

- [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.[2f].
- [14] A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, P. Thorton, 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**.

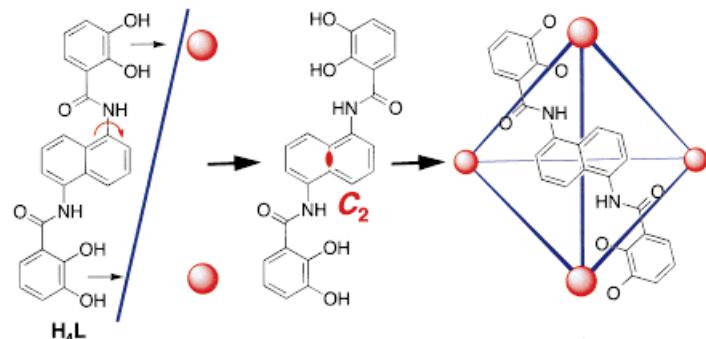
## Selbstorganisation eines supramolekularen tetraedrischen $M_4L_6$ -Clusters\*\*

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“.<sup>[1a,b]</sup> 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.<sup>[1,2]</sup> 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.<sup>[3]</sup> 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.<sup>[4]</sup> Die Wechselwirkung zwischen einem  $C_2$ -symmetrischen, zweifach zweizähnigen 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.  $90^\circ$  beträgt.<sup>[1c-e, 5]</sup> Aus Entropiegründen wird sich ein Komplex

mit der niedrigsten Molekülmasse bilden, wann immer die Möglichkeit dazu besteht.<sup>[1c]</sup> Daher muß ein maßgeschneideter 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 Naphthalinspacers wie im Liganden  $H_4L$  wird die Helicatbildung unterdrückt.

lationen<sup>[6]</sup> 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- $\Delta$  oder all- $\Lambda$ ), 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).<sup>[1f]</sup> Dieser Winkel wurde zu  $35.3^\circ$  berechnet

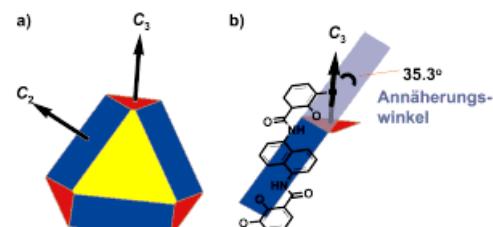


Abb. 1. a) Ein  $M_4L_6$ -Cluster kann als ein an den Ecken gekapptes Tetraeder angesehen werden. Die Symmetrieachsen des Tetraeders befinden sich im rechten Winkel zu den Seiten des Polyeders. b) Wenn ein planarer Ligand konzipiert wird, der auf der zweizählig symmetrischen Fläche (blau) liegt, dann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

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  $23^\circ$  auf.<sup>[7]</sup> Computersimulationen<sup>[6]</sup> 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.

Der Ligand H<sub>4</sub>L wurde in 75 % Gesamtausbeute nach Literaturmethoden synthetisiert.<sup>[1c-e]</sup> Zwölfstündiges Röhren einer Lösung von 4 Äquiv. [Ga(acac)<sub>3</sub>], 6 Äquiv. H<sub>4</sub>L, 12 Äquiv. KOH und 12 Äquiv. Et<sub>4</sub>NCl führte zur Bildung eines gelben, mikrokristallinen Niederschlags, der als K<sub>5</sub>[Et<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>] · 8H<sub>2</sub>O identifiziert wurde (acac = Acetyl-acetonat). Obwohl der Komplex in nur 75proz. Ausbeute isoliert wurde, verläuft die Reaktion quantitativ, wie aus einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Mischung zu schließen war. Das Spektrum (300 MHz, D<sub>2</sub>O) des Niederschlags enthält alle Signale, die für das Zielmolekül erwartet wurden: die Signale für das Grundgerüst und die Brenzcatechineinheiten, ein für eine Komplexbildung charakteristisch tieffeldverschobenes Signal für das Amidwasserstoffatom und die Signale für die Gegenkationen. Bemerkenswerterweise ist aber das Signal für die insgesamt sieben Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen in zwei Signalsätzen im Verhältnis 6:1 aufgespalten. Der intensivere Signalsatz ist gegenüber den entsprechenden Signalen von Et<sub>4</sub>NCl in wässriger Lösung ( $\delta = 3.26$  (q), 1.27 (t)) leicht hochfeldverschoben ( $\delta = 2.42$  (q), 0.68 (t)), der andere Signalsatz jedoch drastisch ( $\delta = -0.68$  (m), -1.58 (t)). Diese extreme Hochfeldverschiebung spricht für die Einkapselung des Kations in den [Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>12-</sup>-Tetraeder.<sup>[3b, c, 8]</sup> Umgekehrt kann solch ein Einschluß aber auch als Hinweis auf die erfolgreiche Bildung des tetraedrischen Clusters angesehen werden.

