächen dem Annäherungswinkel gleichzusetzen (Abb. 1).^[1 f] Dieser Winkel wurde zu 35.3° berechnet

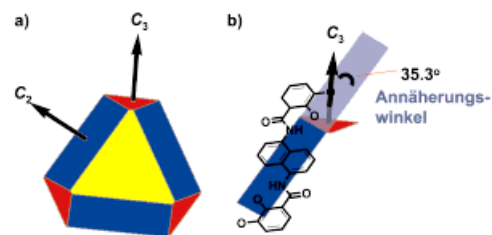


Abb. 1. a) Ein M_4L_6 -Cluster kann als ein an den Ecken gekapptes Tetraeder angesehen werden. Die Symmetrieachsen des Tetraeders befinden sich im rechten Winkel zu den Seiten des Polyeders. b) Wenn ein planarer Ligand konzipiert wird, der auf der zweizählig symmetrischen Fläche (blau) liegt, dann entspricht der Aufrißwinkel, den die C_3 -Achse relativ zur Ligandenebene einnimmt, dem Annäherungswinkel.^[1 f]

und entspricht somit dem Annäherungswinkel für einen perfekten oktaedrischen Metallkomplex. Die Trisbrenzcatechinatokomplexe von Ga^{III} , Fe^{III} und Al^{III} sind allerdings typischerweise trigonal verzerrt, d. h., sie weisen einen Annäherungswinkel von rund 23° auf.^[7] Computersimulationen^[6] ergaben, daß eine geringe Abweichung von der idealen Planarität beim Liganden diesen Winkel kompensieren kann.

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, D. L. Caulder, Dr. R. E. Powers, Dr. T. N. Parac
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-486-5283
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu

[**] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NSF; Förder-Nr. CHE-9709621) sowie durch Austauschstipendien der NSF und der NATO (Nr. NSF INT-9603212 und NATO SRG951516) unterstützt. Wir danken Dr. Fred J. Hollander für seine Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse und den Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilung der University of California, Berkeley, für ihre Anstrengungen, die hier beschriebenen Cluster zu charakterisieren. – 5. Mitteilung: vorhergehender Beitrag.