Das Methylenignal des eingeschlossenen Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ions ist kein Quartett, sondern ein komplexes Multiplett. Dies weist auf die Nichtäquivalenz der beiden Protonen hin, was mit dem Einschluß einer Gastverbindung in einer chiralen Umgebung<sup>[3a]</sup> im Einklang ist und die Beschreibung des Clusters als ein Racemat homochiraler, T-symmetrischer Komplexe stützt. Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Experimente (300 MHz, D<sub>2</sub>O,

bis 100 °C) ergaben keine Koaleszenz der Signale für die inneren und die äußeren Kationen.

Der tetraedrische Komplex kann auch in analoger Weise in Gegenwart des kleineren Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ions hergestellt werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, D<sub>2</sub>O) der resultierenden Spezies K<sub>6</sub>[Me<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>] spricht für einen schnellen Austausch zwischen Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen (Abb. 2, oben). Das intensive Signal ist ein breites Singulett ( $\delta = 2.6$ ,  $\nu_{1/2} = 40$  Hz), und das weniger intensive Signal ist ein stark hochfeldverschobenes, extrem breites Singulett ( $\delta = -0.5$ ,  $\nu_{1/2} = 215$  Hz). Besonders bemerkenswert ist, daß der Cluster den Einschluß von Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen gegenüber den kleineren Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen und den größeren Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen deutlich bevorzugt (Abb. 2). Wird Pr<sub>4</sub>NCl in einem NMR-Röhrchen zu einer Lösung von K<sub>6</sub>[Me<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>] gegeben (Abb. 2, oben), so verdrängt das Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ion das eingeschlossene Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ion schnell (<1 min) und quantitativ (Abb. 2, Mitte). Waren zuerst zwei breite Signale für Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> zu erkennen, so tritt nach der Zugabe von Pr<sub>4</sub>NCl nur noch ein scharfes Signal bei  $\delta = 2.82$  auf, während ein Äquivalent an Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> in den Cluster eingelagert worden ist. Auch hier sind die Methylenprotonen des Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ions diastereotop und die Signale dementsprechend aufgespalten (48 und 42 Hz). Wird nun Et<sub>4</sub>NCl zu derselben Probe gegeben (Abb. 2, unten), so verdrängt das Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ion wiederum das Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ion schnell (<1 min) und quantitativ. Aus diesem Experiment läßt sich schließen, daß der Cluster bevorzugt Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> als Gast einschließt, wenn Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> und Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> zur Wahl stehen. Mischungen aus Spezies mit verschiedenen Gastionen ließen sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Die Gleichgewichtskonstanten für den Einschluß von Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> und Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (bezogen auf K<sup>+</sup>) wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt; sie betragen  $196 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  bzw.  $1.11 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ .<sup>[9]</sup> Der fast 200fache Unterschied in den Gleichgewichtskonstanten erklärt den quantitativen Austausch von Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> gegen Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>. Da interne und externe Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ionen schnell ausgetauscht werden, konnte die Gleichgewichtskonstante hier mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Angesichts des quantitativen Austauschs von eingeschlossenem Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> durch Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> kann die Gleichgewichtskonstante aber auf  $\ll 1.11 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  abgeschätzt werden. Gezwängt untersuchen wir die Faktoren, die den Einschluß und den Austausch der Gastionen beeinflussen.

Den entscheidenden Beweis für die Bildung des homochiralen Zielclusters und das Vorliegen eines Wirt-Gast-Komplexes wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelie-

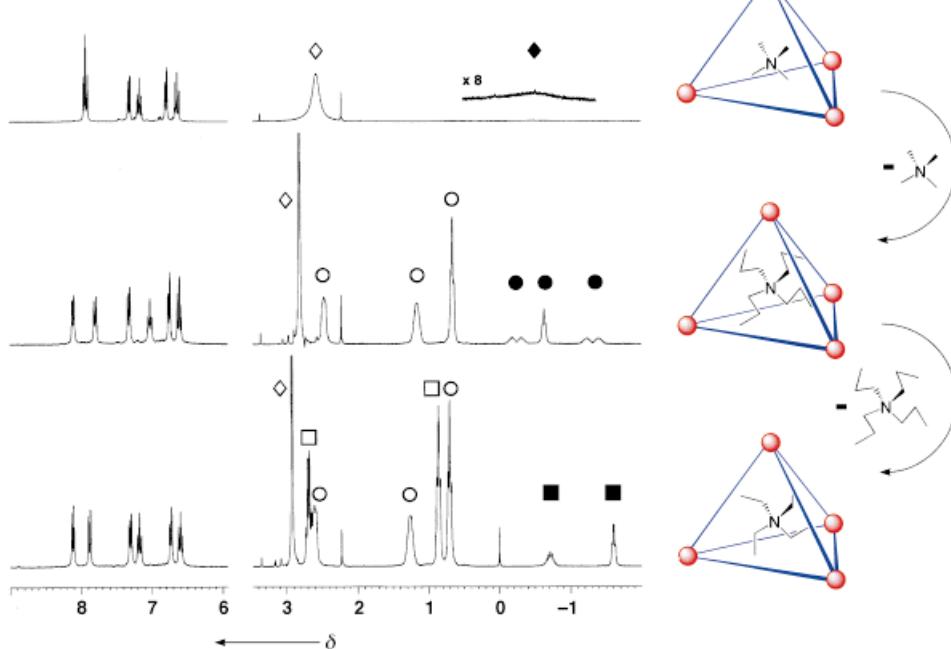


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, D<sub>2</sub>O), die den stufenweisen Austausch der Gegenkationen des tetraedrischen Clusters erkennen lassen. Externes (◊) und internes Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (◆), externes (○) und internes Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (●), externes (□) und internes Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (■).

fert. Geeignete Kristalle wurden vom analogen Fe<sup>III</sup>-Komplex, K<sub>5</sub>[Et<sub>4</sub>N]<sub>7</sub>[Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub>], erhalten.<sup>[10]</sup> Der [Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>12-</sup>-Cluster liegt auf einer kristallographischen C<sub>3</sub>-Achse und hat annähernd molekulare T-Symmetrie. Der Kristall ist, wie erwartet, ein Racemat der homochiralen Tetraederverbindungen. Ein Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ion befindet sich im Innern des Clusters (Abb. 3). Wie das Kalottenmodell des Clusters erkennen lässt,

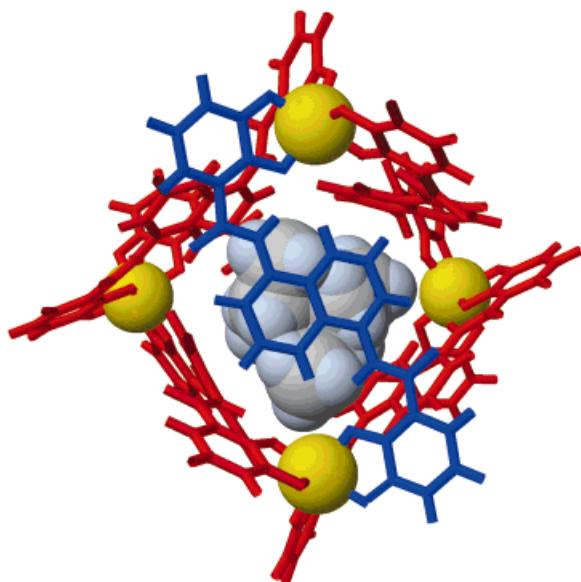


Abb. 3. Schematische Darstellung der Struktur von K<sub>5</sub>[Et<sub>4</sub>N]<sub>7</sub>[Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub>] im Kristall. Das eingeschlossene Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ion ist als Kalottenmodell gezeigt, die übrigen Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Der Ligand im Vordergrund ist durch blaue Farbe hervorgehoben.

ist er dicht geschlossen und weist keine Öffnungen auf (Abb. 4). Der Fe-Fe-Abstand beträgt durchschnittlich 12.8 Å, die Größe des Tetraeders liegt also im Nanometerbe-

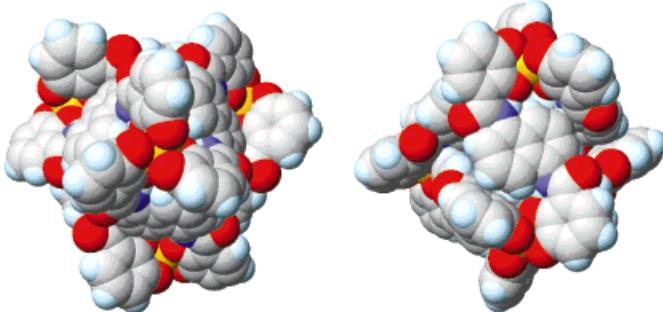


Abb. 4. Kalottenmodell des Komplexes [Fe<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>12-</sup>, berechnet auf der Grundlage der Kristallstrukturdaten. Blickrichtung entlang der kristallographischen C<sub>3</sub>-Achse (links) und der Pseudo-C<sub>2</sub>-Achse des Tetraeders (rechts).

reich. Die Naphthalinringe sind entlang der Aryl-N-Achse verdrillt. Wir erklären uns dies mit van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Cluster und dem eingeschlossenen Gastion.

Wir haben somit gezeigt, wie eine gründliche geometrische Analyse zum gezielten Design und zur gezielten Synthese eines supramolekularen, tetraedrischen M<sub>4</sub>L<sub>6</sub>-Clusters angewendet werden kann. Weiterhin haben wir erstmals gezeigt, wie Cluster dieser Art zur erstaunlich selektiven Einkapse-

lung von Gastspezies genutzt werden können. Die hier vorgestellten supramolekularen Designprinzipien scheinen verallgemeinerbar zu sein und auf andere Cluster verschiedener Größe, Gestalt und Zusammensetzung angewendet werden zu können.

### Experimentelles

NMR-Spektren wurden mit Bruker-Spektrometern (300, 400 und 500 MHz) aufgenommen; die chemischen Verschiebungen sind auf [2,2,3,3-D<sub>4</sub>]Natrium-3-trimethylsilylpropionat in D<sub>2</sub>O bezogen. Sowohl der Methyl-geschützte Ligand **1** als auch der Ligand L wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, FAB-MS und Elementaranalysen charakterisiert.

**1:** 2,3-Dimethoxybenzoylchlorid<sup>[11]</sup> (11.80 g, 58.8 mmol) und 1,5-Diaminonaphthalin (4.43 g, 28.0 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (400 mL) gelöst. Ein Überschuß an Et<sub>3</sub>N (10 mL) wurde hinzugegeben; die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit je 200 mL 1N HCl und 1N NaOH gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeelegt. Durch die Zugabe von Diethylether wurde die Fällung von **1** in Form leicht brauner Nadeln erreicht, die abfiltriert und an der Luft getrocknet wurden (9.38 g). Zusammen mit einer zweiten Fraktion ergab sich eine Gesamtausbeute von 82.5%.

**H<sub>4</sub>L:** BBr<sub>3</sub> (5 mL, 48.7 mmol) wurde bei -78 °C unter Luftausschluß in eine Lösung von **1** (1.48 g, 3.04 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der resultierende, gelborangefarbene Niederschlag 2 h in siedendem Wasser erhitzt. Der nunmehr farblose Niederschlag wurde abfiltriert und 6 h im Vakuum getrocknet; Ausbeute 1.16 g (89%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 11.93 (s, 2H), 10.91 (s, 2H), 9.52 (s, 2H), 7.92 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.64–7.59 (m, 4H), 7.03 (dd, J = 1.7, 7.9 Hz, 2H), 6.84 (t, J = 7.9 Hz, 2H).

**K<sub>5</sub>[Et<sub>4</sub>N]<sub>7</sub>[Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]:** Der Ligand H<sub>4</sub>L (0.100 g, 0.232 mmol) wurde unter Ausschluß von Sauerstoff in destilliertem MeOH (30 mL) suspendiert. Eine 0.497 N KOH-Lösung in Methanol (935 μL, 0.464 mmol) wurde mit einer Mikropipette zugegeben, woraufhin sich der Ligand innerhalb von 5 min löste. Danach wurde eine 0.280 M Lösung von Et<sub>4</sub>NCl in Methanol (1.660 mL, 0.465 mmol) mit einer Mikropipette zugegeben. Anschließend wurde [Ga(acac)<sub>3</sub>] (0.056 g, 0.154 mmol) zur Lösung gegeben, das sich sofort löste; die Farbe der Lösung schlug von farblos nach gelb um. Nach 15 h Rühren der Lösung wurde ein feiner, seidenglänzender Niederschlag erhalten. Dieser wurde abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet; Ausb. 0.120 g (76%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 13.60 (s, 12H; NH), 8.15 (d, J = 7.8 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 7.91 (d, J = 8.6 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 7.35 (dd, J = 1.5 Hz, 8.2 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 7.20 (t, J = 8.2 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 6.78 (dd, J = 1.5 Hz, 7.3 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 6.63 (t, J = 7.9 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 2.42 (q, J = 7.2 Hz, 48H; CH<sub>2</sub>(außen)), 0.68 (t, J = 7.2 Hz, 72H; CH<sub>3</sub>(außen)), -0.68 (m, 8H; CH<sub>2</sub>(innen)), -1.58 (t, J = 6.9 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>(innen)); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 172.4, 161.4, 157.7, 136.9, 117.4 (C), 129.4, 121.5, 120.3, 118.3, 117.8, 117.7 (CH), 54.5, 52.9 (CH<sub>2</sub>); 9.1, 7.0 (CH<sub>3</sub>); ES-MS (Anionendetektion, H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH 10/90; ♦ ≡ [Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>12-</sup>): m/z: 859.4 [♦+4 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+2 K<sup>+</sup>+2 H<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 868.9 [♦+4 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+3 K<sup>+</sup>+1 H<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 882.2 [♦+5 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1 K<sup>+</sup>+2 H<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 891.8 [♦+5 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+2 K<sup>+</sup>+1 H<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 914.8 [♦+6 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1 K<sup>+</sup>+1 H<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 924.2 [♦+6 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+2 K<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 937.4 [♦+7 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1 H<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 946.9 [♦+7 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1 K<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 1189.7 [♦+5 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+2 K<sup>+</sup>+2 H<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 1202.3 [♦+5 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+3 K<sup>+</sup>+1 H<sup>+</sup>]<sup>3-</sup>, 1219.8 [♦+6 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1 K<sup>+</sup>+2 H<sup>+</sup>]<sup>3-</sup>, 1232.7 [♦+6 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+2 K<sup>+</sup>+1 H<sup>+</sup>]<sup>3-</sup>, 1250.2 [♦+7 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+2 H<sup>+</sup>]<sup>3-</sup>, 1263.0 [♦+7 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1 K<sup>+</sup>+1 H<sup>+</sup>]<sup>3-</sup>, 1275.7 [♦+7 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+2 K<sup>+</sup>]<sup>3-</sup>, 1293.5 [♦+8 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1 H<sup>+</sup>]<sup>3-</sup>, 1306.0 [♦+8 Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1 K<sup>+</sup>]<sup>3-</sup>; C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>200</sub>H<sub>224</sub>Ga<sub>4</sub>K<sub>5</sub>N<sub>19</sub>O<sub>36</sub>·8 H<sub>2</sub>O (gef.): C 58.75 (58.43), H 5.92 (5.65), N 6.51 (6.19).

**K<sub>6</sub>[Me<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>[Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]:** Dieser Komplex wurde unter Verwendung von Me<sub>4</sub>NCl analog zu K<sub>5</sub>[Et<sub>4</sub>N]<sub>7</sub>[Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>] hergestellt. Das Produkt fiel innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur aus der Lösung aus (88 % Ausbeute). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 7.91 (d, J = 7.5 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 7.88 (d, J = 8.5 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 7.29 (d, J = 8.3 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 7.14 (t, J = 8.2 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 6.77 (d, J = 7.4 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 6.61 (t, J = 7.8 Hz, 12H; Ar<sub>n</sub>H), 2.59 (br.s, ν<sub>1/2</sub> = 40 Hz, 32.4 H; CH<sub>3</sub>(außen)), -0.50 (br.s, ν<sub>1/2</sub> = 215 Hz, 3.6 H; CH<sub>3</sub>(innen)); ES-MS (Anionendetektion, H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH 10/90; ♦ ≡ [Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]<sup>12-</sup>): m/z: 821.4 [♦+6 Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+2 H<sup>+</sup>]<sup>4-</sup>, 830.7 [♦+6 Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>+1

$K^{+} + 1 H^{+}]^4-$ , 839.7 [ $\bullet + 6 Me_4N^{+} + 2 K^{+}]^4-$ , 1096.2 [ $\bullet + 3 Me_4N^{+} + 6 K^{+}]^3-$ , 1108.4 [ $\bullet + 4 Me_4N^{+} + 5 K^{+}]^3-$ , 1120.4 [ $\bullet + 5 Me_4N^{+} + 4 K^{+}]^3-$ , 1132.5 [ $\bullet + 7 Me_4N^{+} + 2 K^{+}]^3-$ , 1144.5 [ $\bullet + 7 Me_4N^{+} + 2 K^{+}]^3-$ ; C,H,N-Analyse: ber. für  $C_{168}H_{156}Ga_4K_6N_{18}O_{36} \cdot 4 H_2O$  (gef.): C 56.23 (56.22), H 4.61 (4.31), N 7.03 (7.03).

$K_5[Et_4N]_7[Fe_4L_6]$ : Dieser Komplex wurde analog zu  $K_5[Et_4N]_7[Ga_4L_6]$  unter der Verwendung von [Fe(acac)<sub>3</sub>] hergestellt (79 % Ausbeute). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Aceton in eine MeOH/H<sub>2</sub>O-Lösung des Komplexes innerhalb von drei Wochen erhalten. ES-MS (Anionendetektion, H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH 10/90;  $\bullet \equiv [Fe_4L_6]^{12-}$ ): *m/z*: 613.8 [ $\bullet + 2 Et_4N^{+} + 1 Na^{+} + 4 H^{+}]^{3-}$ , 641.7 [ $\bullet + 2 Et_4N^{+} + 3 K^{+} + 2 Na^{+}]^{5-}$ , 788.4 [ $\bullet + 2 Et_4N^{+} + 1 K^{+} + 3 Na^{+} + 2 H^{+}]^{4-}$ , 1094.5 [ $\bullet + 2 Et_4N^{+} + 5 K^{+} + 2 Na^{+}]^{3-}$ , 1123.4 [ $\bullet + 3 Et_4N^{+} + 5 K^{+} + 1 H^{+}]^{3-}$ , 1183.8 [ $\bullet + 5 Et_4N^{+} + 3 K^{+} + 1 H^{+}]^{3-}$ , 1214.2 [ $\bullet + 6 Et_4N^{+} + 2 K^{+} + 1 H^{+}]^{3-}$ , 1244.7 [ $\bullet + 7 Et_4N^{+} + 1 K^{+} + 1 H^{+}]^{3-}$ , 1490.9 [ $\bullet + 1 Et_4N^{+} + 1 K^{+} + 1 Na^{+} + 7 H^{+}]^{2-}$ ; C,H,N-Analyse: ber. für  $C_{200}H_{224}Fe_4K_5N_{19}O_{36} \cdot 4 H_2O$  (gef.): C 60.65 (60.38), H 5.90 (5.83), N 6.72 (6.44).

Eingegangen am 20. Januar 1998 [Z11384]

**Stichwörter:** Cluster · Käfigverbindungen · O-Liganden · Selbstorganisation · Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) 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; b) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084; c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *ibid.* **1997**, *109*, 1508 bzw. **1997**, *36*, 1439; d) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221; e) M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5179; f) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, No. 13/14. (vorhergehender Beitrag).
- [2] Für eine eingehende Diskussion verweisen wir auf eine frühere Mitteilung<sup>[11]</sup> dieser Serie.
- [3] Für andere Beispiele von Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Metall-Ligand-Clustern siehe: a) R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621; b) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *ibid.* **1996**, *108*, 2983 bzw. **1996**, *35*, 2808; c) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469; d) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649.
- [4] Erste Beiträge hierzu: a) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Chimia* **1997**, *51*, 433; b) D. L. Caulders, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Abstract Inorg. 540, Am. Chem. Soc. Natl. Meeting*, San Francisco, CA (USA), **1997**. Ein ähnlicher chiraler Cluster hat einen Hohlraum, der zu klein ist, um ein Molekül einer Gastverbindung aufzunehmen: E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 932. Ein kürzlich beschriebenes  $M_4L_6$ -Tetraeder: J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carrraz, E. Psillakis, J.-C. Jeffery, J. A. McCleverty, *ibid.* **1998**, *110*, 1315 bzw. **1998**, *37*, 1279.
- [5] Beispiele: C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005.
- [6] CAChe, V3.9, Oxford Molecular Group, USA, **1996**.
- [7] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6115, zit. Lit.
- [8] P. Jacobozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 613.
- [9] Die Gleichgewichtskonstanten wurden bei 298 K durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale (500 MHz, D<sub>2</sub>O) der Mischungen aus 5.0 mM K<sub>12</sub>[Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>] und 5.0 mM Gastion ermittelt. Die Spektren wurden nach 30 min und nach 2 d gemessen. Dabei wurde kein Unterschied festgestellt, was für die Einstellung des Gleichgewichtes 30 min nach der Mischung der Reaktionspartner spricht.
- [10] Kristallstrukturanalyse von  $K_5[Et_4N]_7[Fe_4L_6] \cdot 8 H_2O \cdot 3 CH_3OH$ : Kristallabmessungen 0.25 × 0.23 × 0.10 mm. Datensammlung auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem CCD-Flächendetektor.<sup>[12]</sup>  $T = -120^\circ\text{C}$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{\AA}$ ; Raumgruppe  $I\bar{3}d$  (Nr. 220),  $a = 43.706(8) \text{\AA}$ ,  $V = 83488 \text{\AA}^3$ ,  $Z = 16$ ,  $\mu = 0.45 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 35808$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.333 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 41.67^\circ$ . Von den 136 092 gemessenen Reflexen waren 7336 symmetrieeinabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.214$ ). Die Struktur wurde mit dem SHELXTL-Programmpaket<sup>[13]</sup> mit Direkten Methoden und nachfolgender Fourier-Differenzsynthese gelöst und gegen  $F^2$  verfeinert. Lorentz- und Polarisationskorrektur. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe des Programms XPREP<sup>[14]</sup> durchgeführt (ellipsoides Modell,  $R_{\text{int}} = 0.036$ ,  $T_{\text{max}} = 0.895$ ,  $T_{\text{min}} = 0.834$ ). Die Eisen-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome des Liganden, die halbbesetzten Kaliumatomlagen und die Kohlenstoff- und Stickstoffatome in den voll besetzten Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Lagen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme der fehlgeordneten Kationen und Lösungsmittelmoleküle, auf berechneten Positionen in die Verfeinerung einbezogen. Für die fehlgeordneten Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Gegenkationen konnten nicht alle Kohlenstoffpositionen aufgelöst werden. Die N-C- und C-C-Abstände wurden für die fehlgeordneten Ionen auf Zielwerte von 1.4 und 1.5 Å eingestellt. Ein „antibumping restraint“ wurde für die Kohlenstoffatome des fehlgeordneten Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Ions im Innern des Clusters angewendet; Wichtung:  $1/\sigma^2(F_o^2) + (0.1660 p)^2 + 779.98 p$  [ $p = ((F_o^2, 0)_{\text{max}} + 2F_o^2)/3$ ] mit  $R1 = 0.0978$  für 4672 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; 4672 unabhängige Daten ( $3.75^\circ < 2\theta < 34.58^\circ$ ), 542 Variablen, 14 geometrische Restraints;  $wR_2 = 0.3288$ , GOF = 1.205; max./min. Restelektronendichte = 0.62/-0.32 e Å<sup>-3</sup>, Flack-Parameter = 0.03(5).<sup>[15]</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100947“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+49) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] P. F. Schuda, C. M. Botti, M. C. Venuti, *OPPI Briefs* **1984**, *16*, 119.
- [12] SMART Area Detector Software Package, V4.050, Siemens Industrial Automation, Madison, WI (USA), **1995**.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXTL Crystal Structure Determination Software Package, V5.04, Siemens Industrial Automation, Madison, WI (USA), **1993**.
- [14] XPREP, Teil von SHELXTL.<sup>[13]</sup>
- [15] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. A* **1993**, *39*, 876.

## Ein neuartiger Chromophor verändert selektiv die spektralen Eigenschaften eines der beiden stabilen Zustände des pflanzlichen Photorezeptors Phytochrom\*\*

Ingo Lindner, Bernd Knipp, Silvia E. Braslavsky, Wolfgang Gärtner\* und Kurt Schaffner

Die Phytochrome, eine Gruppe pflanzlicher Photorezeptoren, bestehen aus einem Protein (125–140 kDa) und dem kovalent daran gebundenen, offenkettigen Tetrapyrrol-Chromophor Phytochromobilin **1** (Schema 1). Durch  $Z \rightleftharpoons E$ -Phototautomerisierung einer Doppelbindung von **1**<sup>[1]</sup> steuern die

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Gärtner, Dipl.-Chem. I. Lindner, Dr. B. Knipp, Prof. Dr. S. E. Braslavsky, Prof. Dr. K. Schaffner  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Postfach 101365, D-45413 Mülheim an der Ruhr  
Fax: (+49) 208-306-3951  
E-mail: gaertner@dsa.mpg.de

[\*\*] Wir danken Dr. D. Mozley für die Bereitstellung des rekombinant hergestellten Apophytochroms und Dr. A. McDonagh, University of California, San Francisco, für hilfreiche Informationen zur Hydrolyse der Dimethylester **2** und **4**.